

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 988 209**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **13 00498**

⑤1 Int Cl⁸ : **H 01 G 11/30 (2013.01), H 01 G 11/48, 11/86**

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 **Date de dépôt** : 06.03.13.

③0 **Priorité** : 16.03.12 US 61611717.

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 20.09.13 Bulletin 13/38.

⑤6 **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

⑦1 **Demandeur(s)** : AVX CORPORATION — US.

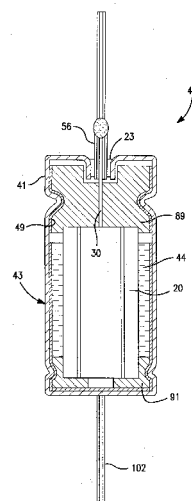
⑦2 **Inventeur(s)** : MASHEDER DAVID et WEAVER MITCHELL D.

⑦3 **Titulaire(s)** : AVX CORPORATION.

⑦4 **Mandataire(s)** : CABINET NETTER.

⑤4 **CATHODE DE CONDENSATEUR HUMIDE CONTENANT UN REVETEMENT CONDUCTEUR FORME PAR POLYMERISATION ELECTROCHIMIQUE ANODIQUE D'UNE MICROEMULSION.**

⑤7 Un condensateur à électrolyte humide qui contient un corps d'anode poreux anodiquement oxydé, une cathode contenant un substrat de métal revêtu avec un revêtement conducteur, et un électrolyte de travail qui mouille le diélectrique sur l'anode. Le revêtement conducteur est formé par polymérisation électrochimique anodique (« électropolymérisation ») d'une microémulsion sur la surface du substrat de métal. La microémulsion est un mélange humide isotrope thermodynamiquement stable qui contient un monomère précurseur, de l'acide sulfonique, un agent tensioactif non ionique et un solvant.



FR 2 988 209 - A1



structure et de composition. La tension de cellule unitaire dans ce type de condensateur est généralement faible en raison de la décomposition inévitable de l'électrolyte à haute tension. Qu'elles soient électrolytiques ou symétriques, néanmoins, les cathodes des condensateurs humides ont typiquement inclus un substrat de métal et un revêtement conducteur qui confère une protection vis-à-vis de l'électrolyte humide. La capacité du revêtement conducteur est mesurée soit par un courant faradique par exemple, un procédé électrochimique soit par un procédé non faradique (par exemple, formation de double couche). Les revêtements classiques incluent le charbon actif, les oxydes de métaux (par exemple, le dioxyde de niobium), et similaires. Malheureusement, néanmoins, les revêtements sont coûteux et peuvent facilement se détacher dans certaines conditions.

En tant que tel, il existe un besoin concernant un condensateur à électrolyte humide qui possède une bonne robustesse thermique et mécanique et une bonne performance électrique.

Résumé de l'invention

En conformité avec un mode de réalisation de la présente invention, il est divulgué un condensateur à électrolyte humide qui comprend une anode, une cathode et un électrolyte de travail fluide en communication avec l'anode et la cathode. L'anode comprend un corps d'anode poreux fritté qui est revêtu avec un diélectrique. La cathode comprend un substrat de métal sur lequel est disposé un revêtement de polymère conducteur. Le revêtement de polymère conducteur est

formé par polymérisation électrochimique anodique d'une microémulsion, et la microémulsion comprend un monomère précurseur, un agent tensioactif non ionique, de l'acide sulfonique et un solvant.

5 En conformité avec un autre mode de réalisation de la présente invention, il est divulgué un condensateur à électrolyte humide qui comprend une anode, un électrolyte de travail fluide, et un boîtier de métal généralement cylindrique au sein duquel l'anode et
10 l'électrolyte fluide sont positionnés. L'anode contient un corps d'anode poreux fritté et généralement cylindrique qui est revêtu d'un diélectrique, et contient du tantale. L'anode comprend en outre un fil conducteur d'anode qui s'étend depuis l'extrémité
15 proximale de l'anode dans la direction longitudinale. Un revêtement de polymère conducteur est disposé sur le boîtier du métal de sorte que le revêtement soit en communication avec l'électrolyte fluide. Le revêtement de polymère conducteur est formé par polymérisation
20 électrochimique anodique d'une microémulsion, la microémulsion comprenant un monomère précurseur, un agent tensioactif non ionique, de l'acide sulfonique et un solvant.

 En conformité avec encore un autre mode de
25 réalisation de la présente invention, il est divulgué un procédé de formation d'une cathode d'un condensateur humide qui comprend l'application d'une microémulsion à un substrat de métal, où la microémulsion comprend un monomère précurseur, un agent tensioactif non ionique,
30 de l'acide sulfonique et un solvant ; le placement d'une électrode en contact avec le substrat de métal ;

et la fourniture d'une alimentation en courant à l'électrode pour induire une électrolyse et une polymérisation oxydative du monomère précurseur, formant ainsi un revêtement de polymère conducteur.

5 D'autres particularités et aspects de la présente invention sont précisés plus en détail ci-dessous.

Brève description des dessins

Une description complète et suffisante de la présente invention, dont son meilleur mode, à destination de l'homme du métier, est précisée plus particulièrement dans le reste de la description, qui fait référence aux dessins annexés dans lesquels :

10 la figure 1 est une vue en coupe d'un mode de réalisation du condensateur à électrolyte humide de la présente invention ;

la figure 2 est une vue en perspective d'un mode de réalisation d'une anode qui peut être employée dans le condensateur à électrolyte humide ;

15 la figure 3 est une vue latérale de l'anode de la figure 2 ; et

20 la figure 4 est une vue de dessus de l'anode de la figure 2 ;

la figure 5 est une vue de dessus d'un autre mode de réalisation d'une anode qui peut être employée dans le condensateur à électrolyte humide de la présente invention.

L'utilisation répétée de caractères de référence dans la présente description et les dessins est censée représenter des particularités ou éléments identiques ou analogues de l'invention.

30

Description détaillée
de modes de réalisation représentatifs

5 L'homme du métier doit comprendre que la présente discussion est une description d'exemples de modes de réalisation uniquement, et n'est pas entendue limiter les aspects au sens plus large de la présente invention, lesquels aspects au sens plus large sont intégrés dans la construction donnée à titre d'exemple.

10 La présente invention concerne de manière générale un condensateur à électrolyte humide qui contient un corps d'anode poreux anodiquement oxydé, une cathode contenant un substrat de métal revêtu avec un revêtement conducteur, et un électrolyte de travail qui mouille le diélectrique sur l'anode. Le degré de
15 contact de surface entre le revêtement conducteur et la surface du substrat de métal est renforcé dans la présente invention en maîtrisant sélectivement la manière dont le revêtement conducteur est formé. Plus particulièrement, le revêtement conducteur est formé
20 par polymérisation électrochimique anodique (« électropolymérisation ») d'une microémulsion sur la surface du substrat de métal. La microémulsion est un mélange humide, isotrope thermodynamiquement stable qui contient un monomère
25 précurseur, de l'acide sulfonique, un agent tensioactif non ionique, et un solvant. Par une maîtrise sélective des composants de la microémulsion, les présents inventeurs ont découvert que l'on peut obtenir une variété de bénéfices. Par exemple, le pH de la
30 microémulsion peut être maintenu à un niveau relativement neutre pour minimiser l'ampleur à laquelle

le monomère subira une polymérisation prématurée dans des conditions acides, étendant ainsi la durée de vie opérationnelle de la microémulsion. Cela peut être accompli par l'utilisation d'un agent tensioactif qui est non ionique, plutôt que ionique et en régulant sélectivement la concentration relative du composant acide sulfonique ionique par rapport à d'autres composants non ioniques de la microémulsion. Les présents inventeurs ont également découvert que la nature de la microémulsion peut lui permettre de couvrir sensiblement uniformément la surface du substrat, et une fois polymérisée, faciliter également la croissance de chaînes oligomériques, immédiatement adjacentes à la surface du substrat de métal et au sein des crevasses, ce qui peut augmenter la robustesse et la stabilité mécanique.

On décrira à présent plus en détail divers modes de réalisation de la présente invention.

I. Cathode

A. Substrat de métal

Le substrat peut inclure un métal, tel que le tantale, le niobium, l'aluminium, le nickel, l'hafnium, le titane, le cuivre, l'argent, l'acier (par exemple, inoxydable), leurs alliages (par exemple, les oxydes électriquement conducteurs), leurs composites (par exemple, un métal revêtu avec un oxyde électriquement conducteur), etc. Le titane et le tantale, de même que leurs alliages, conviennent tout particulièrement à une utilisation dans la présente invention. La

configuration géométrique du substrat peut généralement varier comme il est connu de l'homme du métier, telle que sous la forme d'un contenant, d'une boîte, d'une feuille, d'une tôle, d'un tamis, d'une maille, etc.

5 Dans un mode de réalisation, par exemple, le substrat de métal forme un boîtier ayant une forme généralement cylindrique. Il faut toutefois comprendre que toute configuration géométrique peut être employée dans la présente invention, telle qu'en forme de D,

10 rectangulaire, triangulaire, prismatique, etc. Le boîtier peut facultativement inclure un couvercle qui couvre l'anode et l'électrolyte, qui peut être formé du même matériau que le boîtier ou d'un matériau différent.

Si on le souhaite, le substrat peut être rugosifié

15 pour augmenter sa superficie et augmenter le degré auquel le polymère conducteur peut être apte à y adhérer. Dans un mode de réalisation, par exemple, la surface est gravée chimiquement, comme en appliquant une solution d'une substance corrosive (par exemple,

20 l'acide chlorhydrique) à la surface. La surface peut également être gravée électrochimiquement, comme en appliquant une tension à une solution de la substance corrosive si bien qu'elle subit une électrolyse. La tension peut être haussée à un niveau suffisamment

25 élevé pour initier une « étincelle » à la surface du substrat, censé créer de hautes températures de surface locales suffisantes pour enlever du substrat par gravage. Cette technique est décrite plus en détail dans la publication de demande de brevet U.S.

30 n° 2010/0 142 124 de Dreissig et al. En plus des techniques de rugosification chimique ou

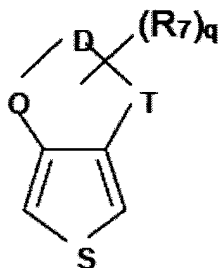
électrochimique, on peut également employer une rugosification mécanique. Dans un mode de réalisation, par exemple, la surface du substrat de métal peut faire l'objet d'une projection abrasive en propulsant un courant de milieu abrasif (par exemple, du sable) contre au moins une portion d'une surface de celui-ci.

B. Microémulsion

La microémulsion employée pour la polymérisation électrochimique anodique contient généralement un solvant qui sert de phase continue au sein de laquelle le monomère précurseur est dispersé. L'un quelconque d'une variété de différents solvants peut être employé dans la microémulsion, tels que les alcools, les glycols, l'eau, etc. Dans un mode de réalisation particulier, la microémulsion est de nature aqueuse. Néanmoins, les solvants (par exemple, l'eau) peuvent constituer d'environ 50 % en poids à environ 99 % en poids, dans certains modes de réalisation d'environ 70 % en poids à environ 98 % en poids et dans certains modes de réalisation, d'environ 80 % en poids à environ 95 % en poids. Les composants restants de la microémulsion (par exemple, les monomères précurseurs, agents tensioactifs non ioniques, et acides sulfoniques) peuvent de même constituer d'environ 1 % en poids à environ 50 % en poids, dans certains modes de réalisation d'environ 2 % en poids à environ 30 % en poids et dans certains modes de réalisation, d'environ 5 % en poids à environ 20 % en poids de la microémulsion.

i. Monomère précurseur

On peut employer dans la microémulsion l'un quelconque d'une variété de monomères précurseurs qui sont capables d'être polymérisés pour former un polymère conducteur. Les exemples spécifiques de tels monomères incluent, par exemple, les pyrroles (par exemple, pyrrole, alkylpyrroles, etc.) les thiophènes (par exemple, 3,4-éthylènedioxythiophène), les anilines (par exemple, alkylanilines, tels que la méthylaniline, et alcoxyanilines, tels que la méthoxyaniline), ainsi que leurs dérivés et combinaisons. On peut employer un seul monomère pour former un homopolymère, ou bien on peut employer deux monomères ou plus pour former un copolymère. Dans un mode de réalisation particulier, par exemple, on peut employer un monomère dérivé de thiophène qui répond à la structure générale suivante :



20

dans laquelle

T est O ou S ;

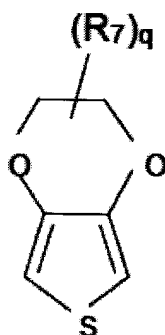
D est un radical alkylène en C₁ à C₅ facultativement substitué (par exemple, méthylène, éthylène, n-propylène, n-butylène, n-pentylène, etc.) ;

25

R_7 est indépendamment choisi parmi un radical alkyle en C_1 à C_{18} linéaire ou ramifié, facultativement substitué (par exemple, méthyle, éthyle, n- ou isopropyle, n-, iso-, sec- ou tert-butyle, n-pentyle, 1-méthylbutyle, 2-méthylbutyle, 3-méthylbutyle, 1-éthylpropyle, 1,1-diméthylpropyle, 1,2-diméthylpropyle, 2,2-diméthylpropyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, 2-éthylhexyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, n-tridécyle, n-tétradécyle, n-hexadécyle, n-octadécyle, etc.) ; un radical cycloalkyle en C_5 à C_{12} facultativement substitué (par exemple, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, cyclononyle, cyclodécyle, etc.) ; un radical aryle en C_6 à C_{14} facultativement substitué (par exemple, phényle, naphthyle, etc.) ; un radical aralkyle en C_7 à C_{18} facultativement substitué (par exemple, benzyle, o-, m-, p-tolylyle, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-xilylyle, mésitylyle, etc.) ; un radical hydroxyalkyle en C_1 à C_4 facultativement substitué, ou un radical hydroxyle ; et q est un nombre entier de 0 à 8, dans certains modes de réalisation, de 0 à 2, et dans un mode de réalisation, 0. Il convient de comprendre que le(s) groupe(s) R_7 peut (peuvent) être lié(s) à un ou plusieurs atomes de carbone du système de cycle.

Les exemples de substituants pour les radicaux « D » ou « R_7 » incluent, par exemple, les groupes hydroxyle, alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alcoxy, halogène, éther, thioéther, disulfure, sulfoxyde, sulfone, sulfonate, amino, aldéhyde, céto, ester d'acide carboxylique, acide carboxylique, carbonate, carboxylate, cyano, alkylsilane et

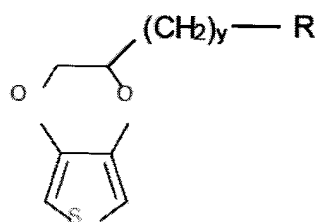
alcoxysilane, les groupes carboxylamide, etc. Des monomères de thiophène convenant particulièrement sont ceux dans lesquels « D » est un radical alkylène en C₂ à C₃ facultativement substitué. Par exemple, on peut employer des 3,4-alkylènedioxythiophènes facultativement substitués qui répondent à la structure générale :



10

dans laquelle, R₇ et q sont tels que définis ci-dessus. Dans un mode de réalisation particulier, « q » vaut 0 de telle sorte que le monomère est le 3,4-éthylènedioxthiophène. Un exemple commercialement convenable de 3,4-éthylènedioxthiophène est disponible auprès de Heraeus Clevios sous la désignation CleviosTM M. Bien entendu, comme noté ci-dessus, on peut également employer des dérivés de 3,4-éthylènedioxthiophène. Les dérivés peuvent être constitués de motifs monomères identiques ou différents et utilisés sous forme pure et en mélange les uns avec les autres et/ou avec les monomères. Par exemple, les dérivés convenables de 3,4-éthylènedioxthiophène incluent ceux répondant à la structure générale suivante :

25



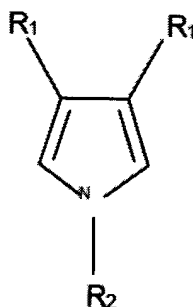
où

5 y vaut de 1 à 10, dans certains modes de
réalisation de 1 à 5, dans certains modes de
réalisation, de 1 à 3 et dans certains modes de
réalisation, de 1 à 2 (par exemple, 2) ; et

R est un radical alkyle en C₁ à C₁₈ linéaire ou
10 ramifié, facultativement substitué (par exemple,
méthyle, éthyle, n- ou iso-propyle, n-, iso-, sec- ou
tert-butyle, n-pentyle, 1-méthylbutyle, 2-méthylbutyle,
3-méthylbutyle, 1-éthylpropyle, 1,1-diméthylpropyle,
1,2-diméthylpropyle, 2,2-diméthylpropyle, n-hexyle, n-
15 heptyle, n-octyle, 2-éthylhexyle, n-nonyle, n-décyle,
n-undécyle, n-dodécyle, n-tridécyle, n-tétradécyle, n-
hexadécyle, n-octadécyle, etc.) ; un radical
cycloalkyle en C₅ à C₁₂ facultativement substitué (par
exemple, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle,
20 cyclooctyle, cyclononyle, cyclodécyle, etc.) ; un
radical aryle en C₆ à C₁₄ facultativement substitué (par
exemple, phényle, naphtyle, etc.) ; un radical aralkyle
en C₇ à C₁₈ facultativement substitué (par exemple,
benzyle, o-, m-, p-tolye, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-
25 , 3,5-xylyle, mésityle, etc.) ; un radical
hydroxyalkyle en C₁ à C₄ facultativement substitué, ou
un radical hydroxyle ; ou une de leurs combinaisons.
Les exemples de substituants pour les radicaux « R »

incluent, par exemple, les groupes hydroxyle, alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alcoxy, halogène, éther, thioéther, disulfure, sulfoxyde, sulfone, sulfonate, amino, aldéhyde, céto, ester d'acide carboxylique, acide carboxylique, carbonate, carboxylate, cyano, alkylsilane et alcoxysilane, les groupes carboxylamide, etc. Les exemples particuliers de tels polymères incluent le poly(3,4-éthylènedioxthiophène) (y vaut 2 et R est OH) et le poly(3,4-éthylènedioxthiophène) (y vaut 1 et R est OH). Il convient de comprendre que d'autre(s) groupe(s) « R » peut (peuvent) être également lié(s) à un ou plusieurs autres atomes de carbone du système de cycle.

Les monomères de pyrrole convenables peuvent de même inclure ceux répondant à la structure générale :



dans laquelle,

R_1 est indépendamment choisi parmi hydrogène, alkyle, alcényle, alcoxy, alcanoyle, alkylthio, aryloxy, alkylthioalkyle, alkylaryle, arylalkyle, amino, alkylamino, dialkylamino, aryle, alkylsulfinyle, alcoxyalkyle, alkylsulfonyle, arylthio, arylsulfinyle, alcoxycarbonyle, arylsulfonyle, acide acrylique, acide phosphorique, acide phosphonique, halogène, nitro,

cyano, hydroxyle, époxy, silane, siloxane, alcool, benzyle, carboxylate, éther, amidosulfonate, éther carboxylate, éther sulfonate, ester sulfonate, uréthane ; ou bien les deux groupes R_1 peuvent former ensemble une chaîne alkylène ou alcénylène complétant un cycle aromatique ou alicyclique à 3, 4, 5, 6 ou 7 chaînons, lequel cycle peut inclure facultativement un ou plusieurs atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène divalents ; et

R_2 est hydrogène, alkyle, alcényle, aryle, alcanoyle, alkylthioalkyle, alkylaryle, arylalkyle, amino, époxy, silane, siloxane, alcool, benzyle, carboxylate, éther, éther carboxylate, éther sulfonate, ester sulfonate et uréthane. Dans un mode de réalisation particulier, R_1 et R_2 sont tous deux un hydrogène. D'autres pyrroles convenables peuvent inclure les 3-alkylpyrroles, tels que le 3-hexylpyrrole ; les 3,4-dialkylpyrroles, tels que le 3,4-dihexylpyrrole ; les 3-alcoxypyrrroles, tels que le 3-méthoxypyrrrole ; et les 3,4-dialcoxypyrrroles, tels que le 3,4-diméthoxypyrrrole.

La concentration totale de monomères employés dans la microémulsion peut varier, mais est typiquement d'environ 0,1 % en poids à environ 15 % en poids, dans certains modes de réalisation d'environ 0,4 % en poids à environ 10 % en poids, et dans certains modes de réalisation d'environ 0,5 % en poids à environ 5 % en poids par rapport au poids de la microémulsion.

30 ii. Agent tensioactif non ionique

Un agent tensioactif non ionique est également employé dans la microémulsion. La présence de micelles non ioniques conduit à une augmentation de la solubilité, formant une distribution microscopiquement homogène de ces micelles et dans certains cas, une solution du monomère précurseur. Les agents tensioactifs ont typiquement une base hydrophobe, telle qu'un groupe alkyle à chaîne longue ou un groupe aryle alkylé, et une chaîne hydrophile contenant un certain nombre (par exemple, 1 à environ 30) de fragments éthoxy et/ou propoxy. Bien que cela ne soit pas nécessaire, les agents tensioactifs non ioniques ayant une certaine valeur de balance hydrophile/lipophile (« HLB ») peuvent contribuer à améliorer la stabilité de la suspension colloïdale. L'indice HLB est bien connu dans l'art et est une échelle qui mesure la balance entre les tendances hydrophiles et lipophiles d'une solution d'un composé, des nombres inférieurs représentant des tendances hautement lipophiles et les nombres supérieurs représentant des tendances hautement hydrophiles. Dans certains modes de réalisation de la présente invention, la valeur HLB de l'agent tensioactif non ionique est d'environ 5 à environ 20, dans certains modes de réalisation d'environ 10 à environ 19 et dans certains modes de réalisation, d'environ 11 à environ 18. Si on le souhaite, on peut employer deux agents tensioactifs ou plus qui ont des valeurs HLB soit en dessous, soit au-dessus de la valeur souhaitée, mais ont ensemble une valeur HLB moyenne dans la plage souhaitée.

Les agents tensioactifs non ioniques convenables peuvent inclure, par exemple, des chaînes polyoxyéthylène en tant que groupes hydrophiles, des esters d'acide gras de polyglycérol, des éthers d'alcool gras de polyglycérol, des esters d'acide gras de saccharose et des hydrocarbyle polyglycosides. Dans un mode de réalisation, l'agent tensioactif non ionique inclut des chaînes polyoxyéthylène en tant que groupes hydrophiles et est choisi dans le groupe des esters d'acide gras polyoxyéthylénés, éthers d'alcool gras polyoxyéthylénés, esters d'acide gras d'anhydride de sorbitol polyoxyéthylénés, esters d'acide monogras de glycérol polyoxyéthylénés, huile de ricin hydrogénée polyoxyéthylénée et esters d'acide monogras d'huile de ricin hydrogénée polyoxyéthylénés, etc. ainsi que leurs combinaisons. Sont particulièrement convenables les éthers d'alcool gras polyoxyéthylénés dans lesquels l'alcool gras formant l'éther d'alcool gras polyoxyéthyléné est saturé ou insaturé, et comporte de 8 à 22 atomes de carbone (par exemple 8 à 14), et le fragment de structure poly(oxyéthylène) contient une moyenne de 4 à 60 motifs répétés oxyde d'éthylène (par exemple, 4 à 12). Les exemples de tels agents tensioactifs incluent les octyléthers polyoxyéthylénés (par exemple, 5-octyléther polyoxyéthyléné), les décyléthers polyoxyéthylénés, les lauryléthers polyoxyéthylénés (par exemple, 8-lauryléther polyoxyéthyléné ou 10-lauryléther polyoxyéthyléné), les myristyléthers polyoxyéthylénés, les palmityléthers polyoxyéthylénés, les isostéaryléthers polyoxyéthylénés, les stéaryléthers polyoxyéthylénés, les oléyléthers

polyoxyéthylénés, les béhényléthers polyoxyéthylénés, etc.

Quelle que soit sa forme particulière, l'agent tensioactif non ionique peut faciliter la formation d'une suspension colloïdale de gouttelettes de monomère. Sans souhaiter être limité par une théorie, on pense que de telles gouttelettes peuvent conduire à la formation de motifs de polymère relativement petits sur la surface du substrat de cathode pendant la polymérisation électrochimique anodique. De tels petits motifs de polymère peuvent à leur tour conduire à un revêtement sensiblement uniforme avec une excellente couverture de surface. Les gouttelettes peuvent, par exemple, avoir un diamètre moyen d'environ 5 micromètres ou moins, dans certains modes de réalisation d'environ 4 micromètres ou moins, dans certains modes de réalisation d'environ 10 nanomètres à environ 2 micromètres, et dans certains modes de réalisation, d'environ 20 nanomètres à environ 1 micromètre. Le terme « diamètre » peut se référer au « diamètre équivalent hydrodynamique » d'une particule tel que déterminé à l'aide de techniques connues, telles que la spectroscopie à corrélation de photons, la diffusion de lumière dynamique, la diffusion de lumière quasi élastique, etc. Ces méthodes sont généralement basées sur la corrélation entre la taille de particule et les propriétés de diffusion de particules obtenues à partir de mesures de mouvement brownien. Le mouvement brownien est le mouvement aléatoire des particules dû au bombardement des molécules de solvant qui entourent les particules. Plus

la particule est grande, plus le mouvement brownien sera lent. La vitesse est définie par le coefficient de diffusion translationnel. La valeur de la taille de particule mesurée se rapporte donc à la manière dont la
5 particule se déplace dans un milieu humide et est désignée par « diamètre hydrodynamique ». On peut employer divers analyseurs de taille de particule pour mesurer le diamètre de cette manière. Un exemple particulier est un analyseur de taille de particule Cordouan VASCO 3.

10 Pour contribuer à atteindre l'amélioration souhaitée de couverture de surface du monomère précurseur, il est également généralement souhaité que la concentration de l'agent tensioactif soit sélectivement maîtrisée dans une certaine plage par
15 rapport au monomère précurseur. Par exemple, le rapport entre le poids des agents tensioactifs et le poids des monomères précurseurs dans la suspension colloïdale peut être d'environ 0,5 à environ 1,5, dans certains modes de réalisation d'environ 0,6 à environ 1,4, et
20 dans certains modes de réalisation, d'environ 0,8 à environ 1,2. Les agents tensioactifs non ioniques peuvent, par exemple, constituer d'environ 0,2 % en poids à environ 10 % en poids, dans certains modes de réalisation d'environ 0,5 % en poids à environ 8 % en
25 poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 1 % en poids à environ 5 % en poids de la microémulsion.

iii. Acide sulfonique

30 La microémulsion peut également contenir un acide sulfonique qui peut agir comme un dopant secondaire pour fournir une charge en excès au polymère conducteur

et stabiliser sa conductivité. De tels acides peuvent, par exemple, conduire à une microémulsion qui a une conductivité électrique d'environ 1 à environ 100 milliSiemens par centimètre (« mS/cm »), dans
5 certains modes de réalisation d'environ 5 à environ 60 mS/cm, et dans certains modes de réalisation, d'environ 15 à environ 50 mS/cm, déterminée à une température de 23 °C en utilisant tout conductivimètre électrique connu (par exemple, Oakton Con Series 11).
10 La nature de l'acide sulfonique, ainsi que sa concentration relative, peut également être sélectivement régulée de sorte que le niveau de pH de la microémulsion reste relativement neutre comme noté ci-dessus, tel que dans une plage d'environ 5,0 à
15 environ 8,5, dans certains modes de réalisation d'environ 5,5 à environ 8,0, et dans certains modes de réalisation, d'environ 6,0 à environ 7,5. Par exemple, le rapport entre le poids des acides sulfoniques et le poids des monomères précurseurs dans la microémulsion
20 est d'environ 0,2 à environ 1,2, dans certains modes de réalisation d'environ 0,4 à environ 1,1, et dans certains modes de réalisation d'environ 0,6 à environ 1,0. De même, le rapport entre le poids des acides sulfoniques et le poids des agents tensioactifs dans la
25 microémulsion est d'environ 0,2 à environ 1,2, dans certains modes de réalisation d'environ 0,3 à environ 0,9, et dans certains modes de réalisation, d'environ 0,4 à environ 0,8.

L'acide sulfonique est typiquement un acide
30 monosulfonique, acide disulfonique ou acide trisulfonique de base organique de faible masse

moléculaire. Les exemples spécifiques de tels acides incluent, par exemple, les acides alkylsulfoniques (par exemple, l'acide 2-acrylamide-2-méthylpropanesulfonique, etc.) ; les acides arylènesulfoniques, tels que les acides benzènesulfoniques (par exemple, l'acide phénolsulfonique, l'acide styrènesulfonique, l'acide p-toluènesulfonique, l'acide dodécylbenzènesulfonique, etc.) et les acides naphthalènesulfoniques (par exemple, l'acide 1-naphthalènesulfonique, l'acide 2-naphthalènesulfonique, l'acide 1,3-naphthalènedisulfonique, l'acide 1,3,6-naphthalènetrisulfonique, l'acide 6-éthyl-1-naphthalènesulfonique, etc.) ; les acides anthraquinonesulfoniques (par exemple, l'acide anthraquinone-1-sulfonique, l'acide anthraquinone-2-sulfonique, l'acide anthraquinone-2,6-disulfonique, l'acide 2-méthylanthraquinone-6-sulfonique, etc.) ; les acides camphosulfoniques, ainsi que leurs dérivés et mélanges. Les acides arylènesulfoniques conviennent tout particulièrement à une utilisation dans la microémulsion, tels que l'acide 1-naphthalènesulfonique, l'acide 2-naphthalènesulfonique et/ou l'acide p-toluènesulfonique.

Il faut comprendre que l'expression « acide sulfonique » telle qu'utilisée ici englobe également les sels d'acides, tels que ceux notés ci-dessus, qui peuvent se dissocier dans une solution aqueuse, tels que les sels de sodium, les sels de lithium, les sels de potassium, etc. Dans un mode de réalisation, par exemple, l'acide sulfonique peut être un sel de sodium ou de potassium d'acide 1-naphthalènesulfonique, d'acide

2-naphtalènesulfonique et/ou d'acide p-toluènesulfonique.

iv. Autres composants

5 En plus des composants notés ci-dessus, la microémulsion peut également contenir divers autres additifs. Par exemple, un agent dé moussant peut être employé dans certains modes de réalisation pour réduire le degré de mousse produite par l'agent tensioactif non
10 ionique pendant la polymérisation électrochimique anodique. Les agents dé moussants convenables peuvent inclure, par exemple, les huiles, esters, éthers, glycols, poly(siloxanes), hydrocarbures oxygénés à longue chaîne (par exemple, alcools en C₆ à C₁₂), etc.,
15 ainsi que leurs mélanges. Les agents dé moussants particulièrement convenables sont des hydrocarbures oxygénés à longue chaîne, tels que l'octanol, le décanol et les poly(éthylène glycols). Lorsqu'ils sont employés, de tels agents dé moussants peuvent constituer
20 d'environ 0,01 % en poids à environ 5 % en poids, dans certains modes de réalisation d'environ 0,05 % en poids à environ 4 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 0,1 % en poids à environ 2 % en poids de la microémulsion. Outre les agents
25 dé moussants, on peut également employer une grande variété d'autres additifs dans la microémulsion. Néanmoins, un bénéfice particulier de la présente invention est que la microémulsion, et le revêtement de polymère conducteur résultant, peuvent être
30 généralement dépourvus d'ions fer (par exemple, des ions Fe²⁺ ou Fe³⁺) qui sont souvent employés dans les

catalyseurs oxydatifs (par exemple, p-toluène sulfonate de fer(III) ou o-toluène sulfonate de fer(III)) utilisés pendant une polymérisation chimique de polymères conducteurs, ce qui peut conduire à une dégradation diélectrique aux hautes tensions souvent employées pendant l'utilisation du condensateur humide. Par exemple, la microémulsion contient typiquement moins d'environ 0,5 % en poids, dans certains modes de réalisation, moins d'environ 0,1 % en poids et dans certains modes de réalisation, moins d'environ 0,05 % en poids (par exemple, 0 % en poids) de tels catalyseurs oxydatifs à base de fer.

B. Polymérisation électrochimique anodique

Pour appliquer la microémulsion au substrat de métal, on peut employer l'une quelconque de diverses techniques d'application convenables, telles que la sérigraphie, l'immersion, le revêtement électrophorétique, la pulvérisation, etc. Quelle que soit la manière dont il est appliqué, le monomère dans la microémulsion peut être électrochimiquement polymérisé anodiquement pour former un revêtement de polymère conducteur sur la surface du substrat de métal. Dans un mode de réalisation, par exemple, le substrat de métal est immergé dans un bain contenant la microémulsion de la présente invention. Une paire d'électrodes peut être disposée dans le bain pour l'électrolyse. Une électrode peut être connectée à la borne positive d'une source d'alimentation et également en contact avec le substrat de métal. L'autre électrode peut être connectée à la borne négative de la source

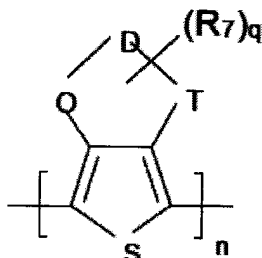
d'alimentation et à un métal inerte additionnel. Pendant le fonctionnement, la source d'alimentation fournit une alimentation en courant aux électrodes dans la pile électrochimique, induisant ainsi une électrolyse de l'électrolyte et une polymérisation oxydative du monomère dans la microémulsion, ou solution, sur le substrat de métal. La polymérisation électrochimique anodique est généralement réalisée à température ambiante pour garantir que la microémulsion ne fasse pas l'objet d'une séparation de phase. Par exemple, la microémulsion peut être maintenue à une température d'environ 15 °C à environ 80 °C, dans certains modes de réalisation d'environ 20 °C à environ 75 °C, et dans certains modes de réalisation d'environ 25 °C à environ 50 °C. La durée pendant laquelle le substrat de métal est en contact avec la microémulsion pendant la polymérisation électrochimique anodique peut varier. Par exemple, le substrat de métal peut être immergé dans une telle solution pendant une durée allant d'environ 10 secondes à environ 10 minutes.

Si on le souhaite, on peut répéter de multiples étapes de polymérisation jusqu'à atteindre l'épaisseur souhaitée du revêtement. Dans de tels cas, la (les) couche(s) additionnelle(s) peut (peuvent) être polymérisée(s) en utilisant la technique et la microémulsion de la présente invention, ou bien d'autres méthodes, telles qu'une polymérisation chimique. La (les) couche(s) additionnelle(s) (par exemple, la couche polymérisée chimiquement peut (peuvent) être disposée(s) directement sur le substrat de métal ou par-dessus la couche

électropolymérisée. Néanmoins, l'épaisseur cible totale du revêtement peut généralement varier en fonction des propriétés souhaitées du condensateur. Typiquement, le revêtement de polymère conducteur résultant a une épaisseur d'environ 0,2 micromètre (« μm ») à environ 50 μm , dans certains modes de réalisation d'environ 0,5 μm à environ 20 μm , et dans certains modes de réalisation d'environ 1 μm à environ 5 μm . Il faut comprendre que l'épaisseur du revêtement n'est pas nécessairement la même à tous les emplacements du substrat. Néanmoins, l'épaisseur moyenne du revêtement sur le substrat est généralement dans les plages notées ci-dessus.

Le revêtement de polymère conducteur résultant inclut un (des) polymère(s) conducteur(s) qui est (sont) typiquement des chaînes π -conjuguées de motifs hétérocycliques aromatiques et ont une conductivité électrique accrue après oxydation. Parce que le polymère conducteur est généralement semi-cristallin ou amorphe, il peut dissiper et/ou absorber la chaleur associée à la haute tension. Cela empêche à son tour des transitions de phase (de humide à gaz) de l'électrolyte fluide à l'interface. Le polymère conducteur gonflera quelque peu par absorption d'un volume d'électrolyte fluide. Les exemples de tels polymères conducteurs π -conjugués qui peuvent être formés en conformité avec la présente invention incluent les polyhétérocycles (par exemple, polypyrroles, polythiophènes, polyanilines, etc.), polyacétylènes, poly-p-phénylènes, polyphénolates, etc. Dans un mode de réalisation particulier, le

polythiophène substitué répond à la structure générale suivante :



5

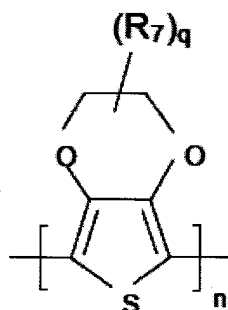
dans laquelle,

T, D, R₇, et q sont définis ci-dessus ; et

n vaut de 1 à 2000, dans certains modes de réalisation de 2 à 500, et dans certains modes de réalisation, de 4 à 350. Les polymères de thiophène convenant tout particulièrement sont ceux dans lesquels « D » est un radical alkylène en C₂ à C₃ facultativement substitué. Par exemple, le polymère peut être un poly(3,4-éthylènedioxthiophène) facultativement substitué, qui répond à la structure générale suivante :

10

15



L'anode peut inclure un corps poreux fritté formé d'une composition de métal valve. La composition de métal valve peut contenir un métal valve (c'est-à-dire, un métal qui est capable d'oxydation) ou un composé à base de métal valve, tel que le tantale, le niobium, l'aluminium, l'hafnium, le titane, leurs alliages, leurs oxydes, leurs nitrures, etc. Par exemple la composition de métal valve peut contenir un oxyde électriquement conducteur de niobium, tel que l'oxyde de niobium ayant un rapport atomique entre niobium et oxygène de 1 : 1,0 ± 1,0, dans certains modes de réalisation 1 : 1,0 ± 0,3, dans certains modes de réalisation 1 : 1,0 ± 0,1, et dans certains modes de réalisation, 1 : 1,0 ± 0,05. L'oxyde de niobium peut être NbO_{0,7}, NbO_{1,0}, NbO_{1,1} et NbO₂. Des exemples de tels oxydes de métal valve sont décrits dans les brevets U.S. n° 6 322 912 de Fife ; 6 391 275 de Fife et al. ; 6 416 730 de Fife et al ; 6 527 937 de Fife ; 6 576 099 de Kimmel et al. ; 6 592 740 de Fife et al ; et 6 639 787 de Kimmel et al. et 7 220 397 de Kimmel et al., ainsi que les publications de demande de brevet U.S. n° 2005/0 019 581 de Schnitter ; 2005/0 103 638 de Schnitter et al. ; 2005/0 013 765 de Thomas et al.

Pour former l'anode, une poudre de la composition de métal valve est généralement employée. La poudre peut contenir des particules de l'une quelconque de diverses formes, telles que nodulaire, angulaire, de flocon, etc., ainsi que leurs mélanges. Les poudres convenant particulièrement sont des poudres de tantale

disponibles auprès de Cabot Corp (par exemple, poudre de flocons C255, poudre de flocon/nodulaire TU4D, etc.) et H. C Starck (par exemple, poudre nodulaire NH175). Dans certains cas, la poudre peut avoir une faible charge spécifique pour optimiser la capacité à faire croître une couche diélectrique épaisse qui est capable de supporter de hautes tensions de service. A savoir, la poudre peut avoir une charge spécifique de moins d'environ 20 000 microFarads*Volts par gramme (« $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ »), dans certains modes de réalisation d'environ 1 000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ à environ 20 000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$, et dans certains modes de réalisation, d'environ 2 000 à environ 15 000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$. Toutefois, on peut également employer des poudres ayant une charge spécifique relativement élevée. Par exemple, de telles poudres de charge spécifique élevée peuvent avoir une charge spécifique d'environ 20 000 à environ 450 000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$, dans des certains modes de réalisation d'environ 30 000 à environ 350 000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ ou plus, dans certains modes de réalisation, d'environ 40 000 à environ 300 000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$, dans certains modes de réalisation, d'environ 50 000 à environ 200 000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$.

La poudre peut être formée en utilisant des techniques connues de l'homme du métier. Une poudre de tantale précurseur, par exemple, peut être formée en réduisant un sel de tantale (par exemple fluotantalate de potassium (K_2TaF_7), fluotantalate de sodium (Na_2TaF_7), pentachlorure de tantale (TaCl_5), etc.) avec un agent réducteur (par exemple, hydrogène, sodium, potassium, magnésium, calcium, etc.). De telles poudres peuvent être agglomérées, comme par l'intermédiaire d'une ou

plusieurs étapes de traitement à la chaleur dans une atmosphère inerte ou réductrice. La poudre peut également être soumise à diverses autres techniques facultatives comme il est connu dans l'art, telles que
5 le broyage, la désoxydation, la lixiviation, le dopage, etc.

La poudre peut également être mélangée avec un liant et/ou un lubrifiant pour garantir que les particules adhèrent adéquatement les unes aux autres
10 lorsqu'elles sont pressées pour former le corps d'anode. Les liants convenables peuvent inclure, par exemple, le poly(vinyl butyral) ; le poly(acétate de vinyle) ; le poly(alcool vinylique) ; la poly(vinyl pyrrolidone) ; les polymères cellulosiques, tels que la
15 carboxyméthylcellulose, la méthyl cellulose, l'éthyl cellulose, l'hydroxyéthyl cellulose, et la méthylhydroxyéthyl cellulose ; le polypropylène atactique, le polyéthylène ; le polyéthylène glycol (par exemple, Carbowax de chez Dow Chemical Co.) ; le
20 polystyrène, le poly(butadiène/styrène) ; les polyamides, les polyimides, et les polyacrylamides, les polyéthers de haute masse moléculaire ; les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène ; les fluoropolymères, tels que le polytétrafluoroéthylène,
25 le polyfluorure de vinylidène, et les copolymères de fluoro-oléfine ; les polymères acryliques, tels que le poly(acrylate de sodium), les poly(acrylates d'alkyle inférieur), les poly(méthacrylates d'alkyle inférieur) et les copolymères d'acrylates et méthacrylates
30 d'alkyle inférieur ; et les acides gras et cires, tels que l'acide stéarique et d'autres acides gras savonneux,

la cire végétale, les microcires (paraffines purifiées), etc. Le liant peut être dissous et dispersé dans un solvant. Les exemples de solvants peuvent inclure l'eau, les alcools, etc. Lorsqu'ils sont utilisés, le pourcentage des liants et/ou lubrifiants peut varier d'environ 0,1 % à environ 8 % en poids de la masse totale. Il convient de comprendre, toutefois, que les liants et/ou lubrifiants ne sont pas nécessairement requis dans la présente invention.

La poudre résultante peut être compactée pour former une pastille en utilisant un dispositif de presse à poudre. Par exemple, on peut employer un moule de presse qui est une presse de compactage monoposte contenant une matrice et un ou plusieurs poinçons. En variante, des moules de presse de compactage de type enclume peuvent être utilisés, lesquels utilisent uniquement une matrice et un seul poinçon inférieur. Les moules de presse de compactage monopostes sont disponibles dans plusieurs types de base, tels que les presses à cames, à genouillère et excentrique/à vilebrequin avec des capacités variables, telles que simple action, double action, matrice flottante, plaque mobile, piston opposé, vis, impact, pressage à chaud, matriçage ou calibrage. La poudre peut être compactée autour d'un fil conducteur d'anode (par exemple, un fil de tantale). Il convient d'apprécier en outre que le fil conducteur d'anode puisse en variante être attaché (par exemple, soudé) au corps d'anode après pressage et/ou frittage du corps d'anode.

Après compactage, tout liant/lubrifiant peut être enlevé en utilisant diverses techniques différentes.

Dans certains modes de réalisation, par exemple, la pastille est chauffée sous pression à vide à une certaine température (par exemple, d'environ 150 °C à environ 500 °C) pendant plusieurs minutes pour chasser le liant/lubrifiant. La pastille peut également être lavée avec une solution humide (par exemple une solution aqueuse), pour contribuer à l'élimination du liant/lubrifiant, tel que décrit dans le brevet US N° 6 197 252 de Bishop et al.

Une fois formé, le corps d'anode peut ensuite être fritté. Les températures, atmosphères, et durées du frittage peuvent dépendre de divers facteurs, tels que le type d'anode, la taille de l'anode, etc. Typiquement, le frittage se produit à une température allant d'environ 800 °C à environ 1 900 °C, dans certains modes de réalisation d'environ 1 000 °C à environ 1 500 °C, et dans certains modes de réalisation d'environ 1 100 °C à environ 1 400 °C, pendant une durée allant d'environ 5 minutes à environ 100 minutes, et dans certains modes de réalisation, d'environ 30 minutes à environ 60 minutes. Si on le souhaite, le frittage peut se produire dans une atmosphère qui limite le transfert d'atomes d'oxygène vers l'anode. Par exemple, le frittage peut se produire dans une atmosphère réductrice, telle que sous un vide, un gaz inerte, de l'hydrogène, etc. L'atmosphère réductrice peut être à une pression d'environ 10 Torr (1,33 kPa) à environ 2 000 Torr (266,64 kPa), dans certains modes de réalisation d'environ 100 Torr (13,33 kPa) à environ 1 000 Torr (133,32 kPa), et dans certains modes de

réalisation d'environ 100 Torr (13,33 kPa) à environ 930 Torr (123,9 kPa). On peut également employer des mélanges d'hydrogène et d'autres gaz (par exemple argon ou azote).

5 En se référant aux figures 2 à 4, par exemple, un mode de réalisation d'une anode 20 est montré, lequel contient un corps fritté poreux 22 ayant au moins une paroi latérale 24 positionnée entre une extrémité proximale 34 et une extrémité distale 36 opposée. La
10 forme en coupe de l'extrémité proximale 34 et/ou de l'extrémité distale 36 peut généralement varier d'après la forme souhaitée du corps d'anode 22. Dans ce mode de réalisation particulier, par exemple, les deux extrémités 34 et 36 ont une forme en coupe circulaire
15 telle que le corps d'anode 22 est généralement cylindrique. D'autres formes convenables peuvent inclure, par exemple, les formes carrée, rectangulaire, triangulaire, hexagonale, octogonale, heptagonale, pentagonale, trapézoïdale, elliptique, d'étoile, sinusoidale, etc. Le corps d'anode 22 a également une longueur dans la direction longitudinale « z » définie entre les extrémités 34 et 36, et une largeur dans la direction « x » et une profondeur dans la direction « y ». Dans le mode de réalisation illustré, la largeur et la profondeur sont toutes deux définies entre les parois latérales 24. Bien que cela ne constitue en aucune manière une exigence, la longueur du corps d'anode 22 est typiquement plus grande que sa largeur et/ou profondeur. Par exemple, dans certains modes de
25 réalisation, le rapport entre la longueur et à la fois largeur et la profondeur peut être d'environ 1 à
30

environ 30, dans certains modes de réalisation d'environ 1,1 à environ 10, et dans certains modes de réalisation, d'environ 1,5 à environ 5. La longueur de l'anode 20 peut, par exemple, aller d'environ 0,5 à environ 100 millimètres, dans certains modes de réalisation d'environ 1 à environ 60 millimètres, et dans certains modes de réalisation d'environ 5 à environ 30 millimètres. La largeur du corps d'anode 22 peut aller d'environ 0,5 à environ 50 millimètres, dans certains modes de réalisation d'environ 1 à environ 40 millimètres, et dans certains modes de réalisation d'environ 4 à environ 30 millimètres. De même, la profondeur du corps d'anode 22 peut aller d'environ 0,5 à environ 50 millimètres, dans certains modes de réalisation d'environ 1 à environ 40 millimètres, et dans certains modes de réalisation d'environ 4 à environ 30 millimètres. Bien entendu, lorsque le corps d'anode est de nature cylindrique, sa largeur et sa profondeur seront les mêmes.

Dans certains modes de réalisation, au moins un canal s'étendant longitudinalement est évidé dans le corps d'anode. De tels canaux peuvent être formés pendant le pressage comme il est bien connu dans l'art. Par exemple, le moule de presse peut contenir une ou plusieurs indentations longitudinales qui correspondent à la forme souhaitée des canaux. De cette manière, la poudre est comprimée autour des indentations de sorte que lorsqu'elle est enlevée du moule, le corps d'anode résultant contienne des canaux longitudinaux en des zones où les indentations longitudinales étaient localisées dans le moule.

Les canaux peuvent avoir un rapport de côté (longueur divisée par largeur) relativement élevé, tel que d'environ 2 ou plus, dans certains modes de réalisation d'environ 5 ou plus, dans certains modes de réalisation d'environ 10 à environ 200, dans certains modes de réalisation d'environ 15 à environ 150, dans certains modes de réalisation d'environ 20 à environ à 100, et dans certains modes de réalisation d'environ 30 à environ 60. De tels canaux peuvent significativement augmenter la superficie externe de l'anode, ce qui peut accentuer le degré auquel l'anode peut dissiper la chaleur et augmenter la probabilité que l'électrolyte d'anodisation passera dans les pores du corps d'anode pendant l'oxydation anodique. En se référant à nouveau aux figures 2 à 4, par exemple, le corps d'anode 22 peut contenir des canaux 28 qui sont évidés dans la paroi latérale 24. Les canaux 28 « s'étendent longitudinalement » dans le sens où ils possèdent une longueur dans la direction longitudinale « z » du corps d'anode 22. Toutefois, alors que les canaux 28 des figures 2 à 4 sont sensiblement parallèles à la direction longitudinale, il ne s'agit en aucune manière d'une exigence. Par exemple, d'autres modes de réalisation convenables peuvent inclure un ou plusieurs canaux s'étendant longitudinalement qui se présentent sous la forme d'une spirale, d'une hélice, etc., qui ne sont pas parallèles avec la direction longitudinale du corps d'anode. Le nombre de tels canaux s'étendant longitudinalement peut varier, mais est typiquement de 1 à 20, dans certains modes de réalisation de 2 à 15, et dans certains modes de réalisation de 4 à 10.

Lorsque l'on emploie de multiples canaux, il est généralement souhaité qu'ils soient distribués symétriquement et soient équidistants autour d'un axe longitudinal central de l'anode, bien que cela ne constitue en aucune manière une exigence. Sur les figures 2 à 4, par exemple, le corps d'anode 22 représenté contient cinq (5) canaux séparés 28. La figure 5, par ailleurs, montre un mode de réalisation en variante dans lequel six (6) canaux séparés 228 sont employés. Dans chacun des modes de réalisation particuliers, toutefois, les canaux sont distribués de manière généralement symétrique autour du centre longitudinal « C » du corps d'anode.

Au moins une portion des canaux 28 peut avoir un rapport de côté (longueur divisée par largeur) relativement élevé. La longueur « L₁ » (figure 3) des canaux 28 peut, par exemple, aller d'environ 0,5 à environ 100 millimètres, dans certains modes de réalisation d'environ 1 à environ 60 millimètres, et dans certains modes de réalisation d'environ 5 à environ 30 millimètres. La largeur « W₁ » des canaux 28 (figures 3 et 4) peut de même aller d'environ 0,01 à environ 20 millimètres, dans certains modes de réalisation d'environ 0,02 à environ 15 millimètres, dans certains modes de réalisation d'environ 0,05 à environ 4 millimètres, et dans certains modes de réalisation d'environ 0,1 à environ 2 millimètres. Les canaux 28 montrés sur les figures 2 à 4 s'étendent dans la direction longitudinale « L » sur la longueur entière du corps d'anode 22 et coupent à la fois l'extrémité proximale 34 et l'extrémité distale 36. Il

faut toutefois comprendre qu'un ou plusieurs canaux peuvent également s'étendre seulement sur une portion de la longueur du corps d'anode de sorte qu'ils ne coupent qu'une seule extrémité du corps d'anode, ou
5 bien qu'ils ne coupent aucune extrémité.

L'ampleur à laquelle les canaux sont évidés dans le corps d'anode peut être sélectivement réglée pour atteindre un équilibre entre surface accrue et intégrité de la structure d'anode. A savoir, si la
10 profondeur des canaux est trop grande, il peut être difficile de presser l'anode en une structure physiquement solide. De même, si la profondeur est trop petite, les bénéfices souhaités peuvent ne pas être atteints. Ainsi, dans la plupart des modes de
15 réalisation, les canaux sont évidés de sorte qu'ils s'étendent dans une direction qui est d'environ 2 % à environ 60 %, dans certains modes de réalisation d'environ 5 % à environ 50 %, et dans certains modes de réalisation, d'environ 10 % à environ 45 % de
20 l'épaisseur du corps d'anode dans la même direction. En se référant à nouveau à la figure 3, par exemple, l'un des canaux 28 est montré comme s'étendant dans une direction « T ». Dans ce mode de réalisation, la longueur du canal 28 dans la direction « T » divisée
25 par l'épaisseur du corps poreux 22 dans la direction « T », multipliée par 100, se situe dans les pourcentages indiqués ci-dessus.

Bien entendu, il n'est pas nécessaire que chacun des canaux ait la même profondeur. En se référant à la
30 figure 5, par exemple, on montre un mode de réalisation d'une anode 220 qui contient des premiers canaux 228 et

des seconds canaux 229. Dans ce mode de réalisation particulier, les premiers canaux 228 s'étendent dans le corps d'anode dans une plus grande mesure que dans les seconds canaux 229. L'un des premiers canaux 228 peut, par exemple, s'étendre dans une direction « T_1 » qui est d'environ 15 % à environ 60 %, dans certains modes de réalisation d'environ 20 % à environ 50 %, et dans certains modes de réalisation, d'environ 25 % à environ 45 % de l'épaisseur du corps d'anode dans la même direction. De même, l'un des seconds canaux 229 peut s'étendre dans une direction « T_2 » qui est d'environ 2 % à environ 40 %, dans certains modes de réalisation d'environ 5 % à environ 35 %, et dans certains modes de réalisation, d'environ 10 % à environ 25 % du corps d'anode dans la même direction. Une telle configuration peut efficacement combiner les bénéfiques de canaux plus profonds (par exemple une plus grande superficie) avec ceux des canaux moins profonds (par exemple une plus grande intégrité physique). Dans de tels modes de réalisation, le nombre de canaux plus profonds peut être de 1 à 10, dans certains modes de réalisation de 2 à 6, et dans certains modes de réalisation de 2 à 4, et le nombre de canaux moins profonds peut de même être de 1 à 10, dans certains modes de réalisation de 2 à 6 et dans certains modes de réalisation de 2 à 4.

Typiquement, l'anode contient également un fil conducteur d'anode qui contribue à connecter l'anode aux terminaisons du condensateur résultant. Le fil conducteur peut être formé de tout matériau électriquement conducteur, tel que le tantale, le niobium, le nickel, l'aluminium, l'hafnium, le titane,

etc., ainsi que leurs oxydes et/ou nitrures. Bien que non nécessairement requis, il est souvent souhaité que le fil conducteur s'étende dans la même direction longitudinale que les canaux. Dans le mode de réalisation des figures 2 à 4, par exemple, un fil conducteur d'anode 30 s'étend dans la direction « z » longitudinale depuis l'extrémité proximale 34 du corps d'anode 22. Un contact électrique avec l'anode 20 peut être assuré de nombre de manières, telles qu'en couplant le fil conducteur 30 à l'aide d'un soudage par résistance ou laser. En variante, le fil conducteur 30 peut être incorporé dans le corps d'anode pendant sa formation (par exemple avant frittage).

Que des canaux soient présents ou non, le corps d'anode poreux peut être oxydé anodiquement (« anodisé ») de sorte qu'une couche diélectrique soit formée sur et/ou au sein du corps d'anode. Par exemple, un corps d'anode en tantale (Ta) peut être anodisé en pentoxyde de tantale (Ta_2O_5). Typiquement, l'anodisation est réalisée en appliquant initialement une solution au corps d'anode, telle qu'en immergeant le corps d'anode dans l'électrolyte. Un solvant est généralement employé, tel que l'eau (par exemple de l'eau désionisée). Pour accentuer la conductivité ionique, on peut employer un composé qui est capable de se dissocier dans le solvant pour former des ions. Les exemples de tels composés incluent, par exemple, les acides, comme décrit ci-dessous par rapport à l'électrolyte. Par exemple, un acide (par exemple, l'acide phosphorique) peut constituer d'environ 0,01 % en poids à environ 5 % en poids, dans

certaines modes de réalisation d'environ 0,05 % en poids à environ 0,8 % en poids, et dans certaines modes de réalisation, d'environ 0,1 % en poids à environ 0,5 % en poids de la solution d'anodisation. Si on le
5 souhaite, on peut également employer des mélanges d'acides.

On fait passer un courant à travers la solution d'anodisation pour former la couche diélectrique. La valeur de la tension de formation permet de gérer
10 l'épaisseur de la couche diélectrique. Par exemple, l'alimentation électrique peut être initialement réglée à un mode galvanostatique jusqu'à atteindre la tension requise. Après cela, on peut commuter l'alimentation électrique vers un mode potentiostatique pour garantir
15 que l'épaisseur diélectrique souhaitée soit formée sur la surface entière de l'anode. Bien évidemment, on peut également employer d'autres méthodes connues, telles que des méthodes potentiostatiques à impulsions ou paliers. La tension à laquelle une oxydation anodique
20 se produit vaut typiquement d'environ 4 à environ 250 V, et dans certaines modes de réalisation, d'environ 9 à environ 200 V, et dans certaines modes de réalisation, d'environ 20 à environ 150 V. Pendant l'oxydation, on peut maintenir la solution d'anodisation à une
25 température élevée, telle qu'environ 30 °C ou plus, dans certaines modes de réalisation, d'environ 40 °C à environ 200 °C, et dans certaines modes de réalisation, d'environ 50 °C à environ 100 °C. On peut également réaliser l'oxydation anodique à température ambiante ou
30 moins. La couche diélectrique résultante peut être

formée sur une surface de l'anode et à l'intérieur de ses pores.

III. Electrolyte de travail

5 L'électrolyte de travail est un fluide qui peut être imprégné au sein de l'anode, ou bien il peut être ajouté au condensateur à un stade de production ultérieur. L'électrolyte fluide mouille généralement uniformément le diélectrique. Divers électrolytes
10 convenables sont décrits dans les brevets U. S. N° 5 369 547 et 6 594 140 d'Evans, et al. Typiquement, l'électrolyte est ioniquement conducteur car il a une conductivité électrique allant d'environ 0,1 à environ 20 Siemens par centimètre (« S/cm »), dans certains
15 modes de réalisation d'environ 0,2 à environ 10 S/cm, et dans certains modes de réalisation, d'environ 0,5 à environ 5 S/cm, déterminée à une température d'environ 23 °C en utilisant tout conductimètre électrique connu (par exemple, Oakton Con Series 11). Dans les
20 plages notées ci-dessus, on pense que la conductivité ionique de l'électrolyte permet d'étendre le champ électrique dans l'électrolyte à une longueur (longueur de Debye) suffisante pour conduire à une séparation de charge significative. Cela étend l'énergie potentielle
25 du diélectrique à l'électrolyte de sorte que le condensateur résultant soit apte à stocker encore plus d'énergie potentielle que ne le prédit l'épaisseur du diélectrique. Autrement dit, le condensateur peut être chargé à une tension qui excède la tension de formation
30 du diélectrique. Le rapport entre la tension à laquelle le condensateur peut être chargé et la tension de

formation peut, par exemple, être d'environ 1,0 à 2,0, dans certains modes de réalisation d'environ 1,1 à environ 1,8, et dans certains modes de réalisation d'environ 1,2 à environ 1,6. Comme exemple, la tension à laquelle le condensateur est chargé peut être d'environ 200 à environ 350 V, dans certains modes de réalisation d'environ 220 V à environ 320 V, et dans certains modes de réalisation d'environ 250 à environ 300 V.

L'électrolyte fluide se présente généralement sous la forme d'un liquide, tel qu'une solution (par exemple aqueuse ou non aqueuse), une microémulsion, un gel, etc. Par exemple, l'électrolyte peut être une solution aqueuse d'un acide (par exemple, acide sulfurique, acide phosphorique, ou acide nitrique), d'une base (par exemple hydroxyde de potassium), ou d'un sel (par exemple sel d'ammonium, tel qu'un nitrate, ainsi que tout autre électrolyte convenable connu dans l'art, tel qu'un sel dissous dans un solvant organique (par exemple, sel d'ammonium dissous dans une solution à base de glycol). Divers autres électrolytes sont décrits dans les brevets U. S. N° 5 369 547 et 6 594 140 d'Evans, et al.

La conductivité ionique souhaitée peut être atteinte en sélectionnant un (des) composé(s) ionique(s) (par exemple des acides, des bases, des sels, etc.) dans certaines plages de concentration. Dans un mode de réalisation particulier, des sels d'acides organiques faibles peuvent être efficaces pour atteindre la conductivité souhaitée de l'électrolyte. Le cation du sel peut inclure des cations monoatomiques,

tels que des métaux alcalins (par exemple, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , ou Cs^+), des métaux alcalinoterreux (par exemple Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ou Ba^{2+}), des métaux de transition (par exemple, Ag^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , etc.), ainsi que des cations polyatomiques, tels que NH_4^+ . L'ammonium monovalent (NH_4^+), le sodium (K^+) et le lithium (Li^+) sont des cations convenant tout particulièrement à une utilisation dans la présente invention. L'acide organique utilisé pour former l'anion du sel est « faible » dans le sens où il a typiquement une première constante de dissociation acide ($\text{p}K_{a1}$) d'environ 0 à environ 11, dans certains modes de réalisation d'environ 1 à environ 10, et dans certains modes de réalisation, d'environ 2 à environ 10, déterminée à environ 23 °C. Tout acide organique faible convenable peut être utilisé dans la présente invention, tel que les acides carboxyliques, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide salicylique, l'acide sulfosalicylique, l'acide adipique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide oléique, l'acide gallique, l'acide tartrique (par exemple, l'acide dextrotartrique, l'acide mésotartrique, etc.) l'acide citrique, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide glycolique, l'acide oxalique, l'acide propionique, l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide glutarique, l'acide gluconique, l'acide lactique, l'acide aspartique, l'acide glutaminique, l'acide itaconique, l'acide trifluoroacétique, l'acide barbiturique, l'acide cinnamique, l'acide benzoïque, l'acide 4-hydroxybenzoïque, l'acide aminobenzoïque, etc. ; leurs

mélanges, etc. Les acides polyprotiques (par exemple, diprotiques, triprotiques, etc.) conviennent tout particulièrement à une utilisation dans la formation du sel, tel que l'acide adipique (pK_{a1} de 4,43 et pK_{a2} de 5,41), l'acide α -tartrique (pK_{a1} de 2,98 et pK_{a2} de 4,34), l'acide méso-tartrique (pK_{a1} de 3,22 et pK_{a2} de 4,82), l'acide oxalique (pK_{a1} de 1,23 et pK_{a2} de 4,19), l'acide lactique (pK_{a1} de 3,13, pK_{a2} de 4,76, et pK_{a3} de 6,40), etc.

10 Alors que les quantités effectives peuvent varier en fonction du sel particulier employé, sa solubilité dans le(s) solvant(s) utilisé(s) dans l'électrolyte, et la présence d'autres composants, de tels sels d'acides organiques faibles sont typiquement présents dans
15 l'électrolyte dans une quantité d'environ 0,1 à environ 25 % en poids, dans certains modes de réalisation d'environ 0,2 à environ 20 % en poids, dans certains modes de réalisation d'environ 0,3 à environ 15 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ
20 0,5 à environ 5 % en poids.

L'électrolyte est typiquement aqueux en ce qu'il contient un solvant aqueux, tel que l'eau (par exemple de l'eau désionisée). Par exemple, l'eau (par exemple, de l'eau désionisée) peut constituer d'environ 20 % en
25 poids à environ 95 % en poids, dans certains modes de réalisation d'environ 30 % en poids à environ 90 % en poids, et dans certains modes de réalisation d'environ 40 % en poids à environ 85 % en poids de l'électrolyte. Un solvant secondaire peut également être employé pour
30 former un mélange de solvants. Les solvants secondaires convenables peuvent inclure, par exemple, les

glycols (par exemple, éthylène glycol, propylène glycol, butylène glycol, triéthylène glycol, hexylène glycol, poly(éthylènes glycols), éthoxydiglycol, dipropylèneglycol, etc.) ; les glycol éthers (par exemple, méthyl glycol éther, éthyl glycol éther, isopropyl glycol éther, etc.) ; les alcools (par exemple, méthanol, éthanol, n-propanol, iso-propanol, et butanol) ; les cétones (par exemple, acétone, méthyl éthyl cétone, et méthyl isobutyl cétone) ; les esters (par exemple, acétate d'éthyle, acétate de butyle, acétate de diéthylène glycol éther, acétate de méthoxypropyle, carbonate d'éthylène, carbonate de propylène, etc.) ; les amides (par exemple, diméthylformamide, diméthylacétamide, amide d'acide gras diméthylcaprylique/caprique et N-alkylpyrrolidones) ; les sulfoxydes ou sulfones (par exemple, diméthyl sulfoxyde (DMSO) et sulfolane) ; etc. De tels mélanges de solvants contiennent typiquement de l'eau dans une quantité d'environ 40 % en poids à environ 80 % en poids, dans certains modes de réalisation d'environ 50 % en poids à environ 75 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 55 % en poids à environ 70 % en poids et un (des) solvant(s) secondaire(s) dans une quantité d'environ 20 % en poids à environ 60 % en poids, dans certains modes de réalisation d'environ 25 % en poids à environ 50 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 30 % en poids à environ 45 % en poids. Le(s) solvant(s) secondaire(s) peut (peuvent), par exemple, constituer d'environ 5 % en poids à environ 45 % en poids, dans certains modes de réalisation d'environ

10 % en poids à environ 40 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 15 % en poids à environ 35 % en poids de l'électrolyte.

Si on le souhaite, l'électrolyte peut être
5 relativement neutre et avoir un pH d'environ 4,5 à environ 7,0, dans certains modes de réalisation d'environ 5,0 à environ 6,5 et dans certains modes de réalisation d'environ 5,5 à environ 6,0. Un ou plusieurs agents d'ajustement du pH (par exemple des
10 acides, des bases, etc.) peuvent être employés pour contribuer à atteindre le pH souhaité. Dans un mode de réalisation, on emploie un acide pour abaisser le pH à la plage souhaitée. Les acides convenables incluent, par exemple, les acides organiques tels que décrits ci-dessus ; les acides inorganiques, tels que l'acide
15 chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide polyphosphorique, l'acide borique, l'acide boronique, etc. ; et leurs mélanges. Bien que la concentration totale en agents d'ajustement du pH puisse varier, ils sont typiquement présents dans une quantité d'environ 0,01 % en poids à environ 10 %
20 en poids, dans certains modes de réalisation d'environ 0,05 % en poids à environ 5 % en poids, et dans certains modes de réalisation d'environ 0,1 % en poids à environ 2 % en poids de l'électrolyte.
25

L'électrolyte peut également contenir d'autres composants qui contribuent à améliorer la performance électrique du condensateur. Par exemple, on peut employer un dépolarisant dans l'électrolyte pour
30 contribuer à inhiber le dégagement de gaz hydrogène au niveau de la cathode du condensateur électrolytique,

qui pourrait sinon amener le condensateur à enfler et finalement à être défailant. Lorsqu'il est employé, le dépolarisant constitue normalement d'environ 1 à environ 500 parties par million (« ppm »), dans certains modes de réalisation d'environ 10 à environ 200 ppm, et dans certains modes de réalisation, d'environ 20 à environ 150 ppm de l'électrolyte. Les dépolarisants convenables peuvent inclure les composés nitroaromatiques, tels que le 2-nitrophénol, le 3-nitrophénol, le 4-nitrophénol, l'acide 2-nitrobenzonique, l'acide 3-nitrobenzonique, l'acide 4-nitrobenzonique, la 2-nitroacétophénone, la 3-nitroacétophénone, la 4-nitroacétophénone, le 2-nitroanisole, le 3-nitroanisole, le 4-nitroanisole, le 2-nitrobenzaldéhyde, le 3-nitrobenzaldéhyde, le 4-nitrobenzaldéhyde, l'alcool 2-nitrobenzylique, l'alcool 3-nitrobenzylique, l'alcool 4-nitrobenzylique, l'acide 2-nitrophthalique, l'acide 3-nitrophthalique, l'acide 4-nitrophthalique etc. Les dépolarisants aromatiques convenants tout particulièrement à une utilisation dans la présente invention sont les acides nitrobenzoïques, leurs anhydrides ou sels, substitués par un ou plusieurs groupes alkyle (par exemple, méthyle, éthyle, propyle, butyle, etc.). Les exemples spécifiques de tels composés nitrobenzoïques substitués par alkyle incluent, par exemple, l'acide 2-méthyl-3-nitrobenzoïque ; l'acide 2-méthyl-6-nitrobenzoïque ; l'acide 3-méthyl-2-nitrobenzoïque ; l'acide 3-méthyl-4-nitrobenzoïque ; l'acide 3-méthyl-6-nitrobenzoïque ; l'acide 4-méthyl-3-nitrobenzoïque ; leurs anhydrides ou sels ; etc.

La manière particulière dont les composants sont incorporés dans le condensateur n'est pas critique et peut être accomplie à l'aide de diverses techniques. En se référant à la figure 1, par exemple, on montre un mode de réalisation d'un condensateur à électrolyte 40 qui inclut une électrode de travail 44 disposée en communication électrique avec une anode 20 et une cathode 43 formée en conformité avec la présente invention. La cathode 43 peut généralement être formée à partir d'un substrat 41 qui se voit appliquer un revêtement conducteur 49 qui contient un polymère en conformité avec la présente invention. Dans le mode de réalisation illustré, le substrat 41 forme un boîtier ayant une forme généralement cylindrique. Il faut toutefois comprendre que toute configuration géométrique peut être employée dans la présente invention, telle qu'une configuration rectangulaire, triangulaire, prismatique, etc. Le boîtier peut également inclure un couvercle qui couvre l'anode et l'électrolyte, qui peut être formé du même matériau que le boîtier ou d'un matériau différent.

Un joint 23 (par exemple, verre à métal) peut également être employé, lequel raccorde et obture l'anode 20 vis-à-vis de la cathode 43. Une douille électriquement isolante 89 (par exemple, en polytétrafluoroéthylène (« PTFE »)) et/ou un support 91 peut également être employé pour contribuer à stabiliser l'anode 20 et le fil conducteur 42 et maintenir l'espacement souhaité au sein du condensateur. Si on le souhaite, on peut également positionner un séparateur (non montré) entre la cathode 43 et

l'anode 20 pour empêcher un contact direct entre l'anode et la cathode. Les exemples des matériaux convenables à cette fin incluent, par exemple, les matériaux polymères poreux (par exemple, 5 poly(propylène), poly(éthylène), poly(carbonate), etc.), les matériaux inorganiques poreux (par exemple, les mats de fibres de verre, le papier de verre poreux, etc.), les matériaux de résines échangeuses d'ions, etc. Les exemples particuliers incluent les membranes en 10 polymère d'acide sulfonique perfluoré ioniques (par exemple, Nafion™ de chez E. I. DuPont de Nemours & Co.), les membranes en polymère de fluorocarbone sulfoné, les membranes en polybenzimidazole (PBI), et les membranes en polyéther éther cétone (PEEK). Pour optimiser le 15 rendement volumétrique du condensateur, il est généralement souhaité que le séparateur ait une épaisseur relativement petite. Par exemple, l'épaisseur du séparateur, lorsqu'il est employé, varie typiquement d'environ 5 à environ 250 micromètres, dans certains 20 modes de réalisation d'environ 10 à environ 150 micromètres, et dans certains modes de réalisation, d'environ 15 à environ 100 micromètres.

Le couvercle du boîtier peut devenir un orifice interne à travers lequel s'étend un tube conducteur 56 25 qui est généralement creux et d'une taille et d'une forme suffisantes pour loger un fil conducteur d'anode. Le tube conducteur 56 est typiquement formé d'un métal, tel que le tantale, le niobium, l'aluminium, le nickel, l'hafnium, le titane, le cuivre, l'argent, l'acier (par 30 exemple, inoxydable), leurs alliages (par exemple, les oxydes électriquement conducteurs), leurs

composites (par exemple, un métal revêtu avec un oxyde électriquement conducteur) etc. Pendant et/ou après assemblage et sellage (par exemple, soudage), on peut introduire l'électrolyte dans le boîtier à travers un orifice de remplissage. Le remplissage peut être accompli en plaçant le condensateur dans une chambre à vide de sorte que l'orifice de remplissage s'étende dans un réservoir de l'électrolyte. Lorsque la chambre est évacuée, la pression est réduite à l'intérieur du condensateur. Lorsque le vide est libéré, la pression à l'intérieur du condensateur se rééquilibre, et l'électrolyte est tiré à travers l'orifice de remplissage dans le condensateur.

Indépendamment de sa configuration particulière, le condensateur de la présente invention peut afficher d'excellentes propriétés électriques. Par exemple, le condensateur peut afficher un rendement volumétrique élevé, tel que d'environ $50\ 000\ \mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{cm}^3$ à environ $300\ 000\ \mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{cm}^3$, dans certains modes de réalisation d'environ $60\ 000\ \mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{cm}^3$ à environ $200\ 000\ \mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{cm}^3$, et dans certains modes de réalisation, d'environ $80\ 000\ \mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{cm}^3$ à environ $150\ 000\ \mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{cm}^3$, déterminé à une fréquence de 120 Hz et à température ambiante (par exemple, 25 °C). On détermine le rendement volumétrique en multipliant la tension de formation d'une pièce par sa capacité, puis en divisant par le produit par le volume de la pièce. Par exemple, une tension de formation peut être de 175 volts pour une pièce ayant une capacité de 520 μF , ce qui conduit à un produit de 91 000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}$. Si la pièce occupe un volume d'environ

0,8 cm³, cela conduit à un rendement volumétrique d'environ 113 750 μF*V/cm³.

Le condensateur peut également afficher une énergie stockée qui rend son utilisation convenable dans des applications à haute impulsion. L'énergie est généralement déterminée selon l'équation $E = \frac{1}{2} * CV^2$, où C est la capacité en farads (F) et V est la tension de travail du condensateur en volts (V). La capacité peut, par exemple, être mesurée en utilisant un capacimètre (par exemple, compteur LCZ de précision Keithley 3330 avec fils conducteurs de Kelvin, polarisation de 2 volts et signal de 1 volt) à des fréquences de service de 10 à 120 Hz (par exemple, 120 Hz) et à une température d'environ 23 °C. Par exemple, le condensateur peut afficher une densité d'énergie stockée d'environ 2,0 joules par centimètre cube (J/cm³) ou plus, dans certains modes de réalisation d'environ 3,0 J/cm³, dans certains modes de réalisation d'environ 3,5 J/cm³ à environ 10,0 J/cm³, et dans certains modes de réalisation d'environ 4,0 à environ 8,0 J/cm³. La capacité peut de même être d'environ 1 milliFarad par centimètre carré (« mF/cm² ») ou plus, dans certains modes de réalisation d'environ 2 mF/cm² ou plus, dans certains modes de réalisation d'environ 5 à environ 50 mF/cm², et dans certains modes de réalisation, d'environ 8 à environ 20 mF/cm². Le condensateur peut également afficher une « tension de claquage » (tension à laquelle le condensateur est défaillant) relativement élevée, telle que d'environ 180 volts ou plus, dans certains modes de réalisation

d'environ 200 volts ou plus, et dans certains modes de réalisation d'environ 210 volts à environ 260 volts.

La résistance-série équivalente (« RSE ») - la mesure à laquelle le condensateur agit comme une

5 résistance lors d'une charge et d'une décharge dans un circuit électronique - peut également être inférieure à environ 15 000 milliohms, dans certains modes de réalisation inférieure à environ 10 000 milliohms, dans certains modes de réalisation inférieure environ

10 5 000 milliohms, et dans certains modes de réalisation d'environ 1 à environ 4 500 milliohms, mesurée avec une polarisation de 2 volts et un signal de 1 volt à une fréquence de 120 Hz. De plus, le courant de fuite, qui se réfère généralement au courant circulant d'un

15 conducteur à un conducteur adjacent par l'intermédiaire d'un isolant, peut être maintenu à des niveaux relativement faibles. Par exemple, la valeur numérique du courant de fuite normalisé d'un condensateur de la présente invention est, dans certains modes de réalisation, inférieure à environ $1 \mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$, dans certains modes de réalisation inférieure à environ

20 $0,5 \mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$, et dans certains modes de réalisation, inférieure à environ $0,1 \mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$, où μA représente les microampères et $\mu\text{F}\cdot\text{V}$ est le produit de la capacité nominale et de la tension nominale. On peut mesurer le courant de fuite à l'aide d'une machine d'essai de fuite (par exemple, MC 190 Leakage test, Mantracourt Electronics LTD, R.U.) à une température d'environ

25 23°C et à une certaine tension nominale après un temps de charge d'environ 60 à environ 300 secondes. De

30 telles valeurs de RSE et de courant de fuite normalisé

peuvent même être maintenus après vieillissement pendant une durée substantielle à de hautes températures. Par exemple, les valeurs peuvent être maintenues pendant environ 100 heures ou plus, dans
5 certains modes de réalisation d'environ 300 heures à environ 2 500 heures, et dans certains modes de réalisation, d'environ 400 heures à environ 1 500 heures (par exemple, 500 heures, 600 heures, 700 heures, 800 heures, 900 heures, 1 000 heures,
10 1 100 heures, ou 1 200 heures) à des températures allant d'environ 100 °C à environ 250 °C, et dans certains modes de réalisation d'environ 100 °C à environ 200 °C (par exemple, 100 °C, 125 °C, 150 °C, 175 °C, ou 200 °C).

15 Le condensateur électrolytique de la présente invention peut être utilisé dans diverses applications y compris, sans s'y limiter, les dispositifs médicaux tels que les défibrillateurs implantables, les stimulateurs
20 cardiaques (pacemakers), les défibrillateurs à synchronisation automatique, les stimulateurs neuraux, les dispositifs d'administration de médicaments, etc. ; les applications automobiles ; les applications militaires, telles que les systèmes RADAR ; l'électronique grand public, telle que les
25 radios, télévisions, etc. ; etc. Dans un mode de réalisation, par exemple, le condensateur peut être employé dans un dispositif médical implantable configuré pour fournir une haute tension thérapeutique (par exemple, entre approximativement
30 500 volts et approximativement 850 volts, ou, de manière souhaitable, entre approximativement 600 Volts

et approximativement 900 volts) pour un patient. Le dispositif peut contenir un contenant ou logement qui est hermétiquement scellé et biologiquement inerte. Un ou plusieurs fils conducteurs sont électriquement couplés entre le dispositif et le cœur du patient via une veine. Des électrodes cardiaques sont fournies pour détecter l'activité cardiaque et/ou fournir une tension au cœur. Au moins une portion des fils électriques (par exemple, une portion d'extrémité des fils conducteurs) peut être fournie à proximité de ou en contact avec un ou plusieurs parmi un ventricule et une oreillette du cœur. Le dispositif peut également contenir un banc de condensateurs qui contient typiquement deux condensateurs ou plus connectés en série et couplés à une batterie qui est interne ou externe au dispositif et fournit de l'énergie au banc de condensateurs. En raison en partie de sa haute conductivité, le condensateur de la présente invention peut atteindre d'excellentes propriétés électriques et ainsi convenir à une utilisation dans le banc de condensateurs du dispositif médical implantable.

La présente invention peut être mieux comprise en référence aux exemples suivants.

25 Matières employées

On a employé les matières suivantes dans les exemples.

EDT = 3,4-éthylènedioxythiophène (Hereaus)

30 TSA = acide p-toluène sulfonique, sel de sodium (Sigma Aldrich) ; et

POE-10-LE = 10-lauryl éther polyoxyéthylène (ou monodécyl éther de décaéthylène glycol).

Procédures d'essai

Résistance-Série équivalente (RSE)

5 On peut mesurer la résistance-série équivalente en utilisant un compteur Keithley 3330 Precision LCZ avec une polarisation continue de 2,2 volts Kelvin Leads en utilisant un signal sinusoïdal pic à pic de 0,5 volt. La fréquence de service était de 120 Hz et la
10 température était de $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$.

Capacité

 On a mesuré la capacité en utilisant un compteur Keithley 3330 Precision LCZ avec des Kelvin Leads avec
15 une polarisation continue de 2,2 volts et un signal sinusoïdal pic à pic de 0,5 volt. La fréquence de service était de 120 Hz et la température était de $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$.

Courant de fuite

20 On a mesuré le courant de fuite (« CF ») en utilisant une machine d'essai de fuite qui mesure le courant de fuite à une température de $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ et à la tension nominale après un minimum de 60 secondes.

25

Exemples 1 à 7

 On a décapé au sable sept (7) boîtes cylindriques en tantale avec un JetStream Blaster II (SCM System, Inc) pendant environ 20 secondes. On a ensuite
30 dégraissé les échantillons dans de l'eau dans un bain ultrasonique et on les a séchés à une température de

85 °C pendant 5 minutes. On a ajouté une quantité de 18,78 g de monododécyl éther de décaéthylène glycol à 80 mL d'eau désionisée à 40 °C dans un ballon de 100 mL. On a agité le mélange jusqu'à ce que tout le soluté fût dissous et on a laissé la solution refroidir à température ambiante. On a ensuite ajouté une quantité de 1,94 g de p-toluènesulfonate de sodium et on a à nouveau agité le mélange jusqu'à ce que tout le soluté fût complètement dissous. On a ajouté un monomère de 3,4-éthylènedioxythiophène dans la quantité de 4,26 g et on a doucement agité le ballon pour accomplir une réaction thermodynamique. Enfin, on a ajouté 20 mL d'eau désionisée à température ambiante pour former une microémulsion. On a rempli chacune des boîtes susmentionnées avec la microémulsion et on les a placées dans un connecteur femelle en cuivre en connectant la boîte au pôle positif d'une alimentation électrique. On a connecté électriquement un fil en Pt au pôle négatif de l'alimentation électrique et on l'a inséré dans la boîte et la microémulsion. On a réalisé une électropolymérisation pendant environ 30 minutes en utilisant un réglage de courant constant de 5 mA pour former une structure de poly(3,4-éthylènedioxythiophène). On a ensuite rincé les boîtes dans du méthanol pour éliminer les sous-produits de réaction et on les a séchées à 85 °C pendant 5 minutes.

On a imprégné des anodes de Ta cylindriques pressées et frittées de 560 μ F/125V nominal avec une solution aqueuse à 5,0 M d'acide sulfurique (masse volumique de 1,26 g/cm³). On a ensuite assemblé les condensateurs par des pratiques classiques pour les

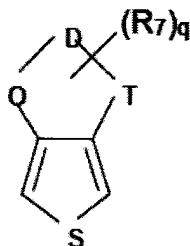
condensateurs en Ta humides. On a ensuite évalué la performance électrique (c'est-à-dire le courant de fuite, la RSE et la capacité) des condensateurs humides finis. On a conduit les mesures à $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$. Les résultats sont précisés ci-dessous.

Echantillon	Performance électrique à 23 °C		
	CAP [μF]	RSE [$\text{m}\Omega$]	CF [μA]
Exemple 1	155,6	0,694	0,388
Exemple 2	155,5	0,636	0,467
Exemple 3	154,9	0,569	0,394
Exemple 4	155,4	0,838	0,488
Exemple 5	155,2	0,796	0,451
Exemple 6	155,7	0,584	0,693
Exemple 7	154,4	0,714	0,456

Ces modifications et variations et autres de la présente invention peuvent être mises en pratique par l'homme du métier, sans s'écarter de l'esprit et de la portée de la présente invention. De plus, il convient de comprendre que des aspects des divers modes de réalisation peuvent être permutés à la fois en partie et en intégralité. De plus, l'homme du métier appréciera que la description précédente est donnée à titre d'exemple uniquement, et n'est pas censée limiter l'invention davantage décrite dans les revendications annexées.

REVENDICATIONS

1. Condensateur à électrolyte humide comprenant :
une anode comprenant un corps d'anode poreux fritté qui est revêtu avec un diélectrique ;
une cathode qui comprend un substrat de métal sur
5 lequel est disposé un revêtement de polymère conducteur, où le revêtement de polymère conducteur est formé par polymérisation électrolytique d'une microémulsion, la microémulsion comprenant un monomère précurseur, un agent tensioactif non ionique, de
10 l'acide sulfonique, et un solvant ; et
un électrolyte de travail fluide en communication avec l'anode et la cathode.
2. Condensateur à électrolyte humide selon la revendication 1, dans lequel le substrat de métal
15 inclut du titane ou du tantale.
3. Condensateur à électrolyte humide selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le substrat de métal a une forme généralement cylindrique.
4. Condensateur à électrolyte humide selon l'une
20 quelconque des revendications précédentes, dans lequel le monomère précurseur inclut un pyrrole, une aniline, un thiophène, ou l'une de leurs combinaisons.
5. Condensateur à électrolyte humide selon l'une
25 quelconque des revendications précédentes, dans lequel le monomère précurseur répond à la structure générale suivante :



dans laquelle,

T est O ou S ;

5 D est un radical alkylène en C₁ à C₅
facultativement substitué ;

R₇ est indépendamment choisi parmi un radical
alkyle en C₁ à C₁₈ facultativement substitué linéaire ou
ramifié, un radical cycloalkyle en C₅ à C₁₂
10 facultativement substitué, un radical aryle en C₆ à C₁₄
facultativement substitué, un radical aralkyle en C₇ à
C₁₈ facultativement substitué, un radical hydroxyalkyle
en C₁ à C₄ facultativement substitué, ou un radical
hydroxyle ; et

15 q est un nombre entier de 0 à 8.

6. Condensateur à électrolyte humide selon l'une
quelconque des revendications précédentes, dans lequel
le monomère précurseur inclut un
3,4-alkylènedioxythiophène ou un dérivé de celui-ci.

20 7. Condensateur à électrolyte humide selon l'une
quelconque des revendications précédentes, dans lequel
l'agent tensioactif non ionique a une valeur HLB
d'environ 11 à environ 18.

25 8. Condensateur à électrolyte humide selon l'une
quelconque des revendications précédentes, dans lequel
l'agent tensioactif non ionique est un ester d'acide
gras de polyglycérol, un éther d'alcool gras de

polyglycérol, un ester d'acide gras de saccharose, un hydrocarbyle polyglycoside, ou l'une de leurs combinaisons.

5 9. Condensateur à électrolyte humide selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent tensioactif non ionique est un ester d'acide gras polyoxyéthyléné, un éther d'alcool gras polyoxyéthyléné, un ester d'acide gras d'anhydride de sorbitol polyoxyéthyléné, un ester d'acide mono gras de 10 glycérol polyoxyéthyléné, une huile de ricin hydrogénée polyoxyéthylénée, un ester d'acide mono gras d'huile de ricin hydrogénée polyoxyéthylénée ou l'une de leurs combinaisons.

15 10. Condensateur à électrolyte humide selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent tensioactif non ionique est un éther d'alcool gras polyoxyéthyléné dans lequel l'alcool gras est saturé ou insaturé et comporte 8 à 22 atomes de carbone, et dans lequel le fragment polyoxyéthylène 20 contient en moyenne 4 à 60 motifs répétés oxyde d'éthylène.

25 11. Condensateur à électrolyte humide selon la revendication 10, dans lequel l'éther d'alcool gras polyoxyéthyléné est un octyl éther polyoxyéthyléné, décyl éther polyoxyéthyléné, lauryl éther polyoxyéthyléné, myristyl éther polyoxyéthyléné, palmityl éther polyoxyéthyléné, isostéaryl éther polyoxyéthyléné, stéaryl éther polyoxyéthyléné, oléyl éther polyoxyéthyléné, béhényl éther polyoxyéthyléné, 30 ou l'une de leurs combinaisons.

12. Condensateur à électrolyte humide selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'acide sulfonique inclut un acide arylène sulfonique.

5 13. Condensateur à électrolyte humide selon la revendication 12, dans lequel l'acide arylène sulfonique inclut l'acide p-toluènesulfonique, l'acide 1-naphtalènesulfonique, l'acide 2-naphtalènesulfonique, ou l'une de leurs combinaisons.

10 14. Condensateur à électrolyte humide selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le revêtement de polymère conducteur est dépourvu de radicaux de fer à haute énergie.

15 15. Condensateur à électrolyte humide selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le corps poreux est formé d'une poudre de tantale.

16. Condensateur à électrolyte humide selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrolyte fluide est aqueux.

20 17. Condensateur à électrolyte humide selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrolyte fluide inclut de l'acide sulfurique.

25 18. Condensateur à électrolyte humide selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat se présente sous la forme d'un boîtier au sein duquel l'anode et l'électrolyte fluide sont positionnés.

30 19. Condensateur à électrolyte humide selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le corps d'anode contient une paroi latérale positionnée entre une extrémité proximale et une extrémité distale opposées, dans lequel une pluralité

de canaux s'étendant longitudinalement sont évidés dans la paroi latérale.

20. Condensateur à électrolyte humide selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
5 le corps d'anode a une forme généralement cylindrique.

21. Procédé de formation d'une cathode d'un condensateur humide, le procédé comprenant :

l'application d'une microémulsion à un substrat de métal, tel que le tantale ou le titane, où la
10 microémulsion comprend un monomère précurseur, tel qu'un pyrrole, une aniline, un thiophène, ou l'une de leurs combinaisons ; un agent tensioactif, tel qu'un ester d'acide gras de polyglycérol, un éther d'alcool gras de polyglycérol, un ester d'acide gras de
15 saccharose, un hydrocarbyle polyglycoside, ou l'une de leurs combinaisons ; de l'acide sulfonique, tel qu'un acide arylène sulfonique ; et un solvant, tel que l'eau ;

le placement d'une électrode en contact avec le
20 substrat de métal ; et

la fourniture d'une alimentation en courant à l'électrode pour induire une électrolyse et une polymérisation oxydative du monomère précurseur, formant ainsi un revêtement du polymère conducteur.

22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel
25 l'agent tensioactif non ionique a une valeur HLB d'environ 11 à environ 18.

23. Procédé selon la revendication 21, dans lequel
30 l'agent tensioactif non ionique est un ester d'acide gras polyoxyéthyléné, un éther d'alcool gras polyoxyéthyléné, un ester d'acide gras d'anhydride de

sorbitol polyoxyéthyléné, un ester d'acide mono gras de glycérol polyoxyéthyléné, une huile de ricin hydrogénée polyoxyéthylénée, un ester d'acide mono gras d'huile de ricin hydrogénée polyoxyéthylénée ou l'une de leurs combinaisons.

5
24. Procédé selon la revendication 21, dans lequel l'acide arylène sulfonique inclut l'acide p-toluènesulfonique, l'acide 1-naphtalènesulfonique, l'acide 2-naphtalènesulfonique, ou l'une de leurs combinaisons.

10
25. Procédé selon la revendication 21, dans lequel la microémulsion et le revêtement de polymère conducteur sont tous deux dépourvus de radicaux de fer à haute énergie.

15
26. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le rapport entre le poids des agents tensioactifs non ioniques et le poids des monomères précurseurs dans la microémulsion est d'environ 0,5 à environ 1,5.

20
27. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le rapport entre le poids des acides sulfoniques et le poids des monomères précurseurs dans la microémulsion est d'environ 0,2 à environ 1,2.

25
28. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le pH de la microémulsion est d'environ 5,0 à environ 8,5.

29. Procédé selon la revendication 21, dans lequel la microémulsion est à une température d'environ 40 °C à environ 70 °C.

1/3

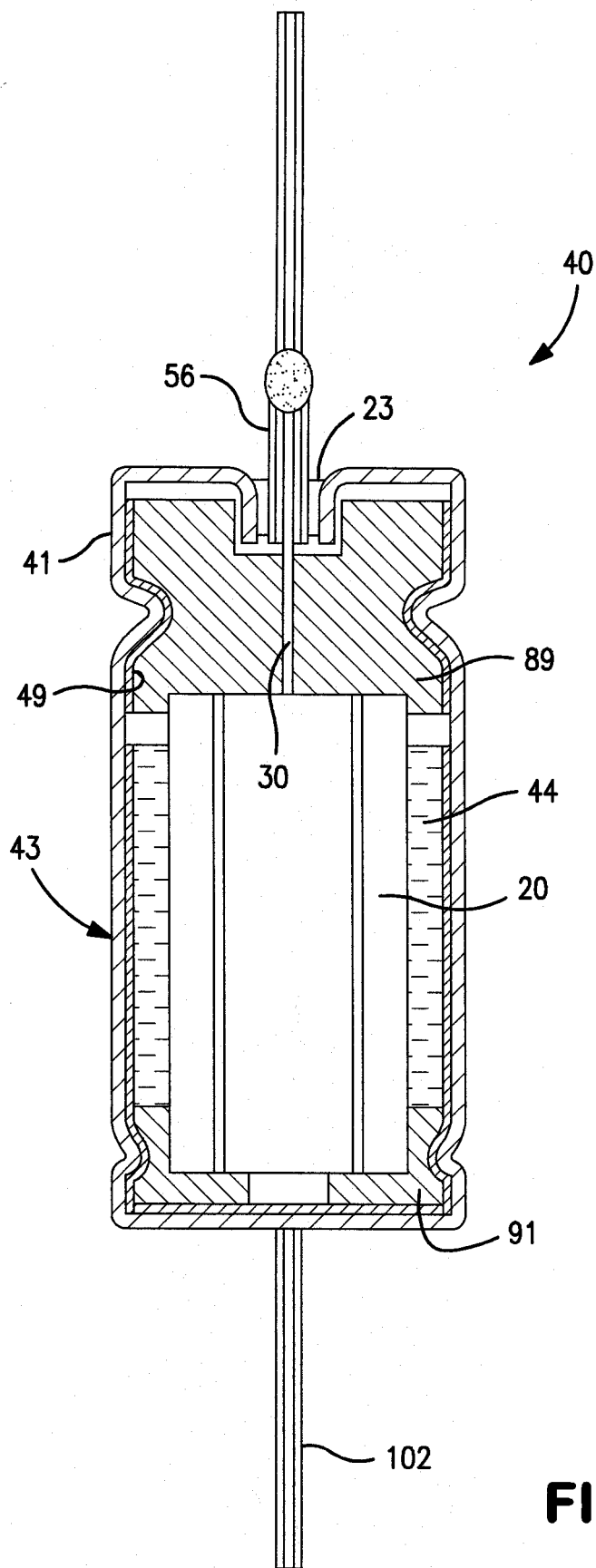


FIG. 1

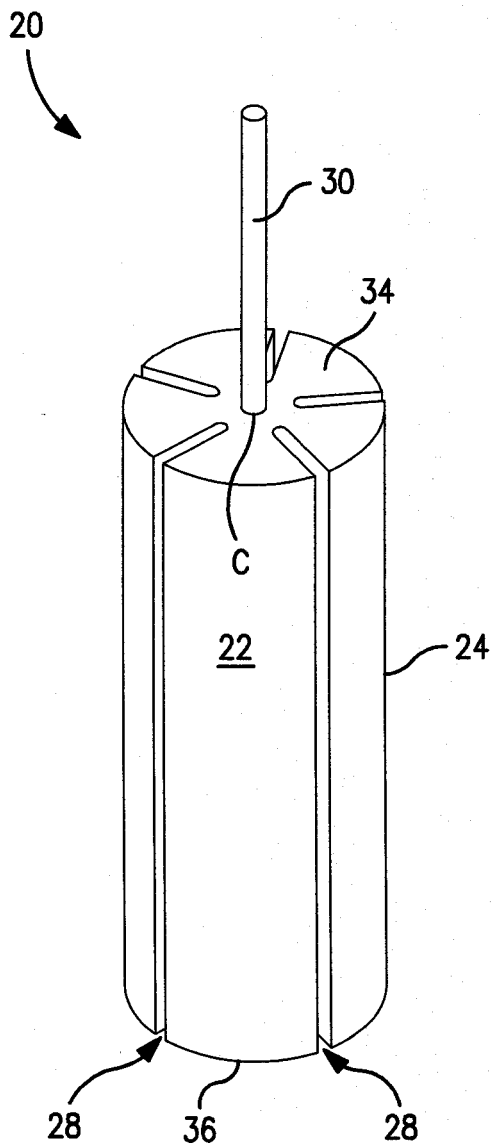


FIG. 2

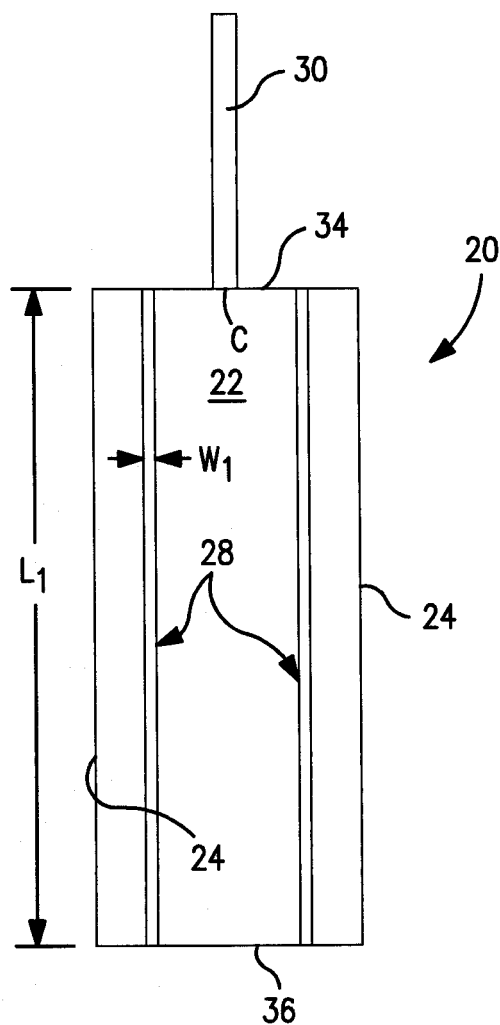
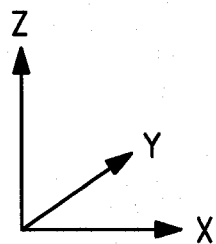
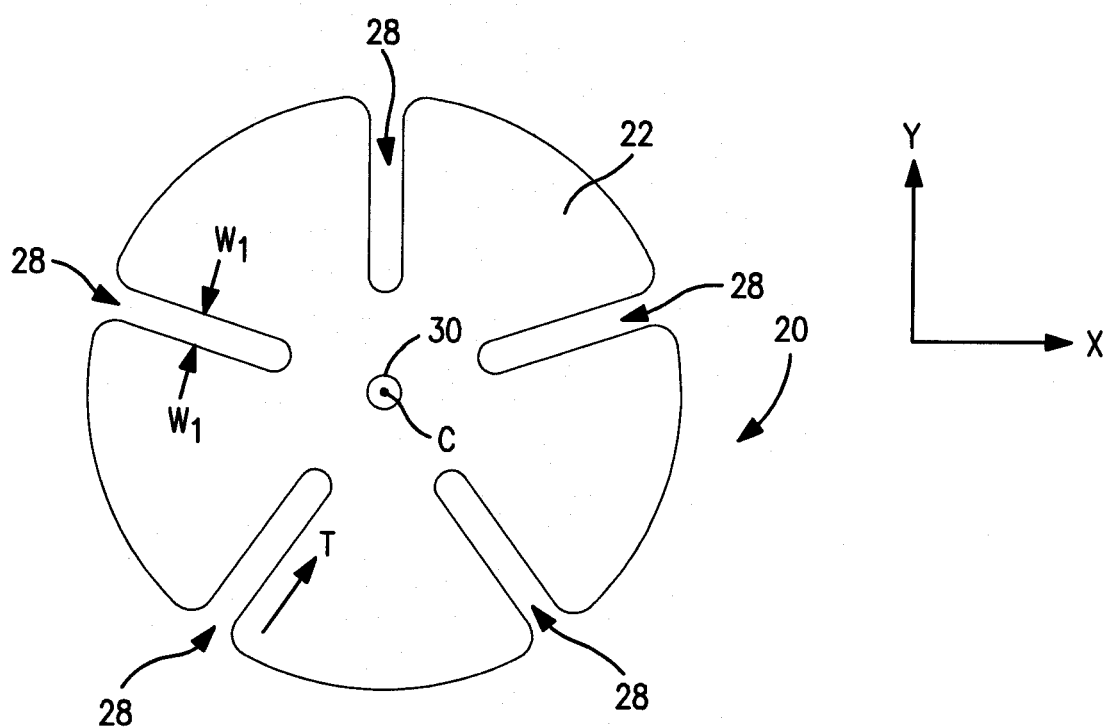
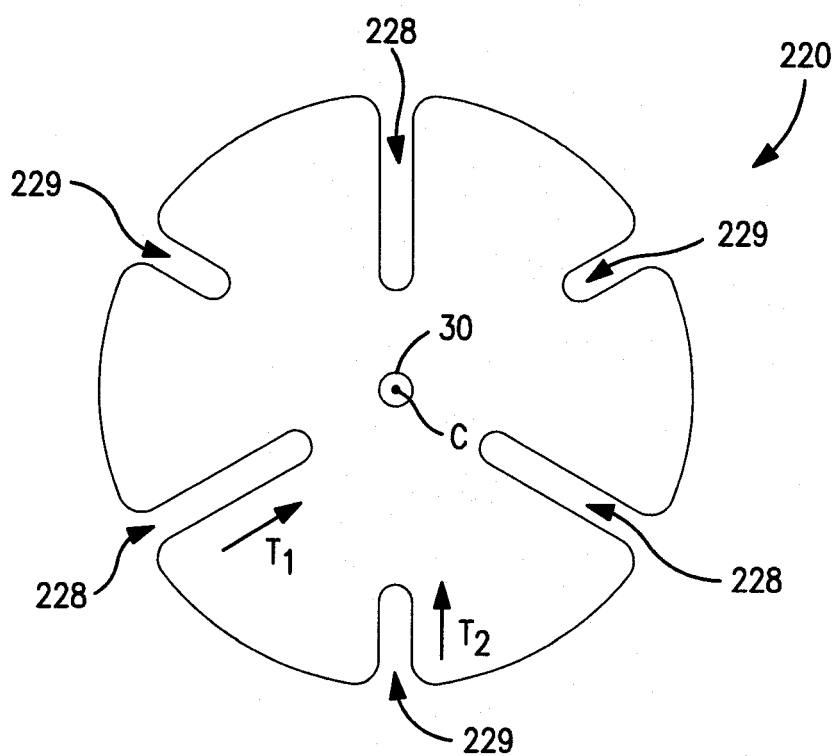


FIG. 3

3/3

**FIG. 4****FIG. 5**