

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810085479.8

[51] Int. Cl.

H01G 9/04 (2006.01)

H01G 9/042 (2006.01)

C09J 179/08 (2006.01)

C09J 9/00 (2006.01)

H01G 9/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 9 月 24 日

[11] 公开号 CN 101271771A

[22] 申请日 2008.3.19

[21] 申请号 200810085479.8

[30] 优先权

[32] 2007.3.20 [33] US [31] 11/725966

[71] 申请人 AVX 公司

地址 美国南卡罗来纳州

[72] 发明人 宁 刚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 李连涛

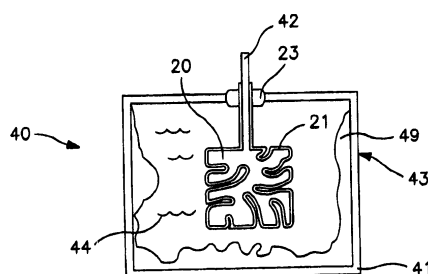
权利要求书 3 页 说明书 22 页 附图 2 页

[54] 发明名称

用于湿式电解电容器的阴极涂层

[57] 摘要

提供了一种湿式电解电容器，其包括阳极、阴极和工作电解质，尤其涉及用于湿式电解电容器的阴极涂层。所述阴极含有设置在集电器表面上的涂层，其中该涂层包括许多电化学活性颗粒和粘合剂。所述粘合剂由玻璃化转变温度为大约 100℃ 或更高的无定形聚合物形成。



1. 一种湿式电解电容器, 包括:

阳极;

阴极, 其含有设置在集电器表面上的涂层, 其中该涂层包括许多电化学活性颗粒和粘合剂, 该粘合剂由玻璃化转变温度为大约 100℃或更高的无定形聚合物形成; 和

设置在所述阴极和阳极之间的工作电解质。

2. 根据权利要求 1 所述的湿式电解电容器, 其中所述无定形聚合物的玻璃化转变温度为大约 150℃或更高。

3. 根据权利要求 1 所述的湿式电解电容器, 其中所述无定形聚合物的玻璃化转变温度为大约 250℃或更高。

4. 根据权利要求 1 所述的湿式电解电容器, 其中所述无定形聚合物是热塑性聚酰亚胺。

5. 根据权利要求 4 所述的湿式电解电容器, 其中所述聚酰亚胺是聚(酰胺-酰亚胺)、聚(醚-酰亚胺)或其组合。

6. 根据权利要求 5 所述的湿式电解电容器, 其中所述聚酰亚胺是由偏苯三酸或其衍生物和芳族二胺形成的聚(酰胺-酰亚胺)。

7. 根据权利要求 1 所述的湿式电解电容器, 其中所述粘合剂为 D₉₀ 粒度分布为大约 150 微米或更低的颗粒形式。

8. 根据权利要求 1 所述的湿式电解电容器, 其中所述粘合剂组成所述涂层的大约 1wt%到大约 40wt%。

9. 根据权利要求 1 所述的湿式电解电容器, 其中所述粘合剂组成所述涂层的大约 5wt%到大约 20wt%。

10. 根据权利要求 1 所述的湿式电解电容器, 其中所述电化学活性颗粒包括金属、金属氧化物、含碳颗粒或其组合。

11. 根据权利要求 1 所述的湿式电解电容器, 其中所述电化学活性颗粒包括活性碳。

12. 根据权利要求 1 所述的湿式电解电容器, 其中所述电化学活性颗粒组成所述涂层的大约 50wt%到大约 99wt%。

13. 根据权利要求 1 所述的湿式电解电容器, 其中所述电化学活性颗粒组成所述涂层的大约 70wt%到大约 95wt%。

14. 根据权利要求 1 所述的湿式电解电容器, 其中所述涂层进一步

包括导电填料。

15. 根据权利要求1所述的湿式电解电容器, 其中所述集电器包括金属。

16. 根据权利要求1所述的湿式电解电容器, 其中所述电解质是含有酸的含水溶液。

17. 根据权利要求1所述的湿式电解电容器, 其中所述阳极包括钽、铌或其导电氧化物。

18. 根据权利要求1所述的湿式电解电容器, 其中所述阳极包括金属对氧的原子比为1:小于1.5的电子管金属氧化物。

19. 根据权利要求18所述的湿式电解电容器, 其中所述电子管金属氧化物包括氧化铌。

20. 一种湿式电解电容器, 包括:

阳极;

阴极, 其含有设置在集电器表面上的涂层, 其中该涂层包括许多活性碳颗粒和粘合剂, 该粘合剂由玻璃化转变温度为大约 100℃或更高的无定形聚(酰胺-酰亚胺)聚合物形成; 和

设置在所述阴极和阳极之间的工作电解质。

21. 根据权利要求20所述的湿式电解电容器, 其中所述无定形聚(酰胺-酰亚胺)聚合物的玻璃化转变温度为大约 150℃或更高。

22. 根据权利要求20所述的湿式电解电容器, 其中所述无定形聚(酰胺-酰亚胺)聚合物的玻璃化转变温度为大约 250℃或更高。

23. 根据权利要求20所述的湿式电解电容器, 其中所述无定形聚(酰胺-酰亚胺)聚合物由偏苯三酸或其衍生物和芳族二胺形成。

24. 根据权利要求20所述的湿式电解电容器, 其中所述粘合剂为 D₉₀ 粒度分布为大约 150 微米或更低的颗粒形式。

25. 根据权利要求20所述的湿式电解电容器, 其中所述粘合剂组成所述涂层的大约 1wt%到大约 40wt%。

26. 根据权利要求20所述的湿式电解电容器, 其中所述粘合剂组成所述涂层的大约 5wt%到大约 20wt%。

27. 根据权利要求20所述的湿式电解电容器, 其中所述电化学活性颗粒组成所述涂层的大约 50wt%到大约 99wt%。

28. 根据权利要求20所述的湿式电解电容器, 其中所述电化学活性

颗粒组成所述涂层的大约 70wt%到大约 95wt%。

29. 根据权利要求 20 所述的湿式电解电容器,其中所述涂层进一步包括导电填料。

30. 根据权利要求 20 所述的湿式电解电容器,其中所述阳极包括钽、铌或其导电氧化物。

用于湿式电解电容器的阴极涂层

技术领域

本发明涉及湿式电解电容器，尤其涉及用于湿式电解电容器的阴极涂层。

背景技术

电解电容器因它们的容积效率、可靠性和工艺兼容性而不断用于电路设计。通常，电解电容器具有比一些其它类型电容器大的电容/单位体积，这使电解电容器在相对高电流和低频率电路中很有用。已开发的一种电容器为湿式电解电容器，其包括阳极、阴极集电器（例如铝罐）和液体或“湿”电解质。湿式电解电容器往往能提供高电容与低泄漏电流的良好结合。在有些情况下，湿式电解电容器可表现出超越固体电解电容器的优点。例如，湿式电解电容器可在比固体电解电容器高的工作电压下运行。另外，湿式电解电容器通常在尺寸上比固体电解电容器大，从而产生较大的电容。

在致力于进一步改善湿式电解电容器的电气性能的努力中，有时将碳粉施用到阴极集电器。不幸地，难以直接将碳粉结合至某些类型的集电器。因此，已经开发出各种技术以求克服该问题。例如，Matsumoto等的美国专利 No.6,914,768 描述了将含碳层应用至阴极集电器。该层含有含碳材料、导电剂和粘合剂材料。虽然该粘合剂材料可帮助含碳材料粘附至集电器的表面，但是仍然认为其阻塞含碳材料的孔隙和表面，由此限制其增加有效阴极表面积的能力。

因此，尽管由传统的湿式电解电容器实现了益处，但现在仍然保持对改进的需求。

发明内容

根据本发明的一个实施方案，公开了一种湿式电解电容器，其包括阳极、阴极和工作电解质。所述阴极含有设置在集电器表面上的涂层，其中该涂层包括许多电化学活性颗粒和粘合剂。所述粘合剂由玻璃化转变温度为大约 100℃ 或更高的无定形聚合物形成。

本发明的其它特征和方面在以下更详细地阐述。

附图说明

在说明书的剩余部分中将参考附图更具体地针对本领域普通技术人员阐述本发明的充分和授权的公开，包括其最佳方式，其中：

图 1 是本发明电容器的一个实施方案的剖视图；和

图 2 是本发明电容器的另一实施方案的剖视图。

本说明书和图中附图标记的重复使用意在表示本发明的相同或类似特征或要素。

具体实施方式

本领域技术人员能认识到，本讨论仅仅为示例性实施方案的描述，不用于限制本发明的更广泛方面，更广泛方面体现在示例性构造中。

本发明涉及一种湿式电解电容器，其包括阳极、阴极和设置在所述阳极和阴极之间的电解质。更具体地说，所述阴极由设置在集电器上的涂层形成。所述阴极集电器可以由适用于形成电容器的任何金属形成，例如钽、铌、铝、镍、铅、钛、铜、银、钢(例如不锈钢)、其合金，等等。阴极集电器的结构通常可如本领域技术人员所公知的改变。例如，集电器可以为容器、罐、箔、片材、泡沫体、筛孔(mesh)、筛网(screen)、布料、毡等等的形式。在一个实施方案中，阴极集电器是筛孔材料。选择阴极集电器的表面积以提供一定水平的电容量。例如，所述阴极集电器覆盖大约 0.1-大约 25 平方厘米的表面积，在一些实施方案中大约 0.2-大约 15 平方厘米，和在一些实施方案中大约 0.5-大约 10 平方厘米。应该理解，集电器的比表面积可以比上述的指定范围大许多。

阴极涂层由电化学活性颗粒形成，该颗粒是导电的以使得电解质保持与阴极集电器好的电接触。导电性的程度可以依据电化学活性颗粒在大约 20℃的“电阻率”表征，其通常小于大约 1 欧姆-厘米，在一些实施方案中小于大约 1×10^{-2} 欧姆-厘米，在一些实施方案中小于大约 1×10^{-3} 欧姆-厘米，并在一些实施方案中小于大约 1×10^{-4} 欧姆-厘米。电化学活性颗粒增加有效的阴极表面积，在其上电解质与阴极集电器电化学连通。如此增加的有效阴极表面积使得形成如下电容器：它对于给定尺寸具有增加的阴极电容和/或对于给定电容具有减小的尺寸。通常，电化学活性颗粒具有至少大约 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积，在一些实施方案中至少大

约 $500\text{m}^2/\text{g}$ ，和在一些实施方案中至少大约 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 。为了达到所需表面积，电化学活性颗粒通常具有小的尺寸。例如，电化学活性颗粒的中值粒径可以小于大约 100 微米，在一些实施方案中大约 1-大约 50 微米，和在一些实施方案中大约 5-大约 20 微米。同样，所述电化学活性颗粒可以是多孔的。并不意欲受到理论限制，据信多孔颗粒为电解质提供通道以更好地接触阴极集电器。例如，电化学活性颗粒可具有平均直径大于大约 5 埃的孔/通道，在一些实施方案中大于大约 20 埃，和在一些实施方案中大于大约 50 埃。

可以使用任何的各种电化学活性颗粒。例如，金属可以用作电化学活性颗粒，例如由钌、铱、镍、铑、铈、钴、钨、锰、钽、铌、钼、铅、钛、铂、钡、和钨，以及这些金属的组合形成的颗粒。例如，在一个特别的实施方案中，电化学活性颗粒是钡颗粒。在本发明中还可以使用非绝缘的氧化物颗粒。合适的氧化物可包括选自如下的金属：钌、铱、镍、铑、铈、铈、钴、钨、锰、钽、铌、钼、铅、钛、铂、钡、和钨，以及这些金属的组合。特别合适的金属氧化物包括二氧化钌(RuO_2)和二氧化锰(MnO_2)。还可以使用具有所需水平电导率的含碳颗粒，例如活性碳、炭黑、石墨等等。一些合适形式的活性碳和用于形成其的技术描述于美国专利 Ivey 等的 No.5,726,118; Wellen 等的 5,858,911，以及 Shinozaki 等的美国专利申请 No.2003/0158342，其全部以其整体通过参考引入本文。

由于常常难以直接将电化学活性颗粒结合至阴极集电器，所以在本发明的阴极涂层中使用无定形聚合物粘合剂以帮助将电化学活性颗粒粘附至阴极集电器。许多常用的粘合剂由本质上是半晶态或晶态(例如聚四氟乙烯)的热塑性聚合物形成。在电容器的形成期间，这样的粘合剂通常熔化并由此“润湿”电化学活性颗粒的大部分。相反，据信具有相对高“玻璃化转变温度”(“ T_g ”)的无定形聚合物不会如常用的热塑性塑料粘合剂那样经历熔体流动至相同的程度，并因此留下部分颗粒暴露以充当与电解质和集电器的电化学界面，由此提高电容量。更具体地说，本发明的无定形聚合物通常具有大约 100°C 或更高的玻璃化转变温度，在一些实施方案中大约 150°C 或更高，和在一些实施方案中大约 250°C 或更高。如本领域所公知的，玻璃化转变温度可以使用差示扫描量热法(“DSC”)根据 ASTM D-3418 测定。

在本发明中可以使用具有所需玻璃化转变温度的任何的各种无定

形聚合物。一个类别的特别合适的无定形聚合物是热塑性聚酰亚胺，其通常含有通过酰亚胺键（即其中两个羰基连接至相同的氮原子的键）偶联的芳环。合适的热塑性聚酰亚胺可包括例如，聚(酰胺-酰亚胺)，例如可以从 Solvay Polymers 以名称 Torlon™ 获得；聚(醚-酰亚胺)，例如可以从 GE Plastics 以命名 Ultem™ 获得)；其共聚物；等等。例如，酰胺-酰亚胺聚合物可以衍生自酰胺-酰胺酸聚合物前体。该聚酰胺-酰胺酸前体然后热固化，通常在高于大约 150℃ 的温度，以形成聚酰胺-酰亚胺。聚酰胺-酰胺酸可以通过至少一种多羧酸酐或其衍生物与至少一种伯二胺的缩聚反应制备。更特别地，该酸酐通常是偏苯三酸或其衍生物，例如偏苯三酸酐的低级烷基酯或偏苯三酸卤化物(例如，偏苯三酸酐的酰基氯，即氯化偏苯三酸酐(TMAC)。伯二胺通常也是芳族二胺，例如对苯二胺、间苯二胺、氧基双(苯胺)、联苯胺(benzidine)、1,5-二氨基萘、氧基双(2-甲基苯胺)、2,2-双[4-(对氨基苯氧基)苯基]丙烷、双[4-(对氨基苯氧基)]苯、双[4-(3-氨基苯氧基)]苯、4,4'-亚甲基二苯胺或其组合。其它有用的芳族伯二胺的实例描述于美国专利号：Cole 等的 5,230,956 和 Ireland 等的 6,479,581，其以其整体通过参考引入本文。特别合适的芳族二胺包括间苯二胺和氧基双(苯胺)。

尽管并不要求，但是无定形聚合物粘合剂可以以颗粒形式提供以提高其粘附特性。在使用时，这样的粘合剂颗粒通常具有大约 1-大约 250 微米的粒径分布，和在一些实施方案中大约 5-大约 150 微米。例如，颗粒可具有大约 150 微米或更低的 D₉₀ 粒度分布(90wt%的颗粒具有报告值以下的直径)，在一些实施方案中大约 100 微米或更低，和在一些实施方案中大约 75 微米或更低。

阴极涂层中电化学活性颗粒和粘合剂的相对量可以根据电容器所需的性质改变。例如，更大相对量的电化学活性颗粒通常将导致具有更大阴极电容的电容器。但是，如果电化学活性颗粒的量太大，阴极涂层可能不足以结合至阴极集电器。因此，为了实现这些性质之间适当的平衡，阴极涂层通常分别含有的电化学活性颗粒和粘合剂的重量比为大约 0.5:1-大约 100:1，在一些实施方案中大约 1:1-大约 50:1，和在一些实施方案中大约 2:1-大约 20:1。所述电化学活性颗粒可以组成阴极涂层的大约 50wt%-大约 99wt%，在一些实施方案中大约 60wt%-大约 98wt%，和在一些实施方案中大约 70wt%-大约 95wt%。同样地，粘合剂可组成阴

极涂层的大约 1wt%-大约 40wt%，在一些实施方案中大约 2wt%-大约 30wt%，和在一些实施方案中大约 5wt%-大约 20wt%。

除了含有电化学活性颗粒和粘合剂之外，阴极涂层还可以含有其它组分。例如，在一些实施方案中可以使用导电填料以进一步提高涂层的导电性。这样的导电填料可能在抵消可能由于粘合剂覆盖电化学活性颗粒的一部分表面而引起的导电性的任何损失方面特别有益。可以使用任何合适的导电填料，例如金属颗粒(例如，银、铜镍、铝等等)；非金属颗粒(例如炭黑、石墨等等)。在使用时，导电填料可组成阴极涂层的大约 1wt%-大约 40wt%，在一些实施方案中大约 2wt%-大约 30wt%，和在一些实施方案中大约 5wt%-大约 20wt%。

为了将涂层施加至阴极集电器，电化学活性颗粒、粘合剂和/或导电填料可以分别或一起与溶剂混合，以形成涂料制剂。可以采用任何溶剂，例如水；二醇(例如，丙二醇、丁二醇、三乙二醇、己二醇、聚乙二醇、乙氧基二甘醇、和双丙甘醇)；乙二醇醚(例如，甲基乙二醇醚、乙基乙二醇醚、和异丙基乙二醇醚)；醚(例如，二乙醚和四氢呋喃)；醇(例如，甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、和丁醇)；三酸甘油酯；酮(例如，丙酮、甲基乙基酮、和甲基异丁基酮)；酯(例如，乙酸乙酯、乙酸丁酯、二乙二醇醚乙酸酯、和甲氧基丙基乙酸酯)；酰胺(例如，二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基辛酸/癸酸脂肪酸酰胺和 N-烷基吡咯烷酮)；腈(例如，乙腈、丙腈、丁腈和苄腈)；亚砷或砷(例如，二甲亚砷(DMSO)和环丁砷)；等等。尽管溶剂的浓度通常可以改变，但是其存在量通常是涂料制剂的大约 25wt%-大约 95wt%，在一些实施方案中大约 30wt%-大约 90wt%，和在一些实施方案中大约 40wt%-大约 85wt%。

涂料制剂的固体含量和/或粘度通常可依照要求改变以实现所需的涂层厚度。例如，固体含量可以为按重量计大约 5%-大约 60%，更特别地，按重量计大约 10%-大约 50%，并且甚至更加特别地，按重量计大约 20%-大约 40%。通过改变涂料制剂的固体含量，涂层中颗粒的存在可以受到控制。例如，为了形成具有较高的电化学活性颗粒含量的阴极涂层，该制剂可以提供有相对高固体含量以使得更大百分比的颗粒在施加过程中并入涂层。此外，涂料制剂的粘度也可以根据涂布方法和/或所用溶剂的类型改变。例如，对于一些涂布技术(例如浸涂)可以使用较低粘度，而对于其它涂布技术可以使用较高的粘度。通常，所述粘度小于

大约 2×10^6 厘泊，在一些实施方案中小于大约 2×10^5 厘泊，在一些实施方案中小于大约 2×10^4 厘泊，和在一些实施方案中小于大约 2×10^3 厘泊，例如通过 Brookfield DV-1 粘度计由 LV 转子测量。如果需要，在涂料制剂中可以使用增稠剂或其它粘度调节剂以提高或降低粘度。

一旦形成，所述涂料制剂可随后使用任何已知的技术施加到阴极集电器。例如，阴极涂层可以使用例如如下技术施加：溅射、筛网印刷、浸渍、电泳涂布、电子束沉积、喷涂、辊压、刷涂、刮片流延、离心浇铸、掩蔽和真空沉积。其它合适的技术还描述于美国专利：Evans 等的 No.5,369,547；Evans 等的 6,594,140；和 Shah 等的 6,224,985，其以其整体通过参考引入本文。例如，阴极集电器可以浸入涂料制剂中或者由涂料制剂喷涂。所述涂料制剂可以覆盖集电器的全部表面。或者，所述涂料制剂可以仅仅覆盖集电器的一部分以保留空间用于引线停靠在 (reside) 集电器上。例如，涂料制剂可以覆盖集电器表面的大约 25% 至 100%，和在一些实施方案中集电器表面的大约 60% 至大约 95%。在施加后，涂料制剂可以任选干燥以除去任何的一种或多种溶剂。例如，干燥可以在大约 50°C 到大约 150°C 的温度下实施。

本发明的阴极特别适合于湿式电解电容器，该湿式电解电容器包括阳极、阴极、以及设置在阳极和阴极之间并与所述阳极和阴极接触的工作电解质。就此而言，可以按照本发明形成的湿式电解电容器的多种实施方案现在将更详细地描述。应该理解，以下描述仅仅是示例性的，并且通过本发明还可以预料到多个其它实施方案。

阳极通常可由各种不同的材料形成。例如，所述阳极可以由粉末或组合物形成，该粉末主要由电子管金属(即能够氧化的金属)构成，该组合物含有所述电子管金属作为组分。可以使用的合适电子管金属包括但不限于，钽、铌、铝、钪、钛、这些金属的合金，等等。例如，阳极可以由通常即考虑作为半导体或高度导电材料的电子管金属氧化物或氮化物(例如氧化铌、氧化钽、氮化钽、氮化铌等等)形成。用于阳极的特别合适的电子管金属氧化物包括铌对氧的原子比为 1:小于 2.5 的氧化铌，在一些实施方案中 1:小于 1.5，在一些实施方案中 1:小于 1.1，和在一些实施方案中 $1:1.0 \pm 0.2$ 。例如，氧化铌可以为 $\text{Nb}_{0.7}$ 、 $\text{NbO}_{1.0}$ 、 $\text{NbO}_{1.1}$ 和 NbO_2 。此类电子管金属氧化物的其它实例描述于 Fife 的美国专利 No.6,322,912，其以其整体通过参考引入本文。电子管金属氮化物的实

例还描述于 T. Tripp 的“Tantalum Nitride :A New Substrate For Solid Electrolytic Capacitors ”, Proceedings of CARTS 2000: 20th Capacitor And Resistor Technology Symposium, 2000 年 3 月 6-20 日。

通常可使用各种传统的制造过程来形成所述阳极。例如, 所述阳极可以如本领域所公知地形成箔、压制粉末 (pressed powder) 等等。例如, 压制粉末阳极的实例描述于 Fife 等的美国专利 No.7,099,143, 其以其整体通过参考引入本文。或者, 所述阳极可以由化学还原以形成导电材料(例如 NbO、钽)的陶瓷颗粒(例如 Nb₂O₅、Ta₂O₅)形成。例如, 包含陶瓷颗粒的粉浆 (slip) 组合物可以初始形成并以薄层形式沉积在基底上。如果需要, 可以形成多个层以达到阳极的目标厚度。一旦形成, 所述一个或多个层可以经历热处理以化学还原陶瓷颗粒并形成导电阳极。此类粉浆形成的阳极可以显示出小的厚度、高的宽厚比(即宽度与厚度比)和均匀密度, 这又可以导致改进的容积效率和等效串联电阻(“ESR”)。例如, 所述阳极可具有大约 1500 微米或更低的厚度, 在一些实施方案中大约 1000 微米或更低, 和在一些实施方案中大约 50-大约 500 微米。同样地, 所述阳极可具有大约 1 或更大的宽厚比, 在一些实施方案中大约 5 或更大, 和在一些实施方案中大约 15 或更大。示例性的粉浆形成的阳极, 例如以上所述的, 描述于与本申请同一天提交并命名为“Anode for Use in Electrolytic Capacitors”的共同未决申请, 其以其整体通过参考并入本文。

所述阳极可具有任何所需的形状, 例如正方形、矩形、圆形、椭圆形、三角形等等。具有多于四(4)个边缘的多边形状(例如六边形、八边形、七边形、五边形等等)由于它们相对高的表面积是特别所需的。阳极还可以具有“开槽”形状, 其含有一个或多个沟道、凹槽、凹坑或压痕以提高表面和容积之比来最小化 ESR 并扩展电容的频率响应。这样的“开槽”阳极描述于例如美国专利: Webber 等的 Nos.6,191,936; Maeda 等的 5,949,639; 和 Bourgault 等的 3,345,545, 以及美国专利申请 Hahn 等的 No.2005/0270725, 其全部以其整体通过参考引入本文。

一旦形成, 阳极可以被阳极化以使得绝缘膜在阳极上和阳极内形成。阳极化是一个电化学过程, 通过该过程阳极金属被氧化以形成介电常数比较高的材料。例如, 氧化铌(NbO)阳极可以阳极化以形成五氧化二铌(Nb₂O₅)。具体地, 在一个实施方案中, 氧化铌阳极在升高的温度(例

如大约 85°C)浸入弱酸溶液(例如磷酸、多磷酸、其混合物等等)中以形成具有一定厚度的五氧化二铌涂层,所述升高的温度由受控量的电压和电流提供。电源最初保持在恒定电流直至到达需要的形成电压。此后,电源保持在恒定电压以确保在阳极的表面上形成所需的绝缘体厚度。阳极化电压通常为大约 10-大约 200 伏特,和在一些实施方案中大约 20-大约 100 伏特。除了在阳极的表面上形成之外,一部分的绝缘氧化膜还通常将在所述材料的孔表面上形成。应该理解,所述绝缘膜可以由其它类型的材料并使用不同的技术形成。

工作电解质是在阳极和阴极之间提供连接通路的电活性材料,并且通常为液体,例如溶液(例如含水或无水的)、分散体、凝胶等等的形式。例如,该工作电解质可以是酸(例如硫酸、磷酸或硝酸)、碱(例如氢氧化钾)或盐(例如铵盐,例如硝酸盐)的含水溶液,以及所属领域已知的任何其它合适的工作电解质,例如溶于有机溶剂的盐(例如溶于二醇基溶液的铵盐)。各种其它电解质描述于 Evans 等的美国专利 Nos.5,369,547 和 6,594,140, 其以其整体通过参考引入本文。

在一个特别的实施方案中,电解质是相对中性的并具有大约 5.0-大约 8.0 的 pH, 在一些实施方案中大约 5.5-大约 7.5, 和在一些实施方案中大约 6.0-大约 7.5。尽管具有中性的 pH 水平,但该电解质仍然是导电的。例如,电解质可具有大约 10 或更高毫西门子每厘米("mS/cm")的电导率,在一些实施方案中大约 30mS/cm 或更高,和在一些实施方案中大约 40mS/cm-大约 100mS/cm, 在 25°C 的温度下测定。电导率的值可通过使用任何已知的电导率仪(例如 Oakton Con Series 11)在 25°C 的温度下获得。

工作电解质可包括帮助优化其导电性、pH、以及在存储和使用电容器期间的稳定性的多种组分。例如,通常使用用作所述电解质的其它组分的载体的溶剂。所述溶剂可以组成电解质的大约 30wt%-大约 90wt%, 在一些实施方案中大约 40wt%-大约 80wt%, 和在一些实施方案中大约 45wt%-大约 70wt%。可以使用任何的各种溶剂,例如水(例如,去离子水); 醚(例如,二乙醚以及四氢呋喃); 醇(例如,甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和丁醇); 三酸甘油酯; 酮(例如,丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮); 酯(例如,乙酸乙酯、乙酸丁酯、二乙二醇醚乙酸酯和甲氧基丙基乙酸酯); 酰胺(例如,二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基辛酸/癸

酸脂肪酸酰胺以及 N-烷基吡咯烷酮); 腈(例如, 乙腈、丙腈、丁腈以及苄腈); 亚砷或砷(例如, 二甲亚砷(DMSO)以及环丁砷); 等等。尽管不一定需要, 但常常希望使用水性溶剂(例如水)以帮助电解质的 pH 保持在相对中性的水平。事实上, 水可以组成电解质中使用的一种或多种溶剂的大约 50wt% 或更多, 在一些实施方案中大约 70wt% 或更多, 和在一些实施方案中大约 90wt%-100wt%。

工作电解质的电导率可以由一种或多种离子化合物(即含有一种或多种离子或能够在溶液中形成一种或多种离子的化合物)提供。合适的离子化合物可包括, 例如, 无机酸类、例如盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、多磷酸、硼酸、含硼的酸, 等等; 有机酸类, 包括羧酸类, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙二酸、琥珀酸、水杨酸、磺基水杨酸、己二酸、马来酸、苹果酸、油酸、没食子酸、酒石酸、柠檬酸、甲酸、乙酸、羟基乙酸、草酸、丙酸、酞酸、间苯二酸、戊二酸、葡糖酸、乳酸、天冬氨酸、谷氨酸、衣康酸、三氟乙酸、巴比土酸、肉桂酸、苯甲酸、4-羟基苯甲酸、氨基苯甲酸, 等等; 磺酸类, 例如甲磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸、三氟甲磺酸、苯乙烯磺酸、萘二磺酸、羟基苯磺酸, 等等; 聚合酸类, 例如聚(丙烯酸)或聚(甲基丙烯酸)酸和其共聚物(例如, 马来酸-丙烯酸, 磺酸-丙烯酸, 和苯乙烯-丙烯酸系共聚物), 鹿角菜酸, 羧甲基纤维素, 藻酸, 等等。还可以使用上述酸类的酐(例如马来酐)和盐。所述盐可以为金属盐形式, 例如钠盐、钾盐、钙盐、铯盐、锌盐、铜盐、铁盐、铝盐、锆盐、镧盐、钇盐、镁盐、铟盐、铈盐), 或者由所述酸与胺(例如, 氨、三乙胺、三丁胺、吡啶、2-甲基吡啶、聚烯丙胺)反应制备的盐。

选择离子化合物的浓度以实现电导率和 pH 之间的所需平衡。也就是说, 强酸(例如磷酸)可以用作离子化合物, 但是其浓度通常受到限制以保持所需的中性 pH 水平。在使用时, 强酸通常组成电解质的大约 0.001wt%-大约 5wt%, 在一些实施方案中大约 0.01wt%-大约 2wt%, 和在一些实施方案中大约 0.1wt%-大约 1wt%。另一方面, 可以使用弱酸(例如乙酸), 只要达到所需的电导率即可。在使用时, 弱酸通常组成电解质的大约 1wt%-大约 40wt%, 在一些实施方案中大约 2wt%-大约 30wt%, 和在一些实施方案中大约 5wt%-大约 25wt%。如果需要, 可以在电解质中使用弱酸和强酸的共混物。离子化合物的总浓度可以改变, 但通常是电解质的大约 1wt%-大约 50wt%, 在一些实施方案中大约 2wt%-大约

40wt%，和在一些实施方案中大约 5wt%-大约 30wt%。

如果需要，还可以在电解质中使用碱性 pH 改性剂，其使用量能够有效平衡离子化合物对 pH 的影响。合适的碱性 pH 改性剂可包括，但不限于氨；单、二和三烷基胺；单、二和三烷醇胺；碱金属和碱土金属氢氧化物；碱金属和碱土金属硅酸盐；及其混合物。碱性 pH 改性剂的具体实例是氨；氢氧化钠、钾和锂；硅酸钠、钾和锂；单乙醇胺；三乙醇胺；异丙醇胺；二乙醇胺；和三乙醇胺。

为了确保电解质在正常条件的存储和使用期间保持稳定，通常期望其凝固点为大约-20℃或更低，和在一些实施方案中，大约-25℃或更低。如果需要，可以使用一种或多种防冻剂，例如二醇(例如丙二醇、丁二醇、三乙二醇、己二醇、聚乙二醇、乙氧基二甘醇、双丙甘醇等等)；乙二醇醚(例如甲基乙二醇醚、乙基乙二醇醚、异丙基乙二醇醚等等)；等等。尽管防冻剂的浓度可以改变，但是其存在量通常是电解质的大约 5wt%-大约 50wt%，在一些实施方案中大约 10wt%-大约 40wt%，和在一些实施方案中大约 20wt%-大约 30wt%。也应注意，电解质的沸点通常是大约 85℃或更高，和在一些实施方案中大约 100℃或更高，以使得电解质在升高的温度保持稳定。

还可以在工作电解质中使用去极化剂以帮助抑制氢气在电解电容器阴极的析出，否则该析出可能成为电容器凸起并最后失效的起因。在使用时，去极化剂通常组成电解质的大约百万分之一份到大约百万份之 500 份(“ppm”)，在一些实施方案中大约 10-大约 200ppm，和在一些实施方案中大约 20-大约 150ppm。

合适的去极化剂可包括硝基芳族化合物，例如 2-硝基酚、3-硝基酚、4-硝基酚、2-硝基苯甲酸、3-硝基苯甲酸(benzonic acid)、4-硝基苯甲酸、2-硝基苯乙酮、3-硝基苯乙酮、4-硝基苯乙酮、2-硝基苯甲醚、3-硝基苯甲醚、4-硝基苯甲醚、2-硝基苯甲醛、3-硝基苯甲醛、4-硝基苯甲醛、2-硝基苯甲醇、3-硝基苯甲醇、4-硝基苯甲醇、2-硝基酞酸、3-硝基酞酸、4-硝基酞酸、等等。用于本发明的特别合适的硝基芳族去极化剂是硝基苯甲酸类、其酐或盐，由一个或多个烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基等等)取代。这样的烷基取代的硝基苯甲酸化合物的具体实例包括例如，2-甲基-3-硝基苯甲酸；2-甲基-6-硝基苯甲酸；3-甲基-2-硝基苯甲酸；3-甲基-4-硝基苯甲酸；3-甲基-6-硝基苯甲酸；4-甲基-3-硝基苯甲酸；其

酐或盐；等等。并不意欲受到理论限制，据信，当阴极电位达到低区域或电池电压高时，烷基取代的硝基苯甲酸化合物可以优先地电化学吸附在阴极表面的活性部位上，并可以随后在阴极电位上升或电池电压低时从其中解吸进入电解质中。以此方式，所述化合物是“电化学可逆的”，这可以提供对氢气产生改进的抑制。

除了以上确定的那些之外，在湿式电解电容器中还可以使用其它任选的组分。例如，可以使用覆盖所述集电器和/或阴极涂层的导电聚合物涂层。合适的导电聚合物可包括但不限于，聚吡咯；聚噻吩，例如聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)(PEDT)；聚苯胺；聚乙炔；对聚苯（poly-p-phenylenes）；和其衍生物。所述导电聚合物涂层还可以由多个导电聚合物层形成。例如，导电聚合物涂层可含有由 PEDT 形成的一层和由聚吡咯形成的另一层。

尽管并不要求，但所述导电聚合物涂层可进一步提高电容器的有效电容。例如，当导电单体聚合时，其通常假定为无定形的、非晶状的形式，当在扫描电子显微镜下观察时看起来有些象网格。这意味着所得导电聚合物涂层具有高的表面积并因此起到一定作用以增加施加了该导电聚合物的涂覆的集电器的有效表面积。可以利用多种方法以将导电聚合物涂层施加至阴极涂层。例如，可以使用例如筛网印刷、浸渍、电泳涂布和喷雾的技术来形成所述涂层。例如，在一个实施方案中，用来形成所述导电聚合物(例如 PEDT)的一种或多种单体可最初与聚合催化剂混合以形成分散体。例如，一种合适的聚合催化剂是 BAYTRON C(Bayer Corp.)，其是甲苯-磺酸铁(III)和正丁醇。BAYTRON C 是用于 BAYTRON M 的市售催化剂，所述 BAYTRON M 是 3,4-亚乙基二氧基噻吩，是同样由 Bayer Corporation 出售的 PEDT 单体。一旦形成分散体，涂覆的阴极集电器可随后浸入该分散体以使得导电聚合物形成。或者，催化剂和一种或多种单体还可以分别地施加。在一个实施方案中，催化剂可以溶于溶剂(例如丁醇)并随后作为浸渍溶液施加。尽管以上已经描述了多种方法，但是应该理解，还可以利用用于施加所述涂层（包括导电聚合物涂层）的任何其它方法。例如，可用于施加此类包括一种或多种导电聚合物的涂层的方法描述于下述美国专利：Sakata 等的 No.5,457,862；Sakata 等的 5,473,503；Sakata 等的 5,729,428；和 Kudoh 等的 5,812,367，其以其整体通过参考引入本文。

还可以任选在导电聚合物涂层和阴极涂层之间设置保护涂层。据信所述保护涂层可改进导电聚合物涂层和阴极涂层之间界面的机械稳定性。保护涂层可以由相对绝缘的树脂材料(天然的或合成的)形成。可以使用的一些树脂材料包括但不限于, 聚氨酯、聚苯乙烯、不饱和或饱和脂肪酸的酯(例如甘油酯)等等。例如, 合适的脂肪酸的酯包括但不限于, 月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、桐酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、紫胶桐酸、紫胶酸、等等的酯。已经发现这些脂肪酸的酯在以相对复杂的组合使用以形成“干性油”时特别适用, 这使得所得薄膜能够迅速地聚合成稳定层。这样的干性油可包括单、二和/或三甘油酯, 其分别具有带有酯化的一个、两个和三个脂肪酰基残基的甘油主链。例如, 可以使用的一些合适的干性油包括但不限于, 橄榄油、亚麻籽油、蓖麻油、桐油、大豆油和紫胶。这些和其它保护涂层材料更详细地描述于 Fife 等的美国专利 No.6,674,635, 其以其整体通过参考引入本文。

如本领域所公知的, 电容器的阳极、阴极和工作电解质的物理排列通常可以改变。例如, 参照图 1, 湿式电解电容器 40 的一个实施方案显示其包括设置在阳极 10 和阴极 43 之间的工作电解质 44。阳极 20 含有绝缘膜 21 并且嵌有线 42(例如钽线)。阴极 43 由阴极集电器 41 和阴极涂层 44 形成。在该实施方案中, 阴极集电器 41 为带有附着的盖子的圆柱状“罐”形式。还可以使用密封件 23(例如玻璃到金属密封 (glass-to-metal)), 其将阳极 20 连接并密封至阴极 43。尽管没有显示, 但电容器 40 还可以包括隔离物 (spacer)(没有显示), 其使得阳极 20 在阴极 43 内保持稳定。所述隔离物例如可以用塑料制成并可以为垫圈形状。还可以在阴极和阳极之间设置分隔物(例如纸)以防止阳极和阴极之间的直接接触, 却仍然容许工作电解质 44 的离子电流到达所述电极。在已知电解质类型中用作分隔物的任何材料可以在本发明中用作分隔物。实例包括纸、塑料纤维、玻璃纤维、由这些纤维制成的纸、多孔膜、和离子可透过的材料(例如 Nafion™)。通常, 阳极和阴极分开大约 10 微米到大约 1000 微米的距离。所述阴极经由点焊连接至金属线(没有显示)用于提供外部连接。

在图 1 所示的实施方案中, 仅仅使用了单个阳极和阴极集电器。但是应该理解, 多个阳极和/或阴极集电器(例如 2 个或更多个)可以包括在电容器内以提供增加的电容量。可以使用任何数目的阳极和/或阴极集电

器,例如 2-50 个,在一些实施方案中 4-40 个,和在一些实施方案中 6-30 个。为了最小化用于“低轮廓(low profile)”应用的组件的厚度,阳极和阴极集电器通常还排列为一维阵列或二维阵列。例如,参照图 2,显示的电容器 200 包括三个(3)单个阴极 64 和两个(2)单个阳极 65 的阵列 100。在该特定的实施方案中,阵列 100 包括排列好的一(1)行和一(1)列阳极和阴极,以使得它们的顶面/底面设置为彼此接近以最小化该组件的高度。例如,由其宽度(-x 方向)和长度(-y 方向)限定的阴极的顶表面设置为接近一阳极的相应底表面。或者,阳极和阴极可以设置为“端对端(end-to-end)”以使得一电容器的后表面设置为接近另一电容器的前表面或者后表面。应该理解,所述阳极和阴极不必沿着相同的方向延伸。例如,可以将一个阴极的表面提供在基本上垂直于-x 方向的平面中,而另一阴极的表面可以提供在基本上垂直于-y 方向的平面中。但合意地,阳极/阴极沿着基本上相同的方向延伸。

为了形成集成电容器组件,阳极和阴极个体电连接至各个阴极和阳极终端。所述终端充当用于所述电容器组件的电连接并且还帮助稳定所述各个阳极和阴极不发生运动。可以使用任何导电材料以形成所述终端,例如导电材料(例如钽、铌、铜、镍、银、镍、锌、锡、钯、铅、铜、铝、钼、钛、铁、锆、镁及其合金)。特别合适的导电金属包括例如,镍、铌和钽。所述终端通常可以以任何所需的方式排列以使得它们彼此电绝缘并能够容纳各个电容器。例如在图 2 中,电容器 200 包括含有阴极引线 72 的个体阴极 64,该阴极引线通常连接到阴极终端 172(例如钽线)。类似地,个体阳极 65 含有通常连接到阳极终端 162(例如钽线)的阳极引线 62。阴极引线 72 和阳极引线 62 可以使用任何已知的技术分别电连接至终端 172 和 162。例如,所述引线可以直接(例如,激光焊接、导电粘合剂等等)或者经由另外的导电元件(例如金属)连接到所述终端。还在阴极和阳极之间设置分隔物 117 以防止阳极和阴极之间的直接接触,却仍然容许工作电解质 144 的离子电流到达所述电极。

如果需要,电容器 200 的部件可以包含在容器 119 内。虽然可以使用任何形状,但是容器 119 为具有顶端 121 和底部 123 的圆柱形状。容器 119 的顶端 121 由盖子 125 和密封件 127(例如橡胶软木)覆盖。容器 119 和/或顶端 125 可以使用任何各种导电材料制造,例如铜、镍、银、镍、锌、锡、钯、铅、铜、铝、钼、钛、铁、锆、镁,及其合金。所述

终端 162 和 172 通过盖子 125 延伸以为随后的电连接作准备。为了确保所述终端 162 和 172 之间的电绝缘,提供导电棒 175(例如不锈钢、铌等等),其封装邻近于盖子 125 的区域内的终端。

所述湿式电解电容器能够实现杰出的电性质。例如,等效串联电阻(“ESR”)-在电子电路中充电和放电时电容器起到如同电阻器的作用的程度-可以小于大约 1500 毫欧,在一些实施方案中小于大约 1000 毫欧,和在一些实施方案中小于大约 500 毫欧,由 2 伏特偏压和 1 伏特信号在 1000Hz 的频率测量。本发明的电解电容器可以用于多种应用,包括但不限于医疗应用,例如除颤器;汽车应用;军事应用,例如雷达系统;等等。本发明的电解电容器还可以在消费类电子设备中使用,包括收音机、电视等等。

本发明可以参考下列实施例更好地理解。

实施例 1

最初由下列组合物形成陶瓷体:

<u>材料</u>	<u>Wt%</u>
去离子水	19.05
非离子表面活性剂	0.19
阴离子聚合物分散剂	1.30
丙烯酸粘合剂	9.76
Nb ₂ O ₅ 粉末	69.70

所述成分在专用的(dedicated)M-18 振动式磨机中研磨。一旦形成,则组合物在粉浆罐(slip pot)中通过搅拌 24 小时脱气。所述粉浆被流延成聚丙烯载体上的 0.001875 英寸(1.875 密耳)条带。带有润湿条带的该载体跨越维持在 50°C 恒温的水浴漂浮 2 分钟以促进干燥。在干燥阶段结束时,金属刀刃将流延条带从载体分离且该条带连同单片纸一起辊轧以防止该条带在存储期间自我粘着。从条带切下 6”x6”的片块。然后将条带的这些片块中的 9 片彼此顶部堆叠并在 3000psi 的压力下粘在一起 10 秒钟。在编织机(loom)内编织牺牲元件(sacrificial member)并设置在两个 9 层堆垛(stacks)之间。所述牺牲元件由通过 Shakespeare 制

成的 WN-101 钓鱼线 (fishing line) (直径为 0.0083 英寸) 形成。此后, 所述堆垛层和编织物在 Shinto 压机中在 209kg/cm^2 的压力下被压在一起 18 秒钟。将压制的垫从编织物切除然后在 Clifton 压机中通过在 1845psi 压制 2 秒钟并释放该压力、在 1845psi 压制 4 秒钟并释放该压力、并释放、并随后在 1845psi 压制 16 秒钟而层压。将该层压的垫使用 PTC CC-7100 切块机切块为 $21.2\text{mm} \times 12.7\text{mm}$ 片。切块体 (diced body) 的厚度为 0.7mm。切块体各自重 0.55g。

实施例 2

由实施例 1 的陶瓷体形成湿式电解电容器。最初, 将不锈钢筛网 (150x150 目, 从 McMaster 获得) 切成 $2.2\text{cm} \times 1.1\text{cm}$ 的矩形。将阴极引线 (规格 150 微米的退火的不锈钢 304 丝) 切成 2.5cm 的长度。这些矩形和线然后首先在 45°C 肥皂水中在超声波浴中冲洗 30 分钟并随后用去离子 (“DI”) 水冲洗 4 次。在 85°C 烘箱中干燥 30 分钟后, 将样品在丙酮中在环境温度下再次去脂 20 分钟。将样品在 85°C 烘箱中干燥以除去全部残留的丙酮, 用去离子水冲洗 5 次并随后在 85°C 烘箱中干燥。使用点焊机将阴极引线焊接至矩形筛网 1.1cm 边缘的中央。深度为大约 1.0mm。然后在 1.0 体积 % H_2SO_4 和 0.1 体积 % HCl 的溶液中蚀刻矩形筛网 1 分钟, 由去离子水去脂 45 次, 并随后由鼓风机在环境温度下干燥。该筛网基底的所得厚度为大约 130 微米。

然后通过烧杯中由磁力搅拌器在 12.0 克 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中混合 4.0 克 Norit DLC Super 30 活性碳而制备墨水。将 0.4 克 BP2000 炭黑作为导电填充材料加入。随后加入 0.5 克 Torlon TF 4000 (Solvay Advanced Polymers Co.)。连续混合在环境温度下持续超过 12 小时。通过浸渍涂布将墨水施加至不锈钢基底。将刮勺用于刮掉基底两面上过剩的墨水以防止涂层在底部稠化。这些润湿的阴极在 120°C 预干燥 15 分钟并随后在 260°C 热固化 30 分钟。加载量为 0.0107 克且厚度为 $150\mu\text{m}$ 。

为了电测量, 使用一个长方形的 NbO 阳极相对两个阴极构造简单的电容器。该阳极通过将实施例 1 的阳极体设置在多孔 Al_2O_3 基底上形成。该体然后在空气中加热至 800°C 并保持 60 分钟。然后在两个 (2) 钽基底 (0.1875 英寸厚) 之间平直地放置该去除粘合剂的部件并在氢气气氛中加热至 1200°C 并保持 120 分钟。此后, 将 0.19 毫米钽线插入由尼龙线

留下的孔中。通过在 1300℃ 在真空中加热该部件 30 分钟而将该线结合至所述体。该阳极然后在 25 伏特在处于 85℃ 的常用含磷浴中阳极化以形成致密的氧化物绝缘体。这些长方形的阳极为 20.0 毫米长, 11.0 毫米宽和 0.7 毫米厚。在一个阳极、两个阴极和两个分隔物堆垛在一起之后, 将一片透明胶带用于卷绕该组件。该分隔物由 KP60 纸(MH Technologies Co.)形成, 其厚度为 18 微米, 长度 2.3cm, 宽度 1.2cm, 且绝缘强度为 23.6V/微米。

将两个阴极引线焊接至阴极以最小化接触电阻。将阳极-分隔物阴极组件在根据表 1 中的组成制备的含水溶液中真空浸渍 30 分钟。

表 1. 工作电解质的组成及性能

组分	量	pH	电导率 (mS/cm)	沸点(°C)	凝固点 (°C)
DI H ₂ O	214.4g	6.24	60	105	-30
乙二醇	103.2g				
乙酸	62.4g				
H ₃ PO ₄	2.0g				
NH ₃ ·H ₂ O	79.5mL				
3-甲基-4-硝基苯甲酸	1.0ppm				

使用了 EG&G273 稳压器/恒流器和 Solartron 1255 频率响应分析器 (FRA)。硬件和电化学电池之间的联系通过 Scribner Corrware2.1 软件进行。在湿阳极-分隔物-阴极组件上在 0.1Hz 到 100,000Hz 的频率窗口内进行阻抗测量且偏压分别控制在 2.0V、5.0V 和 8.0V。尼奎斯特图的实部 (real part) 给出了电容器对于给定频率的等效串联电阻(ESR)而虚部用于使用下列公式计算电容量:

$$C = \frac{1}{2 \times \pi \times f \times Z''}$$

C: 电容(F)

f: 频率(Hz)

Z'': 阻抗的虚部(欧姆)

在 0.1Hz 测量的电容量用于估计直流条件下的电容量。其对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.53mF、2.37mF 和 2.31mF。ESR 在 1000Hz 的频率评估并且并不像电容量那样依赖于偏压。其对于所有偏压均保持为大约 1.0Ω。

阴极分开在三电极系统中使用循环伏安法测量。反电极为 5.0cm² 的铂筛网且参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。阴极电位在相对 SCE 为 -0.5V 和相对 SCE 为 0.5V 之间以 25mV/s 的速度扫描。阴极的 DC 电容量通过下列公式计算:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta U}$$

C: 阴极电容

Q: 电荷

U: 阴极电位

阴极电容估计为 558.7mF, 这超过阳极电容 200 倍。

实施例 3

电容器如实施例 2 中所述形成, 区别在于在阴极墨水中不使用炭黑。所得阴极加载量为 0.0107 克。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.57mF、2.42mF 和 2.37mF。1000Hz 频率的 ESR 为 1.98Ω。阴极电容估计为 550.0mF。

实施例 4

电容器如实施例 2 中所述形成, 区别在于加入了 1.0 克 Torlon TF 4000。所得阴极加载量为 0.0113 克。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.54mF、2.41mF 和 2.35mF。频率 1000Hz 的 ESR 为 1.35Ω。阴极电容估计为 550.0mF。

实施例 5

电容器如实施例 2 中所述形成, 区别在于将 0.4 克乙炔碳(Chevron) 用作导电填料。所得阴极加载量为 0.0060 克。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.60mF、2.36mF 和 2.23mF。频率

1000Hz 的 ESR 为 1.15Ω 。阴极电容估计为 500.0mF。

实施例 6

如实施例 5 中所述形成电容器, 区别在于不锈钢筛网为 SS Monel 304 120x120 筛网。所得阴极加载量为 0.0074 克。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.64mF、2.46mF 和 2.39mF。频率 1000Hz 下的 ESR 为 1.24Ω 。阴极电容估计为 403.4mF。

实施例 7

如实施例 6 中所述形成电容器, 区别在于不锈钢筛网为 SS Monel 316 150x150 筛网。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.69mF、2.47mF 和 2.37mF。频率 1000Hz 下的 ESR 为 1.24Ω 。阴极电容估计为 384.9mF。

实施例 8

如实施例 5 中所述形成电容器, 区别在于阴极基底为 110PPI(Inco) 的镍泡沫体。阴极加载量为 0.013 克。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.66mF、2.37mF 和 2.28mF。频率 1000Hz 下的 ESR 为 1.13Ω 。阴极电容估计为 1250mF。

实施例 9

电容器如实施例 7 中所述形成, 区别在于将 0.4 克 BP2000 炭黑用作导电填料。阴极加载量为 0.074 克。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.54mF、2.38mF 和 2.32mF。频率 1000Hz 的 ESR 为 1.16Ω 。阴极电容估计为 372.3mF。

实施例 10

如实施例 2 中所述制备 10 块 NbO 阳极、11 块阴极和 20 块分隔物纸并以阴极、分隔物和阳极的顺序堆垛。各长方形阳极长度为 11.0 毫米, 宽度为 11.0 毫米, 且厚度为 0.7 毫米。为了匹配阳极的尺寸, 将阴极也切成 11.0 毫米宽的正方形。与实施例 2 相同大小的分隔物纸简单地折叠成 U 形以围绕一块阳极。阳极引线和阴极引线从堆垛中以相反的方向出

来。整个堆垛由一片透明胶带围绕。所有的阳极钽和阴极不锈钢引线均被修整为 6.0 毫米长。将阳极引线焊接至一根直径为 0.2 毫米的粗直径不锈钢丝并将阴极引线焊接至另一线。堆垛的厚度为 10.0mm。阳极-分隔物-阴极组件在实施例 2 中使用的含水电解质中真空浸渍 30 分钟。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 14.53mF、12.84mF 和 12.34mF。频率 1000Hz 的 ESR 为 0.22Ω。

实施例 11

阳极和阴极如实施例 2 中所述制备并在尺寸上有一些更改。具体地，阳极和阴极基底被切成宽度为 1.0cm 的正方形。与实施例 2 相同大小的分隔物纸被折叠成 U 形以围绕阳极。如图 3 所示，两个 NbO 阳极连同 3 个阴极水平地堆垛在一起。阳极钽引线和阴极不锈钢引线均被修整为 6.0 毫米长。在氩气氛保护下用激光焊机，阳极钽引线被焊接到 0.2 毫米直径的粗直径钽线上而阴极不锈钢引线焊接至粗直径不锈钢丝。两根粗线都由点焊机焊接至钨棒。镍引线然后被焊接至这些钨棒。该组件然后由透明胶带围绕以提高压缩并在工作电解质(在以下表 2 中列出)中真空浸渍 30 分钟，然后插入壳体。

将该壳体和橡胶软木从 Nichicon VZ 16V-10mF 引线式铝电解电容器中取出，并首先在清洁剂中清洗并随后在丙酮中清洗以除去残留的化学品。该圆柱形的铝壳体具有 18.0mm 的 OD 并且为 30.0mm 高。然后所述部件被用于包装湿 NbO 电容器。由于所述铝壳体仅仅用作容器而不是作为阳极或阴极，其内表面由条带掩蔽以防止其直接接触阳极-阴极组件。吸收性棉球被置于所述壳体的底部并随后由 2.5 克工作电解质预饱和。在电极组件插入所述壳体之后，该壳体立即由车床卷曲。寿命测试需要在 85℃ 16 伏等级的 2000 小时应用。

制备两种工作电解质以用于以下表 2 中列出的测试。

表 2. 用于寿命测试湿 NbO 部件的工作电解质

组成	A	B
H ₂ O	214.4g	214.4g
乙二醇	103.2g	103.2g
乙酸	62.4g	62.4g
H ₃ PO ₄	1.0g	1.0g
H ₃ BO ₃	1.0g	1.0g
NH ₃ .H ₂ O	79.5mL	79.5mL
3-甲基-4-硝基苯甲酸	1.0ppm	30.0ppm

-30℃和 105℃之间的热循环没有显示在每种电解质上出现沉淀的任何信号。寿命测试的结果在以下表 3 中列出。

表 3. 寿命测试的结果

		最初		在 16 伏和 85℃2000 小时之后
A	电容(mF)	2.0V 的偏压	2.91	由于气体在 72 小时内析出， 样品中出现破裂和变形
		5.0V 的偏压	2.54	
		8.0V 的偏压	2.44	
	ESR@1.0kHz(欧姆)		1.32	
	泄漏电流(uA)		10.0	
B	电容(mF)	2.0V 的偏压	3.00	3.12
		5.0V 的偏压	2.68	2.19
		8.0V 的偏压	2.59	2.09
	ESR@1.0kHz(欧姆)		0.97	1.86
	泄漏电流(uA)		15.9	1.9

如表 3 明显所示的，气体析出抑制剂、3-甲基-4-硝基苯甲酸的浓度上的区别对这些电容器的初始性能没有显示出显著的影响。但是，使用电解质 B 的电容器在 16 伏等级的应用（甚至在 85℃ 2000 小时之后）下显示出很稳定的电特性，并且不受到气体析出的损害。使用电解质 A（含有低浓度的气体析出抑制剂）的电容器，由于在寿命测试最初阶段

的气体形成所引起壳体膨胀的结果而破裂。因此，气体析出抑制剂的浓度可以维持在相对高的水平上以确保延长的使用寿命。

实施例 12

阳极和阴极如实施例 2 中所述制备。阳极被切为 5.16mm x 3.88mm x 0.58mm 的矩形。在这些阳极的形成中使用两种不同的形成电解质。电解质为 1.0wt% H_3PO_4 (磷酸)、0.5wt% H_3PO_4 与 0.5wt% H_5PO_4 (多磷酸) 的混合。这些阳极首先在 24 伏特下在 85℃ 阳极化 120 分钟。如表 1 所示，一些阳极稍后进行真空退火和/或经历第二次形成。电容量通过使用静电充电/放电方法在如实施例 11 所述的电解质 B 中测量这些阳极相对大的钽烧结料阴极的 DC 电池容量 (cell capacitance) 而测得。相应地在 1.0wt% H_3PO_4 中测量泄露电流。在 85℃ 下规一化的泄露电流的计算中，使用 2.0 伏特偏压下的 DC 电容量和施加 16 伏特的额定电压之后 2 小时测量的泄露电流。结果在以下表 4 中列出。

表 4. 阳极化和/或真空退火的条件和结果

样品组	第一次形成	真空退火	第二次形成	85℃ 下规一化的泄露电流 (nA/ $\mu\text{F}/\text{V}$)
1	A	-	-	2.371
2	A	50 毫托	-	0.264
3	A	10 托	-	1.074
4	A	10 托	A	0.776
5	B	-	-	1.071
6	B	50 毫托	-	0.402
7	B	10 托	-	1.062
形成电解质	A	1.0wt% H_3PO_4		
	B	0.5wt% H_3PO_4 +0.5wt% H_5PO_4		

如指出的，在含磷浴中形成的阳极显示出比在磷酸和多磷酸的混合物中形成的阳极更高的泄露电流。

本发明的这些及其它修改可以由本领域普通技术人员实现，而不会

背离本发明的精神和范围。此外，应该理解，多种实施方案的各个方面可以完全或部分地互换。而且，本领域普通技术人员将理解上文的描述仅仅是示例性的，而并不意欲限制如所附权利要求中所述的本发明。

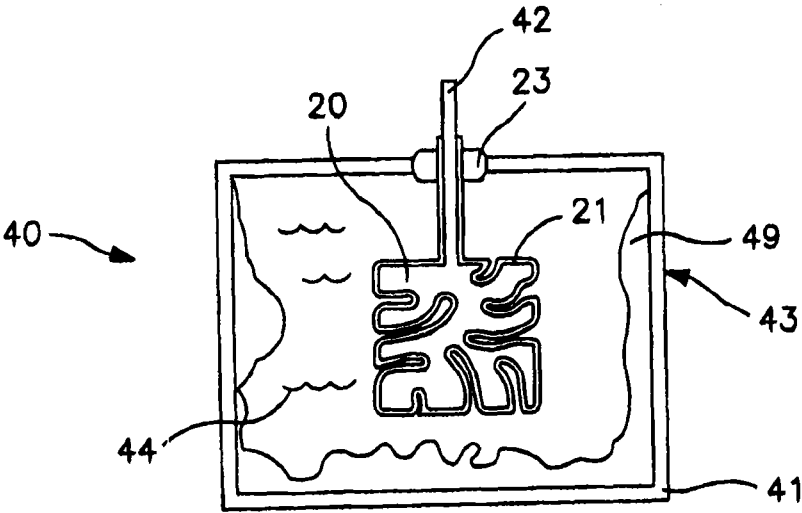


图 1

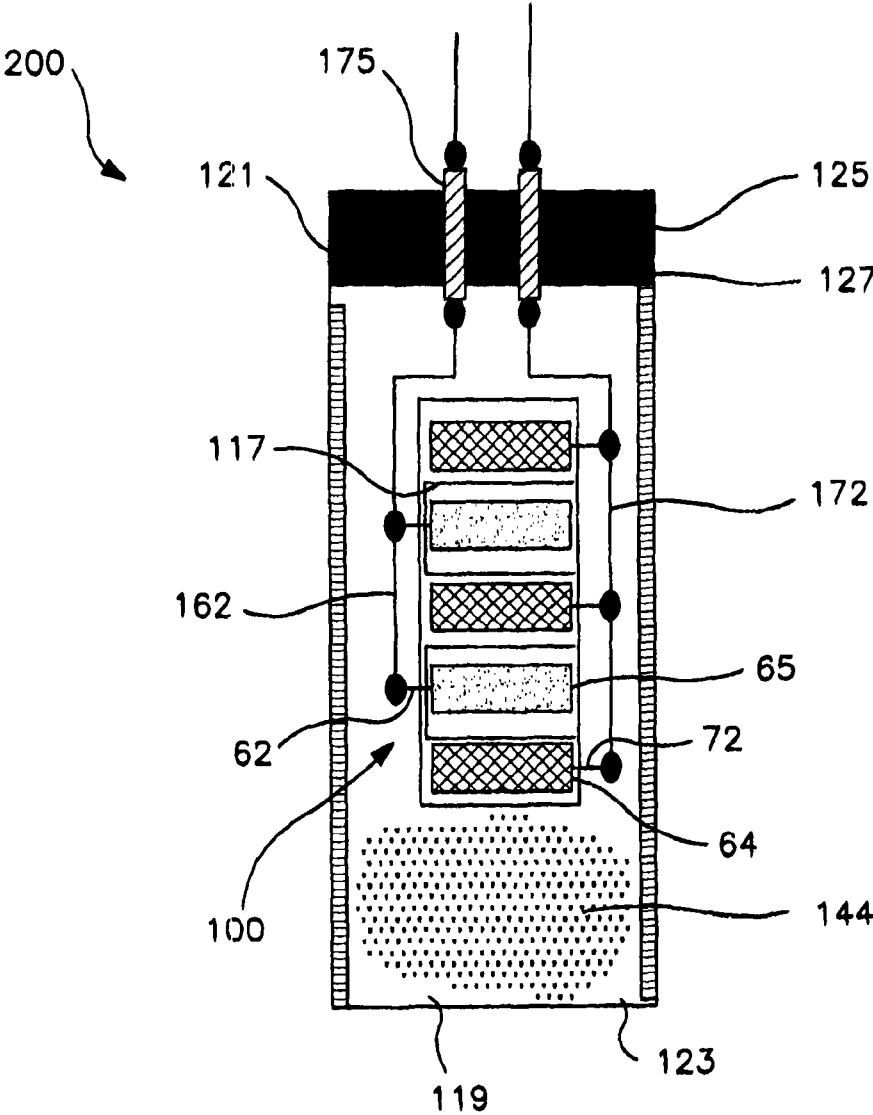


图 2