



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102568830 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201110462800. 1

(22) 申请日 2006. 09. 02

(30) 优先权数据

102005043828. 8 2005. 09. 13 DE

(62) 分案原申请数据

200680033102. 7 2006. 09. 02

(71) 申请人 H. C. 施塔克有限公司

地址 德国高斯拉

(72) 发明人 U·默克 W·洛夫尼奇 K·武诗索

R·蒂尔曼

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 沙永生

(51) Int. Cl.

H01G 9/00 (2006. 01)

H01G 9/042 (2006. 01)

H01G 9/15 (2006. 01)

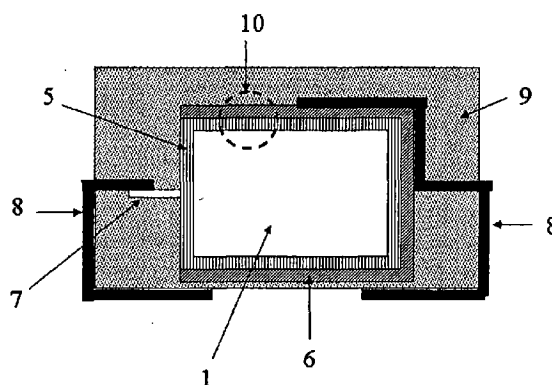
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 1 页

(54) 发明名称

电解质电容器的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及具有低等效串联电阻、低剩余电流的电解质电容器的制备方法, 由该方法制备的电解质电容器以及所述电解质电容器的应用。



1. 一种方法,所述方法至少包括以下步骤:

a) 在多孔主体上施加分散体 A),所述多孔主体至少包括电极材料的多孔电极体 (2) 和覆盖此电极材料表面的电介质 (3),所述分散体 A) 至少包含导电聚合物的颗粒 B) 和分散剂 D),

b) 为形成完全或部分覆盖电介质表面的固体电解质 (4),至少部分地去除和 / 或固化分散剂 D),

其特征在于,分散体 A) 中导电聚合物颗粒 B) 的平均粒径为 1-100nm,颗粒 B) 所得薄膜在干状态下的比电导率大于 10S/cm。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,分散体 A) 中导电聚合物颗粒 B) 的直径分布的 d_{90} 值小于 150nm。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,分散体 A) 中导电聚合物颗粒 B) 的直径分布的 d_{10} 值大于 1nm。

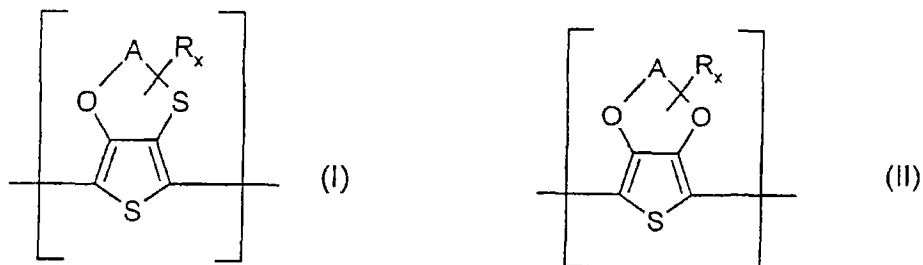
4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,分散体 A) 中金属阳离子的含量小于 5,000mg/kg。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,分散体 A) 中过渡金属的含量小于 1,000mg/kg。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,分散体 A) 中铁含量小于 1,000mg/kg。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,导电聚合物颗粒 B) 包括任选取代的聚噻吩、聚吡咯或聚苯胺中至少一种。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,导电聚合物颗粒 B) 包括具有通式 (I) 或通式 (II) 的重复单元或通式 (I) 和 (II) 的重复单元的至少一种聚噻吩,



式中,

A 表示任选取代的 C_1-C_5 - 亚烷基,

R 表示任选取代的直链或支链 C_1-C_{18} - 烷基、任选取代的直链或支链 C_5-C_{12} - 环烷基、任选取代的直链或支链 C_6-C_{14} - 芳基、任选取代的直链或支链 C_7-C_{18} - 芳烷基、任选取代的直链或支链 C_1-C_4 - 羟烷基或羟基,

x 表示 0-8 的整数,

在 A 结合有几个 R 基团的情况下,这些基团可以相同或不同。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述颗粒 B) 中包含的导电聚合物是聚 (3, 4- 亚乙基二氧代噻吩)。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述颗粒 B) 还包含至少一种聚合阴离子。

11. 如权利要求 10 所述的方法,其特征在于,所述聚合阴离子是聚合羧酸或磺酸的阴离子。

12. 如权利要求 10 所述的方法,其特征在于,所述聚合阴离子是聚苯乙烯磺酸的阴离子。

13. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述分散体 A) 包含有机溶剂、水或有机溶剂与水的混合物作为分散剂 D)。

14. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述分散体 A) 还包含交联剂和 / 或表面活性物质和 / 或添加剂,所述添加剂选自如下的化合物:醚、内酯、酰胺或内酰胺基团、砒、亚砒、糖、糖衍生物、糖醇、呋喃衍生物和 / 或二元醇或多元醇。

15. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,如果电介质对 pH 敏感,将所述分散体 A) 的 pH 调节至 4-8。

16. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在 20°C 和 100s^{-1} 的剪切速率下测得的所述分散体 A) 的粘度为 $1\text{-}200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

17. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述电极体 (2) 的电极材料是阀用金属或具有相当于阀用金属的电学性质的化合物。

18. 如权利要求 17 所述的方法,其特征在于,所述阀用金属或具有相当于阀用金属的电学性质的化合物是钽、铌、铝、钛、锆、钨、至少一种上述金属与其它元素的合金或 NbO 或 NbO 与其它元素的合金或化合物。

19. 如权利要求 17 所述的方法,其特征在于,所述电极材料基于铌或 NbO。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其特征在于,所述基于铌或铌氧化物的电极材料是:铌, NbO, 铌氧化物 NbO_x , 其中 x 是 0.8-1.2 的值, 铌氮化物, 铌氮氧化物或这些材料的混合物或至少一种所述材料与其它元素的合金或化合物。

21. 如权利要求 17 所述的方法,其特征在于,所述电介质是阀用金属的氧化物或具有相当于阀用金属的电学性质的化合物的氧化物。

22. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,将施加分散体 A) 及至少部分地去除和 / 或固化分散剂的步骤进行几次。

23. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,施加分散体 A) 之后,除去至少一些导电聚合物颗粒 B), 所述导电聚合物颗粒位于被电介质覆盖的电极体外表面上。

24. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,施加分散体 A) 和形成固体电解质之后,电容器任选地再形成导电外部接头 (5、6、8), 并且任选完成接触和包封。

25. 用如权利要求 1-24 中任一项所述方法制备的电解质电容器。

26. 如权利要求 25 所述的电解质电容器,其特征在于,以被电介质覆盖的电极体的重量计,所述电解质电容器的荷质比为 $500\text{-}500,000\ \mu\text{C/g}$ 。

27. 如权利要求 25 所述的电解质电容器在电子电路中的应用。

28. 包括如权利要求 25 所述的电解质电容器的电子电路。

电解质电容器的制备方法

[0001] 本申请是国际申请号为 PCT/EP2006/008583, 国际申请日为 2006 年 9 月 2 日的 PCT 国际专利申请进入中国阶段后的国家申请号为 200680033102.7, 发明名称为“电解质电容器的制备方法”的中国专利申请的分案申请。

发明领域

[0002] 本发明涉及具有低等效串联电阻和低剩余电流的电解质电容器的制备方法、由该方法制得的电解质电容器及所述电解质电容器的应用。

背景技术

[0003] 市售固体电解质电容器通常包括: 多孔金属电极、金属表面上的氧化物层、结合在多孔结构内的导电固体、外部电极(接头)如银层以及电接头和封套(encapsulation)。

[0004] 固体电解质电容器的例子有用电荷转移复合物或软锰矿或聚合物固体电解质制备的钽、铝、铌和铈氧化物电容器。使用多孔主体的优点在于, 高的表面积产生非常高的电容密度, 即可在小空间内实现高电容。

[0005] π -共轭聚合物由于具有高的导电性而尤其适合用作固体电解质。 π -共轭聚合物也称为导电聚合物或合成金属。因为聚合物在加工性能、重量以及通过化学修饰有目的地调节性质方面优于金属, 所以它们在经济上的重要性日益突出。已知的 π -共轭聚合物的例子有: 聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚亚苯基和聚(p-亚苯基-亚乙烯基), 尤其重要的是聚噻吩, 其中工业上应用的为聚-3,4-(亚乙基-1,2-二氧化)噻吩, 常常也称为聚(3,4-亚乙基二氧化噻吩), 因为其氧化形式具有非常高的导电性。

[0006] 电子领域的技术发展越来越需要具有非常低的等效串联电阻(ESR)的固体电解质电容器。其原因在于逻辑电压降低、集成密度提高和集成电路中的循环频率增加等。而且, 低 ESR 还能降低能耗, 尤其适用于利用移动电池工作的应用。所以, 人们希望尽可能降低固体电解质电容器的 ESR。

[0007] 欧洲专利说明书 EP-A-340 512 描述了从 3,4-亚乙基-1,2-二氧化噻吩制备固体电解质以及通过氧化聚合反应制备的其阳离子聚合物在电解质电容器中作为固体电解质的应用。聚(3,4-亚乙基二氧化噻吩)在固体电解质电容器中用作二氧化锰或电荷转移复合物的替代品, 由于其较高的导电性而能够降低等效串联电阻, 并改善频率性质。

[0008] 上述及其类似方法的缺点在于, 导电聚合物是在电解质电容器中通过原位聚合产生的。因此, 在溶剂的存在下, 诸如 3,4-亚乙基-1,2-二氧化噻吩等单体和氧化剂必然一起或相继结合到多孔金属主体中, 然后聚合。然而, 这种化学反应在电子元件的制备过程中是不利的, 因为在数以百万计的小型多孔元件中很难让化学反应总是以相同方式进行, 以产生相同规格的电容器。

[0009] 用于电容器的固体电解质在制备中原位聚合的另一个缺点在于, 氧化剂可能破坏金属电极上的介电层(氧化层)。通常使用过渡金属盐(例如 Fe(III) 盐)作为氧化剂。聚合后, 不仅导电聚合物而且还原的金属盐(例如 Fe(II) 盐)留在电极体中作为聚合反应

的反应产物。事实上可尝试通过随后的洗涤步骤除去这些盐。但是,这既昂贵,去除也不完全,即金属盐残留物仍然留在电极体上。人们已经知道,过渡金属尤其容易破坏电介质,使得剩余电流增加,从而导致电容器的寿命显著降低,甚至在苛刻条件下(例如高温和/或高的环境湿度)不能使用该电容器。

[0010] 并且,如果采用原位聚合,固体电解质电容器的制备过程花费非常大:通常,聚合过程(浸渍、聚合、洗涤)需要几个小时,在某些情况下必须使用存在爆炸危险或毒性的溶剂,并且要用到非常多的聚合过程来制备固体电解质。

[0011] 制备固体电解质电容器的化学原位过程的另一个缺点在于,通常氧化剂的阴离子或任选地其它单体阴离子成为导电聚合物的反离子。但是,因为它们非常小,所以这些离子不能以足够稳定的方式结合于聚合物。结果,可能发生反离子的扩散以及由此导致的电容器等效串联电阻(ESR)的增加,尤其是在升高的电容器使用温度下。化学原位聚合反应中可选地使用高分子量聚合物反离子不会产生足以导电的薄膜,因而不能产生低的ESR值。

[0012] 在日本专利申请JP-A 2001-102255中,将聚亚乙基二氧代噻吩/聚苯亚乙基磺酸层直接施加到氧化物薄膜上,以保护该氧化物薄膜和使固体电解质更好地粘附于氧化物薄膜。然后通过原位聚合将固体电解质施加到该层上。然而,该方法也存在不足,即必须进行原位聚合以产生具有低ESR的电容器。

[0013] 单体聚合也可以在没有氧化剂的情况下通过电化学方式进行。但是,电化学聚合需要先将导电薄膜沉积到金属电极的绝缘氧化物层上。为此,接下来需要倒过来进行存在上述缺点的原位聚合。最后,对于每个金属电极,该层必须实现电接触。在大规模生产中完成这种接触花费非常大,并可能破坏氧化物层。而且,电化学沉积到多孔金属电极的孔中非常困难,因为在电势的作用下,沉积主要在电极体的外侧发生。

[0014] 因此,仍然需要具有低等效串联电阻(ESR)和低剩余电流的固体电解质电容器的新型且更加简单的制备方法,所述方法中不需要原位聚合,电介质不会被金属离子破坏,并形成对热更加稳定的固体电解质。

发明内容

[0015] 因此,本发明的目的是提供上述方法以及由该方法改进的电容器。

[0016] 因为铌与钽相比更容易获得,去年以来对铌电容器和铌氧化物电容器在经济上的关注度显著增加。

[0017] 制备固体电解质的化学原位过程的缺点还在于,利用它不能制备基于铌或铌氧化物电极材料的、具有低剩余电流的固体电解质电容器。

[0018] 因此,仍然需要聚合物固体电解质电容器的制备方法,其中,电极材料基于铌或铌氧化物并且具有低的剩余电流和低ESR。

[0019] 本发明的另一个目的是提供所述聚合物固体电解质电容器的制备方法及相应的电容器,其中,电极材料基于铌或铌氧化物。

[0020] 现在我们意外地发现,如果电容器中的固体电解质用包含平均粒径1-100nm并且电导率大于10S/cm的导电聚合物颗粒的分散体制备,那么这种电容器就能满足这些要求。

[0021] 因此,本发明提供了电解质电容器的制备方法,所述方法至少包括以下步骤:

[0022] a) 在多孔主体上施加分散体A),所述多孔主体至少包括电极材料的多孔电极体

(2) 和覆盖此电极材料表面的电介质 (3), 所述分散体 A) 至少包含导电聚合物的颗粒 B) 和分散剂 D),

[0023] b) 为形成完全或部分覆盖电介质表面的固体电解质 (4), 至少部分地去除和 / 或固化分散剂 D),

[0024] 其特征在于, 分散体 A) 中导电聚合物颗粒 B) 的平均粒径为 1-100nm, 由颗粒 B) 所得薄膜的比电导率大于 10S/cm。

[0025] 颗粒 B) 所得薄膜的比电导率是干燥状态下薄膜的比电导率。

[0026] 我们意外地发现, 颗粒 B) 必须小于 100nm 以透入多孔电极体, 多孔电极体的孔径大于 500nm, 因此是颗粒 B) 的 5 倍以上。我们还意外地发现, 小颗粒 B) 在电极体中形成具有充分导电性的薄膜, 因为电阻是由颗粒间的接触电阻控制的, 并且通常随颗粒粒径的降低而增加。

[0027] 经超速离心测量来确定颗粒 B) 的粒径。一般过程参见 Colloid Polym. Sci. 267, 1113-1116(1989)。如果颗粒 B) 在分散体中溶胀, 则在溶胀状态下测定粒径。颗粒 B) 的粒径分布与分散体中颗粒的重量分布有关。

[0028] 所述方法中, 分散体 A) 中导电聚合物颗粒 B) 的平均粒径优选约为 1-80nm, 尤其优选 1-50nm, 更优选 5-40nm。

[0029] 所述方法中, 分散体 A) 中导电聚合物颗粒 B) 的粒径分布的 d_{90} 值优选小于 150nm, 尤其优选小于 100nm, 更优选小于 80nm, 最优选小于 50nm。

[0030] 所述方法中, 分散体 A) 中导电聚合物颗粒 B) 的粒径分布的 d_{10} 值优选大于 1nm, 尤其优选大于 3nm, 更优选大于 5nm。

[0031] 在本说明书中, 粒径分布的 d_{10} 值是指, 分散体 A) 中导电聚合物颗粒 B) 全部重量的 10% 是粒径小于或等于 d_{10} 值的那些颗粒 B)。粒径分布的 d_{90} 值是指, 分散体 A) 中导电聚合物颗粒 B) 全部重量的 90% 是粒径小于或等于 d_{90} 值的那些颗粒 B)。

[0032] 优选采用这样的分散体 A), 其形成干态薄膜后, 比电导率大于 10S/cm, 尤其优选大于 20S/cm, 更优选大于 50S/cm, 最优选大于 100S/cm, 在尤其优选的实施方式中, 大于 200S/cm。

[0033] 所述方法中, 优选分散体 A) 中金属阳离子的含量小于 5,000mg/kg, 尤其优选小于 1,000mg/kg, 更优选小于 200mg/kg。

[0034] 所述方法中, 优选分散体 A) 中过渡金属的含量小于 1,000mg/kg, 尤其优选小于 100mg/kg, 更优选小于 20mg/kg。

[0035] 所述方法中, 优选分散体 A) 中铁的含量小于 1,000mg/kg, 尤其优选小于 100mg/kg, 更优选小于 20mg/kg。

[0036] 分散体中金属浓度低具有较大的优势, 在固体电解质形成期间及电容器后续操作期间, 电介质不会遭到破坏。

[0037] 在用本发明方法制备的电解质电容器中, 电极材料形成具有高表面积的多孔主体, 例如为多孔烧结体或粗糙化薄膜的形式。此多孔体在后文中也简称电极体。

[0038] 电介质覆盖的电极体在后文中也简称为氧化电极体。术语“氧化电极体”还包括覆盖了不是由电极体氧化制备的电介质的电极体。

[0039] 被电介质覆盖且完全或部分地被固体电解质覆盖的电极体在后文中也简称为电

容器主体。

[0040] 电容器主体的外表面应理解为电容器主体的外部表面。

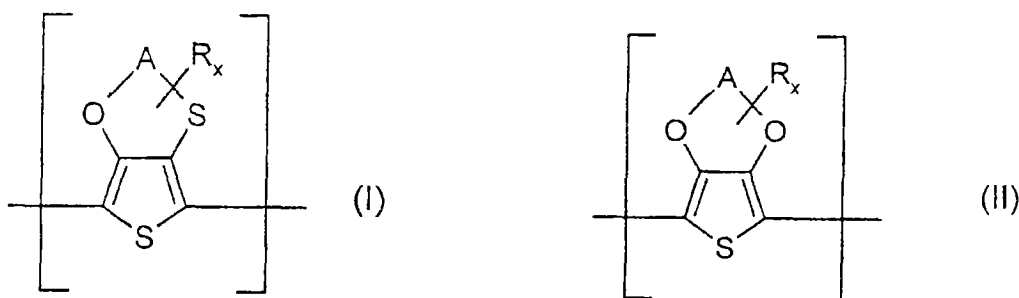
[0041] 在本发明的内容中,术语聚合物包括具有一个以上相同或不同重复单元的所有化合物。

[0042] 导电聚合物在这里应具体理解为氧化或还原后具有导电性的 π -共轭聚合物类化合物。优选地,导电聚合物应理解为氧化后电导率至少为 $1 \mu S \text{ cm}^{-1}$ 数量级的 π -共轭聚合物。

[0043] 分散体 A) 中导电聚合物颗粒 B) 优选包括任选地被取代的至少一种聚噻吩、聚吡咯或聚苯胺。

[0044] 尤其优选地,导电聚合物颗粒 B) 包括具有通式 (I) 或通式 (II) 的重复单元、或通式 (I) 和 (II) 的重复单元的至少一种聚噻吩:

[0045]



[0046] 式中,

[0047] A 表示任选取代的 C_1-C_5 -亚烷基,

[0048] R 表示任选取代的直链或支链 C_1-C_{18} -烷基、任选取代的直链或支链 C_5-C_{12} -环烷基、任选取代的直链或支链 C_6-C_{14} -芳基、任选取代的直链或支链 C_7-C_{18} -芳烷基、任选取代的直链或支链 C_1-C_4 -羟烷基或羟基,

[0049] x 表示 0-8 的整数。

[0050] A 结合有几个 R 基团时,它们可以相同或不同。

[0051] 通式 (I) 和 (II) 应理解为, x 个取代基 R 结合于亚烷基 A。

[0052] 尤其优选具有通式 (I)、(II) 的重复单元或通式 (I) 和 (II) 的重复单元的聚噻吩,其中, A 表示任选取代的 C_2-C_3 -亚烷基, x 表示 0 或 1。

[0053] 更优选任选取代的聚(3,4-亚乙基二氧代噻吩)作为固体电解质的导电聚合物。

[0054] 在本发明的内容中,前缀聚-应理解为聚合物或聚噻吩中包含一个以上的相同或不同重复单元。聚噻吩总共包含 n 个通式 (I) 或通式 (II) 或通式 (I) 和 (II) 的重复单元,其中, n 是 2-2,000 的整数,优选 2-100。聚噻吩内通式 (I) 和 / 或 (II) 的重复单元在各种情况下可以相同或不同。优选在各种情况具有相同的通式 (I) 或 (II) 或 (I) 和 (II) 的重复单元的聚噻吩。

[0055] 各种情况下,优选聚噻吩末端基团含 H。

[0056] 在本发明的内容中, C_1-C_5 -亚烷基优选是亚甲基、亚乙基、正亚丙基、正亚丁基或正亚戊基。 C_1-C_{18} -烷基 R 优选是直链或支链 C_1-C_{18} -烷基,例如甲基、乙基、正丙基或异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙

基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基， C_5-C_{12} -环烷基 R 表示例如环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环癸基， C_5-C_{14} -芳基 R 表示例如苯基或萘基， C_7-C_{18} -芳烷基 R 表示例如苄基、邻-、间-、对-甲苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、3,5-二甲苯基或三甲苯基。上述内容只是通过举例的方式说明本发明而并非覆盖所有情况。

[0057] 在本发明的内容中，基团 A 和 / 或基团 R 的其他可能的任选取代基包括各种有机基团，例如烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、卤素、醚、硫醚、二硫化物、亚砷、砷、磺酸酯、氨基、醛、酮、羧酸酯、羧酸、碳酸酯、羧化物、氰基、烷基甲硅烷和烷氧基甲硅烷基团以及羧酰胺基团。

[0058] 聚苯胺或聚吡咯可能的取代基包括例如上述基团 A 和 R 和 / 或基团 A 和 R 的进一步取代基。优选未取代的聚苯胺。

[0059] 本发明的范围包括上述和下文所列的所有基团定义、参数和解释，它们具有普遍性或在彼此的优选范围内提及，就是说也包括具体范围和优选范围间的任何所需组合。

[0060] 优选方法中用作固体电解质的聚噻吩可以是中性或阳离子的。在优选的实施方式中，它们是阳离子的，“阳离子”仅涉及聚噻吩主链上的电荷。根据基团 R 上的取代基，聚噻吩的结构单元中可携带正电荷或负电荷，正电荷位于聚噻吩主链上，负电荷任选地位于被磺酸酯或羧酸酯基团取代的基团 R 上。在该内容中，聚噻吩主链上的正电荷被基团 R 上任选存在的阴离子基团部分或完全饱和。整体来看，聚噻吩在上述情况下可以是阴离子性的、中性的甚至阴离子性的。但是，在本发明的内容中，它们都被视作阳离子聚噻吩，因为聚噻吩主链上正电荷是决定性的。通式中未示出正电荷，因为不能明确测定其精确数量和位置。然而，正电荷的数量至少为 1 且不大于 n，n 是聚噻吩内所有重复单元（相同或不同）的总数。

[0061] 如果任选被磺酸酯 - 或羧酸酯取代的负电荷基团 R 没能补偿正电荷，那么为了补偿正电荷，阳离子聚噻吩需要阴离子作为反离子。

[0062] 反离子可以是单体或聚合阴离子，后者在下文中也称为聚阴离子。

[0063] 聚合阴离子比单体阴离子更优选，因为它们有利于薄膜的形成，并且由于其尺寸而能够形成对热更稳定的导电薄膜。

[0064] 聚合阴离子可以是，例如，聚合羧酸的阴离子，例如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或聚马来酸，或聚合磺酸，例如聚苯乙烯磺酸和聚乙烯磺酸。这些聚羧酸和磺酸也可以是乙烯羧酸和乙烯磺酸与其它可聚合单体如丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物。

[0065] 所述颗粒 B) 中优选聚合羧酸或磺酸的阴离子作为聚合阴离子。

[0066] 尤其优选聚苯乙烯磺酸 (PSS) 的阴离子作为聚合阴离子。

[0067] 提供聚阴离子的聚酸的分子量优选为 1,000-2,000,000，尤其优选 2,000-500,000。聚酸或其碱金属盐可商业获得，例如聚苯乙烯磺酸和聚丙烯酸，或者可通过已知方法制备（例如参见 Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 E20 卷 Makromolekulare Stoffe, 第 2 部分, (1987), 第 1141 页及以下）。

[0068] 分散体 A) 可包含聚合阴离子和导电聚合物，具体重量比从 0.5 : 1 到 50 : 1，优选从 1 : 1 到 30 : 1，尤其优选 2 : 1 到 20 : 1。假定聚合期间发生完全转化，导电聚合物的重量在这里对应于所用单体的重量。

[0069] 作为单体阴离子形式的阴离子包括例如： C_1-C_{20} -烷磺酸的阴离子，例如甲烷-、乙烷-、丙烷-、丁烷-或更高级磺酸，例如十二烷基磺酸；脂肪族全氟磺酸的阴离子，例如三氟甲烷磺酸、全氟丁烷磺酸或全氟辛烷磺酸；脂肪族 C_1-C_{20} -羧酸的阴离子，例如 2-乙基己基羧酸的阴离子；脂肪族全氟羧酸，例如三氟乙酸或全氟辛酸；以及任选地被 C_1-C_{20} -烷基基团取代的芳香族磺酸的阴离子，例如苯磺酸，*o*-甲苯磺酸，对甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸；环烷磺酸的阴离子，例如樟脑磺酸或四氟硼酸酯、六氟磷酸酯、高氯酸酯、六氟锑酸酯、六氟砷酸酯或六氯锑酸酯。

[0070] 优选对甲苯磺酸、甲磺酸或樟脑磺酸用作单体阴离子。

[0071] 包含阴离子作为反离子以实现电荷补偿的阴离子聚噻吩常常也被本领域技术人员称为聚噻吩/(聚)阴离子复合物。

[0072] 分散体 A) 可包含一种或多种分散剂 D)。下述溶剂可作为分散剂 D) 的例子：脂肪醇，例如甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇；脂肪酮，例如丙酮和甲基乙基酮；脂肪族羧酸酯，例如乙酸乙酯和乙酸丁酯；芳族烃，例如甲苯和二甲苯；脂族烃，例如己烷、庚烷和环己烷；氯代烃，例如二氯甲烷和二氯乙烷；脂族腈，例如乙腈；脂族亚砷和砷，例如二甲亚砷和环丁砷；脂族羧酸酰胺，例如甲基乙酰胺、二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺；以及脂族和芳族脂族 (araliphatic) 醚，例如二乙醚和苯甲醚。水或水与上述有机溶剂的混合物也可用作分散剂 D)。

[0073] 优选的分散剂 D) 是水或其它质子溶剂，例如醇，如甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇、以及水与这些醇的混合物，尤其优选的溶剂是水。

[0074] 分散体 A) 还可包含其它成分，例如表面活性剂，如离子性和非离子性表面活性剂或助粘剂，例如有机功能性甲硅烷或其水解产物，例如 3-缩水甘油氧基丙基三烷氧基甲硅烷、3-氨基丙基三乙氧基甲硅烷、3-巯基丙基三甲氧基甲硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基甲硅烷、乙烯基三甲氧基甲硅烷或辛基三乙氧基甲硅烷；交联剂，例如蜜胺化合物，掩蔽的异氰酸酯、功能性甲硅烷——例如四乙氧基甲硅烷、烷氧基甲硅烷水解产物，如基于四乙氧基甲硅烷或环氧化甲硅烷，如 3-缩水甘油氧基丙基三烷氧基甲硅烷——聚氨基甲酸酯、聚丙烯酸酯或聚烯烃分散体。

[0075] 分散体 A) 优选包含能增加导电性的其它添加剂，例如含醚基团的化合物如四氢呋喃，含内酯基团的化合物如 γ -丁内酯和 γ -戊内酯，含酰胺或内酰胺基团的化合物如己内酰胺、*N*-甲基己内酰胺、*N,N*-二甲基乙酰胺、*N*-甲基乙酰胺、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、*N*-甲基甲酰胺、*N*-甲基甲酰苯胺，*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)，*N*-辛基吡咯烷酮和吡咯烷酮，砷和亚砷如环丁砷 (四亚甲基砷) 和二甲亚砷 (DMSO)，糖或糖衍生物如蔗糖、葡萄糖、果糖和乳糖、糖醇如山梨糖醇和甘露醇，呋喃衍生物如 2-呋喃羧酸和 3-呋喃羧酸，和/或二元醇或多元醇如乙二醇、丙三醇以及二乙二醇和三乙二醇。尤其优选四氢呋喃、*N*-甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮、乙二醇、二甲亚砷或山梨糖醇作为增加导电性的添加剂。

[0076] 分散体 A) 还可包含一种或多种可溶解在有机溶剂中的有机粘合剂，如聚乙酸乙烯酯、聚碳酸酯、聚乙烯基丁缩醛、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚氯乙烯、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚醚、聚酯、硅酮或苯乙烯/丙烯酸酯、乙酸乙烯酯/丙烯酸酯和乙烯/乙酸乙烯酯共聚物；或水溶性粘合剂如聚乙烯醇。

[0077] 分散体 A) 的 pH 为 1-14，优选 pH 1-8。对于腐蚀敏感性电介质如氧化铝或铌氧化

物,为了不破坏电介质,优选 pH 4-8 的分散体。

[0078] 分散体中可加入碱或酸来调节 pH。优选这样的添加剂,它不会破坏分散体的成膜性,且在较高的温度下(例如焊接温度)不挥发,而是在所述条件下保留在固体电解质中,例如 2-二甲基氨基乙醇、2,2'-亚氨基二乙醇或 2,2',2''-次氨基三乙醇等碱和聚苯乙烯磺酸等酸。

[0079] 分散体 A) 的粘度为 0.1-500mPa·s(20℃下测量,剪切速率 100s⁻¹),具体取决于应用方法。优选地,粘度为 1-200mPa·s,尤其优选 1-100mPa·s,更优选 3-50mPa·s。图 1 描述了固体电解质电容器的结构示意图,以钽电容器为例,包括

[0080] 1 电容器主体

[0081] 5 任选存在的导电外层

[0082] 6 石墨 / 银层

[0083] 7 至电极体 2 的导线接头

[0084] 8 外接头

[0085] 9 封套

[0086] 10 细节图

[0087] 图 2 描绘了图 1 中细节图 10 的放大视图,示出了钽电容器的示意性层状结构,包括

[0088] 10 细节图

[0089] 2 多孔电极体(阳极)

[0090] 3 电介质

[0091] 4 固体电解质(阴极)

[0092] 5 任选存在的导电外层

[0093] 6 石墨 / 银层。

[0094] 原则上,本发明电极电容器的制备过程如下:首先将具有高表面积的多孔金属粉末加压和浇注成多孔电极体。在该过程中,通常将电接触导线,优选用金属如钽的接触导线加压形成电极体。或者也可蚀刻金属薄膜来获取多孔薄膜。

[0095] 然后,例如通过电化学反应,用电介质即氧化物层来覆盖电极体。随后,根据本发明将至少包含导电聚合物颗粒 B) 和分散剂 D) 的分散体 A) 施涂于氧化的电极体,分散剂 D) 至少部分地除去和 / 或固化以形成固体电解质。任选地将其它层(在图 1 和图 2 中称为导电外层(5))施加于电容器主体外层上。将带有优良导电层的覆盖层,如石墨和银,或金属阴极体,用作传导电流的电极。最后,接触和包封电容器。

[0096] 电解质电容器的制备方法的特征在于,电极材料是钽用金属或优选具有与钽用金属相当的电学性质的化合物。

[0097] 在本发明的内容中,钽用金属应理解为,这些金属的氧化物层不会产生沿两个方向相等的电流:如果对阳极施加电压,钽用金属的氧化物层将阻断电流,而对阴极施加电压时,出现高电流而破坏氧化物层。钽用金属包括 Be、Mg、Al、Ge、Si、Sn、Sb、Bi、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta 和 W 以及至少一种所述金属与其它元素的合金或化合物。钽用金属的最常见例子是 Al、Ta 和 Nb。具有相当于钽用金属的电学性质的化合物是指那些可被氧化且氧化物层具有上述性质的金属导电性化合物。例如, NbO 具有金属导电性,但通常不视作钽用金属。

然而,氧化的 NbO 层具有阀用金属氧化物层的典型性质,因而 NbO 或 NbO 与其它元素的合金或化合物是具有相当于阀用金属的电学性质的化合物的典型例子。

[0098] 优选钽、铝等电极材料以及基于铌或铌氧化物的电极材料。

[0099] 基于铌或铌氧化物的电极材料应理解为其中铌或铌氧化物代表着最高物质含量组分的材料。

[0100] 基于铌或铌氧化物的电极材料优选是铌、NbO、铌氧化物 NbO_x(其中 x 可以是 0.8 到 1.2 的值)、铌氮化物、铌氧氮化物或这些材料的混合物,或至少一种上述材料与其它元素的合金或化合物。

[0101] 优选的合金是与至少一种阀用金属如 Be、Mg、Al、Ge、Si、Sn、Sb、Bi、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta 或 W 的合金。

[0102] 因此,术语“可氧化的金属”不仅指金属也指金属与其它元素的合金或化合物,只要它们具有金属导电性和可氧化性。

[0103] 将粉末形式的可氧化的金属进行烧结以得到多孔电极体,或者可在金属体上压印多孔结构。后者可通过蚀刻薄膜来进行。

[0104] 在合适的电解质如磷酸中,施加电压来氧化多孔电极体。所加的形成电压的大小取决于所要实现的氧化物层的厚度或电容器的后续使用电压。优选的形成电压为 1-300V,尤其优选 1-80V。

[0105] 优选地,电极体的制备中采用荷质比为 1,000-1,000,000 μ C/g 的金属粉末,尤其优选荷质比为 5,000-300,000 μ C/g,更优选荷质比为 5,000-150,000 μ C/g,最优选荷质比为 10,000-100,000 μ C/g。

[0106] 在本说明书中,荷质比的计算公式如下:

[0107] 荷质比 = (电容 * 阳极化电压) / 氧化的电极体的重量

[0108] 在本说明书中,所述电容得自氧化的电极在水性电解液中于 120Hz 下测定的电容。电解质的导电性足够高,使得 120Hz 下不会发生电解质电阻导致的电容下降。例如,采用浓度为 18% 的水性硫酸电解液进行测量。

[0109] 所用电极体的孔隙率为 10-90%,优选 30-80%,更优选 50-80%。

[0110] 多孔电极体的平均孔径为 10-10,000nm,优选 50-5,000nm,更优选 100-3,000nm。

[0111] 因此,本发明尤其优选地提供了电解质电容器的制备方法,其特征在于,阀用金属或具有相当于阀用金属的电学性质的化合物是钽、铌、铝、钛、锆、钨、至少一种上述金属与其它元素的合金或化合物、NbO 或 NbO 与其它元素的合金或化合物。

[0112] 电介质优选包括电极材料的氧化物。任选地包含其它元素和 / 或元素。氧化的电极体的电容取决于电介质的表面积和厚度,以及电介质的性质。荷质比度量的是每单位重量的氧化电极体可容纳多少电荷。荷质比的计算公式如下:

[0113] 荷质比 = (电容 * 标称电压) / 氧化的电极体的重量

[0114] 所述电容得自最终电容器在 120Hz 下测量的电容,标称电压指电容器的指定工作电压(额定电压)。氧化的电极体的重量是在无聚合物、接头和封套的情况下,覆盖了电介质的多孔电极材料的纯重量。

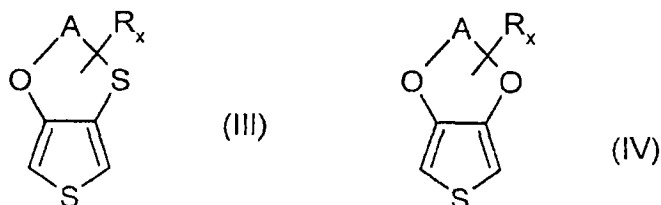
[0115] 优选地,用新方法制备的电解质电容器的荷质比为 500-500,000 μ C/g,尤其优选荷质比为 2,000-150,000 μ C/g,更优选荷质比为 2,000-100,000 μ C/g,最优选荷质比为

5,000–50,000 $\mu\text{C/g}$ 。

[0116] 用于制备分散体中导电聚合物颗粒 B) 的前体 (在下文中也称为前体) 应理解为表示相应的单体或其衍生物。也可采用各种前体的混合物。合适的单体前体包括:例如,任选取代的噻吩、吡咯或苯胺,优选任选取代的噻吩,尤其优选任选取代的 3,4-亚烷基二氧噻吩。

[0117] 可提及的取代的 3,4-亚烷基二氧噻吩的例子包括通式 (III) 或 (IV) 的化合物或通式 (III) 和 (IV) 噻吩的混合物。

[0118]



[0119] 式中,

[0120] A 代表任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_5$ -亚烷基,优选任选取代的 $\text{C}_2\text{-C}_3$ -亚烷基,

[0121] R 代表任选取代的直链或支链 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -烷基基团,优选任选取代的直链或支链 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基基团,任选取代的直链或支链 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -环烷基基团,任选取代的直链或支链 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -芳基基团,任选取代的直链或支链 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -芳烷基基团,任选取代的直链或支链 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -羟烷基基团,优选任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_2$ -羟烷基基团,或羟基基团,

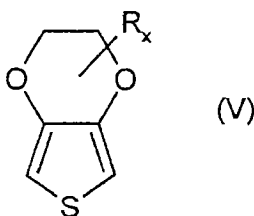
[0122] x 代表 0–8 的整数,优选 0–6,尤其优选 0–1,

[0123] 如果几个 R 基团结合于 A,它们可相同或不同。

[0124] 任选取代的 3,4-亚乙基二氧噻吩是尤其优选的单体前体。

[0125] 可提及的取代的 3,4-亚乙基二氧噻吩的例子包括通式 (V) 的化合物,

[0126]



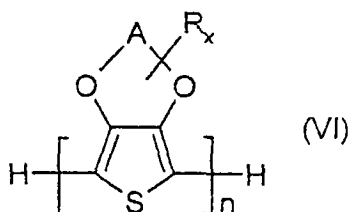
[0127] 式中,

[0128] R 和 x 具有如通式 (III) 和 (IV) 中所述相同的含义。

[0129] 在本发明的内容中,这些单体前体的衍生物应理解为这些单体前体的二聚体或三聚体。单体前体的较高分子量的衍生物,即四聚体、五聚体等也是可能的衍生物。

[0130] 可提及的取代的 3,4-亚烷基二氧噻吩的衍生物的例子包括通式 (VI) 的化合物,

[0131]



[0132] 式中,

- [0133] n 代表 2-20 的整数, 优选 2-6, 尤其优选 2 或 3,
- [0134] A、R 和 x 具有通式 (III) 和 (IV) 中所述相同的含义。
- [0135] 衍生物可由相同或不同的单体单元构建, 可以纯的形式以及彼此之间的混合物和 / 或与单体前体的混合物的形式应用。在本发明的内容中, 这些前体的氧化或还原形式也包括在术语“前体”的含义内, 只要像上面列出的前体那样, 它们在聚合期间形成相同的导电聚合物。
- [0136] 上述前体, 尤其是噻吩, 优选是 3,4- 亚烷基二氧噻吩, 其可能的取代基是通式 (III) 和 (IV) 中针对 R 所提及的基团。
- [0137] 吡咯和苯胺的可能的取代基包括上述基团 A 和 R 和 / 或基团 A 和 R 的进一步取代基。
- [0138] 基团 A 和 / 或基团 R 任选可能的进一步取代基是通式 (I) 和 (II) 中提及的有机基团。
- [0139] 用于制备导电聚合物及其衍生物的单体前体的制备方法是本领域技术人员已知的, 例如参见 L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik & J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* 12(2000) 481-494 及本文引用的文献。
- [0140] 制备聚噻吩所需的通式 (III) 的 3,4- 亚烷基氧噻吩是本领域技术人员已知的, 并可通过已知方法制备 (例如, 根据 P. Blanchard, A. Cappon, E. Levillain, Y. Nicolas, P. Frère and J. Roncali, *Org. Lett.* 4(4), 2002, p. 607-609)。
- [0141] 在类似于诸如 EP-A 440 957 (US 5, 300, 575) 所述的条件下, 从上述前体制备分散体。对分散体制备的一个改良是使用离子交换剂来去除无机盐成分或其一部分。例如, 所述改良可参见 DE-A 19627071 (US 6, 376, 105)。举例而言, 离子交换剂可与产物一起进行搅拌, 或者将产物转移到离子交换填充柱上。举例而言, 采用离子交换剂可实现本文所述的低金属含量。
- [0142] 举例而言, 脱盐后可采用高压匀浆器来降低分散体 A) 中颗粒 B) 的粒径。也可重复该过程以增加效果。已经证明, 100 到 2,000bar 的显著高压能显著降低粒径。
- [0143] 制备聚苯胺 / 聚阴离子或聚噻吩 / 聚阴离子复合物并且随后制成在一种或多种溶剂中的分散体或再分散体也是可能的。
- [0144] 分散体 A) 中导电聚合物颗粒 B) 的固体含量为 0.1-90 重量%, 优选 0.5-30 重量%, 更优选 0.5-10 重量%。
- [0145] 导电聚合物颗粒 B) 优选形成稳定的分散体。但是, 也可使用不稳定的分散体, 只要在使用前搅拌、滚动或振摇以确保颗粒 B) 均匀分布。
- [0146] 可通过已知方法, 例如通过旋涂、浸渍、倾倒、滴加、喷涂、雾化涂布、刮刀涂布、刷涂或印刷, 例如喷墨印刷、滤网印刷、接触印刷或塞印刷 (tampon printing), 将分散体 A) 施涂于电极体的电介质上。
- [0147] 举例而言, 可通过增加或降低压力、振动、超声或加热以促进分散体透入多孔电极体中。
- [0148] 可在电极体的电介质上直接进行施涂, 或使用粘附促进剂进行施涂, 所述粘附促进剂如甲硅烷, 例如有机功能性的甲硅烷或其水解产物, 例如 3- 缩水甘油氧基丙基三烷氧基甲硅烷、3- 氨基丙基三乙氧基甲硅烷、3- 巯基丙基三甲氧基甲硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基

丙基三甲氧基甲硅烷、乙烯基三甲氧基甲硅烷或辛基三乙氧基甲硅烷和 / 或一种或多种其它功能层。

[0149] 施涂分散体 A) 之后, 优选除去分散剂 D), 以使颗粒 B) 与分散体中任选的其它添加剂形成固体电解质。然而, 固体电解质中也可能残留至少一部分分散剂 D)。根据分散剂 D) 的性质, 它可完全固化, 或者仅仅是经部分去除后残留的一部分固化。

[0150] 施涂分散体后, 分散剂 D) 的去除可通过在室温下简单蒸发来实现。然而, 为了获得较高的处理速率, 更优选在升高的温度下去除分散剂 D), 例如 20–300°C, 优选 40–250°C。热后处理可与溶剂的去除直接联合, 或者可独立于分散体涂料的制备过程。

[0151] 热处理的持续时间为 5 秒到几个小时, 取决于涂布所用分散体的性质。热处理中也可采用不同温度及保持时间的温度曲线。

[0152] 热处理的过程如下: 例如, 使涂布的氧化电极体通过处在所需温度下的加热室, 移动的速率能使在选定的温度下达到所需的保持时间, 或者使其与处在所需温度下的热板接触所需的保持时间。而且, 热处理可在烘箱或几个不同温度的烘箱中进行。

[0153] 对于金属氧化物电介质, 例如用金属的氧化物, 形成固体电解质之后, 宜通过电化学反应再形成氧化物薄膜, 以修复氧化物薄膜中的任何缺陷, 从而降低最终电容器的剩余电流。在所述再形成期间, 将电容器主体浸渍到电解液中并对电极体施加正电压。通过的电流在氧化物薄膜的缺陷处再形成氧化物, 或在有高电流流过的缺陷处消除导电聚合物。

[0154] 根据氧化电极体的性质, 宜将氧化电极体浸入分散体中几次, 以获得较厚的聚合物层和 / 或较高的电介质表面覆盖。

[0155] 优选地, 分散体 A) 的涂布及分散剂 D) 的至少部分去除和 / 或固化进行几次。

[0156] 在 a) 分散体的涂布与 b) 分散剂 D) 的至少部分去除和 / 或固化之间可任选地进行其它步骤。

[0157] 作为任选的其它步骤, 例如, 可从氧化电极体上再去除一些分散体, 可用相同或不同的分散体进行进一步的浸渍, 用任选包含添加剂的相同或不同的溶剂进行漂洗, 或者进行储存。

[0158] 我们意外地发现, 涂布之后和干燥之前, 从氧化电极体的外表面去除分散剂可产生较高的覆盖率和较低的 ESR, 尤其在几次浸渍和干燥循环的情况下。

[0159] 因此, 优选以下方法: 涂布分散体 A) 之后, 尤其优选尽可能多地除去电极体外表面上的至少一些导电聚合物颗粒 B)。这可通过例如漂洗、擦除、吹净、甩胶等方法实现。应用超声、热或辐射来除去外部聚合物膜也是可能的。优选用溶剂漂洗, 尤其是用作分散剂的溶剂。

[0160] 然而, 至少部分地去除和 / 或固化分散剂 D) 之后, 导电聚合物颗粒 B) 也可通过超声、激光束、溶剂或机械分离等方法从电极体的外表面上除去。

[0161] 固体电解质对电介质的覆盖率的测定过程如下: 在干和湿状态下, 在 120Hz 下测定电容器的电容。覆盖率是指干状态电容与湿状态电容的比值, 以百分比表示。干状态表示, 电容器在升高的温度下 (80–120°C) 干燥几个小时, 然后测定。湿状态表示电容器在升高的压力下暴露在饱和大气湿度 (例如蒸气压锅炉) 中几个小时。该过程期间, 蒸气透入没有被固体电解质覆盖的孔, 在该处起到液体电解质的作用。

[0162] 固体电解质对电介质的覆盖率优选大于 50%, 更优选大于 70%, 尤其优选大于

80%。

[0163] 制备固体电解质之后,可对电容器主体进一步涂布导电层,例如导电外层。优选地,涂布例如欧洲专利申请 EP-A 1 524 678(US 6,987,663)所述的聚合物外层。具有优良导电性的其它层,例如石墨和 / 或银层可用作集电器。最后,接触并包封电容器。

[0164] 因此,本发明方法提供了具有低等效串联电阻 (ESR) 和低剩余电流的固体电解质电容器的可能的制备方法,所述方法不需要原位聚合,电介质不会被金属离子破坏,并且与已知方法相比,形成对热更稳定的固体电解质。而且,本发明方法还提供了聚合物-固体电解质电容器的可能的制备方法,所述电容器的电极材料基于铌或铌氧化物并且具有低的剩余电流和低 ESR,所述制备迄今为止通过固体电解质的原位聚合反应不能实现。

[0165] 基于低剩余电流和低 ESR,本发明制备的电解质电容器尤其适合用作电子电路元件,例如滤波电容器或去耦电容器。本发明还提供了其应用,优选在电子电路中的应用,所述电路存在于例如计算机(台式、膝上型、服务器)、计算机外围设备(例如 PC 卡)、便携式电子设备(例如手机、数码相机或电子娱乐系统)、电子娱乐系统设备(例如 CD/DVD 播放器和计算机游戏控制台)、导航系统、电信设备、家用电器、电源或汽车电子设备。

[0166] 下面的实施例是为了通过例子的方式阐述本发明而不应解释为限制性的。

实施例

[0167] 实施例 1:

[0168] 首先将 868 克去离子水和 330 克平均分子量为 70,000、固体含量为 3.8 重量%的聚苯乙烯磺酸水溶液引入带有搅拌器和内部温度计的 2 升三颈烧瓶中。反应温度保持在 20 到 25°C 之间。加入 5.1 克 3,4-亚乙基二氧噻吩,同时搅拌。将该溶液搅拌 30 分钟,然后加入 0.03 克硫酸铁(III)和 9.5 克过硫酸钠,将该溶液再搅拌 24 小时。

[0169] 反应结束后,为除去无机盐,加入 100 毫升强酸性阳离子交换剂和 250 毫升弱碱性阴离子交换剂,将所得溶液再搅拌 2 小时。滤去离子交换剂。用高压匀浆器,在 700bar 的压力下,将聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸酯分散体匀浆化 10 次。然后,将分散体浓缩至固体含量 1.6%。

[0170] 用上述方法制备的分散体 A)-1 具有以下粒径分布:

[0171] d_{10} 19nm

[0172] d_{50} 26nm

[0173] d_{90} 40nm

[0174] 导电聚合物颗粒 B) 的直径是基于分散体中颗粒 B) 的重量分布与粒径的函数。通过超速离心测量进行确定。测定溶胀状态下的颗粒粒径。

[0175] 在 100Hz 剪切速率和 20°C 下,分散体的粘度为 26mPa*s。对分散体 A)-1 中金属含量的 ICP 分析得到以下结果:

[0176]

钠(Na):	110 mg/kg
镁(Mg):	0.58 mg/kg
铝(Al):	1.0 mg/kg
硅(Si):	1.2 mg/kg
磷(P):	5.9 mg/kg
钾(K):	0.53 mg/kg
钙(Ca):	3.9 mg/kg
铬(Cr):	0.16 mg/kg
铁(Fe):	0.89 mg/kg
锌(Zn):	<0.01 mg/kg

[0177] 实施例 2:

[0178] 将 5 克二甲亚砜 (DMSO) 加入到 100 克实施例 1 的分散体 A) 中, 搅拌该混合物形成分散体 A)-2。通过旋涂机 (Chemat Technology KW-4A) 以 1,000rpm 的速率持续旋涂 5 秒, 将此分散体 A)-2 的一部分旋涂到玻璃显微镜载玻片 (26 毫米 *26 毫米 *1 毫米) 上。120°C 下干燥样品 10 分钟。然后用导电银涂布显微镜载玻片的两个相对边缘。导电银干燥之后, 使两个银条相接触并用 Keithley 199 万用表测定表面电阻。用 Tencor Alpha Step 500 断面测量仪测定层厚度。根据公式 $\sigma = 1/(R_s * d)$, 由表面电阻和层厚度 d 确定比电导率 σ 。层厚度为 120nm, 比电导率为 483S/cm。

[0179] 实施例 3:

[0180] 3.1 氧化电极体的制备

[0181] 将包含钽线 7 的、比电容为 50,000 μ FV/g 的钽粉末压制成块并烧结, 以形成 4.2 毫米 *3 毫米 *1 毫米的尺寸。多孔电极体 (2) 的平均孔径为 580nm, 使之于 30V 下在磷酸电解液中阳极化, 以形成电介质。

[0182] 3.2 由本发明方法制备固体电解质

[0183] 将 100 克实施例 1 的分散体 A)-1、4 克二甲亚砜 (DMSO) 和 0.5 克 3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基甲硅烷 (Silquest A-187, OSi Specialties) 在玻璃烧杯中用搅拌器剧烈混合, 以形成分散体 A)-3。

[0184] 将氧化的电极体浸渍到该分散体 A)-3 中 1 分钟。然后将浸渍的电极体在流水下冲洗, 以除去电极体外表面上的分散体 A)-3。然后, 在 120°C 下干燥 10 分钟。将浸渍、冲洗和干燥步骤再进行 9 次。

[0185] 3.3 聚合物外层的制备

[0186] a) 分散体 A)-4 的制备

[0187] 首先将 868 克去离子水和 330 克平均分子量为 70,000、固体含量为 3.8 重量%的聚苯乙烯磺酸水溶液引入一带有搅拌器和内部温度计的 2 升三颈烧瓶中。将反应温度保持在 20-25°C。加入 5.1 克 3,4- 亚乙基二氧噻吩, 同时搅拌。将该溶液搅拌 30 分钟, 然后加入 0.03 克硫酸铁 (III) 和 9.5 克过硫酸钠, 将溶液再搅拌 24 小时。

[0188] 反应结束后, 为除去无机盐, 加入 100 毫升强酸性阳离子交换剂和 250 毫升弱碱性

阴离子交换剂,将所得溶液再搅拌 2 小时。滤去离子交换剂。

[0189] b)PEDT/ 甲苯磺酸酯粉末的制备

[0190] 首先将 2.5 升去离子水引入 5 升带有搅拌器和温度计的玻璃反应器中。引入 214.2 克对甲苯磺酸一水合物和 2.25 克硫酸铁 (III) 七水合物,同时搅拌。完全溶解后,加入 85.8 克 3,4-亚乙基二氧噻吩并将混合物搅拌 30 分钟。然后引入 192.9 克过氧化二硫酸钠,同时搅拌。混合物在室温下再搅拌 24 小时。反应结束后,在瓷吸滤器上滤去 PEDT/ 甲苯磺酸酯粉末,用 3 升去离子水洗涤,最后在 100°C 下干燥 6 小时,得到 89 克蓝黑色的 PEDT- 甲苯磺酸酯粉末。

[0191] 将 180 克 PEDT/PSS 分散体 A)-4、10 克磺基聚酯 (Eastek 1100, Eastman)、8 克二甲亚砷、1 克 3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基甲硅烷 (Silquest A-187, OSi Specialties) 和 0.4 克润湿剂 (Dynol 604, Air Products) 在玻璃烧杯中用搅拌器剧烈混合 1 小时。然后通过球磨溶解装置分散 2 克 PEDT/ 甲苯磺酸酯粉末。为此,加入 300 克锆氧化物球珠 (\varnothing 1 mm),混合物在 7,000rpm 下搅拌 1 小时,同时用水冷却。最后,在 0.8 μ m 筛网上分离研磨球珠。所得分散体 A)-5 的固体含量为 4.7%。

[0192] 将来自 3.2 的电容器主体浸渍到该分散体 A)-5 中,然后在 120°C 下干燥 10 分钟。

[0193] 最后,用石墨和银层涂布电极体。

[0194] 用上述方式制备的 18 个电容器平均具有以下电学性质:

[0195] 电容 :84.3 μ F

[0196] ESR :22.4m Ω

[0197] 剩余电流 :0.16 μ A

[0198] 电容在 120Hz 下测定,等效串联电阻 (ESR) 在 100kHz 下通过 LCR 测定仪 (Agilent 4284A) 测定。施加 10 伏电压 3 分钟后,用 Keithley 199 万用表测定剩余电流。

[0199] 对比例 1:

[0200] 类似于实施例 1 制备分散体,但没有后续的匀浆化。

[0201] 以此方式制备的分散体 A)-6 具有以下粒径分布:

[0202] d_{10} 60nm

[0203] d_{50} 147nm

[0204] d_{90} 244nm

[0205] 类似于实施例 3 制备 9 个电容器,只是使用以下分散体 A)-7 来形成固体电解质。

[0206] 将 100 克分散体 A)-6、4 克二甲亚砷 (DMSO) 和 0.5 克 3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基甲硅烷 (Silquest A-187, OSi Specialties) 在玻璃烧杯中用搅拌器剧烈混合以形成分散体 A)-7。

[0207] 所得 9 个电容器具有以下电学性质:

[0208] 电容 :2.8 μ F

[0209] ESR :123.6m Ω

[0210] 剩余电流 :0.24 μ A

[0211] 电容在 120Hz 下测定,等效串联电阻 (ESR) 在 100kHz 下通过 LCR 测定仪 (Agilent 4284A) 测定。施加 10 伏电压 3 分钟后,用 Keithley 199 万用表测定剩余电流。

[0212] 这些电容器的电容仅为实施例 3 中电容器电容的约 3%。由此可认为,对比例中分

散体 A)-7 的导电颗粒不能充分渗入电极体的孔中,虽然其平均粒径 (147nm) 明显小于电极体的平均孔径 (580nm)。

[0213] 对比例 2:

[0214] 类似于实施例 3.1 制备 18 个阳极化的电极体。这些电极体通过化学原位聚合方法涂布固体电解质。

[0215] 为此,制备了以下溶液,该溶液包含 1 重量份数的 3,4-亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON® M, H. C. S. G. 公司 (H. C. Starck GmbH)) 和 20 重量份数的浓度为 40 重量%的对甲苯磺酸铁 (III) 的乙醇溶液 (BAYTRON® C-E, H. C. S. G. 公司 (H. C. Starck GmbH))。

[0216] 该溶液用于浸渍所述 18 个阳极化电极体 2。将电极体 2 浸渍到该溶液中,然后在室温 (20°C) 下干燥 30 分钟。随后,在 50°C 干燥箱中热处理 30 分钟。然后,将电极体在浓度为 2 重量%的对甲苯磺酸水溶液中浸渍 60 分钟。电极体在浓度为 0.25 重量%的对甲苯磺酸水溶液中再形成 30 分钟,然后在蒸馏水中漂洗并干燥。所述浸渍、干燥、热处理和再形成步骤对同一电极体再进行 2 次。

[0217] 然后类似于实施例 3.3,在电容器主体上形成聚合物外层。最后,用石墨和银层涂覆电极体。

[0218] 所得 18 个电容器具有以下电学性质:

[0219] 电容:83.0 μ F

[0220] ESR:23.1m Ω

[0221] 剩余电流:4.85 μ A

[0222] 电容在 120Hz 下测定,等效串联电阻 (ESR) 在 100kHz 下通过 LCR 测定仪 (Agilent 4284A) 测定。施加 10 伏电压 3 分钟后,用 Keithley 199 万用表测定剩余电流。

[0223] 得到了与本发明方法相同的电容和 ESR 值 (实施例 3)。但是,本发明用于形成固体电解质的方法仅需 2 小时,不需要化学反应且基于水性分散体。另一方面,原位化学反应需要约 9 小时,且必须小心处理存在爆炸危险的溶液。虽然剧烈洗涤,在原位反应中仍没能去除所有的铁盐。相对于本发明实际无金属的方法,对比例中产生显著更高的剩余电流。

[0224] 实施例 4:

[0225] 4.1 氧化电极体的制备

[0226] 将包含钽线 7 的、比电容为 150,000 μ FV/g 的钽粉末压制成块并烧结,以形成 1.7 毫米*1.1 毫米*1.1 毫米的尺寸。多孔电极体 2 的平均孔径为 190nm,使之于 12V 下在磷酸电解液中阳极化,以形成电介质。

[0227] 4.2 由本发明方法制备固体电解质

[0228] 将 100 克实施例 1 的分散体 A)-1、4 克二甲亚砜 (DMSO) 和 0.5 克 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基甲硅烷 (Silquest A-187, OSi Specialties) 在玻璃烧杯中用搅拌器剧烈混合,以形成分散体 A)-8。

[0229] 将氧化的电极体浸渍到该分散体 A)-8 中 1 分钟。然后将浸渍的电极体在流水下冲洗,以除去电极体外表面上的分散体 A)-8。然后,在 120°C 下干燥 10 分钟。将浸渍、冲洗和干燥步骤再进行 9 次。

[0230] 4.3 聚合物外层的制备

[0231] 首先将 868 克去离子水和 330 克平均分子量为 70,000、固体含量为 3.8 重量%的

聚苯乙烯磺酸水溶液引入一带有搅拌器和内部温度计的 2 升三颈烧瓶中。将反应温度保持在 20–25°C。

[0232] 加入 5.1 克 3,4-亚乙基二氧噻吩,同时搅拌。将该溶液搅拌 30 分钟。然后加入 0.03 克硫酸铁 (III) 和 9.5 克过硫酸钠,将溶液再搅拌 24 小时。

[0233] 反应结束后,为除去无机盐,加入 100 毫升强酸性阳离子交换剂和 250 毫升弱碱性阴离子交换剂,将所得溶液再搅拌 2 小时。滤去离子交换剂。

[0234] 将 180 克 PEDT/PSS 分散体、5 克磺基聚酯 (Eastek 1100, Eastman)、8 克二甲亚砷、1 克 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基甲硅烷 (Silquest A-187, OSi Specialties) 和 0.4 克润湿剂 (Dynol 604, Air Products) 在玻璃烧杯中用搅拌器剧烈混合 1 小时。

[0235] 将电容器主体浸渍到该分散体 A)-9 中,然后在 120°C 下干燥 10 分钟。将浸渍和干燥过程再进行一次。

[0236] 最后,用石墨和银层涂布电极体。

[0237] 上述方式制备的 9 个电容器平均具有以下电学性质:

[0238] 电容:64.2 μ F

[0239] ESR:63.3m Ω

[0240] 剩余电流:2.6 μ A

[0241] 电容在 120Hz 下测定,等效串联电阻 (ESR) 在 100kHz 下通过 LCR 测定仪 (Agilent 4284A) 测定。施加 4 伏电压 3 分钟后,用 Keithley 199 万用表测定剩余电流。

[0242] 实施例 5:

[0243] 将 100 克实施例 1 的分散体 A)-1、4 克二甲亚砷 (DMSO) 和 0.5 克 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基甲硅烷 (Silquest A-187, OSi Specialties) 在玻璃烧杯中用搅拌器剧烈混合以形成分散体。然后加入 2-二甲基氨基乙醇,将该分散体的 pH 调节至 6。

[0244] 将已经 20V 下阳极化、尺寸为 4 毫米*4 毫米的多孔铝薄膜浸渍到该分散体中 1 分钟。然后在流水下冲洗浸渍的电极体,以去除电极体外表面上的分散体。然后,在 120°C 下干燥 10 分钟。将所述浸渍、冲洗和干燥步骤再进行 9 次。

[0245] 聚合物外层的制备类似于实施例 4.3。

[0246] 最后,用石墨和银层涂布电极体。

[0247] 所得 9 个电容器平均具有以下电学性质:

[0248] 电容:14 μ F

[0249] ESR:15m Ω

[0250] 剩余电流:0.26 μ A

[0251] 电容在 120Hz 下测定,等效串联电阻 (ESR) 在 100kHz 下通过 LCR 测定仪 (Agilent 4284A) 测定。施加 6.3 伏电压 3 分钟后,用 Keithley 199 万用表测定剩余电流。

[0252] 实施例 6:

[0253] 6.1 氧化电极体的制备

[0254] 将包含钽线 7 的、比电容为 80,000 μ FV/g 的铌氧化物粉末压制成块并烧结,以形成 5 毫米*3.5 毫米*1 毫米的尺寸。将多孔电极体 2 在 30V 下于磷酸电解液中阳极化,以形成电介质。

[0255] 6.2 由本发明方法制备固体电解质

[0256] 将氧化的电极体浸渍到实施例 3.2 制备的分散体 A)-3 中 1 分钟。然后将浸渍的电极体在流水下冲洗,以除去电极体外表面上的分散体 A)-3。然后,在 120°C 下干燥 10 分钟。将所述浸渍、冲洗和干燥步骤再进行 9 次。

[0257] 6.3 聚合物外层的制备

[0258] 将来自 3.2 的将电容器主体浸渍到实施例 3.3 的分散体 A)-5 中,然后在 120°C 下干燥 10 分钟。将所述干燥和浸渍步骤再进行一次。

[0259] 最后,用石墨和银层涂布电极体,在 15V 的电压下老化 1 小时。

[0260] 所得 18 个电容器平均具有以下电学性质:

[0261] 电容:114 μ F

[0262] ESR:43m Ω

[0263] 剩余电流:3.5 μ A

[0264] 电容在 120Hz 下测定,等效串联电阻 (ESR) 在 100kHz 下通过 LCR 测定仪 (Agilent 4284A) 在 10V 偏压下测定。施加 10 伏电压 3 分钟后,用 Keithley 199 万用表测定剩余电流。

[0265] 对比例 3:

[0266] 类似于实施例 6.1 制备 18 个阳极化的电极体。这些电极体通过化学原位聚合方法涂布固体电解质。

[0267] 为此,制备了以下溶液,该溶液包含 1 重量份数的 3,4-亚乙基二氧噻吩 (BAYTRON®M, H. C. S. G. 公司 (H. C. Starck GmbH)) 和 20 重量份数的浓度为 40 重量%的对甲苯磺酸铁 (III) 的乙醇溶液 (BAYTRON®C-E, H. C. S. G. 公司 (H. C. Starck GmbH))。

[0268] 该溶液用于浸渍所述 18 个阳极化电极体 2。将电极体 2 浸渍到该溶液中,然后在室温下 (20°C) 干燥 30 分钟。随后,在 50°C 干燥箱中热处理 30 分钟。然后,将电极体在浓度为 2 重量%的对甲苯磺酸水溶液中浸渍 60 分钟。电极体在浓度为 0.25 重量%的对甲苯磺酸水溶液中再形成 30 分钟,然后在蒸馏水中漂洗并干燥。所述浸渍、干燥、热处理和再形成步骤对同一电极体再进行 2 次。

[0269] 然后类似于实施例 6.3,形成电容器主体的聚合物外层。最后,用石墨和银层涂布电极体并在 15V 的电压下老化 1 小时。

[0270] 所有电容器在制备后发生电短路。

[0271] 因此,根据本发明的方法,可从基于铌或铌氧化物的电极材料制备低 ESR、低剩余电流的聚合物固体电解质电容器 (实施例 6),而用常规化学原位聚合方法不可能得到低的剩余电流 (对比例 3)。

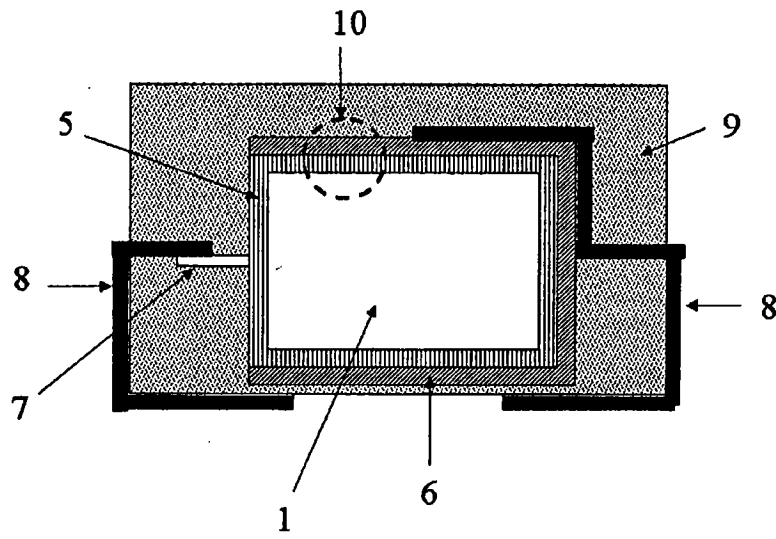


图 1

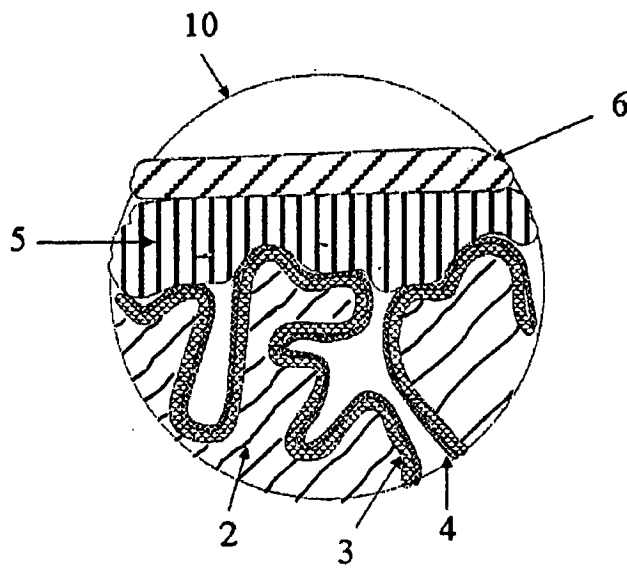


图 2