



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101055803 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 03

(21) 申请号 200610077404. 6

JP 特开平 11-121281 A, 1999. 04. 30, 全文.

(22) 申请日 2006. 04. 11

审查员 张馨芳

(30) 优先权数据

102005016727. 6 2005. 04. 11 DE

(73) 专利权人 H. C. 施塔克股份有限公司

地址 德国戈斯拉

(72) 发明人 U·默克 K·乌索 F·约纳斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 郭广迅 李连涛

(51) Int. Cl.

H01G 9/028(2006. 01)

H01G 9/00(2006. 01)

H01G 13/00(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2003-229330 A, 2003. 08. 15, 全文.

JP 特开 2002-25862 A, 2002. 01. 25, 全文.

US 5972052 A, 1999. 10. 26, 全文.

US 6602741 B1, 2003. 08. 05, 全文.

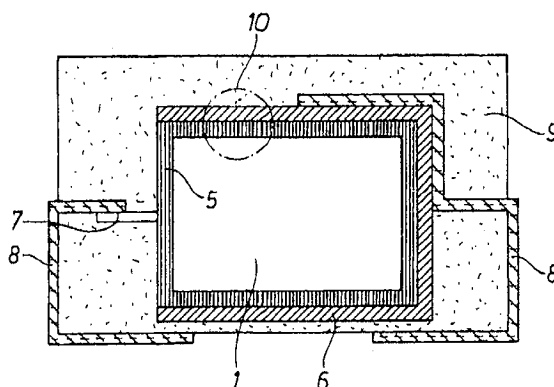
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 1 页

(54) 发明名称

具有聚合物外层的电解质电容器及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及制备具有低等效串联电阻和低残余电流的电解质电容器的方法, 该电容器包括导电聚合物的固体电解质和含有以分散体形式涂布的导电聚合物的外层。本发明还提供用这种方法制备的电解质电容器和这种电解质电容器的用途。



1. 制备电解质电容器的方法, 其中在电容器体 (1) 上涂布分散体 a), 所述电容器体 (1) 至少含有:

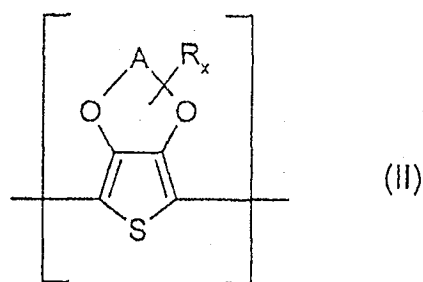
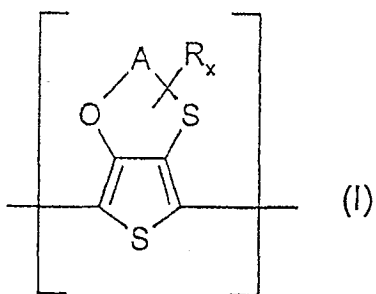
电极材料的多孔电极体 (2),

覆盖该电极材料表面的电介质 (3),

至少含有一种导电材料的固体电解质 (4), 其完全或部分覆盖电介质表面,

所述分散体 a) 至少含有:

导电聚合物粒子 b), 其包括至少一种任选取代的聚苯胺和 / 或一种具有通式 (I) 或通式 (II) 重复单元或通式 (I) 和 (II) 重复单元的聚噻吩:



其中

A 表示任选取代的 C_1-C_5 - 亚烷基,

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

x 代表 0 至 8 的整数, 和

在多个基团 R 键合于 A 的情况中, 它们可以相同或不同,

和基料 c) 以及分散剂 d),

且, 为形成导电的聚合物外层, 所述分散剂 d) 至少被部分去除, 和 / 或基料 c) 是固化的,

其中分散体 a) 中的导电聚合物粒子 b) 具有 70-500nm 的平均直径。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中在分散体 a) 中导电聚合物粒子 b) 的直径分布的 d_{10} 值大于 50nm, 且粒子直径分布的 d_{90} 值小于 600nm。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中分散体 a) 中的聚噻吩为聚 (3,4- 亚乙基二氧基噻吩)。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中分散体 a) 还包含至少一种聚合阴离子。

5. 权利要求 4 的方法, 其中聚合阴离子是聚羧酸或磺酸的阴离子。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中在分散体 a) 中包含的基料 c) 是聚有机基料。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其中分散体 a) 含有作为分散剂 d) 的有机溶剂、水或其混合物。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中分散体 a) 还包含交联剂和 / 或表面活性物质和 / 或其它的添加剂。

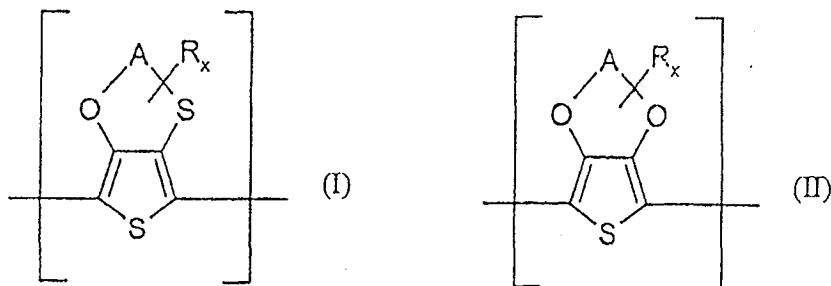
9. 根据权利要求 8 的方法, 其中分散体 a) 含有作为其它添加剂的含有醚、内酯、酰胺或内酰胺基团的化合物、砒、亚砒、糖、糖衍生物、糖醇、呋喃衍生物和 / 或二或多元醇。

10. 根据权利要求 1 的方法, 其中在对 pH 敏感的电介质的情况中, 将分散体 a) 的 pH 调节至 4-8。

11. 根据权利要求 1 的方法,其中固体电解质 (4) 的导电材料是导电聚合物。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中固体电解质 (4) 中所含的导电聚合物为任选取代的聚噻吩、聚吡咯或聚苯胺。

13. 根据权利要求 12 的方法,其中固体电解质 (4) 中所含的导电聚合物是具有通式 (I) 或通式 (II) 重复单元或通式 (I) 和 (II) 重复单元的聚噻吩



其中基团 A 和 R 以及下标 x 具有在权利要求 1 中给出的含义。

14. 根据权利要求 13 的方法,其中固体电解质中所含的导电聚合物为聚 (3,4- 亚乙基二氧基噻吩)。

15. 根据权利要求 1 的方法,其中固体电解质含有单体阴离子。

16. 根据权利要求 1 的方法,其中电极体 (2) 的电极材料是贵金属或具有类似于贵金属电特性的化合物。

17. 根据权利要求 16 的方法,其中贵金属或具有类似于贵金属电特性的化合物是钽、铌、铝、钛、锆、钨、钼、至少一种这些金属与其它元素的合金或化合物或 NbO 或 NbO 与其它元素的合金或化合物。

18. 根据权利要求 1 的方法,其中电介质是贵金属的氧化物或具有类似于贵金属电特性化合物的氧化物。

19. 根据权利要求 1 的方法,其中在涂布分散体 a) 和形成导电聚合物外层之后,电容器任选装备有其它的导电外部接触点,任选接触并封装。

20. 由根据权利要求 1 的方法制得的电解质电容器。

21. 根据权利要求 20 的电解质电容器,其中聚合物外层的平均层厚度为 1-100 μm 。

22. 根据权利要求 20 的电解质电容器,其中电解质电容器具有大于 10,000 $\mu\text{C/g}$ 的荷质比,基于被电介质覆盖的电极体的重量。

23. 一种包含根据权利要求 20 的电解质电容器的电子电路。

具有聚合物外层的电解质电容器及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在 35U. S. C. § 119(a-e) 下于 2005 年 4 月 11 日提交的德国申请 DE 10 2005 016727 的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及具有低等效串联电阻和低残余电流的电解质电容器的制备方法,该电容器包括导电聚合物固体电解质和含导电聚合物的外层,还涉及由这种方法制备的电解质电容器和这种电解质电容器的用途。

背景技术

[0004] 市场上供应的固体电解质电容器通常含有多孔金属电极、在金属表面上的氧化层、引入到多孔结构中的导电固体、外部电极(接触),例如银层,和其它电触点和包胶。

[0005] 固体电解质电容器的例子为钽、铝、铌和氧化铌电容器,其带有电荷转移络合物,或软锰矿或聚合物固体电解质。使用多孔体具有的优势是因为大的表面积可获得非常高的电容密度,即在小的空间可获得高的电容。

[0006] 由于其高的电导率, π -共轭的聚合物尤其适于作为固体电解质。 π -共轭聚合物也称为导电聚合物或合成金属。由于聚合物在加工性能、重量和通过化学改性对各性能进行定向调节方面都优于金属,因此其在经济上越来越重要。已知的 π -共轭聚合物的例子是聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚亚苯基和聚(对亚苯基-亚乙烯基),特别重要的工业用聚噻吩是聚-3,4-(亚乙基-1,2-二氧)噻吩,通常也称为聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩),因为其氧化形式具有非常高的电导率。

[0007] 电子技术的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。这是因为例如在集成电路中需要降低逻辑电压、更高的集成密度和不断增加的周期频率。此外,低的 ESR 还降低能量消耗,其尤其有利于移动电池操作的应用。因此,期望将固体电解质电容器的 ESR 降低至尽可能低的值。

[0008] 欧洲专利 EP-A-340 512 的说明书中描述了由 3,4-亚乙基-1,2-二氧基噻吩制备固体电解质的方法,以及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,其中所述阳离子聚合物是通过氧化聚合制得的。聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)作为固体电解质电容器中二氧化锰或电荷转移络合物的替代物,由于较高的电导率,其降低了电容器的等效串联电阻,并改善了频率特性。

[0009] 除低的 ESR 之外,现代固体电解质电容器还需要低的残余电流和对外应力良好的稳定性。特别是在生产过程中,在电容器阳极的封装中产生高的机械应力,其可大大增加电容器阳极的残余电流。

[0010] 首先通过在电容器阳极上大约 5-50 μm 厚的导电聚合物外层可以获得对这种应力的稳定性及由此的低残余电流。该层用作电容器阳极和阴极侧面接触点之间的机械缓冲。其避免例如银层(接触)与电介质直接接触或在机械应力下损坏它,因而防止电容器

的残余电流增加。导电聚合物外层其自身应该具有所谓的自修复特性：尽管具有缓冲作用也出现的外部阳极表面上的电介质中相对小的缺陷是电绝缘的，因为外层的导电性在缺陷处被电流破坏。

[0011] 通过原地聚合形成厚的聚合物外层很难。在这方面，所述层的形成需要非常多的涂布循环。由于高次数的涂布循环，外层变成很不均匀，特别是电容器阳极的边缘通常不能被充分覆盖。据日本专利申请 JP-A-2003-188052 报道均匀的边缘覆盖需要昂贵的协调工艺参数。然而，这使得生产工艺对故障非常敏感。为更快构成层而加入粘合材料也很困难，因为粘合材料在原地聚合时阻碍氧化。此外，原地聚合的层通常必需通过洗涤除去残余的盐，结果在聚合物层中出现孔。

[0012] 通过电化学聚合可获得边缘覆盖良好的致密的导电外层。但是，电化学聚合需要首先将导电薄膜沉积在电容器阳极的绝缘氧化层上，然后将该层分别与各电容器电接触。这种接触在大规模生产中非常昂贵并能损坏氧化层。

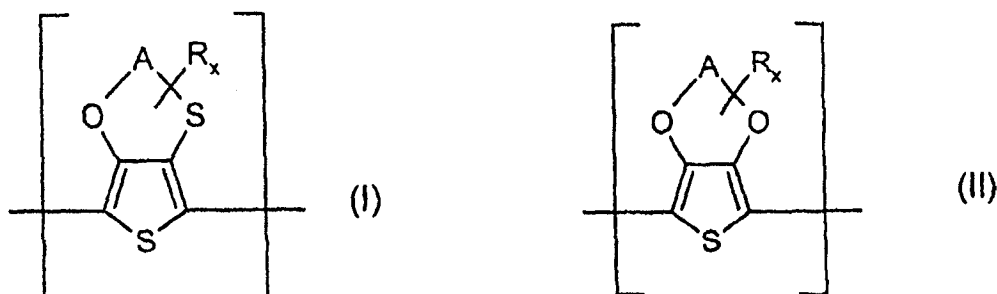
[0013] 由于在单个粉粒之间具有高的接触电阻，因此使用含有导电聚合物粉末和基料的配方会有太高的电阻而不能制得具有低 ESR 的固体电解质电容器。

[0014] 在日本专利申请 JP-A-2001-102255 和 JP-A-2001-060535 中，将聚亚乙基二氧基噻吩 / 聚苯乙烯磺酸 (PEDT/PSS)，也称为聚亚乙基二氧基噻吩 / 聚苯乙烯磺酸络合物或 PEDT/PSS 络合物，直接涂布于氧化膜以保护该氧化膜，并改善固体电解质对氧化膜的粘附。然后通过原地聚合的方法或通过用四氰基喹啉并二甲烷盐溶液浸渍电容器阳极使所述外层涂布于该层。然而，该方法的缺点是 PEDT/PSS 络合物不能渗入具有小孔的多孔阳极体内。因此，不能用于现代的高孔阳极材料。

[0015] US 6,001,281 在实施例中描述了具有原地制备的聚亚乙基二氧基噻吩 (PEDT) 固体电解质和 PEDT/PSS 络合物外层的电容器。但是，这类电容器的缺点在于它们具有 130mΩ 及更高的高 ESR。

[0016] 在尚未公开的德国专利申请 DE-A-10349112 中，通过涂布分散体产生一种聚合物外层，所述分散体包含至少一种聚合阴离子和至少一种任选取代的聚苯胺和 / 或至少一种具有通式 (I)、(II) 重复单元或通式 (I) 和 (II) 重复单元的聚噻吩和基料。

[0017]



[0018] 虽然通过这种方法能改善边缘覆盖，然而依靠这种方法不能可靠地重复制得致密的聚合物外层。

[0019] 因此仍然需要一种改进的生产固体电解质电容器的方法，该电容器具有低的等效串联电阻 (ESR)，用它可以简单可靠地重复制造具有良好边缘覆盖的致密聚合物外层。因此本发明的目的是提供这种方法和通过这种方法改善的电容器。

发明内容

[0020] 现已令人惊奇地发现,含有导电的聚苯胺和 / 或特别是具有平均粒子直径范围为 70-500nm 的聚噻吩和基料的分散体能满足这些要求。

[0021] 在分散体中含有导电聚合物的粒子 b) 的直径分布对电解质电容器外层的形成具有显著的影响。特别是,用具有下述分散体的封闭聚合物膜不能覆盖电容器体的边缘和角落,其中所述分散体主要含有平均直径小于 70nm 的粒子 b)。因此,有目的的调整分散体中的粒径分布能可靠地实现角落和边缘的良好覆盖。

[0022] 因此本发明提供一种制备电解质电容器的方法,其中,在电容器体上涂布分散体 a),所述电容器体至少含有:

[0023] 电极材料的多孔电极体,

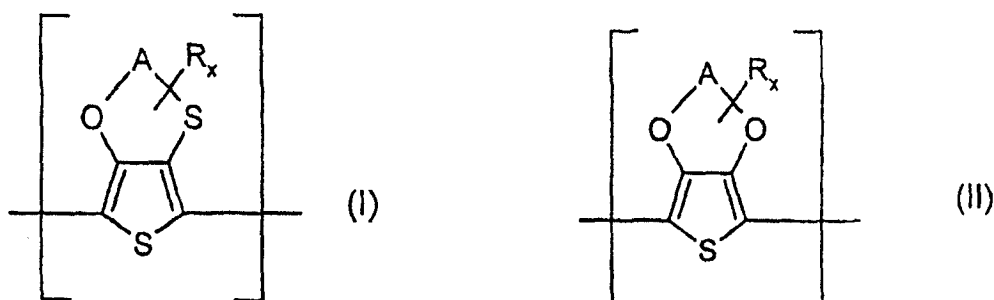
[0024] 覆盖电极材料表面的电介质,

[0025] 至少含有完全或部分覆盖电介质表面的导电材料,优选导电聚合物的固体电解质,

[0026] 所述分散体 a) 至少含有:

[0027] 导电聚合物粒子 b),其包括至少一种任选取代的聚苯胺和 / 或至少一种具有通式 (I) 或通式 (II) 重复单元或通式 (I) 和 (II) 重复单元的聚噻吩

[0028]



[0029] 其中

[0030] A 表示任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_5$ -亚烷基,

[0031] R 表示直链或支链的、任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -烷基,任选取代的 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -环烷基,任选取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -芳基,任选取代的 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ -芳烷基,任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -羟烷基或羟基,

[0032] x 代表 0 至 8 的整数,和

[0033] 在多个基团 R 键合于 A 的情况中,它们可以相同或不同,

[0034] 和基料 c) 以及分散剂 d),

[0035] 以形成导电的聚合物外层,

[0036] 所述分散剂 d) 至少部分被去除和 / 或基料 c) 是固化的,

[0037] 其特征在于分散体 a) 中的导电聚合物粒子 b) 具有 70-500nm 的平均直径。通式 (I) 和 (II) 应理解为表示 x 个取代基 R 可以键合到亚烷基 A 上。

附图说明

[0038] 通过下列非限制性附图来进一步阐述本发明,其中:

[0039] 图 1 是固体电解质电容器构造的图示;和

[0040] 图 2 是图 1 的局部 10 的放大图,其表示电容器的层结构图。

具体实施方式

[0041] 除非另外特别指定,在说明书和权利要求书中所使用的,包括在实施例中所使用的所有数字可读作其前面存在措辞“约”,即使是在该措辞没有明确地出现的情况。同样,这里所引用的任何数值范围拟包括其中所包含的子区间。

[0042] 导电聚合物的粒子 b) 的直径与分散体 a) 中作为粒径函数的粒子 b) 的重量分布有关。其可通过例如超离心测量来测定。

[0043] 在根据本发明的方法中,分散体 a) 中导电聚合物的粒子 b) 优选具有 90–400nm 的平均直径,特别优选 100–300nm。

[0044] 优选的是,在分散体 a) 中导电聚合物粒子 b) 的直径分布具有大于 50nm 的 d_{10} 值和小于 600nm 的 d_{90} 值,特别优选大于 70nm 的 d_{10} 值和小于 500nm 的 d_{90} 值,更特别优选大于 80nm 的 d_{10} 值和小于 400nm 的 d_{90} 值。

[0045] 在这方面,直径分布的 d_{10} 值表示在分散体 a) 中全部导电聚合物粒子 b) 总重量的 10% 可以分配给那些具有小于或等于 d_{10} 值直径的粒子 b)。直径分布的 d_{90} 值表示在分散体 a) 中全部导电聚合物粒子 b) 总重量的 90% 可分配给那些具有小于或等于 d_{90} 值直径的粒子 b)。

[0046] 在由根据本发明的方法制得的电解质电容器中,电极材料形成具有高表面积的多孔体并且例如为多孔烧结体或粗糙膜的形式。在下文中该多孔体也被简称为电极体。

[0047] 在下文中,用电介质覆盖的电极体也被简称为氧化电极体。术语“氧化电极体”还包括那些由不是通过电极体的氧化而制备的电介质覆盖的电极体。

[0048] 在下文中,用电介质覆盖的和用固体电解质完全地或部分地覆盖的电极体也被简称为电容器。

[0049] 在这里,根据本发明方法由分散体 a) 制备的导电层被称为聚合物外层,其中所述分散体 a) 包含至少一种任选取代的聚苯胺和 / 或至少一种具有通式 (I) 或通式 (II) 重复单元或通式 (I) 和 (II) 重复单元的聚噻吩和至少一种基料 c)。

[0050] 优选的是,分散体 a) 包含至少一种聚合的有机基料 c)。可特别优选的聚合有机基料 c) 是例如聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚丁酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酰胺、聚丙烯腈、苯乙烯 / 丙烯酸酯、醋酸乙烯酯 / 丙烯酸酯和乙烯 / 醋酸乙烯酯共聚物、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚苯乙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚砜、三聚氰胺 / 甲醛树脂、环氧树脂、硅树脂或纤维素。优选可能的聚合有机基料 c) 还可以是通过添加交联剂并随后交联制得的那些,例如三聚氰胺化合物,封闭异氰酸酯或功能化硅烷,例如 3- 缩水甘油氧基丙基三烷氧基硅烷、四乙氧基硅烷和四乙氧基硅烷水解产物,或可交联的聚合物,例如聚氨酯、聚丙烯酸酯或聚烯烃。这种适于作为聚合基料 c) 的交联产物也可例如通过加入的交联剂与任选包含于分散体 a) 内的聚合物阴离子反应来形成。优选的基料 c) 是具有充足热稳定性的那些,以便可承受成品电容器在以后所暴露的温度,例如 220–260°C 的焊接温度。

[0051] 在分散体中聚合基料 c) 的固体含量为 0.1–90wt%, 优选 0.5–30wt%, 更特别优选 0.5–10wt%。

[0052] 分散体 a) 可含有一种或多种分散剂 d)。可提及下列溶剂作为分散剂 d) 的例子:

脂族醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇;脂族酮,例如丙酮和甲基乙基酮;脂族羧酸酯,例如乙酸乙酯和醋酸丁酯;芳香烃,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;和脂族和芳脂族醚,例如二乙醚和苯甲醚。可进一步使用水或水与上述有机溶剂的混合物作为分散剂 d)。

[0053] 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,和水与这些醇的混合物,水是特别优选的溶剂。

[0054] 适当时基料 c) 也可用作分散剂 d)。

[0055] 在本发明范围内,术语聚合物包括所有具有一个以上相同或不同重复单元的化合物。

[0056] 导电聚合物在这里理解为特别是指在氧化或还原后具有导电性的 π -共轭聚合物类型的化合物。优选导电聚合物理解为是指那些在氧化后具有大约至少 $1 \mu \text{Scm}^{-1}$ 电导率的 π -共轭聚合物。

[0057] 在本发明范围内,前缀“聚”理解为是指在聚合物或聚噻吩中含有一个以上相同或不同的重复单元。聚噻吩含有总共 n 个通式 (I) 或通式 (II) 或通式 (I) 和 (II) 的重复单元,其中 n 为 2-2,000 的整数,优选为 2-100。在聚噻吩中通式 (I) 和 / 或 (II) 的重复单元在每种情况下可以相同或不同。优选在每种情况下具有相同的通式 (I)、(II) 或 (I) 和 (II) 的重复单元的聚噻吩。

[0058] 优选的是,在每种情况下聚噻吩的每个端基上带有 H。

[0059] 固体电解质可含有任选取代的聚噻吩、任选取代的聚吡咯或任选取代的聚苯胺作为导电聚合物。

[0060] 优选的用于固体电解质的导电聚合物是具有通式 (I)、(II) 重复单元或通式 (I) 和 (II) 重复单元的聚噻吩,其中 A、R 和 x 具有上述对通式 (I) 和 (II) 所给出的定义。

[0061] 具有通式 (I)、(II) 重复单元或通式 (I) 和 (II) 重复单元的聚噻吩是特别优选的,其中 A 代表任选取代的 C_2 - C_3 -亚烷基和 x 代表 0 或 1。

[0062] 更特别优选聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)作为固体电解质的导电聚合物。

[0063] 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 优选代表直链或直链的 C_1 - C_{18} -烷基,例如甲基、乙基、正或异丙基、正、异、仲或叔丁基、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、1,2-二甲丙基、2,2-二甲丙基、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 代表例如环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环十一烷基, C_5 - C_{14} -芳基 R 代表例如苯基或萘基,和 C_7 - C_{18} -芳烷基 R 代表例如苄基、邻-、间-、对甲基苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、3,5-二甲苯基或 2,4,6-三甲苯基。上述列举仅用来以举例的方式阐述本发明,其不能被认为是对本发明的限定。

[0064] 基团 A 和或基团 R 可任选被许多有机基团进一步取代,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、羧酸酯、氰基、烷基硅烷和烷氧基硅烷基团以及羧酰胺基团。

[0065] 可能取代聚苯胺的取代基是例如上面所列的基团 A 和 R 和 / 或基团 A 和 R 进一步

被取代的取代基。优选未取代的聚苯胺。

[0066] 在优选的方法中,用作固体电解质的聚噻吩可以是中性的或阳离子的。在优选的实施方案中,它们是阳离子的,“阳离子”仅指位于聚噻吩主链上的电荷。取决于基团 R 上的取代基,聚噻吩可在结构单元中带正和负电荷,正电荷位于聚噻吩主链上,而负电荷任选在由磺酸酯或羧酸酯基团取代的基团 R 上。在这方面,聚噻吩主链上的正电荷可被在基团 R 上任选存在的阴离子基团部分或完全饱和。总而言之,在这些情况中,聚噻吩可为阳离子的、中性的甚至是阴离子的。尽管如此,在本发明范围内,它们全被认为是阳离子聚噻吩,因为聚噻吩主链上的正电荷是决定性的。正电荷没有表示在式中,因为它们的准确数字和位置不能清楚地确定。然而,正电荷的数目至少为 1,且不大于 n,其中 n 是聚噻吩内所有重复单元(相同或不同)的总数。

[0067] 为补偿正电荷,如果这未曾被任选磺酸酯-或羧酸酯-取代并因此带负电的基团 R 所完成,则阳离子聚噻吩需要阴离子作为平衡离子。

[0068] 平衡离子可以是单体或聚合的阴离子,在下文中后者也被称为聚阴离子。

[0069] 用于固体电解质中的聚合阴离子可以是例如聚合羧酸类阴离子,例如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或聚马来酸或聚磺酸,例如聚苯乙烯磺酸和聚乙烯基磺酸。这些聚羧酸和磺酸类物质也可以是具有其它可聚合单体的乙烯基羧酸和乙烯基磺酸的共聚物,例如丙烯酸酯和苯乙烯。

[0070] 单体阴离子优选用于固体电解质,因为它们能更好地渗入氧化电极体内。

[0071] 用作单体阴离子的阴离子是例如以下化合物的阴离子: C_1-C_{20} -链烷磺酸,例如甲-、乙-、丙-、丁-、或更高级磺酸,例如十二烷磺酸,脂族全氟磺酸,例如三氟甲磺酸、全氟丁磺酸或全氟辛磺酸,脂族 C_1-C_{20} -羧酸,例如 2-乙基己基羧酸,脂族全氟羧酸,例如三氟乙酸或全氟辛酸,和任选由 C_1-C_{20} -烷基取代的芳族磺酸,例如苯磺酸、间甲苯磺酸、对甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸,和环烷基磺酸,例如樟脑磺酸,或四氟硼酸盐、六氟磷酸盐、过氯酸盐、六氟锑酸盐、六氟砷酸盐或六氯锑酸盐。

[0072] 优选的是对甲苯磺酸、甲磺酸或樟脑磺酸的阴离子。

[0073] 含有阴离子作为平衡离子用于电荷补偿的阳离子聚噻吩通常也被本领域技术人员称为聚噻吩/(聚)阴离子络合物。

[0074] 除导电聚合物和任选的平衡离子之外,固体电解质可含有基料、交联剂、表面活性物质,如离子或非离子型表面活性剂或增粘剂,和/或另外的添加剂。

[0075] 增粘剂是例如有机功能化硅烷或其水解产物,例如 3-缩水甘油氧基丙基三烷氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷或辛基三乙氧基硅烷。

[0076] 固体电解质优选含有导电聚合物和单体阴离子作为平衡离子。

[0077] 固体电解质优选在电介质表面上形成厚度小于 200nm,特别优选小于 100nm,更特别优选小于 50nm 的层。

[0078] 用固体电解质覆盖电介质可如下所述进行确定:在干燥和潮湿状态在 120Hz 下测量电容器的电容。覆盖率为干燥状态下电容与潮湿状态下电容的比值,以百分数表示。干燥状态是指测量前将电容器在升高的温度(80-120℃)下干燥若干小时。潮湿状态是指在升高的压力下,如在蒸汽压力锅炉中,使电容器暴露在饱和空气湿度下若干小时。在此过程

中,湿气渗入未被固体电解质覆盖的孔中并在那里充当液体电解质。

[0079] 固体电解质对电介质的覆盖率优选大于 50%,尤其优选大于 70%,更优选大于 80%。

[0080] 如图 1 和图 2 中所示,聚合物外层优选在电容器体的全部或部分外表面上。外表面理解为是指电容器体的外表面。

[0081] 图 1 描述了以钽电容器为例的固体电解质电容器的结构图,包括:

[0082] 1 电容器体

[0083] 5 聚合物外层

[0084] 6 石墨/银层

[0085] 7 与电极体 2 接触的导线

[0086] 8 外接点

[0087] 9 封装

[0088] 10 局部图

[0089] 图 2 是图 1 的局部 10 放大图,其表示钽电容器的层结构图,包括:

[0090] 10 局部图

[0091] 2 多孔电极体(阳极)

[0092] 3 电介质

[0093] 4 固体电解质

[0094] 5 聚合物外层

[0095] 6 石墨/银层

[0096] 下文的几何表面积应理解为是指由几何尺寸产生的电容器体 1 的外表面积。对于矩形平行立面体的烧结体,其几何表面积相应为:

[0097]
$$\text{几何表面积} = 2(L*B + L*H + B*H),$$

[0098] 其中 L 是体长度, B 是体宽度和 H 是体高度,* 表示乘号。在本文中,仅考虑其上存在聚合物外层的电容器体 1 的部分。

[0099] 如果在一个电容器中使用多个电容器体 1,则各个几何表面积一起加起来得到总的几何表面积。

[0100] 对于含有例如缠绕膜作为多孔电极体的固体电解质,使用展开膜(长度、宽度)的尺寸作为度量。

[0101] 替代含有导电聚合物的固体电解质,固体电解质电容器也可包括含有非聚合导电物质的固体电解质,例如电荷转移络合物,例如 TCNQ(7,7,8,8-四氰基-1,4-喹啉并二甲烷)、二氧化锰或诸如那些能形成离子液体的盐。在这种固体电解质电容器中聚合物外层也导致了低残余电流。

[0102] 对在分散体 a) 中具有通式 (I)、(II) 重复单元或通式 (I) 和 (II) 重复单元的导电聚合物的聚噻吩粒子 b),与用于固体电解质中的聚噻吩相同的优选结构特征同样适用。

[0103] 聚合或单体阴离子能用作分散体 a) 中所述粒子 b) 的聚苯胺和/或聚噻吩的平衡离子,其中所述粒子 b) 具有通式 (I)、(II) 重复单元或通式 (I) 和 (II) 重复单元。然而,优选的是,聚合阴离子用作分散体 a) 中的平衡离子。

[0104] 在这里聚合阴离子可以是例如聚合羧酸类阴离子,例如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸

或聚马来酸或聚磺酸,例如聚苯乙烯磺酸和聚乙烯基磺酸。这些聚羧酸和磺酸类物质也可以是乙烯基羧酸和乙烯基磺酸与其它可聚合单体的共聚物,其它可聚合单体为例如丙烯酸酯和苯乙烯。

[0105] 优选聚羧酸或磺酸的阴离子作为所述粒子 b) 中的聚合阴离子。

[0106] 特别优选的是,聚苯乙烯磺酸 (PSS) 的阴离子作为聚合阴离子。

[0107] 提供聚阴离子的聚酸的分子量优选为 1,000 至 2,000,000,特别优选 2,000 至 500,000。聚酸或它们的碱金属盐可商购获得,例如聚苯乙烯磺酸和聚丙烯酸,或者也可用已知的方法制备(例如参见 Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. E 20 Makromolekulare Stoffe, 第 2 部分, (1987), p. 1141 及随后各页)。

[0108] 分散体 a) 可含有聚阴离子和导电聚合物,其重量比特别是 0.5 : 1 至 50 : 1,优选 1 : 1 至 30 : 1,特别优选 2 : 1 至 20 : 1。此处导电聚合物的重量对应于所使用的单体的重量,假设在聚合期间全部发生转化。

[0109] 分散体 a) 还可以包括单体阴离子。对于单体阴离子,与上述对固体电解质所列的相同的优选阴离子同样适用。

[0110] 分散体 a) 还可包括另外的组分,例如表面活性物质,例如离子和非离子表面活性剂或增粘剂,例如有机功能化硅烷或其水解产物;例如 3- 缩水甘油氧基丙基三烷氧基硅烷、3- 氨基丙基三乙氧基硅烷、3- 巯基丙基三甲氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷或辛基三乙氧基硅烷。

[0111] 聚合物外层的厚度优选为 1-1,000 μm ,更优选为 1-100 μm ,更特别优选 2-50 μm ,尤其特别优选 4-20 μm 。层厚度可根据外表面而变化。特别是,电容器体边缘的层厚度可比电容器体正面的更厚或更薄。然而,优选实际上均匀的厚度。

[0112] 相对于基料 c) 和导电聚合物就其组成而言聚合物外层可以是均匀或不均匀分布的。优选是均匀分布的。

[0113] 聚合物外层可以是形成电容器体外层的多层体系的组件。因此,在固体电解质和聚合物外层之间可以存在一层或多层另外的功能层(例如增粘剂层)。然而,并不因此而削弱聚合物外层的电功能。聚合物外层上还可以存在另外的功能层。而且,电容器体上还可存在几个聚合物外层。

[0114] 优选的是,聚合物外层直接在固体电解质上。聚合物外层优选渗入电容器体的边缘区域,以获得与固体电解质的良好电接触,并提高对电容器体的粘附力,但不穿透所有孔的整个深度(例如参见图 2)。

[0115] 在特别优选的实施方案中,通过本发明新方法制得的电解质电容器包括含有聚(3,4- 亚乙基二氧基噻吩) (PEDT) 的固体电解质和含有聚苯乙烯磺酸 (PSS) 和聚(3,4- 亚乙基二氧基噻吩) 的聚合物外层,后者在文献中通常也被称为 PEDT/PSS 或 PEDOT/PSS。

[0116] 在更特别优选的实施方案中,通过本发明新方法制得的电解质电容器包括聚(3,4- 亚乙基二氧基噻吩) 和单体平衡离子的固体电解质及 PEDT/PSS 和基料 c) 的聚合物外层。

[0117] 另外优选制备电解质电容器的方法,其特征在于电极材料为贵金属或具有类似于贵金属电特性的化合物。

[0118] 在本发明范围内,贵金属应理解是指其氧化层不允许电流在两个方向进行同等

流动的金属；如果对阳极施加电压，阀金属的氧化层阻碍电流流动，而如果对阴极施加电压，则产生强电流，其会损坏氧化层。阀金属包括：Be、Mg、Al、Ge、Si、Sn、Sb、Bi、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta 和 W 以及含有至少一种这些金属和其它元素的合金或化合物。阀金属最公认的代表是 Al、Ta 和 Nb。具有类似于阀金属电特性的化合物是具有金属导电性、可被氧化并且其氧化层具有上述的特性的那些。例如，NbO 具有金属导电性，但通常不将其视为是阀金属。但是，氧化的 NbO 层具有阀金属氧化物层的典型性质，因此 NbO 或合金或 NbO 与其它元素的化合物是具有类似于阀金属电特性的这类化合物的典型例子。

[0119] 因此，术语“可氧化的金属”不仅指金属，而且还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并且其可被氧化。

[0120] 因此，本发明特别优选提供制备电解质电容器的方法，其特征在于具有类似于阀金属电特性的阀金属或化合物是钽、铌、铝、钛、锆、钨、至少一种这些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。

[0121] 电介质优选包含电极材料的氧化物。其任选含有其它元素和 / 或化合物。

[0122] 氧化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能。荷质比是衡量每单位重量氧化电极体可容纳多少电荷的量度。荷质比的计算如下：

[0123]
$$\text{荷质比} = (\text{电容} \times \text{电压}) / \text{氧化电极体的重量}$$

[0124] 电容通过在 120Hz 和电容器的工作电压（额定电压）下测量成品电容器的电容而获得。氧化电极体的重量与覆盖了电介质的多孔电极材料的纯重量有关，其不包括聚合物、触点和封装。

[0125] 通过本发明新方法制备的电解质电容器优选具有大于 10,000 $\mu\text{C/g}$ 的荷质比，特别优选大于 20,000 $\mu\text{C/g}$ ，更特别优选大于 30,000 $\mu\text{C/g}$ ，最优选大约 40,000 $\mu\text{C/g}$ 。

[0126] 根据本发明制备的固体电解质电容器的特征在于低的残余电流和低的等效串联电阻。由于聚合物外层在电容器体周围形成了稠密层，并很好地覆盖了其边缘，因此电容器体对机械应力具有稳健性。此外，聚合物外层显示出了对电容器体良好的粘附力和高的导电性，从而可获得低的等效串联电阻。

[0127] 本发明优选提供由本发明新方法制得的电解质电容器，在 100kHz 下测得其具有小于 50m Ω 的 ESR。通过本发明新方法制得的电解质电容器在 100kHz 的频率下测得其 ESR 优选小于 31m Ω ，更优选小于 21m Ω ，最优选小于 16m Ω 。在特别优选的实施方案中，电解质电容器的 ESR 小于 11m Ω 。

[0128] 固体电解质电容器的等效串联电阻与电容器的几何表面积成反比。因此等效串联电阻和几何表面积的乘积产生了一个与结构尺寸无关的参数。

[0129] 因此，本发明还优选提供由本发明新方法制得的电解质电容器，其中在 100kHz 测得的等效串联电阻与电容器体几何表面积的乘积小于 4,000m Ωmm^2 。等效串联电阻和几何表面积的乘积特别优选小于 3,000m Ωmm^2 ，更优选小于 2,000m Ωmm^2 ，最优选小于 1,000m Ωmm^2 。在电解质电容器特别优选的实施方案中，等效串联电阻和几何表面积的乘积小于 600m Ωmm^2 。

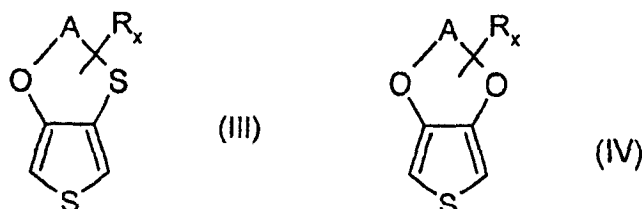
[0130] 原则上，根据本发明的这类电解质电容器可如下制得：首先例如压制具有高表面积的门金属粉末并烧结产生多孔电极体。在此过程中，通常也将相同金属粉末例如钽的电接触导线压入电极体内。或者，金属膜也可被蚀刻以获得多孔膜。

[0131] 然后通过例如电化学氧化用电介质,即氧化层覆盖电极体。随后,将形成固体电解质的导电聚合物以化学或用电化学方法沉积在电介质上,例如通过氧化聚合的方法。为此,将制备导电聚合物的前体、一种或多种氧化剂和任选的平衡离子一起或依次加入至多孔电极体的电介质内,并进行化学氧化聚合,或制备导电聚合物的前体和平衡离子通过电化合作用在多孔电极体的电介质上聚合。之后,根据本发明,将来自分散体 a) 的含有至少一种任选取代的聚苯胺和 / 或含有通式 (I)、(II) 重复单元或通式 (I) 和 (II) 重复单元的聚噻吩以及至少一种基料 c) 的层施加于电容器体。其它层任选施加到聚合物外层。具有良好导电性的覆盖层,例如石墨和银,或金属阴极体用作引开电流的电极。最后,连接电容器并封装。

[0132] 用于制备固体电解质的导电聚合物的前体在下文中也被称为前体,应理解是指其相应的单体或其衍生物。也可使用各种前体的混合物。适当的单体前体是例如任选取代的噻吩、吡咯或苯胺,优选任选取代的噻吩,特别优选任选取代的 3,4- 亚烷基二氧基噻吩。

[0133] 可提及的取代的 3,4- 亚烷基二氧基噻吩是例如通式 (III)、(IV) 的化合物或通式 (III) 和 (IV) 的噻吩混合物:

[0134]



[0135] 其中

[0136] A 代表任选取代的 C₁-C₅- 亚烷基,优选是任选取代的 C₂-C₃- 亚烷基,

[0137] R 代表直链或支链的、任选取代的 C₁-C₁₈- 烷基,优选直链或支链的、任选取代的 C₁-C₄ 烷基,任选取代的 C₅-C₁₂- 环烷基,任选取代的 C₆-C₁₄- 芳基,任选取代的 C₇-C₁₈- 芳烷基,任选取代的 C₁-C₄- 羟烷基,优选任选取代的 C₁-C₂- 羟烷基,或羟基。

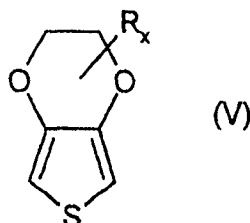
[0138] x 代表 0-8 的整数,优选为 0-6,特别优选为 0 或 1,且

[0139] 在多个基团 R 键合于 A 的情况中,它们可以相同或不同。

[0140] 任选取代的 3,4- 亚乙基二氧基噻吩是特别优选的单体前体。

[0141] 可提及的取代的 3,4- 亚乙基二氧基噻吩是例如通式 (V) 的化合物:

[0142]



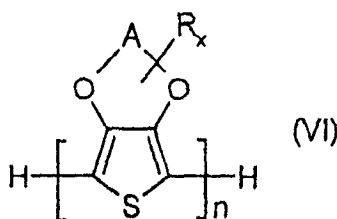
[0143] 其中

[0144] R 和 x 具有对通式 (III) 和 (IV) 所给出的含义。

[0145] 在本发明范围内,这些单体前体的衍生物应理解是指例如这些单体前体的二聚物或三聚物。较高分子量衍生物,即单体前体的四聚物、五聚物等也是可能的衍生物。

[0146] 可提及的取代的 3,4- 亚烷基二氧基噻吩是例如通式 (VI) 的化合物：

[0147]



[0148] 其中

[0149] n 代表 2-20 的整数, 优选为 2-6, 特别优选 2 或 3,

[0150] 且

[0151] A、R 和 x 具有对通式 (III) 和 (IV) 所给出的含义。

[0152] 衍生物可由相同或不同的单体单元组成, 并可以纯的形式和彼此的混合物和 / 或与单体前体的混合物使用。在本发明范围内, 这些前体的氧化或还原形式也可包括在术语“前体”内, 只要如同上述前体那样在它们聚合期间形成相同的导电聚合物即可。

[0153] 在本发明范围内, C₁-C₅- 亚烷基 A 是亚甲基、亚乙基、正亚丙基、正亚丁基或正亚戊基。在本发明范围内, C₁-C₁₈- 烷基 R 代表直链或直链的 C₁-C₁₈- 烷基, 例如甲基、乙基、正或异丙基、正 -、异 -、仲 - 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, C₅-C₁₂- 环烷基 R 代表例如环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环癸基, C₅-C₁₄- 芳基 R 代表例如苯基或萘基, 和 C₇-C₁₈- 芳烷基 R 代表例如苄基、邻 -、间 -、对甲苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、3,5- 二甲苯基或 2,4,6- 三甲苯基。上述列举用于以举例的方式来阐述本发明, 其不能被认为是对本发明的限定。

[0154] 基团 A 和 / 或基团 R 可任选被许多有机基进一步取代, 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、羧酸酯、氰基、烷基硅烷和烷氧基硅烷基团以及羧酰胺基团。

[0155] 上述前体, 特别是噻吩, 优选是 3,4- 亚烷基二氧基噻吩, 的可能取代基为对于通式 (III) 和 (IV) 所提到的 R 基团。

[0156] 吡咯和苯胺的可能取代基是例如上述的基团 A 和 R 和 / 或基团 A 和 R 的其它取代基。

[0157] 用于制备导电聚合物和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, 并例如在 L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik & J. R. Reynolds, Adv. Mater. 12(2000)481-494 及其中引用的文献中有述。

[0158] 对本领域技术人员已知的是, 制备聚噻吩需要使用式 (III) 的 3,4- 亚烷基噻吩, 或可通过已知的方法来制备 (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)。

[0159] 优选的是, 在用电介质覆盖的电极体上, 通过用于制备导电聚合物的前体的氧化聚合制备电聚合物, 其中将前体、氧化剂和任选的平衡离子, 优选以溶液的形式, 分别依次或一起施加到电极体的电介质中, 并取决于所用氧化剂的活性任选通过加热涂层来完成氧

化聚合。

[0160] 可在电极体的电介质上直接进行涂布,或使用增粘剂进行涂布,例如硅烷,如有机功能化硅烷或其水解产物,例如 3- 缩水甘油氧基丙基三烷氧基硅烷、3- 氨基丙基三乙氧基硅烷、3- 巯基丙基三甲氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙氧基三甲氧基硅烷或辛基三乙氧基硅烷和 / 或一层或多层功能层。

[0161] 取决于所使用的氧化剂和所需要的反应时间,式 (III) 或 (IV) 的噻吩的氧化化学聚合通常在 -10°C 到 250°C 进行,优选在 0 到 200°C 。

[0162] 对于用于制备导电聚合物的前体和 / 或氧化剂和 / 或平衡离子可提及的溶剂是在反应条件下呈惰性的所有下列有机溶剂:脂族醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇;脂族酮,例如丙酮和甲基乙基酮;脂族羧酸酯,例如乙酸乙酯和醋酸丁酯;芳香烃,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;及脂族和芳脂族醚,例如二乙醚和苯甲醚。也可进一步使用水或水与上述有机溶剂的混合物作为溶剂。

[0163] 可使用的氧化剂是本领域人员已知的所有金属盐,其适于噻吩、苯胺或吡咯的氧化聚合。

[0164] 适当的金属盐是元素周期表中的主族或副族金属的金属盐,后者下面也被称为过渡金属盐。适当的过渡金属盐尤其是无机或有机酸或含有机基团与过渡金属的无机酸的盐,例如含有铁 (III)、铜 (II)、铬 (VI)、铈 (IV)、锰 (IV)、锰 (VII) 和钇 (III)。

[0165] 优选的过渡金属盐是那些含铁 (III) 的。常规的铁 (III) 盐具有廉价、易于获得和易于处理的优点,例如无机酸的铁 (III) 盐,例如铁 (III) 卤化物 (例如 FeCl_3) 或其它无机酸的铁 (III) 盐,例如 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 及有机酸和含有机基团的无机酸的铁 (III) 盐。

[0166] 可以提及的含有机基团的无机酸铁盐 (III) 的例子是 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ - 烷醇硫酸单酯的铁 (III) 盐,例如硫酸月桂酯的铁 (III) 盐。

[0167] 特别优选的过渡金属盐是那些有机酸盐,特别是有机酸铁 (III) 盐。

[0168] 有机酸铁 (III) 盐可提及的实例有: $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ - 链烷磺酸,例如甲-、乙-、丙-、丁-、或更高级磺酸,例如十二烷磺酸,脂族全氟磺酸,例如三氟甲磺酸、全氟丁磺酸或全氟辛磺酸,脂族 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ - 羧酸,例如 2- 乙基己基羧酸,脂族全氟羧酸,例如三氟乙酸或全氟辛酸,和任选由 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ - 烷基取代的芳族磺酸,例如苯磺酸、间甲苯磺酸、对甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸和环烷基磺酸,例如樟脑磺酸的铁 (III) 盐。

[0169] 也可使用上述这些有机酸铁 (III) 盐的任意所需混合物。

[0170] 使用有机酸和含有有机基团的无机酸的铁 (III) 盐具有最大的优点是它们不具有腐蚀作用。

[0171] 对甲苯磺酸铁 (III)、邻甲苯磺酸铁 (III) 或对甲苯磺酸铁 (III) 和邻甲苯磺酸铁 (III) 的混合物是特别优选的金属盐。

[0172] 另外适合的氧化剂为过氧化物,例如过氧硫酸氢盐 (过硫酸盐),尤其是过氧硫酸氢铵和碱金属盐,例如过氧硫酸氢钠和钾,或过硼酸碱金属盐,任选存在催化量的金属离子,例如铁、钴、镍、钼或钒离子和过渡金属氧化物,例如二氧化锰 (氧化锰 (IV)) 或氧化铈

(IV)。

[0173] 对于式 (III) 或 (IV) 的噻吩的氧化聚合,理论上,每摩尔噻吩需要 2.25 当量的氧化剂(例如参见 J. Polym. Sc. part A Polymer Chemistry vol. 26, p. 1287 (1988))。然而,也可使用更低或更高当量的氧化剂。在本发明范围内,优选每摩尔噻吩使用 1 当量或大于 1 当量,特别优选 2 当量或大于 2 当量的氧化剂。

[0174] 如果分开施涂前体、氧化剂和任选的平衡离子,则优选首选使用氧化剂和任选平衡离子的溶液来涂布电极体的电介质,然后再用前体溶液涂布。在优选的一起施涂前体、氧化剂和任选的平衡离子的情况下,仅用一种溶液,即含有前体、氧化剂和任选的平衡离子的溶液来涂布电极体的电介质。

[0175] 还可将其它组分加入溶液中,例如一种或多种可溶于有机溶剂的有机基料,例如聚醋酸乙烯酯、聚碳酸酯、聚乙烯醇缩丁醛、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、硅氧烷或苯乙烯/丙烯酸酯、醋酸乙烯酯/丙烯酸酯和乙烯/醋酸乙烯酯共聚物,或水溶性基料例如聚乙烯醇,交联剂,例如三聚氰胺化合物,封闭异氰酸酯,功能化硅烷,例如四乙氧基硅烷、烷氧硅烷水解产物,例如基于四乙氧基硅烷的,环氧硅烷,例如 3-缩水甘油氧基丙基三烷氧基硅烷,聚氨脂,聚丙烯酸酯或聚烯烃分散体,和/或添加剂,例如表面活性物质,例如离子或非离子型表面活性剂或增粘剂,例如有机功能化硅烷和其水解产物,例如 3-缩水甘油氧基丙基三烷氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷或辛基三乙氧基硅烷。

[0176] 待施涂到电极体电介质的溶液优选含有 1-30wt% 的通式 (III) 的噻吩或通式 (III) 和 (IV) 的噻吩混合物和 0-50wt% 的基料、交联剂和/或添加剂,两者的重量百分数都基于混合物的总重量。

[0177] 通过已知的方法将溶液施涂到电极体的电介质,例如通过浸渍、浇注、滴加、喷涂、雾化、刮涂、刷涂、旋涂或印刷,例如喷墨、丝网、接触或刷镀印刷 (tampon printing)。

[0178] 施加溶液后可在室温下通过简单蒸发除去溶剂。但是,为取得更高的处理速度,更有利的是在高温下除去溶剂,例如在 20-300℃ 的温度下,优选在 40-250℃。热后处理可直接与除去溶剂一起进行,或者可在涂布完成后进行。

[0179] 根据用于涂布的聚合物的性质,热处理持续时间为 5 秒至几小时。具有不同温度的温度曲线与停留时间也可用于热处理。

[0180] 热处理可以例如通过下述方法进行:其中将涂布的氧化电极体以某一速度通过处于所需温度的加热室,从而获得在选定温度下所需的停留时间,或在所需温度下与加热板接触所需的停留时间。此外,例如可在一个加热炉或分别在具有不同温度的几个加热炉中进行热处理。

[0181] 除去溶剂(干燥)后,并且适当时,在热后处理后,可有利地用适当的溶剂,优选水和醇,洗去涂层上过量的氧化剂和残余的盐。这里残余盐应理解为是指氧化剂还原形式的盐,并且适当时,存在其它的盐。

[0182] 对于金属氧化物电介质,例如贵金属氧化物,在聚合之后且优选在洗涤期间或洗涤之后,可有利地进行电化学重组氧化膜,从而修复氧化膜中的任何缺陷,并由此降低成品电容器的残余电流。在所述的重组期间,将电容器体浸入电解质并对电极体施加正电压。流

动的电流重组氧化膜中缺陷处的氧化物或在强电流流过的缺陷处损坏导电聚合物。

[0183] 根据氧化电极体的性质,有利地是多次用混合物浸渍氧化电极体,优选在洗涤后进行,从而获得更厚的聚合物层。

[0184] 固体电解质的聚噻吩也可以通过电化学氧化聚合由前体来制备。

[0185] 在电化学聚合中,涂布了电介质的电极体可首先涂布一导电聚合物薄层。对该层施加电压后,在上面生长含有导电聚合物的层。其它导电层也可用作沉积层。据此,Y. Kudoh 等人在 Journal of Power Sources 60(1996)157-163 中描述了氧化锰沉积层的用途。

[0186] 前体的电化学氧化聚合可在 -78°C 至所用溶剂的沸点的温度下进行。电化学聚合优选在 -78°C 至 250°C 的温度下进行,特别优选在 -20°C 至 60°C 。

[0187] 反应时间为 1 分钟至 24 小时,其取决于所用的前体、所用的电解质、所选温度和所施加的电流密度。

[0188] 如果前体是液体,则在溶剂存在或不存在下可以进行电聚合,其中所述溶剂在电聚合反应条件下为惰性的;固体前体的电聚合反应在电聚合反应条件下为惰性的溶剂下进行。在某些情况下,使用溶剂混合物和/或向溶剂中加入增溶剂(洗涤剂)是有利的。

[0189] 可提及的在电聚合条件下是惰性的溶剂的例子有:水;醇,例如甲醇和乙醇;酮,例如苯乙酮;卤代烃,例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳和氟代烃;酯,例如乙酸乙酯和乙酸丁酯;碳酸酯,例如碳酸亚丙基酯;芳香烃,例如苯、甲苯和二甲苯;脂族烃,例如戊烷、己烷、庚烷和环己烷;腈类,例如乙腈和苯腈;亚砷,例如二甲亚砷;砷,例如二甲砷、苯基甲基砷和环丁砷;液体脂族酰胺,例如甲基乙酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、吡咯烷酮、N-甲基吡咯酮和 N-甲基己内酰胺;脂族和脂族-芳香族混合醚,例如二乙醚和苯甲醚;和液态脲,例如四甲基脲或 N,N-二甲基-咪唑烷酮。

[0190] 对于电聚合过程,需要将电解质添加剂加入至前体或其溶液中。优选使用的电解质添加剂是游离酸或在所用的溶剂中具有一定溶解性的常规导电盐。已被证明是适合的电解质添加剂例如:游离酸,例如对甲苯磺酸和甲磺酸,以及含有以下盐的其它盐:链烷磺酸盐、芳族磺酸盐、四氟硼酸盐、六氟磷酸盐、高氯酸盐、六氟锑酸盐、六氟砷酸盐和六氟铋酸盐阴离子以及碱金属、碱土金属或任选烷基化的铵、磷、铈和氧铈阳离子。

[0191] 前体的浓度为 0.01-100wt% (100wt% 仅仅是在液体前体的情况下);浓度优选为 0.1-20wt%。

[0192] 可间断地或连续地进行电聚合过程。

[0193] 电聚合过程的电流密度可在宽范围界限中变化;通常使用 $0.0001-100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度,优选 $0.01-40\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在此电流密度下设定的电压为约 0.1-50V。

[0194] 对于金属氧化物电介质,有利的是在电化学聚合后电化学重组氧化膜,以便修复氧化膜中存在的任何缺陷,从而降低成品电容器的残余电流(重组)。

[0195] 适当的平衡离子是上述的单体或聚合阴离子,优选那些单体或聚合烷或环烷磺酸或芳族磺酸。特别优选单体烷或环烷磺酸或芳族磺酸的阴离子用于根据本发明的电解质电容器,因为含有这些物质的溶液更适合渗入涂布有电介质的多孔电极材料,从而在这些材料和固体电解质之间形成更大的接触面积。将平衡离子加入到溶液中,例如以其碱金属盐或游离酸形式加入。在电化学聚合的情况下,任选将这些平衡离子加到溶液或噻吩中作为电解质添加剂或导电盐。

[0196] 可存在于所用氧化剂中的阴离子可以另外用作平衡离子,以便在化学氧化聚合的情况下,添加附加的平衡离子并非是绝对必要的。

[0197] 在制得固体电解质后,如上述所描述的那样施涂聚合物外层。

[0198] 往分散体 a) 中添加基料 c) 具有的大优点在于增加了外聚合物层与电容器体之间的粘附性。而且,基料 c) 增加了分散体中的固体含量,使得使用浸渍法就已经可以获得足够厚的外层,并且显著改善了边缘的覆盖。

[0199] 分散体 a) 还可包括交联剂、表面活性物质,例如离子或非离子型表面活性剂或增粘剂和 / 或添加剂。可使用的交联剂、表面活性物质和 / 或添加剂是在上面对固体电解质所列出的那些。

[0200] 分散体 a) 优选还含有增加导电性的其它添加剂,例如含有醚基团的化合物,例如四氢呋喃,含有内酯基团的化合物,例如 γ -丁内酯和 γ -戊内酯,含有酰胺或内酰胺基团的化合物,例如己内酰胺、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,砜和亚砜,例如环丁砜 (四亚甲基砜) 和二甲亚砜 (DMSO),糖或糖衍生物,例如蔗糖、葡萄糖、果糖和乳糖,糖醇,例如山梨醇和甘露糖醇,呋喃衍生物,例如 2-呋喃甲酸和 3-呋喃甲酸,和 / 或二-或多元醇,例如乙二醇、丙三醇、二和三甘醇。特别优选四氢呋喃、N-甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙二醇、二甲亚砜或山梨醇用作增加导电性的添加剂。

[0201] 分散体 a) 可具有 1-14 的 pH 值,优选 pH 值为 1-8。对于腐蚀敏感的电介质,例如氧化铝,优选具有 4-8pH 值的分散体,以便不损坏电介质。

[0202] 分散体可由任选取代的苯胺、通式 (III)、(IV) 的噻吩或通式 (III) 和 (IV) 的噻吩混合物制备,例如类似于 EP-A 440 957 (US 5, 300, 575) 中提到的条件。可能的氧化剂和溶剂是上面已列出的那些。粒子 b) 的直径分布可通过例如高压均化来调整。

[0203] 也可制备聚苯胺 / 聚阴离子或聚噻吩 / 聚阴离子络合物,并随后分散或再分散在一种或多种溶剂中。

[0204] 用已知的方法将分散体 a) 涂布至电容器体,例如通过旋涂、浸渍、浇注、滴加、喷涂、雾化、刮涂、刷涂或印刷,例如喷墨、丝网、接触或刷镀印刷。

[0205] 取决于涂布的方法,分散体 a) 的粘度可为 0.1-100,000mPa·s (在 100s⁻¹ 的剪切速率下测得)。粘度优选为 1-10,000mPa·s,特别优选为 10-1,000mPa·s,更特别优选为 30-500mPa·s。

[0206] 在通过浸渍的方法对电容器体涂布分散体 a) 的情况中,可能有利的是在浸渍前在分散体 a) 的表面上形成较高粘度的薄膜。如果随后将电容器体在一个或多个浸渍和干燥循环中连续更深浸入所述分散体 a),则可显著提高电容器体的边缘和角落的覆盖,并抑制在干燥聚合物膜中形成气泡。因此仅一半电容器体可能例如在第一步中浸渍在分散体 a) 中,然后干燥。在第二个浸渍步骤,可随后将电容器体完全浸入分散体 a) 并随后干燥。可在分散体 a) 的表面上形成较高粘度的薄膜,例如可通过使其在开放的大气中简单地放置来获得。例如可通过用热空气或热辐射加热分散体 a) 或加热分散体表面而加速膜的形成。

[0207] 优选的是,所用的分散体 a) 在干燥的状态下具有的比电导率大于 10S/cm,特别优选大于 20S/cm,更特别优选大于 50S/cm,和最优选大于 100S/cm。

[0208] 如上面在制备固体电解质中已描述的,涂布聚合物外层之后也可进行干燥、通过洗涤清洁层、重组和多次涂布。优选在干燥期间除去分散剂 d)。然而,至少还有一些分散剂 d) 可能仍保留在聚合物外层中。取决于使用的基料 c) 或交联剂,还可进行其它的处理步骤,例如通过加热或光照固化或交联。另外,还可对聚合物外层涂布其它的层。

[0209] 现已惊奇地发现,对于金属氧化物电介质,涂布分散体 a) 并干燥后不需对层进行进一步处理,以便产生具有低的 ESR 和低的残余电流的固体电解质电容器。在制备聚合物外层的其它方法中,涂布导电的聚合物外层后,为获得低的残余电流,氧化层通常必需重组。由于在电解质中进行这种重组,聚合物外层可能局部从电容器体上分离开,结果使 ESR 增大。如果使用根据本发明的方法,重组可进行而不会使残余电流由此增大。

[0210] 制得聚合物外层后,优选任选将其它具有良好导电性的层,例如石墨和 / 或银层施加到电容器,且连接电容器并封装。

[0211] 优选使用在上述电解质电容器中所列的具有相当的电特性的贵金属或化合物制备电极体。优选范围同样适用。

[0212] 将可氧化的金属例如以粉末形式的进行烧结以形成多孔电极体,或将多孔结构压制到金属体上。后者可通过例如蚀刻膜来进行。

[0213] 例如在适当的电解质如磷酸中,通过施加电压来进行多孔电极体的氧化。该形成电压的水平取决于所获得的氧化层的厚度或后面电容器的使用电压。优选的电压为 1-300V,特别优选 1-80V。

[0214] 优选的是,用于制备电极体的金属粉末具有的荷质比大于 $35,000 \mu\text{C/g}$,特别优选具有的荷质比大于 $45,000 \mu\text{C/g}$,更特别优选具有的荷质比大于 $65,000 \mu\text{C/g}$,最优选具有的荷质比大于 $95,000 \mu\text{C/g}$ 。在根据本发明方法优选的实施方案中,所用的金属粉末具有大于 $140,000 \mu\text{C/g}$ 的荷质比。

[0215] 在本发明范围内,荷质比的计算如下:

[0216]
$$\text{荷质比} = (\text{电容} * \text{电压}) / \text{氧化电极体的重量}$$

[0217] 在本发明范围内,电容是由在含水电解质中在 120Hz 下测量的氧化电极体的电容而获得的。这里电解质的导电率足够高,由于电解质电阻的缘故,电容在 120Hz 下仍然没有降低。例如使用浓度为 18% 的硫酸电解质水溶液用于测量。上式中的电压对应于最大的形成电压(氧化电压)。

[0218] 可使用本发明的方法以极其简单的方式制得具有致密的聚合物外层、良好的边缘覆盖和粘附力的固体电解质电容器。同时,该电容器以低的残余电流和低的 ESR 而著称。

[0219] 由于根据本发明制得的电解质电容器具有低的残余电流和低的 ESR,因此其非常适于用作电子电路组件。本发明还提供用途。优选数字电子电路存在于例如计算机(台式、膝上型、服务器),便携式电子设备,例如移动电话和数字摄像机,电子娱乐设备,例如 CD/DVD 机和计算机游戏控制台,导航系统和通讯设备中。

[0220] 实施例

[0221] 实施例 1:

[0222] 1. 制备氧化电极体

[0223] 将具有 $50,000 \mu\text{FV/g}$ 比电容的钽粉压制成包括钽导线 7 的片 2,并烧结以形成尺寸为 $4.2\text{mm} * 3\text{mm} * 1.6\text{mm}$ 的多孔电极体 2。将烧结的片 2(阳极片)在磷酸电解质中在 30V 进

行阳极化处理。

[0224] 2. 阳极片的原地化学涂布

[0225] 制备含有 1 重量份 3,4- 亚乙基二氧基噻吩 (BAYTRON[®] M, H. C. Starck GmbH) 和 20 重量份浓度为 40wt% 的对甲苯磺酸铁 (III) 乙醇溶液 (BAYTRON[®] C-E, H. C. Starck GmbH) 的溶液。

[0226] 该溶液用于浸渍 18 个阳极片 2。在此溶液中浸渍阳极片 2, 然后在室温下 (20℃) 干燥 30 分钟。此后, 将它们在 50℃ 的干燥箱中热处理 30 分钟。然后将片 2 在浓度为 2wt% 的对甲苯磺酸水溶液中洗涤 30 分钟。将阳极片 2 在浓度为 0.25wt% 的对甲苯磺酸水溶液中重组 30 分钟, 接着在蒸馏水清洗并干燥。再对相同的片 2 进行 2 次所述的浸渍、干燥、热处理和重组。

[0227] 3. 制备根据本发明的分散体 A

[0228] 最初将 868g 去离子水和 330g 平均分子量为 70,000 和固体含量为 3.8wt% 的聚苯乙烯磺酸水溶液导入 21 带有搅拌器和内置温度计的三颈烧瓶中。反应温度保持在 20-25℃。

[0229] 在搅拌下加入 5.1g 3,4- 亚乙基二氧基噻吩。将溶液搅拌 30 分钟。然后加入 0.03g 硫酸铁 (III) 和 9.5g 过硫酸钠, 并将溶液搅拌另外的 24 小时。

[0230] 反应结束后, 为除去无机盐, 加入 100ml 强酸阳离子交换剂和 250ml 弱碱阴离子交换剂, 并将溶液搅拌另外的 2 小时。过滤出离子交换剂。

[0231] 获得的聚 (3,4- 亚乙基二氧基噻吩) / 聚苯乙烯磺酸酯分散体具有 1.2wt% 的固体含量, 并且其具有如下的粒径分布:

[0232] d10 100nm

[0233] d50 141nm

[0234] d90 210nm

[0235] 作为功能粒径, 导电聚合物的粒子 b) 的直径基于分散体内作为粒径函数的粒子 b) 的重量分布。通过超离心测量来进行测定。

[0236] 将 90 份这种聚 (3,4- 亚乙基二氧基噻吩) / 聚苯乙烯磺酸酯分散体、4 份二甲亚砜 (DMSO)、4.2 份磺化聚酯 (Eastek[®] 1200, 在水中的固体含量: 30wt%, Eastman) 和 0.2 份表面活性剂 (Zonyl[®] FS 300, Du Pont) 搅拌至形成根据本发明的分散体 A。

[0237] 4. 制备具有平均直径小于 70nm (比较值) 的导电粒子 b) 的分散体 B

[0238] 最初将 868g 去离子水和 330g 平均分子量为 70,000 和固体含量为 3.8wt% 的聚苯乙烯磺酸水溶液导入 21 带有搅拌器和温度计的三颈烧瓶中。反应温度保持在 20-25℃。

[0239] 在搅拌下加入 5.1g 3,4- 亚乙基二氧基噻吩。将溶液搅拌 30 分钟。然后加入 0.03g 硫酸铁 (III) 和 9.5g 过硫酸钠, 并将溶液搅拌另外的 24 小时。

[0240] 反应结束后, 为除去无机盐, 加入 100ml 强酸阳离子交换剂和 250ml 弱碱阴离子交换剂, 并将溶液搅拌另外的 2 小时。过滤出离子交换剂。

[0241] 将脱盐的 2,4- 聚亚乙基二氧基噻吩 / 聚苯乙烯磺酸酯分散体用高压均化器 4x 在 250 巴均化。

[0242] 用这种方法获得的聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)/聚苯乙烯磺酸酯分散体具有1.2wt%的固体含量,并且其具有如下的粒径分布:

[0243] d10 10nm

[0244] d50 31nm

[0245] d90 66nm

[0246] 将90份这种聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)/聚苯乙烯磺酸酯分散体、4份二甲亚砜(DMSO)、4.2份磺化聚酯(Eastek® 1200,在水中的固体含量:30wt%,Eastman)和0.2份表面活性剂(Zonyl® FS 300, Du Pont)搅拌形成分散体B。

[0247] 5. 制备聚合物外层

[0248] 在每种情况下,随后将9个阳极片2浸渍在根据本发明的分散体A中,并将另外的9个片2浸渍在分散体B中,然后在120°C干燥片10分钟。对所有的片2,将浸渍和干燥过程再重复一次。

[0249] 涂布聚合物外层5之后,在光学显微镜下观察阳极片:具有基于分散体A的聚合物外层5的本发明阳极片2在其外表面完全覆盖着一层致密的聚合物膜。其边缘和角落也展现出连续的聚合物膜覆盖。而具有基于分散体B的聚合物外层5的阳极片2尤其在阳极的上角和边缘没有展现出聚合物膜的覆盖。

[0250] 最后,片2被石墨和银层覆盖。

[0251] 9个电容器在每种情况下具有下列电残余电流的平均值:

[0252]

	由分散体A制得的电容器	由分散体B制得的电容器
残余电流(μ A)	0.2	7.7

[0253] 在施加10V电压3分钟后用Keithley 199万用表测定残余电流。

[0254] 使用含有具有141nm平均直径的导电聚合物粒子b)的分散体根据本发明方法制备的电容器,由于被聚合物外层5更好地覆盖,其显示出非常低的残余电流。在不是根据本发明的方法中,使用含有具有31nm的平均直径的导电聚合物粒子b)的分散体,石墨和银层明显地与电介质直接接触,因此产生高的残余电流。

[0255] 综上所述,本发明提供的部分技术方案如下:

[0256] 1. 制备电解质电容器的方法,其中在电容器体(1)上涂布分散体a),所述电容器体(1)至少含有:

[0257] 电极材料的多孔电极体(2),

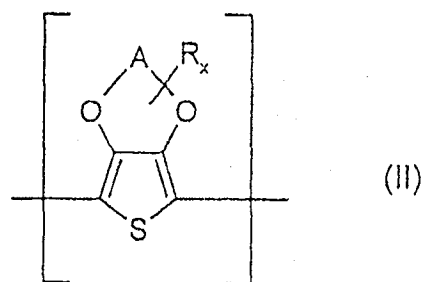
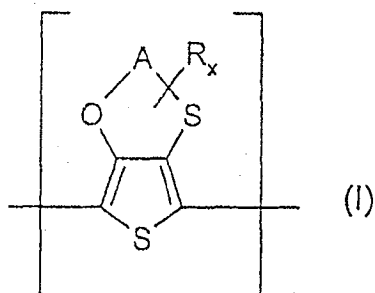
[0258] 覆盖该电极材料表面的电介质(3),

[0259] 至少含有一种导电材料的固体电解质(4),其完全或部分覆盖电介质表面,

[0260] 所述分散体a)至少含有:

[0261] 导电聚合物粒子b),其包括至少一种任选取代的聚苯胺和/或一种具有通式(I)或通式(II)重复单元或通式(I)和(II)重复单元的聚噻吩:

[0262]



[0263] 其中

[0264] A 表示任选取代的 C_1-C_5 - 亚烷基,

[0265] R 表示直链或支链的、任选取代的 C_1-C_{18} - 烷基,任选取代的 C_5-C_{12} - 环烷基,任选取代的 C_6-C_{14} - 芳基,任选取代的 C_7-C_{18} - 芳烷基,任选取代的 C_1-C_4 - 羟烷基或羟基,

[0266] x 代表 0 至 8 的整数,和

[0267] 在多个基团 R 键合于 A 的情况中,它们可以相同或不同,

[0268] 和基料 c) 以及分散剂 d),

[0269] 且,为形成导电的聚合物外层,所述分散剂 d) 至少被部分去除,和 / 或基料 c) 是固化的,

[0270] 其中分散体 a) 中的导电聚合物粒子 b) 具有 70-500nm 的平均直径。

[0271] 2. 根据技术方案 1 的方法,其中在分散体 a) 中导电聚合物粒子 b) 的直径分布的 d_{10} 值大于 50nm,且粒子直径分布的 d_{90} 值小于 600nm。

[0272] 3. 根据技术方案 1 的方法,其中分散体 a) 中的聚噻吩为聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)。

[0273] 4. 根据技术方案 1 的方法,其中分散体 a) 还包含至少一种聚合阴离子。

[0274] 5. 技术方案 4 的方法,其中聚合阴离子是聚羧酸或磺酸的阴离子。

[0275] 6. 根据技术方案 1 的方法,其中在分散体 a) 中包含的基料 c) 是聚有机基料。

[0276] 7. 根据技术方案 1 的方法,其中分散体 a) 含有作为分散剂 d) 的有机溶剂、水或其混合物。

[0277] 8. 根据技术方案 1 的方法,其中分散体 a) 还包含交联剂和 / 或表面活性物质和 / 或其它的添加剂。

[0278] 9. 根据技术方案 8 的方法,其中分散体 a) 含有作为其它添加剂的含有醚、内酯、酰胺或内酰胺基团的化合物、砒、亚砒、糖、糖衍生物、糖醇、呋喃衍生物和 / 或二或多元醇。

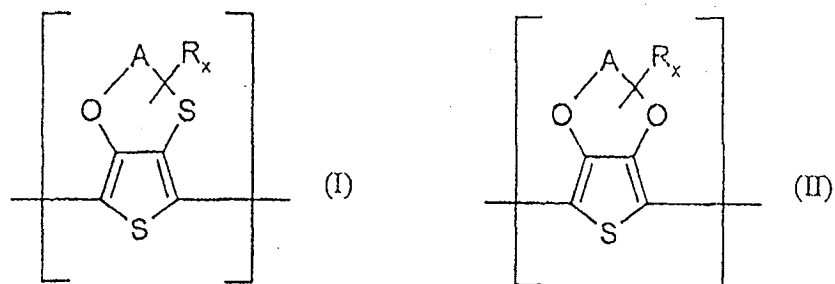
[0279] 10. 根据技术方案 1 的方法,其中在对 pH 敏感的电介质的情况中,将分散体 a) 的 pH 调节至 4-8。

[0280] 11. 根据技术方案 1 的方法,其中固体电解质 (4) 的导电材料是导电聚合物。

[0281] 12. 根据技术方案 11 的方法,其中固体电解质 (4) 中所含的导电聚合物为任选取代的聚噻吩、聚吡咯或聚苯胺。

[0282] 13. 根据技术方案 12 的方法,其中固体电解质 (4) 中所含的导电聚合物是具有通式 (I) 或通式 (II) 重复单元或通式 (I) 和 (II) 重复单元的聚噻吩

[0283]



[0284] 其中基团 A 和 R 以及下标 x 具有在技术方案 1 中给出的含义。

[0285] 14. 根据技术方案 13 的方法,其中固体电解质中所含的导电聚合物为聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)。

[0286] 15. 根据技术方案 1 的方法,其中固体电解质含有单体阴离子。

[0287] 16. 根据技术方案 1 的方法,其中电极体 (2) 的电极材料是阀金属或具有类似于阀金属电特性的化合物。

[0288] 17. 根据技术方案 16 的方法,其中阀金属或具有类似于阀金属电特性的化合物是钽、铌、铝、钛、锆、钨、钼、至少一种这些金属与其它元素的合金或化合物或 NbO 或 NbO 与其它元素的合金或化合物。

[0289] 18. 根据技术方案 1 的方法,其中电介质是阀金属的氧化物或具有类似于阀金属电特性化合物的氧化物。

[0290] 19. 根据技术方案 1 的方法,其中在涂布分散体 a) 和形成导电聚合物外层之后,电容器任选装备有其它的导电外部接触点,任选接触并封装。

[0291] 20. 由根据技术方案 1 的方法制得的电解质电容器。

[0292] 21. 根据技术方案 20 的电解质电容器,其中聚合物外层的平均层厚度为 1-100 μm 。

[0293] 22. 根据技术方案 20 的电解质电容器,其中电解质电容器具有大于 10,000 $\mu\text{C/g}$ 的荷质比,基于被电介质覆盖的电极体的重量。

[0294] 23. 一种包含根据技术方案 20 的电解质电容器的电子电路。

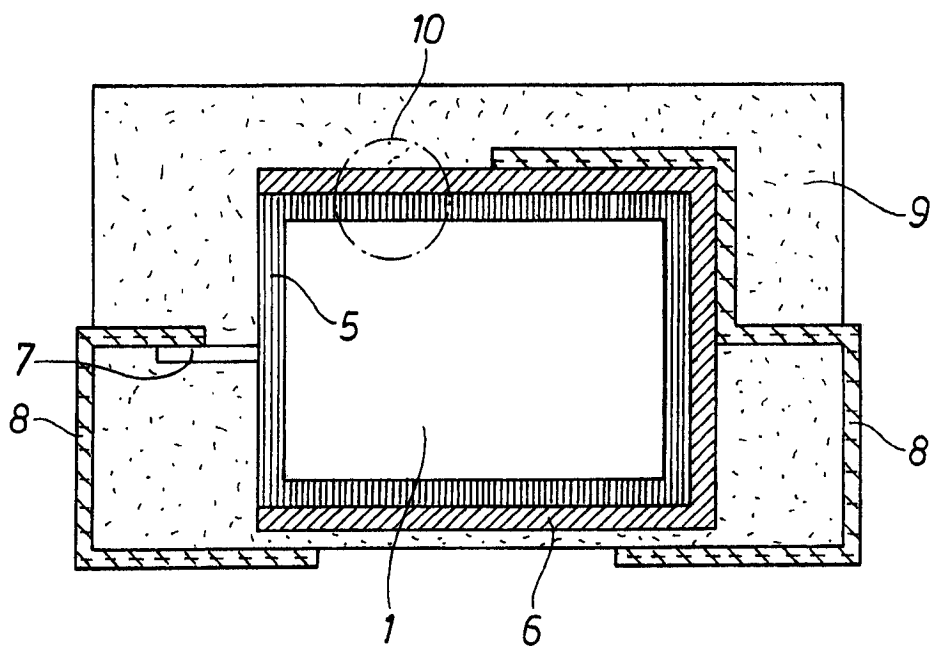


图 1

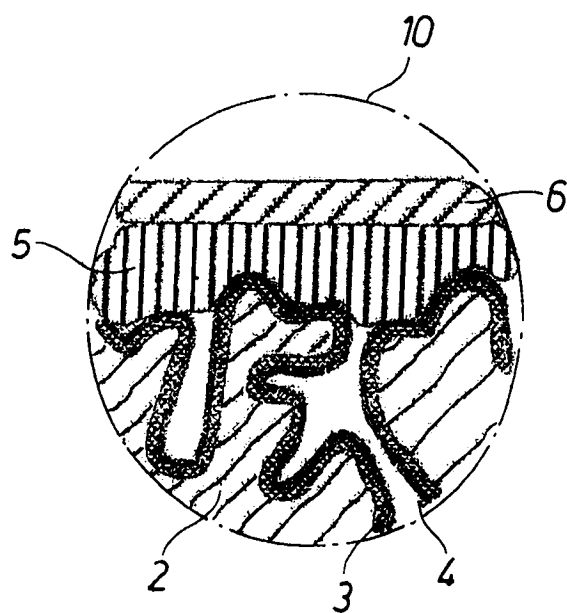


图 2