

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 988 210**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **13 00499**

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 61611711.

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.

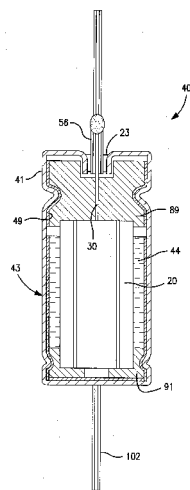
⑦2 **Inventeur(s)** : WEAVER MITCHELL D, DREISSIG DIRK H, PETRZILEK JAN, BILER MARTIN, MASHE-
DER DAVID et PINWILL IAN.

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 SUSPENSION COLLOIDALE.**

⑤7 Un condensateur à électrolyte humide 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 suspension colloïdale de précurseur sur la surface du substrat. La suspension colloïdale inclut un monomère précurseur, un agent tensioactif ionique et de l'acide sulfonique, qui lorsqu'ils sont employés en combinaison, peuvent améliorer par synergie le degré de couverture de surface et la conductivité globale du revêtement.



FR 2 988 210 - A1



similaires en termes de 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
5 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 liquide qui assure la haute
10 capacité. La capacité du revêtement conducteur est mesurée soit par un courant faradique (par exemple, un procédé chimique), soit par un procédé non faradique. Les revêtements classiques incluent le charbon actif, les oxydes de métaux (par exemple, le dioxyde de
15 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
20 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 décrit un condensateur à
25 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
30 sur lequel est disposé un revêtement de polymère conducteur. Le revêtement de polymère conducteur est

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

5 En conformité avec un autre mode de réalisation de la présente invention, il est décrit 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 généralement cylindrique qui est revêtu avec un diélectrique, et contient du tantale. L'anode comprend en outre un fil conducteur d'anode qui s'étend depuis l'extrémité proximale de
15 l'anode dans la direction longitudinale. Un revêtement de polymère conducteur est disposé sur le boîtier de métal de sorte que le revêtement soit en communication avec l'électrolyte fluide. Le revêtement de conducteur polymère est formé par polymérisation électrochimique
20 anodique d'une suspension colloïdale, la suspension colloïdale comprenant un monomère précurseur, un agent tensioactif ionique et de l'acide sulfonique.

 En conformité avec encore un autre mode de réalisation de la présente invention, il est décrit un
25 procédé de formation d'une cathode d'un condensateur humide qui comprend l'application d'une suspension colloïdale à un substrat de métal, où la suspension colloïdale comprend un monomère précurseur, un agent tensioactif ionique et de l'acide sulfonique ; le
30 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.

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 :

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 ;

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

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 le présent mémoire et les dessins est censée représenter des particularités ou éléments identiques ou analogues de l'invention.

Description détaillée
de modes de réalisation représentatifs

L'homme du métier doit comprendre que la présente discussion est une description d'exemples de modes de réalisation uniquement, et n'est pas censée 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.

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. L'électrolyte mouille le diélectrique sur l'anode. Le degré de contact de surface entre le revêtement conducteur et la surface du substrat de métal est accentué dans la présente invention en maîtrisant sélectivement la manière dont le revêtement conducteur est formé. Plus particulièrement, le revêtement conducteur est formé par polymérisation électrochimique anodique (« électropolymérisation ») d'une suspension colloïdale de précurseur (monomère) sur la surface du substrat de métal. Cela permet à des chaînes oligomériques de croître immédiatement au voisinage de la surface du substrat de métal et au sein des crevasses, ce qui peut augmenter robustesse et stabilité mécanique. La suspension colloïdale inclut un monomère précurseur, un agent tensioactif ionique et de l'acide sulfonique qui, lorsqu'ils sont employés en combinaison, peuvent améliorer par synergie le degré de

couverture de surface et la conductivité globale du revêtement.

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

5

I. Cathode

A. Substrat de métal

Le substrat peut inclure un métal, tel que le
10 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
15 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
20 que sous la forme d'un contenant, d'une boîte, d'une
feuille, d'une tôle, d'un tamis, d'une maille, etc.
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
25 configuration géométrique peut être employée dans la
présente invention, telle qu'en forme de D,
rectangulaire, triangulaire, prismatique, etc. Le
boîtier peut facultativement inclure un couvercle qui
couvre l'anode et l'électrolyte, qui peut être formé du
30 même matériau que le boîtier ou d'un matériau différent.

Si on le souhaite, le substrat peut être rugosifié 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 5 une solution d'une substance corrosive (par exemple, l'acide chlorhydrique) à la surface. La surface peut également être gravée électrochimiquement, comme en appliquant une tension à une solution de la substance 10 corrosive si bien qu'elle subit une électrolyse. La tension peut être haussée à un niveau suffisamment élevé pour initier une « étincelle » à la surface du substrat, laquelle est censée créer de hautes températures de surface locales suffisantes pour 15 enlever du substrat par gravage. Cette technique est décrite plus en détail dans la publication de demande de brevet U.S. n° 2010/0 142 124 de Dreissig et al. En plus des techniques de rugosification chimique ou électrochimique, on peut également employer une 20 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.

25

B. Suspension colloïdale

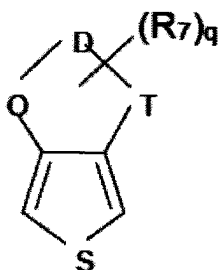
La suspension colloïdale qui est employée pour une polymérisation électrochimique anodique contient généralement un solvant qui sert de phase continue au 30 sein de laquelle le monomère précurseur est dispersé. La nature de la suspension colloïdale peut varier en

fonction de la nature du monomère précurseur. Par exemple, lorsque le monomère est soluble dans la phase continue, la suspension colloïdale peut être une solution homogène dans laquelle le monomère précurseur est dans une phase dissoute. Par ailleurs, des monomères insolubles peuvent être dispersés sous forme de gouttelettes au sein d'une émulsion. On peut employer l'un quelconque d'une variété de différents solvants dans la suspension colloïdale, telle que les alcools, les glycols, l'eau, etc. Dans un mode de réalisation particulier, la suspension colloïdale 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 suspension colloïdale (par exemple les monomères précurseurs, agents tensioactifs 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 suspension colloïdale.

i. Monomère précurseur

On peut employer dans la suspension colloïdale l'un quelconque de divers monomères précurseurs qui sont capables d'être polymérisés pour former un polymère conducteur. Des exemples spécifiques de tels monomères incluent, par exemple, les pyrroles (par

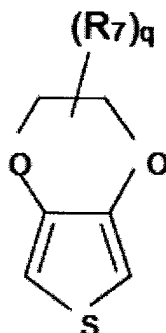
exemple, pyrrole, alkylypyrroles, etc.), les
 thiophènes (par exemple, 3,4-éthylènedioxythiophène),
 les anilines (par exemple, alkylanilines, telles que la
 méthylaniline, et alcoxyanilines, telles que la
 5 méthoxyaniline), ainsi que leurs dérivés et
 combinaisons. On peut employer un seul monomère 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
 10 employer un monomère dérivé de thiophène qui répond à
 la structure générale suivante :



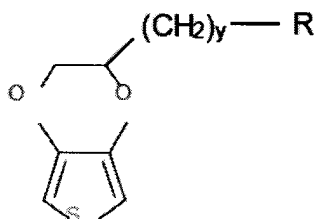
15 dans laquelle,
 T est O ou S ;
 D est un radical alkylène en C₁ à C₅
 facultativement substitué (par exemple, méthylène,
 éthylène, n-propylène, n-butylène, n-pentylène, etc.) ;
 20 R₇ est indépendamment choisi parmi un radical
 alkyle en C₁ à C₁₈ linéaire ou ramifié, facultativement
 substitué (par exemple, méthyle, éthyle, n- ou iso-
 propyle, n-, iso-, sec- ou tert-butyle, n-pentyle, 1-
 méthylbutyle, 2-méthylbutyle, 3-méthylbutyle, 1-
 25 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 C₅ à C₁₂ facultativement substitué (par exemple, cyclopentyle, 5 cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, cyclononyle, cyclodécyle, etc.) ; un radical aryle en C₆ à C₁₄ facultativement substitué (par exemple, phényle, naphthyle, etc.) ; un radical aralkyle en C₇ à C₁₈ facultativement substitué (par exemple, benzyle, o-, m-, 10 p-tolylole, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-xylyle, mésitylole, etc.) ; un radical hydroxyalkyle en C₁ à C₄ 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 15 réalisation, 0. Il convient de comprendre que le(s) groupe(s) R₇ 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 « R₇ » incluent, par exemple, les groupes 20 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 25 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 30 facultativement substitués qui répondent à la structure générale :



dans laquelle, R_7 et q sont tels que définis ci-
 5 dessus. Dans un mode de réalisation particulier, « q »
 vaut 0 de telle sorte que le monomère est le 3,4-
 éthylènedioxythiophène. Un exemple commercialement
 convenable de 3,4-éthylènedioxythiophène est disponible
 auprès de Heraeus Clevios sous la désignation Clevios™
 10 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
 15 les autres et/ou avec les monomères. Par exemple, les
 dérivés convenables de 3,4-éthylènedioxythiophène
 incluent ceux répondant à la structure générale
 suivante :



20

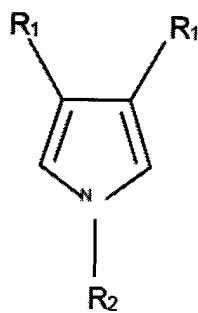
où

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

5 R est un radical alkyle en C₁ à C₁₈ linéaire ou 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, 10 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 C₅ à C₁₂ facultativement substitué (par 15 exemple, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, cyclononyle, cyclodécyle, etc.) ; un radical aryle en C₆ à C₁₄ facultativement substitué (par exemple, phényle, naphthyle, etc.) ; un radical aralkyle en C₇ à C₁₈ facultativement substitué (par exemple, 20 benzyle, o-, m-, p-tolyloyle, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-xylyloyle, mésityloyle, 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 » 25 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, 30 alkylsilane et alcoxysilane, les groupes carboxylamide, etc. Les exemples particuliers de tels polymères

incluent le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (y vaut 2 et R est OH) et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (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 :



10

dans laquelle

R₁ est indépendamment choisi parmi hydrogène, alkyle, alcényle, alcoxy, alcanoyle, alkylthio, aryloxy, alkylthioalkyle, alkylaryle, arylalkyle, amino, alkylamino, dialkylamino, aryle, alkylsulfinyle, alkoxyalkyle, 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 R₁ 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

25

un ou plusieurs atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène divalents ; et

R_2 est hydrogène, alkyle, alcényle, aryle, alcanoyle, alkylthioalkyle, alkylaryle, arylalkyle, 5 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 10 inclure les 3-alkylpyrroles, tels que le 3-hexylpyrrole ; les 3,4-dialkylpyrroles, tels que le 3,4-dihexylpyrrole ; les 3-alcoypyrroles, tels que le 3-méthoxypyrrole ; et les 3,4-dialcoypyrroles, tels que le 3,4-diméthoxypyrrole.

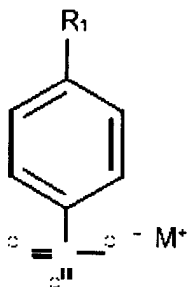
15 La concentration totale de monomères employés dans la suspension colloïdale peut varier, mais est typiquement d'environ 0,1 % en poids à environ 15 % en poids, dans certains modes de réalisation d'environ 0,4 % en poids à environ 10 % en poids, et dans 20 certains modes de réalisation d'environ 0,5 % en poids à environ 5 % en poids par rapport au poids de la suspension colloïdale.

ii. Agent tensioactif ionique

25 On emploie également un agent tensioactif ionique (par exemple anionique, cationique ou zwitterionique) dans la suspension colloïdale. La présence de micelles ioniques conduit à une augmentation de la solubilité, formant une distribution 30 macroscopiquement homogène de ces micelles et dans certains cas, une solution du monomère précurseur.

L'agent tensioactif ionique peut, par exemple, être un agent tensioactif anionique, tel qu'un sulfonate (par exemple, les alkylarylènesulfonates, les α -oléfinesulfonates, les β -alcoxyalcanesulfonates, les alkylaurylsulfonates, les alkylmonoglycéridesulfonates, les alkyléthersulfonates, etc.) ; un sulfate (par exemple les alkylsulfates, les alkylarylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylmonoglycéridesulfates, etc.) ; un sulfosuccinate ; un sarcosinate ; etc., ainsi que les dérivés, sels, polymères, et/ou mélanges des éléments précédents. Les exemples particuliers des agents tensioactifs ioniques incluent, sans s'y limiter, les alkylsulfates en C_8 à C_{30} , les alkyléthersulfates en C_8 à C_{30} ayant une ou deux moles d'éthoxylation, les alcoylsarcosinates en C_8 à C_{30} , les sulfoacétates en C_8 à C_{30} , les sulfosuccinates en C_8 à C_{30} , les alkylaldiphényloxydedisulfonates en C_8 à C_{30} , les alkylcarbonates en C_8 à C_{30} , les arylènesulfonates en C_8 à C_{30} , etc. Le groupe alkyle en C_8 à C_{30} peut être à chaîne droite (par exemple, dodécyle) ou ramifié (par exemple, 2-éthylhexyle). Le cation de l'agent tensioactif ionique peut être un proton, un métal alcalin (par exemple, sodium ou potassium), l'ammonium, un alkylammonium en C_1 à C_4 (par exemple, mono-, di-, tri-), ou un alcanoylammonium en C_1 à C_3 (par exemple, mono-, di-, tri-).

Dans un mode de réalisation particulier, par exemple, l'agent tensioactif anionique peut être un alkylbenzènesulfonate répondant à la structure générale suivante :



dans laquelle :

R_1 est un groupe alkyle comportant de 8 à
 5 30 atomes de carbone, dans certains modes de
 réalisation de 9 à 20, et dans certains modes de
 réalisation, de 10 à 14 (par exemple, 12) atomes de
 carbone ; et

M est un cation, tel que l'hydrogène, un métal
 10 (par exemple, sodium, potassium, lithium, etc.),
 l'ammoniaque (NH_4^+), etc. On peut également utiliser
 des composés comparables avec un noyau naphthalène pour
 former des alkyl-naphtalènesulfonates. Sans souhaiter
 être limité par une théorie, on pense que de tels
 15 alkylarylsulfonates sont particulièrement efficaces
 pour accentuer la couverture de surface de la
 suspension colloïdale sur le substrat tout en
 facilitant également le transport de charge.

Bien entendu, au lieu ou en plus d'un agent
 20 tensioactif anionique, on peut également employer des
 agents tensioactifs cationiques et/ou des agents
 tensioactifs zwitterioniques. Les exemples d'agents
 tensioactifs cationiques peuvent inclure les acides
 aminés, les sels d'alkylamine, les sels d'ammonium
 25 quaternaire, les sels de pyridium, etc. A titre
 d'exemple, les sels d'alkylamine convenables peuvent

inclure les sels d'amines primaires ou secondaires comportant 3 à 22 atomes de carbone, et un acide carboxylique comportant 1 à 22 atomes de carbone ou un acide minéral inorganique, tel qu'un sel d'acétate de dodécylamine, un sel de chlorhydrate de dodécylamine, un sel de stéarate de dodécylamine, le sulfonate de dodécylamine, un sel de stéarate de diméthylamine, etc. Dans certains modes de réalisation, de tels agents tensioactifs cationiques peuvent être formés *in situ* au sein de la suspension colloïdale par l'addition d'une amine (par exemple, la dodécylamine) et d'un acide, tel qu'un acide sulfonique décrit ci-dessous (par exemple l'acide toluènesulfonique).

Quelle que soit sa forme particulière, l'agent tensioactif peut faciliter la formation d'une suspension colloïdale de gouttelettes de monomère précurseur. Sans souhaiter être limité par une théorie, on pense que de telles gouttelettes peuvent conduire à la formation de motifs de copolymère relativement petits sur la surface du substrat de cathode pendant la polymérisation électrochimique anodique. De tels plus petits motifs de copolymère 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 50 micromètres ou moins, dans certains modes de réalisation d'environ 20 micromètres ou moins, et dans certains modes de réalisation, d'environ 0,1 à environ 10 micromètres. 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 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 dans certains modes de réalisation, d'environ 0,8 à environ 1,2. Les agents tensioactifs 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 poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 1 % en poids à environ 5 % en poids de la suspension colloïdale.

iii. Acide sulfonique

Pendant la polymérisation électrochimique anodique, l'agent tensioactif ionique peut se consommer en tant que dopant dans le polymère. Dans le dopage de type n, par exemple, l'anion tensioactif est pris comme un dopant dans la structure polymérique. En conséquence, le cation de l'agent tensioactif ionique peut rester dans la suspension colloïdale et ainsi amener son pH à devenir progressivement plus acide. A cet égard, les présents inventeurs ont découvert que certains types d'acides sulfoniques peuvent contribuer à réguler le pH de la suspension colloïdale dans une plage souhaitée et agir également comme un dopant secondaire pour fournir une charge en excès au polymère conducteur et stabiliser la conductivité du polymère. Le pH de la

suspension colloïdale peut, par exemple, varier entre environ 2 et environ 8, dans certains modes de réalisation d'environ 3 à environ 7. La suspension colloïdale peut également avoir une conductivité électrique d'environ 1 à environ 100 milliSiemens par centimètre (« mS/cm »), dans 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).

L'acide sulfonique est typiquement un acide 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-naphtalènesulfonique, 5 l'acide 2-naphtalènesulfonique 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 10 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-naphtalènesulfonique, d'acide 15 2-naphtalènesulfonique et/ou d'acide p-toluènesulfonique.

La quantité des acides sulfoniques employée dans la suspension colloïdale peut varier d'après le type de monomère et l'agent tensioactif, le niveau de pH 20 souhaité, la conductivité, etc. Typiquement, toutefois le rapport entre le poids des acides sulfoniques et le poids des monomères précurseurs dans la suspension colloïdale est d'environ 0,2 à environ 1,2, dans certains modes de réalisation d'environ 0,4 à environ 25 1,1, et dans certains modes de réalisation d'environ 0,6 à environ 1,0. Par exemple, les acides sulfoniques peuvent constituer d'environ 0,1 % en poids à environ 10 % en poids, dans certains modes de réalisation d'environ 0,2 % en poids à environ 8 % en poids et dans 30 certains modes de réalisation, d'environ 0,5 % en poids à environ 4 % en poids de la suspension colloïdale.

iv. Autres composants

En sus des composants notés ci-dessus, la suspension colloïdale 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 ionique pendant la polymérisation électrochimique anodique. Les agents dé moussants convenables peuvent inclure, par exemple, les huiles, esters, éthers, glycols, polysiloxanes, hydrocarbures oxygénés à longue chaîne (par exemple alcools en C₆ à C₁₂), etc., ainsi que leurs mélanges. Des agents dé moussants convenant tout particulièrement sont des hydrocarbures oxygénés à longue chaîne, tels que l'octanol, le décanol et les poly(éthylènes glycols). Lorsqu'ils sont employés, de tels agents dé moussants peuvent constituer 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 suspension colloïdale.

Outre les agents dé moussants, on peut également employer une grande variété d'autres additifs dans la suspension colloïdale. Néanmoins, un bénéfice particulier de la présente invention est que la suspension colloïdale, et le revêtement de polymère conducteur résultant, peuvent être 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 la polymérisation chimique de polymères conducteurs, ce qui peut conduire à une dégradation diélectrique aux hautes tensions souvent employées pendant l'utilisation du condensateur humide. A titre d'exemple, la suspension colloïdale 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 suspension colloïdale 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 façon dont il est appliqué, le monomère au sein de la suspension colloïdale est 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 suspension colloïdale de la présente invention. On peut disposer une paire d'électrodes au sein du bain d'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 un métal inerte additionnel. Pendant le fonctionnement, la source d'alimentation fournit une alimentation en courant aux électrodes dans la cellule électrochimique, induisant ainsi une électrolyse de l'électrolyte et une polymérisation oxydative du monomère dans la suspension colloïdale, ou la solution, sur le substrat de métal. Une polymérisation électrochimique anodique est généralement effectuée à température ambiante pour s'assurer que la suspension colloïdale ne fasse pas l'objet d'une séparation de phase. Par exemple, la suspension colloïdale 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 suspension colloïdale 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 suspension colloïdale de la présente invention, ou en utilisant d'autres méthodes, telles qu'une polymérisation chimique. La (les) couche(s) additionnelle(s) (par exemple couche chimiquement polymérisée) 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.

5 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

10 environ 5 μm . Il faut comprendre que l'épaisseur du revêtement n'est pas nécessairement la même à tous les emplacements sur le substrat. Néanmoins, l'épaisseur moyenne du revêtement sur le substrat entre généralement dans les plages notées ci-dessus.

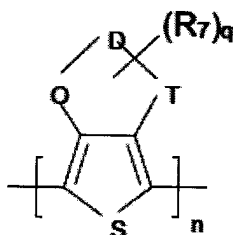
15 Le revêtement polymère conducteur résultant inclut un(des) polymère(s) conducteur(s) qui est(sont) typiquement des chaînes π -conjuguées d'unités hétérocycliques aromatiques et ont une conductivité électrique accrue après oxydation. Du fait que le

20 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 d'électrolyte fluide (de humide à gaz) à l'interface. Le polymère conducteur

25 gonflera quelque peu par l'absorption d'un certain 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 les

30 polypyrrroles, les polythiophènes, les polyanilines, etc.), les polyacétylènes, les poly-p-phénylènes, les

polyphénolates, etc. Dans un mode de réalisation particulier, le polythiophène substitué répond à la structure générale suivante :



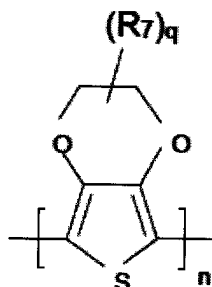
5

dans laquelle

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

n vaut de 1 à 1 000, 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-éthylènedioxythiophène) facultativement substitué, qui répond à la structure générale suivante :

15



20

II. Anode

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 $1 : 1,0 \pm 1,0$, dans certains modes de réalisation $1 : 1,0 \pm 0,3$, dans certains modes de réalisation $1 : 1,0 \pm 0,1$, et dans certains modes de réalisation, $1 : 1,0 \pm 0,05$. L'oxyde de niobium peut être $NbO_{0,7}$, $NbO_{1,0}$, $NbO_{1,1}$ et NbO_2 . 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 Kimme 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, à toutes fins utiles.

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 flocons, 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 flocons/nodulaire TU4D, etc.) et H. C. Starck (par exemple, poudre nodulaire NH175).

5 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

10 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

15 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

20 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

25 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

30 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 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 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 celluloses, tels que la 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 polystyrène, le polybutadiène/styrène ; les polyamides, les polyimides, et les polyacrylamides, les polyéthers de haute masse moléculaire ; les copolymères d'oxyde éthylène et d'oxyde propylène ; les fluoropolymères, tels que le polytétrafluoroéthylène, le polyfluorure de vinylidène, et les copolymères de fluoro-oléfine ; les polymères acryliques, tels que le polyacrylate de sodium, les polyacrylates d'alkyl inférieur, les polyméthacrylates d'alkyle inférieur et les copolymères d'acrylates et méthacrylates 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.

5 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

10 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

15 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

20 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,

25 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

30 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 5 5 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 10 liant/lubrifiant, tel que décrit dans le brevet US N° 6 197 252 de Bishop et al, à toutes fins utiles.

Une fois formé, le corps d'anode peut ensuite être fritté. Les température, atmosphère et durée du frittage peuvent dépendre de divers facteurs, tels que 15 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 20 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 25 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 30 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
5 mélanges d'hydrogène et d'autres gaz (par exemple argon
ou azote).

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
10 paroi latérale 24 positionnée entre une extrémité
proximale 34 et une extrémité distale 36 opposée. La
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
15 réalisation particulier, par exemple, les deux
extrémités 34 et 36 ont une forme en coupe circulaire
telle que le corps d'anode 22 est généralement
cylindrique. D'autres formes convenables peuvent
inclure, par exemple, les formes carrée, rectangulaire,
20 triangulaire, hexagonale, octogonale, heptagonale,
pentagonale, trapézoïdale, elliptique, d'étoile,
sinusoïdale, 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
25 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
30 d'anode 22 est typiquement plus grande que sa largeur
et/ou profondeur. Par exemple, dans certains modes de

réalisation, le rapport entre la longueur et à la fois
largeur et la profondeur peut être d'environ 1 à
environ 30, dans certains modes de réalisation
d'environ 1,1 à environ 10, et dans certains modes de
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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
30 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 de canaux 28 peut avoir un rapport de côté (longueur divisée par largeur) relativement élevé. La longueur « L_1 » (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 « W_1 » 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
5 de la longueur du corps d'anode de sorte qu'ils ne coupent qu'une seule extrémité du corps d'anode, ou 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
10 atteindre un équilibre entre surface accrue et intégrité de la structure d'anode. A savoir, si la 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
15 petite, les bénéfices souhaités peuvent ne pas être atteints. Ainsi, dans la plupart des modes de 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
20 d'environ 5 % à environ 50 %, et dans certains modes de réalisation, d'environ 10 % à environ 45 % de 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
25 direction « T ». Dans ce mode de réalisation, la longueur du canal 28 dans la direction « T » divisée par l'épaisseur du corps poreux 22 dans la direction « T », multipliée par 100, se situe dans les pourcentages indiqués ci-dessus.

30 Bien entendu, il n'est pas nécessaire que chacun des canaux ait la même profondeur. En se référant à la

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 bénéfices 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, tel 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 certains modes de réalisation d'environ 0,05 % en poids à environ 0,8 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 0,1 % en poids à environ 0,5 % en poids de la solution d'anodisation. Si on le 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 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 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 se produit vaut typiquement d'environ 4 à environ 250 V, et dans certains modes de réalisation, d'environ 9 à environ 200 V, et dans certains modes de réalisation, d'environ 20 à environ 150 V. Pendant l'oxydation, on peut maintenir la solution d'anodisation à une température élevée, telle qu'environ 30 °C ou plus, dans certains modes de réalisation, d'environ 40 °C à environ 200 °C, et dans certains modes de réalisation, d'environ 50 °C à environ 100 °C. On peut également réaliser l'oxydation anodique à température ambiante ou

moins. La couche diélectrique résultante peut être formée sur une surface de l'anode et à l'intérieur de ses pores.

5 III. Electrolyte de travail

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
10 uniformément le diélectrique. Divers électrolytes 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
15 20 Siemens par centimètre (« S/cm »), dans certains 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
20 23 °C en utilisant tout conductimètre électrique connu (par exemple, Oakton Con Series 11). Dans les 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
25 charge significative. Cela étend l'énergie potentielle 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
30 chargé à une tension qui excède la tension de formation 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 suspension colloïdale, 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 (pK_{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.

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 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 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 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 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, 5 dipropylèneglycol, etc.) ; les glycols 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 10 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, 15 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 20 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) 25 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) 30 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.

5 Si on le souhaite, l'électrolyte peut être 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
10 plusieurs agents d'ajustement du pH (par exemple des 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,
15 par exemple, les acides organiques tels que décrits ci-dessus ; les acides inorganiques, tels que l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide polyphosphorique, l'acide borique, l'acide boronique, etc. ; et leurs mélanges.
20 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 % en poids, dans certains modes de réalisation d'environ 0,05 % en poids à environ 5 % en poids, et dans
25 certains modes de réalisation d'environ 0,1 % en poids à environ 2 % en poids de l'électrolyte.

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

la cathode du condensateur électrolytique, qui pourrait sinon amener le condensateur à enfler et finalement à être défaillant. 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-nitrophtalique, l'acide 3-nitrophtalique, l'acide 4-nitrophtalique etc. Les dépolarisants aromatiques convenant tout particulièrement à une utilisation dans la présente invention sont des 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, polypropylène, polyéthylène, polycarbonate, 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 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 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 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 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 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 scellage (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 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{cm}^3$.

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/cm^3) ou plus, dans certains modes de réalisation d'environ 3,0 J/cm^3 , dans certains modes de réalisation d'environ 3,5 J/cm^3 à environ 10,0 J/cm^3 , et dans certains modes de réalisation d'environ 4,0 à environ 8,0 J/cm^3 . La capacité peut de même être d'environ 1 milliFarad par centimètre carré (« mF/cm^2 ») ou plus, dans certains modes de réalisation d'environ 2 mF/cm^2 ou plus, dans certains modes de réalisation d'environ 5 à environ 50 mF/cm^2 , et dans certains modes de réalisation, d'environ 8 à environ 20 mF/cm^2 . 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 à 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

20 réalisation, inférieure à environ $1 \mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$, dans certains modes de réalisation inférieure à environ $0,5 \mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$, 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

25 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 23 °C et à une certaine tension nominale après un temps

30 de charge d'environ 60 à environ 300 secondes. De telles valeurs de RSE et de courant de fuite normalisé

peuvent même être maintenues 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 boîtier 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)

EDT* = 3,4-propylènedioxythiophène

30 DMA = 2,5 diméthylaniline (Sigma Aldrich)

DDS = dodécylsulfate, sel de sodium (Sigma Aldrich)

DBSS = acide dodécylbenzènesulfonique, sel de sodium (Sigma Aldrich)

DBSA = acide dodécylbenzènesulfonique (Pfaltz & Bauer, Inc)

5 PSSA = acide polystyrène sulfonique (Sigma Aldrich, solution aqueuse à 18 % en poids)

PSS_Na = acide polystyrène sulfonique, sel de sodium (Sigma Aldrich)

10 PSS_Li = acide polystyrène sulfonique, sel de lithium (Sigma Aldrich, solution aqueuse à 30 % en poids)

TSA = acide p-toluène sulfonique (Sigma Aldrich)

NSA = acide naphthalène sulfonique (Sigma Aldrich)

DDA = dodécyl amine

15

Procédures d'essai

Résistance-Série équivalente (RSE)

20 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 température était de $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

25

Capacité

30 On a mesuré la capacité en utilisant un compteur Keithley 3330 Precision LCZ avec des Kelvin Leads avec 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 $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Courant de fuite

5 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 $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à la tension nominale après un minimum de 60 secondes.

10 Exemple 1

Dans un bécher de 250 mL, on a dissous 2,87 g (0,1 M) de DDS dans 100 mL d'eau désionisée. Séparément, on a mélangé 1,42 g d'EDT et 1,42 g d'EDT* (3,4-propylènedioxythiophène). On a ensuite
15 ajouté la solution homogène des monomères à la solution de DDS et on l'a chauffée à $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. A $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'émulsion devint une solution homogène. Lors du refroidissement, du DDS précipita de la solution homogène. On a filtré le précipité et on a utilisé la solution limpide pour
20 une polymérisation électrochimique anodique. On a ensuite connecté électriquement une pièce de feuille de Ti rugosifiée au pôle positif d'une source d'alimentation et on a connecté électriquement un fil de Pt au pôle négatif de la source d'alimentation. On a
25 placé ces électrodes dans le bécher contenant la solution. On a arrêté l'agitation. On a ensuite effectué une électropolymérisation en utilisant un réglage de la source d'alimentation de 5 V et 20 mA. Le revêtement de polymère conducteur se déposait sur
30 l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

Exemple 2

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 1, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de TSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 3

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 1, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de NSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 4

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 1, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSSA aqueux à 18 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 5

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 1, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSS_Li aqueux à 30 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

30

Exemple 6

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 1, sauf que l'on a ajouté 1 g de PSS Na à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface
5 entière de la feuille de Ti.

Exemple 7

Dans un bécher de 250 mL, on a dissous 2,87 g (0,1 M) de DDS dans 100 mL d'eau désionisée.
10 Séparément, on a mélangé 1,42 g d'EDT et 0,68 g de pyrrole. On a ensuite ajouté la solution homogène des monomères à la solution d'agent tensioactif et on les a chauffées à 75 °C. A 75 °C, la solution devint une solution homogène. On a ensuite connecté électriquement
15 un morceau de feuille de Ti rugosifié au pôle positif d'une alimentation électrique et on a connecté électriquement un fil de Pt au pôle négatif de l'alimentation électrique. On a placé ces électrodes dans le bécher contenant la solution. On a arrêté
20 l'agitation. On a ensuite réalisé une électropolymérisation en utilisant un réglage d'alimentation électrique de 5 V et 20 mA. Le revêtement de polymère conducteur se déposait sur la surface entière de la feuille de Ti.

25

Exemple 8

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 7, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de TSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a
30 conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 9

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 7 sauf que l'on a ajouté 1,92 g de NSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 10

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 7, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSSA aqueux à 18 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

15

Exemple 11

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 7, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSS_Li aqueux à 30 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

20

Exemple 12

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 7, sauf que l'on a ajouté 1 g de PSS_Na à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

25
30Exemple 13

Dans un bécher de 250 mL, on a dissous 2,87 g (0,1 M) de DSS dans 100 mL d'eau désionisée. Séparément, on a mélangé 1,42 g d'EDT et 1,21 g de DMA. On a ensuite ajouté la solution homogène des monomères
5 à la solution d'agent tensioactif et on les a chauffées à 75 °C. A 75 °C, la solution devint une solution homogène. On a ensuite connecté électriquement un morceau de feuille de Ti rugosifié au pôle positif d'une alimentation électrique et on a connecté
10 électriquement un fil de Pt au pôle négatif de l'alimentation électrique. On a placé ces électrodes dans le bécher contenant la solution. On a arrêté l'agitation. On a ensuite réalisé une électropolymérisation en utilisant un réglage
15 d'alimentation électrique de 5 V et 20 mA. Le revêtement de polymère conducteur se déposait sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 14

20 On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 13, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de TSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

25

Exemple 15

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 13, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de NSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a
30 conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 16

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 13, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSSA aqueux à 18 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

10 Exemple 17

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 13, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSS_Li aqueux à 30 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 18

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 13, sauf que l'on a ajouté 1 g de PSS_Na à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

25 Exemple 19

Dans un bécher de 250 mL, on a dissous 3,26 g (0,1 M) de DBSA dans 100 mL d'eau désionisée. Séparément, on a mélangé 1,42 g d'EDT et 1,42 g d'EDT* (3,4-propylènedioxythiophène). On a ensuite ajouté la solution homogène des monomères à la solution d'agent tensioactif et on les a chauffées à 75 °C. A 75 °C, la solution devint une solution homogène. Lors du

refroidissement, la solution homogène devint turbide, indiquant une séparation de phase entre les humides. On a ensuite connecté électriquement un morceau de feuille de Ti rugosifié au pôle positif d'une alimentation électrique et on a connecté électriquement un fil de Pt au pôle négatif de l'alimentation électrique. On a placé ces électrodes dans le bécher contenant la solution. On a arrêté l'agitation. On a ensuite réalisé une électropolymérisation en utilisant un réglage d'alimentation électrique de 5 V et 20 mA. Le revêtement de polymère conducteur se déposait sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 20

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 19, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de TSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 21

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 19, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de NSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 22

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 19, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSSA aqueux à 18 % en poids à la solution. Une

électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

5 Exemple 23

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 19, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSS_Li aqueux à 30 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la
10 feuille de Ti.

Exemple 24

On a formé une émulsion comme décrit dans
15 l'exemple 19, sauf que l'on a ajouté 1 g de PSS_Na à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

20 Exemple 25

Dans un bécher de 250 mL, on a dissous 3,26 g (0,1 M) de DBSA dans 100 mL d'eau désionisée. Séparément, on a mélangé 1,42 g d'EDT et 0,68 g de pyrrole. On a ensuite ajouté la solution homogène des
25 monomères à la solution d'agent tensioactif et on les a chauffées à 75 °C. A 75 °C, la solution devint une solution homogène. On a ensuite connecté électriquement un morceau de feuille de Ti rugosifié au pôle positif d'une alimentation électrique et on a connecté
30 électriquement un fil de Pt au pôle négatif de l'alimentation électrique. On a placé ces électrodes

dans le bécher contenant la solution. On a arrêté l'agitation. On a ensuite réalisé une électropolymérisation en utilisant un réglage d'alimentation électrique de 5 V et 20 mA. Le revêtement de polymère conducteur se déposait sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 26

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 25, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de TSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 27

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 25, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de NSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 28

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 25, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSSA aqueux à 18 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 29

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 25 sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSS_Li

aqueux à 30 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

5

Exemple 30

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 25, sauf que l'on a ajouté 1 g de PSS_Na à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

10

Exemple 31

Dans un bécher de 250 mL, on a dissous 3,26 g (0,1 M) de DBSA dans 100 mL d'eau désionisée. Séparément, on a mélangé 1,42 g d'EDT et 1,21 g de DMA. On a ensuite ajouté la solution homogène des monomères à la solution d'agent tensioactif et on les a chauffées à 75 °C. A 75 °C, la solution devint une solution homogène. On a ensuite connecté électriquement un morceau de feuille de Ti rugosifié au pôle positif d'une alimentation électrique et on a connecté électriquement un fil de Pt au pôle négatif de l'alimentation électrique. On a placé ces électrodes dans le bécher contenant la solution. On a arrêté l'agitation. On a ensuite réalisé une électropolymérisation en utilisant un réglage d'alimentation électrique de 5 V et 20 mA. Le revêtement de polymère conducteur se déposait sur la surface entière de la feuille de Ti.

15

20

25

30

Exemple 32

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 31, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de TSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 33

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 31, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de TSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 34

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 31, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSSA aqueux à 18 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

Exemple 35

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 31, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSSA aqueux à 30 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface entière de la feuille de Ti.

30

Exemple 36

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 31, sauf que l'on a ajouté 1 g de PSS_Li à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur la surface
5 entière de la feuille de Ti.

Exemple 37

Dans un bécher de 250 mL, on a dissous 3,48 g (0,1 M) de DBSS dans 100 mL d'eau désionisée.
10 Séparément, on a mélangé 1,42 g d'EDT et 1,42 g d'EDT* (3,4-propylènedioxythiophène). On a ensuite ajouté la solution homogène des monomères à la solution d'agent tensioactif et on les a chauffées à 75 °C. A 75 °C, l'émulsion devint une solution homogène. Lors du
15 refroidissement, la solution homogène devint turbide indiquant une séparation de phase entre les humides. On a ensuite connecté électriquement un morceau de feuille de Ti rugosifié au pôle positif d'une source d'alimentation et on a connecté électriquement un fil
20 de Pt au pôle négatif de la source d'alimentation. On a placé ces électrodes dans le bécher contenant la solution. On a arrêté l'agitation. On a ensuite effectué une électropolymérisation en utilisant un réglage de source d'alimentation de 5 V et 20 mA. Le
25 revêtement de polymère conducteur se déposait sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

Exemple 38

On a formé une émulsion comme décrit dans
30 l'exemple 37, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de TSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a

conduit à un revêtement de polymère conducteur sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

Exemple 39

5 On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 37, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de NSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

10

Exemple 40

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 37, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSSA aqueux à 18 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

15

Exemple 41

20 On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 37, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSS_Li aqueux à 30 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

25

Exemple 42

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 37, sauf que l'on a ajouté 1 g de PSS Na à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un

30

revêtement de polymère conducteur sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

Exemple 43

5 Dans un bécher de 250 mL, on a dissous 3,48 g (0,1 M) de DBSS dans 100 mL d'eau désionisée. Séparément, on a mélangé 1,42 g d'EDT et 0,68 g de pyrrole. On a ensuite ajouté la solution homogène des monomères à la solution d'agent tensioactif et on les a
10 chauffés à 75 °C. A 75 °C, l'émulsion devint une solution homogène. On a ensuite connecté électriquement un morceau de feuille de Ti rugosifié au pôle positif d'une source d'alimentation et on a connecté électriquement un fil de Pt au pôle négatif de la
15 source d'alimentation. On a placé ces électrodes dans le bécher contenant la solution. On a arrêté l'agitation. On a ensuite réalisé une électropolymérisation en utilisant un réglage d'alimentation électrique de 5 V et 20 mA. Le
20 revêtement de polymère conducteur se déposait sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

Exemple 44

On a formé une émulsion comme décrit dans
25 l'exemple 43, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de TSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

30 Exemple 45

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 43, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de NSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

Exemple 46

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 43, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSSA aqueux à 18 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

Exemple 47

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 43, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSS_Li aqueux à 30 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

Exemple 48

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 43, sauf que l'on a ajouté 1 g de PSS_Na à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

Exemple 49

Dans un bécher de 250 mL, on a dissous 3,48 g (0,1 M) de DBSS dans 100 mL d'eau désionisée. Séparément, on a mélangé 1,42 g d'EDT et 1,21 g de DMA. On a ensuite ajouté la solution homogène des monomères
5 à la solution d'agent tensioactif et on les a chauffées à 75 °C. A 75 °C, l'émulsion devint une solution homogène. On a ensuite connecté électriquement un morceau de feuille de Ti rugosifié au pôle positif d'une source d'alimentation et on a connecté
10 électriquement un fil de Pt au pôle négatif de la source d'alimentation. On a placé ces électrodes dans le bécher contenant la solution. On a arrêté l'agitation. On a ensuite réalisé une électropolymérisation en utilisant un réglage de source
15 d'alimentation de 5 V et 20 mA. Le revêtement de polymère conducteur se déposait sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

Exemple 50

20 On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 49, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de TSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

25

Exemple 51

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 49, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de NSA (0,1 M) à la solution. Une électropolymérisation a
30 conduit à un revêtement de polymère conducteur sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

Exemple 52

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 49, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSSA aqueux à 18 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

10 Exemple 53

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 49, sauf que l'on a ajouté 1 mL de PSS_Li aqueux à 30 % en poids à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

Exemple 54

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 49, sauf que l'on a 1 g de PSS_Na à la solution. Une électropolymérisation a conduit à un revêtement de polymère conducteur sur l'intégralité de la surface de la feuille de Ti.

25 Exemple 55

Dans un bécher de 250 mL, on a dissous 2,87 g (0,1 M) de DDS dans 100 mL d'eau désionisée. Séparément, on a mélangé 1,42 g d'EDT et 0,68 g de pyrrole. On a ensuite ajouté la solution homogène des monomères à la solution d'agent tensioactif et on les a chauffées à 60 °C. A 60 °C, l'émulsion restait limpide.

Lors du refroidissement, une précipitation a conduit à une émulsion qui se séparait au cours du temps en un système biphasique.

5 Exemple 56

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 55, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de TSA (0,1 M) à la solution. Lors du refroidissement à la température ambiante, la solution devint marron et
10 forma une émulsion.

Exemple 57

Dans un bécher de 250 mL, on a dissous 3,48 g (0,1 M) de DBSS dans 100 mL d'eau désionisée.
15 Séparément, on a mélangé 1,42 g d'EDT et 0,68 g de pyrrole. On a ensuite ajouté la solution homogène des monomères à la solution d'agent tensioactif et on les a chauffées à 60 °C. Lors du refroidissement à température ambiante, la solution devint une émulsion
20 blanche.

Exemple 58

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 57, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de
25 TSA (0,1 M) à la solution. Lors du refroidissement à la température ambiante, la solution devint marron et forma une émulsion.

Exemple 59

30 Dans un bécher de 250 mL, on a dissous 3,28 g (0,1 M) de DBSA dans 100 mL d'eau désionisée.

Séparément, on a mélangé 1,42 g d'EDT et 0,68 g de pyrrole. On a ensuite ajouté la solution homogène des monomères à la solution d'agent tensioactif et on les a chauffées à 60 °C. Lors du refroidissement à 5 température ambiante, une émulsion se forma.

Exemple 60

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 59, sauf que l'on a ajouté 1,92 g de 10 TSA (0,1 M) dans la solution après que l'on a mélangé les monomères pendant cinq (5) minutes. Lors d'un refroidissement à température ambiante, l'émulsion vira au marron.

15 Exemple 61

On a dissous 3,26 g de DSBA dans 100 mL d'eau désionisée. La conductivité de la solution était de 17 mS/cm à 23 °C et la valeur de pH était de 2. A cette solution, on a ajouté 1,42 g d'EDT. Cela a conduit à la 20 formation d'une émulsion, qui avait une conductivité de 17,8 mS/cm à 23 °C et une valeur de pH de 2. Un chauffage de l'émulsion à 70 °C conduisit à une solution. Lors d'un refroidissement à température ambiante, l'émulsion se reforma. On a effectué une 25 oxydation-polymérisation électrochimique anodique de l'émulsion à température ambiante. On a connecté électriquement le morceau de feuille devant être polymérisé et oxydé électrochimiquement à la borne positive d'une source d'alimentation externe de sorte 30 que la feuille se présentait sous forme d'anode. On a utilisé un fil de platine comme cathode pour mettre

l'émulsion en contact électrique. Le réglage de la source d'alimentation était de 5 V et 20 mA.

Exemple 62

5 On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 61, sauf que l'on a ajouté 1,92 gramme d'acide p-toluènesulfonique à la suspension colloïdale d'EDT de sorte que la conductivité était de 36 mS/cm à 23 °C et la valeur de pH était de 1,7. On a effectué
10 une polymérisation-oxydation électrochimique anodique de l'émulsion comme décrit dans l'exemple 61.

Exemple 63

15 On a dissous 3,48 g de DBSS dans 100 mL d'eau désionisée. La conductivité de la solution était de 9 mS/cm à 23 °C et la valeur de pH était de 8,5. A cette solution, on a ajouté 1,42 g d'EDT. Cela a conduit à la formation d'une émulsion, qui avait une conductivité de 7 mS/cm à 23 °C et une valeur de pH de
20 8,5. Un chauffage de l'émulsion à 70 °C a conduit à une solution. Lors du refroidissement à température ambiante, l'émulsion se reforma. On a effectué une polymérisation-oxydation électrochimique anodique de l'émulsion à température ambiante. On a connecté
25 électriquement le morceau de feuille devant être polymérisé et oxydé électrochimiquement à la borne positive d'une source d'alimentation externe de sorte que la feuille se présentait sous forme d'anode. On a utilisé un fil de platine comme cathode pour mettre
30 l'émulsion en contact électrique. Le réglage de la source d'alimentation était de 5 V et 20 mA.

Exemple 64

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 63, sauf que l'on a ajouté 1,92 gramme d'acide p-toluènesulfonique à la suspension colloïdale d'EDT de sorte que la conductivité était de 20 mS/cm à 23 °C et la valeur de pH était de 1,9. On a effectué une polymérisation-oxydation électrochimique anodique de l'émulsion comme décrit dans l'exemple 63.

10

Exemple 65

On a dissous 2,87 g de DDS dans 100 mL d'eau désionisée. La conductivité de la solution était de 2,7 mS/cm à 23 °C et la valeur de pH était de 6,7. A cette solution, on a ajouté 1,42 g d'EDT. Cela a conduit à la formation d'une émulsion, qui avait une conductivité de 3,8 mS/cm à 23 °C et une valeur de pH de 6,4. Un chauffage de l'émulsion à 70 °C a conduit à une solution. Lors du refroidissement à température ambiante, l'émulsion se reforma. On a effectué une polymérisation-oxydation électrochimique anodique de l'émulsion à température ambiante. On a connecté électriquement le morceau de feuille devant être polymérisé et oxydé électrochimiquement à la borne positive d'une source d'alimentation externe de sorte que la feuille se présentait sous forme d'anode. On a utilisé un fil de platine comme cathode pour mettre l'émulsion en contact électrique. Le réglage de la source d'alimentation était de 5 V et 20 mA.

25
30Exemple 66

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 65, sauf que l'on a ajouté 1,92 gramme d'acide p-toluènesulfonique à la suspension colloïdale d'EDT de sorte que la conductivité était de 28 mS/cm à 23 °C et la valeur de pH était de 1,9. On a effectué une polymérisation-oxydation électrochimique anodique de l'émulsion comme décrit dans l'exemple 65.

Exemple 67

On a dissous 0,185 g de DDA dans 100 mL d'eau désionisée. La conductivité de la solution était de 2,7 mS/cm à 23 °C et la valeur de pH était de 6,7. A cette solution, on a ajouté 1,42 g d'EDT. Cela conduisait à la formation d'une émulsion, qui avait une conductivité de 3,8 mS/cm à 23 °C à une valeur de pH de 6,4. Un chauffage de l'émulsion à 70 °C conduisait à une solution. Lors du refroidissement à température ambiante, l'émulsion se reforma. On a effectué une polymérisation-oxydation électrochimique anodique de l'émulsion à température ambiante. On a connecté électriquement le morceau de feuille devant être polymérisé et oxydé électrochimiquement à la borne positive d'une source d'alimentation externe de sorte que la feuille se présentait sous forme d'anode. On a utilisé un fil de platine comme cathode pour mettre l'émulsion en contact électrique. Le réglage de la source d'alimentation était de 5 V et 20 mA.

Exemple 68

On a dissous 3,26 g de DBSA dans 100 mL d'eau désionisée. La conductivité de la solution était de

17 mS/cm à 23 °C et la valeur de pH était de 2. A cette solution, on a ajouté 0,68 g de pyrrole. Cela a conduit à la formation d'une émulsion, qui avait une conductivité de 17,8 mS/cm à 23 °C et une valeur de pH
5 de 2. On a effectué une polymérisation-oxydation électrochimique anodique de l'émulsion à température ambiante. On a connecté électriquement le morceau de feuille devant être polymérisé et oxydé électrochimiquement à la borne positive d'une source
10 d'alimentation externe de sorte que la feuille se présentait sous forme d'anode. On a utilisé un fil de platine comme cathode pour mettre l'émulsion en contact électrique. Le réglage de la source d'alimentation était de 5 V et 20 mA.

15

Exemple 69

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 68, sauf que l'on a ajouté 1,92 gramme d'acide p-toluènesulfonique à la suspension colloïdale
20 de pyrrole de sorte que la conductivité était de 48 mS/cm à 23 °C et la valeur de pH était de 1,7. On a effectué une polymérisation-oxydation électrochimique anodique de l'émulsion comme décrit dans l'exemple 68.

25 Exemple 70

On a dissous 3,48 g de DBSS dans 100 mL d'eau désionisée. La conductivité de la solution était de 9 mS/cm à 23 °C et la valeur de pH était de 8,2. A cette solution, on a ajouté 0,68 g de pyrrole. Cela a
30 conduit à une solution qui avait une conductivité de 9 mS/cm à 23 °C et une valeur de pH de 8,5. On a

effectué une polymérisation-oxydation électrochimique anodique de la solution à température ambiante. On a connecté électriquement le morceau de feuille devant être électrochimiquement polymérisé et oxydé à la borne positive d'une source d'alimentation externe de sorte que la feuille se présentait sous forme d'anode. On a utilisé un fil de platine comme cathode pour mettre la solution en contact électrique. Le réglage de la source d'alimentation était de 5 V et 20 mA.

10

Exemple 71

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 70, sauf que l'on a ajouté 1,92 gramme d'acide p-toluènesulfonique à la suspension colloïdale de pyrrole de sorte que la conductivité était de 28 mS/cm à 23 °C et la valeur de pH était de 1,9. On a effectué une polymérisation-oxydation électrochimique anodique de l'émulsion comme décrit dans l'exemple 70.

20 Exemple 72

On a dissous 2,87 g de DDS dans 100 mL d'eau désionisée. La conductivité de la solution était de 2,7 mS/cm à 23 °C et la valeur de pH était de 6,7. A cette solution, on a ajouté 1,42 g d'EDT. Cela a conduit à une solution qui avait une conductivité de 3 mS/cm à 23 °C et une valeur de pH de 6,7. On a effectué une polymérisation-oxydation à l'électrochimique anodique de la solution à température ambiante. On a connecté électriquement le morceau de feuille devant être polymérisé et oxydé électrochimiquement à la borne positive d'une source

d'alimentation externe de sorte que la feuille se présentait sous forme d'anode. On a utilisé un fil de platine comme cathode pour mettre la solution en contact électrique. Le réglage de la source
5 d'alimentation était de 5 V et 20 mA.

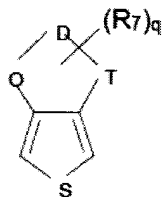
Exemple 73

On a formé une émulsion comme décrit dans l'exemple 72, sauf que l'on a ajouté 1,92 gramme
10 d'acide p-toluènesulfonique à la suspension colloïdale d'EDT de sorte que la conductivité était de 34,5 mS/cm à 23 °C et la valeur de pH était de 1,8. On a effectué une polymérisation-oxydation électrochimique anodique de l'émulsion comme décrit dans l'exemple 72.

15 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
20 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 de telles
25 revendications annexées.

REVENDEICATIONS

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, dans lequel le revêtement de polymère conducteur est formé par polymérisation électrolytique d'une suspension colloïdale, la suspension colloïdale comprenant un monomère précurseur, un agent tensioactif
10 ionique et de l'acide sulfonique ; 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.

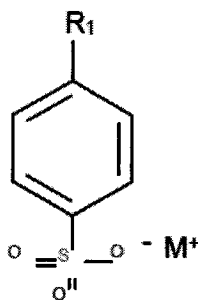
6. Condensateur à électrolyte humide selon l'une
quelconque des revendications précédentes, dans lequel
le monomère précurseur inclut un 3,4-
alkylènedioxythiophène ou un dérivé de celui-ci.

20 7. Condensateur à électrolyte humide selon l'une
quelconque des revendications précédentes, dans lequel
l'agent tensioactif ionique inclut un agent tensioactif
cationique.

25 8. Condensateur à électrolyte humide selon l'une
quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel
l'agent tensioactif ionique inclut un agent tensioactif
anionique, tel qu'un alkyl arylène sulfonate.

9. Condensateur à électrolyte humide selon la revendication 8, dans lequel l'agent tensioactif anionique inclut un alkyl benzènesulfonate répondant à la structure générale suivante :

5



dans laquelle

R_1 est un groupe alkyle comportant de 8 à
10 30 atomes de carbone ; et

M est un cation.

10. Condensateur à électrolyte humide selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'acide sulfonique est un acide arylène sulfonique, un
15 tel acide arylène sulfonique étant l'acide p-toluènesulfonique, l'acide 1-naphtalènesulfonique, l'acide 2-naphtalènesulfonique ou l'une de leurs combinaisons.

11. Condensateur à électrolyte humide selon l'une
20 quelconque des revendications précédentes, dans lequel la suspension colloïdale inclut en outre un agent dé moussant.

12. Condensateur à électrolyte humide selon l'une
25 le revêtement de polymère conducteur est dépourvu de radicaux de fer à haute énergie.

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

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

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

10 16. Condensateur à électrolyte humide selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrolyte fluide a un pH d'environ 4,5 à environ 7,0.

15 17. 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.

20 18. 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 opposée, dans lequel une pluralité de canaux s'étendant longitudinalement sont évidés dans la
25 paroi latérale.

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

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

l'application d'une suspension colloïdale à un substrat de métal, tel que le titane ou le tantale, dans lequel la suspension colloïdale comprend un monomère précurseur, tel qu'un pyrrole, une aniline, un thiophène, ou l'une de leurs combinaisons ; un agent tensioactif, tel qu'un agent tensioactif cationique, un agent tensioactif anionique ou une combinaison ; et de l'acide sulfonique, tel qu'un acide arylène sulfonique, tel que l'acide p-toluènesulfonique, l'acide 1-naphtalènesulfonique, l'acide 2-naphtalènesulfonique ou l'une de leurs combinaisons ;

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.

21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel l'agent tensioactif ionique inclut un agent tensioactif anionique alkylarylène sulfonate.

22. Procédé selon la revendication 20, dans lequel la suspension colloïdale et le revêtement de polymère conducteur sont tous deux dépourvus de radicaux de fer à haute énergie.

23. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le rapport entre le poids des agents tensioactifs ioniques et le poids des monomères précurseurs dans la suspension colloïdale est d'environ 0,5 à environ 1,5.

24. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le rapport entre le poids des acides sulfoniques et le

poids des monomères précurseurs dans la suspension colloïdale est d'environ 0,2 à environ 1,2.

25. Procédé selon la revendication 20, dans lequel la suspension colloïdale est une émulsion ou une
5 solution.

26. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le pH de la suspension colloïdale est d'environ 2 à environ 8.

27. Procédé selon la revendication 20, dans lequel
10 la suspension colloïdale est à une température d'environ 20 °C à environ 75 °C.

1/3

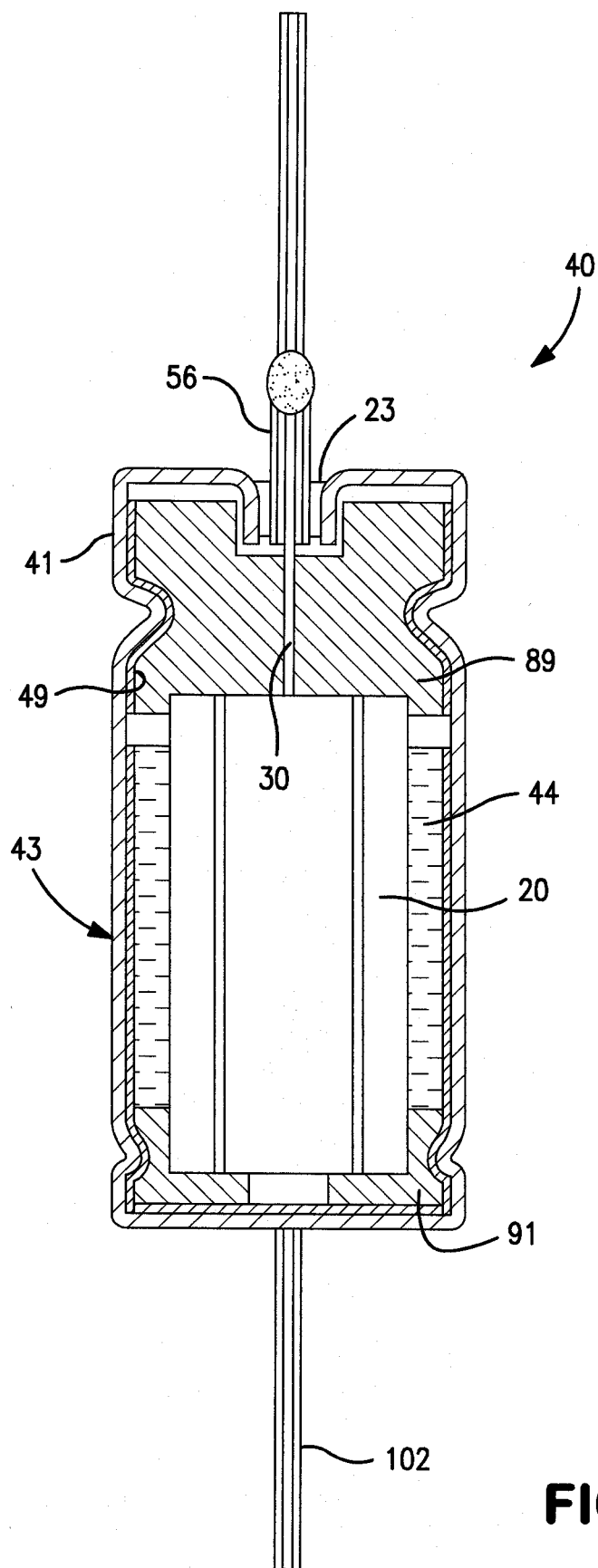
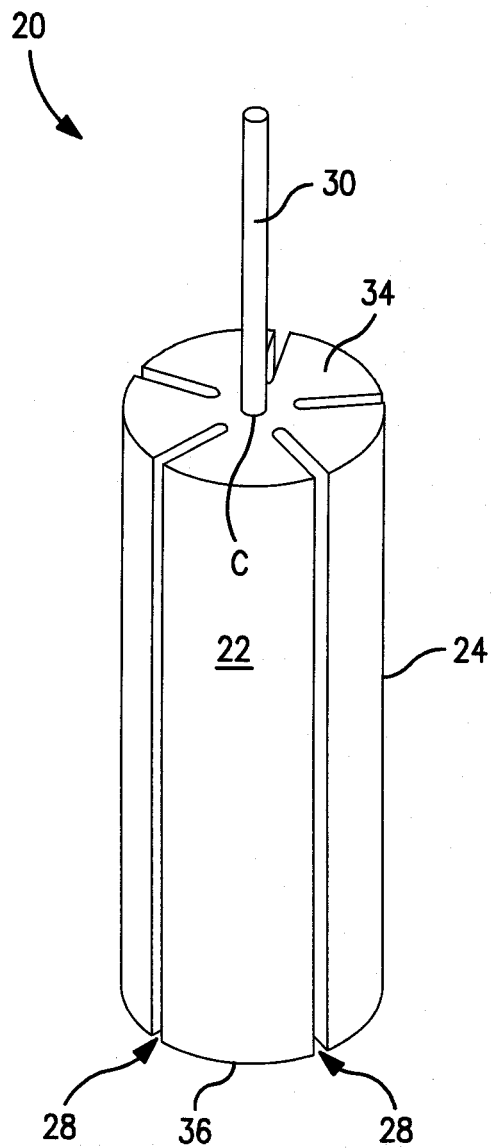
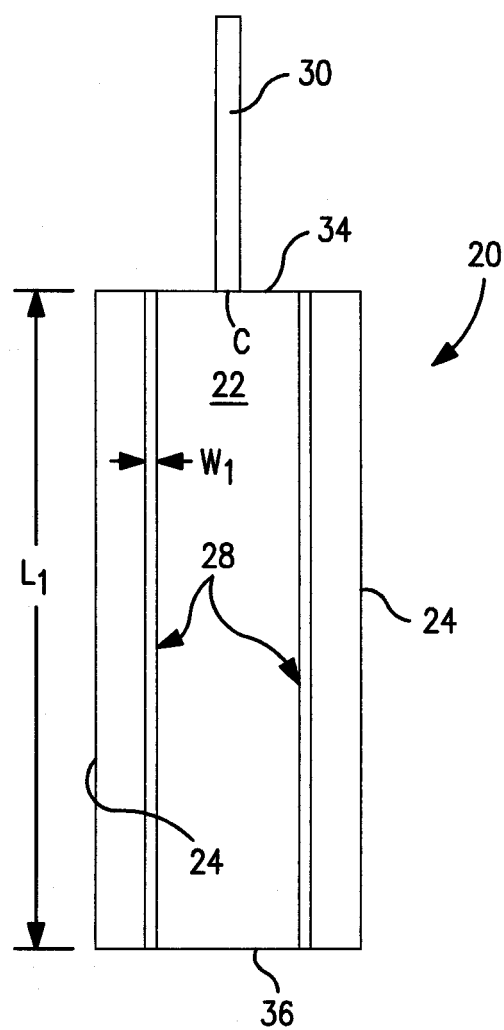
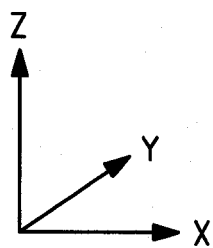
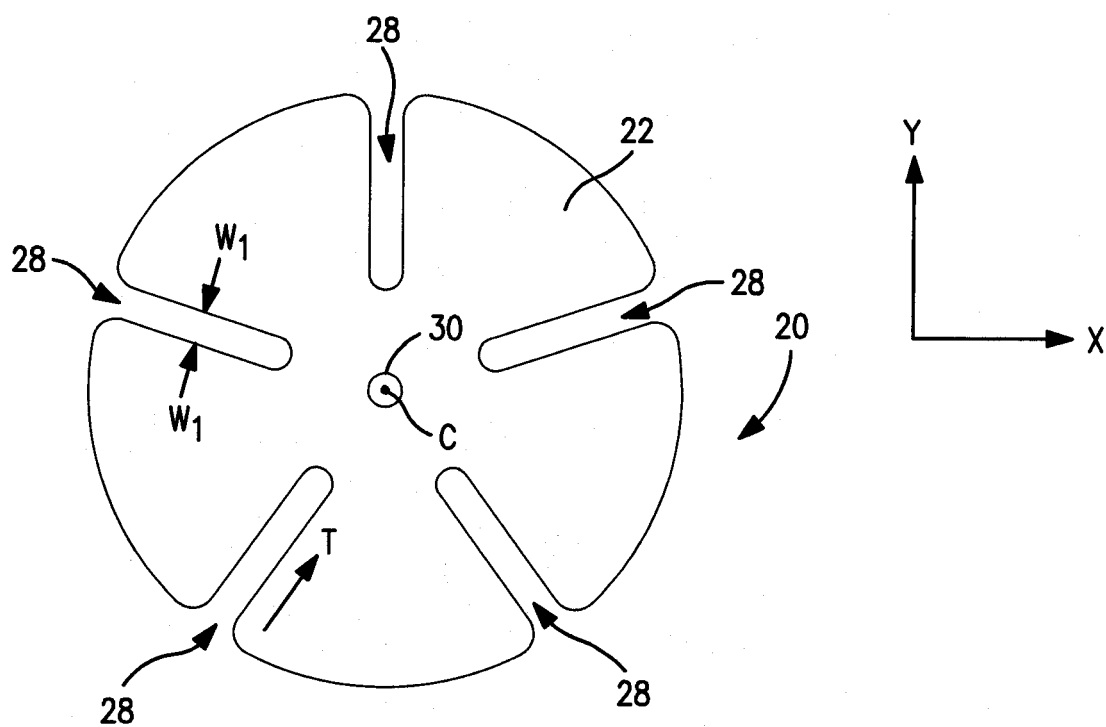
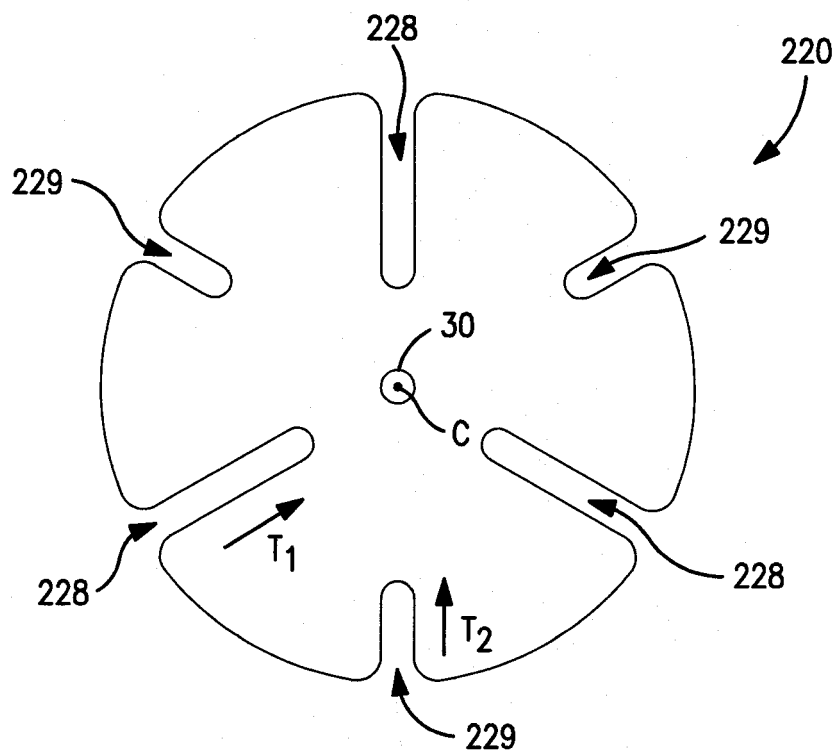


FIG. 1

2/3

**FIG. 2****FIG. 3**

3/3

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