(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 980 032**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **12 02284**

(51) Int Cl[8] : ***H 01 G 9/10*** *(2013.01), H 01 G 9/145, 11/00*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 23.08.12.

(30) **Priorité :** 13.09.11 US 13231132.

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 15.03.13 Bulletin 13/11.

(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.

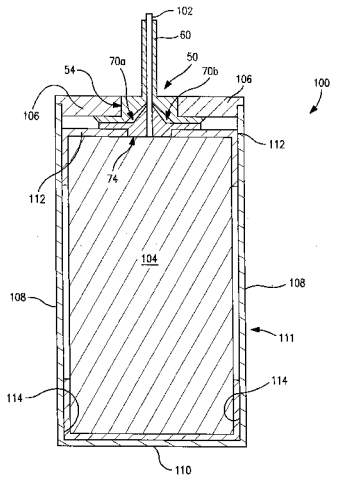
(72) **Inventeur(s) :** PRIBAN FRANTISEK.

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

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

(54) ENSEMBLE D'ETANCHEITE POUR CONDENSATEUR ELECTROLYTIQUE HUMIDE.

(57) L'invention concerne un condensateur électrolytique humide (100) contenant une anode (104) et un électrolyte fluide positionnés dans un boîtier (111) . Le condensateur (100) contient également un ensemble d'étanchéité (50) qui emploie une douille (54) présentant des surfaces effilées orientées vers l'intérieur opposées entre lesquelles est défini un orifice. Pour inhiber une fuite de l'orifice, on utilise également un élément d'étanchéité liquide (74) contenant une saillie présentant des surfaces effilées orientées vers l'extérieur configurées pour s'accoupler avec les surfaces orientées vers l'intérieur de la douille (54) . Au moins une surface orientée vers l'extérieur de l'élément d'étanchéité (74) est effilée selon un angle supérieur à celui d'une surface orientée vers l'intérieur respective de la douille (54). Ainsi, les surfaces peuvent converger pour former un coin davantage ajusté que si elles étaient simplement complémentaires. Ce coin réduit en outre l'éventualité d'une fuite d' électrolyte et améliore la performance électrique du condensateur (100) .



FR 2 980 032 - A1

ENSEMBLE D'ÉTANCHÉITÉ POUR CONDENSATEUR ÉLECTROLYTIQUE HUMIDE

Arrière-plan de l'invention

Les condensateurs électrolytiques ont typiquement une capacité plus importante par unité de volume que certains autres types de condensateurs, ce qui rend leur utilisation intéressante dans des circuits électriques à courant relativement élevé et basse fréquence. Un type de condensateur qui a été élaboré est un condensateur électrolytique « humide » qui comprend une anode en poudre de tantale frittée. Ces « pastilles » de tantale ont une surface interne très importante. Ces pastilles de tantale subissent d'abord une oxydation électrochimique qui forme un revêtement de couche d'oxyde servant de diélectrique sur l'ensemble des surfaces externes et internes du corps en tantale. Les pastilles de tantale anodisées sont ensuite scellées hermétiquement dans des boîtes métalliques contenant une solution d'électrolyte liquide hautement conductrice et généralement corrosive, ayant une surface importante avec des revêtements conducteurs permettant la circulation du courant vers la solution d'électrolyte liquide. Malheureusement, ces condensateurs humides peuvent rencontrer des problèmes lorsque l'électrolyte liquide fuit. Par exemple, des gaz (par exemple, de l'hydrogène) peuvent être émis au cours du fonctionnement, provoquant une accumulation de pression à l'intérieur du condensateur. Ceci peut générer la formation de fuites autour des joints polymères non

hermétiques classiques, où les fils terminaux font saillie à partir du boîtier du condensateur.

À la lumière de ce qui précède, on utilise souvent un joint hermétique étanche aux gaz (par exemple, soudure verre-sur-métal) à travers lequel le fil terminal peut s'étendre en toute sécurité. Cependant, le joint hermétique lui-même peut parfois être corrodé par l'électrolyte liquide. Pour cette raison, un joint liquide est généralement également employé pour empêcher l'exposition de la région interne du joint hermétique à l'électrolyte. Le brevet US n° 7 206 186 de Knight, et al., par exemple, décrit un joint liquide qui est formé en comprimant des bagues élastomères entre la face inférieure du couvercle et une plaque à bornes connectée à l'élément de condensateur. Une douille peut également être positionnée à l'intérieur des bagues élastomères pour centrer les bagues par rapport au joint hermétique. En dépit des tentatives pour améliorer l'étanchéité liquide de ces condensateurs électrolytiques, des problèmes subsistent néanmoins. Par exemple, même lorsque des joints liquides sont utilisés, une petite quantité de l'électrolyte peut parfois encore fuir et générer un courant continu de fuite élevé pour le condensateur résultant.

De ce fait, il existe encore un besoin de proposer un condensateur électrolytique scellé hermétiquement amélioré.

Résumé de l'invention

Un mode de réalisation de la présente invention concerne un condensateur électrolytiquee humide qui

comprend une anode qui comprend un corps d'anode poreux revêtu d'une couche diélectrique ; un électrolyte fluide qui est en contact électrique avec l'anode, dans lequel un fil d'anode s'étend à partir du corps d'anode poreux ; un boîtier à l'intérieur duquel sont positionnés l'anode et l'électrolyte fluide ; et un ensemble d'étanchéité qui est raccordé au boîtier et à travers lequel s'étend le fil d'anode. L'ensemble d'étanchéité comprend une douille qui définit un premier orifice entre des surfaces opposées orientées vers l'intérieur, au moins une des surfaces orientées vers l'intérieur étant effilée selon un premier angle. L'ensemble comprend également un élément d'étanchéité liquide qui est accouplé à la douille. L'élément d'étanchéité liquide contient une saillie présentant des surfaces opposées orientées vers l'extérieur, au moins une des surfaces orientées vers l'extérieur étant effilée selon un second angle qui est supérieur au premier angle. La saillie est insérée dans l'orifice afin qu'un joint puisse être formé entre la surface effilée orientée vers l'intérieur de la douille et la surface effilée orientée vers l'extérieur de l'élément d'étanchéité liquide.

D'autres caractéristiques et aspects de la présente invention sont décrits dans de plus amples détails ci-après.

Brève description des dessins

Une description complète et suffisante de la présente invention, y compris du meilleur mode de réalisation de celle-ci pour l'homme du métier, est exposée plus particulièrement dans le reste de la

description, comprenant une référence aux figures jointes, sur lesquelles :

la figure 1 est une vue en coupe d'un mode de réalisation d'une douille qui peut être employée dans l'ensemble d'étanchéité de la présente invention ;

la figure 2 est une vue en coupe d'un mode de réalisation d'un élément d'étanchéité liquide qui peut être employé dans l'ensemble d'étanchéité de la présente invention ;

la figure 3 est une vue de dessus de la douille de la figure 1 ;

la figure 4 est une vue de dessus de l'élément d'étanchéité liquide de la figure 2 ;

la figure 5 est une vue en coupe d'un mode de réalisation de l'ensemble d'étanchéité de la présente invention qui emploie la douille de la figure 1 et l'élément d'étanchéité liquide de la figure 2 ;

la figure 6 est une vue en coupe d'un mode de réalisation du condensateur à électrolyte liquide de la présente invention qui emploie l'ensemble d'étanchéité représenté sur la figure 5 ; et

la figure 7 est une vue en coupe d'un autre mode de réalisation de l'ensemble d'étanchéité de la présente invention.

L'utilisation répétée de caractères de référence dans la présente description et sur les dessins est censée représenter les mêmes caractéristiques ou éléments ou des caractéristiques ou éléments analogues de la présente invention.

Description détaillée de modes de réalisation représentatifs

L'homme du métier doit comprendre que la présente analyse est une description d'exemples de modes de réalisation uniquement, et n'est pas censée limiter les aspects les plus larges de la présente invention.

De manière générale, la présente invention concerne un condensateur électrolytique humide qui contient une anode et un électrolyte fluide qui sont positionnés à l'intérieur d'un boîtier. Le condensateur contient également un ensemble d'étanchéité qui emploie une douille présentant des surfaces opposées effilées orientées vers l'intérieur entre lesquelles est défini un orifice. L'orifice peut servir à une diversité de buts différents, tels que la réception d'un fil provenant de l'anode du condensateur, la fourniture d'un emplacement de remplissage du boîtier avec l'électrolyte fluide, etc. Pour aider à inhiber une fuite de l'orifice, un élément d'étanchéité liquide est également employé, qui contient une saillie présentant des surfaces effilées orientées vers l'extérieur qui sont configurées pour s'accoupler avec les surfaces orientées vers l'intérieur de la douille. Ainsi, lorsqu'il est inséré dans l'orifice, l'élément d'étanchéité liquide peut se comprimer contre la douille avant et/ou pendant l'utilisation pour former un joint. Cependant, les présents inventeurs ont notamment découvert qu'un joint encore plus efficace peut être formé en effilant au moins une surface orientée vers l'extérieur de l'élément d'étanchéité selon un angle supérieur à une surface orientée vers

l'intérieur respective de la douille. De cette manière, les surfaces peuvent converger pour former ensemble un coin davantage ajusté que ce qui serait possible si elles étaient simplement complémentaires l'une par rapport à l'autre. Ce coin obtenu réduit en outre l'éventualité d'une fuite d'électrolyte et améliore à son tour la performance électrique du condensateur.

En référence par exemple aux figures 1 à 5, un mode de réalisation d'un ensemble d'étanchéité 50 qui emploie une douille 54 et un élément d'étanchéité liquide 74 sera maintenant décrit dans de plus amples détails. Comme le montrent les figures 1 et 3, la douille 54 de ce mode de réalisation contient une partie de corps 58 qui s'étend dans une direction longitudinale « L » et définit des surfaces supérieure et inférieure sensiblement planes, respectivement 59 et 57. Un rebord périphérique 56 s'étend vers l'extérieur de la partie de corps 58 dans une direction transversale « T » de sorte que la partie de corps 58 a une largeur (par exemple un diamètre) définie entre les extrémités 40 qui est inférieure à la largeur du rebord 56. Tout en étant certainement optionnel, un tel rebord peut améliorer l'aptitude à fixer la douille 54 à d'autres composants du condensateur. Comme l'illustre la figure 3, la partie de corps 58 et le rebord 56 peuvent avoir une forme généralement circulaire. Il doit être entendu, cependant, que toute configuration géométrique peut être employée pour ces composants, telle qu'une forme en D, rectangulaire, triangulaire, prismatique, etc.

Pour former un joint hermétique, il est typiquement souhaitable que la partie de corps 58 et/ou le rebord périphérique 56 de la douille 54 soient formés à partir d'un matériau généralement isolant. Par exemple, le matériau isolant peut avoir une résistance électrique d'environ 1 x 10^2 ohms-m ou plus, dans certains modes de réalisation, d'environ 1 x 10^5 ohms-m ou plus, et dans certains modes de réalisation, d'environ 1 x 10^{15} à environ 1x 10^{25} ohms-m, déterminée à une température de 20°C. Par exemple, des matériaux de verre peuvent être employés en tant que matériau isolant, tels que des compositions de verre contenant CaO, Al_2O_3, B_2O_3, SrO, BaO, LiO_2, SiO_2, TiO_2, Na_2O, des combinaisons de ceux-ci, etc. Les compositions de verre de lanthaneborate de baryum, qui contiennent de l'oxyde de bore (B_2O_3), de l'oxyde de baryum (BaO), de l'oxyde de lanthane (LiO_2) et éventuellement, au moins un autre oxyde, sont particulièrement appropriées. Ces compositions peuvent être décrites dans de plus amples détails dans les brevets US n° 5 648 302 et 5 104 738. Encore d'autres matériaux isolants peuvent inclure des matériaux polymères, tels que des fluoropolymères (par exemple, polytétrafluoroéthylène (» PTFE »), éther de perfluoroalkylvinyle (» PVE »), poly(éther de tétrafluoroéthylène-*co*-perfluoroalkyvinyle) (« PFA »), copolymère d'éthylène-propylène fluoré (» FEP »), copolymère d'éthylène-tétrafluoroéthylène (» ETFE »), fluorure de polyvinylidène (» PVDF »), polychlorotrifluoroéthylène (» PCTFE ») et copolymères TFE avec VF2 et/ou HFP, etc.) ; chlorure de polyvinyle

(« PVC »), polysulfones (par exemple, polysulfone, polyéthersulfone, etc.) ; polyimides (par exemple, polyétherimide) ; polyoléfines (par exemple, polyéthylène, polypropylène, etc.) ; etc., ainsi que des mélanges de ceux-ci.

Indépendamment, la partie de corps 58 de la douille 54 présente des surfaces orientées vers l'intérieur opposées 71 et 72 qui définissent un premier orifice 70. Les surfaces 71 et/ou 72 peuvent être effilées dans le sens qu'elles sont orientées respectivement à des angles α_1 et α_2 par rapport à la direction transversale « T. » Les angles α_1 et α_2 peuvent être identiques ou différents, mais sont typiquement dans une plage d'environ 5° à environ 70°, dans certains modes de réalisation, d'environ 10° à environ 65°, dans certains modes de réalisation, d'environ 20° à environ 60°, et dans certains modes de réalisation, d'environ 35° à environ 55°. La dimension globale et la forme de l'orifice 70 suffisent généralement à loger l'élément d'étanchéité liquide 74, comme décrit dans de plus amples détails ci-après. Par exemple, les surfaces effilées 71 et 72 dans le mode de réalisation illustré forment un orifice de forme tronconique qui a une largeur maximale à son intersection avec la surface inférieure 57, qui se réduit progressivement lorsqu'il s'étend à partir de celle-ci.

Si on le souhaite, l'ensemble d'étanchéité 50 peut également contenir un élément tubulaire 60, qui peut éventuellement s'étendre dans une région supérieure du premier orifice 70. L'élément tubulaire 60 peut être

formé d'un seul tenant avec la douille 54 ou séparé de celle-ci. Entre autres choses, l'élément tubulaire 60 peut aider à protéger le fil d'anode d'un contact inadvertant avec l'électrolyte liquide et à assurer une bonne connexion électrique avec la terminaison d'anode. A cet égard, l'élément tubulaire 60 peut présenter des surfaces orientées vers l'intérieur 61 qui définissent un deuxième orifice 62 d'une taille et d'une forme suffisantes à loger le fil d'anode. Le deuxième orifice 62 peut avoir une largeur maximale (par exemple, diamètre) qui est inférieure à la largeur maximale de l'orifice 70. Typiquement, les surfaces 61 sont également sensiblement parallèles de sorte que le deuxième orifice 62 a une forme cylindrique et une largeur généralement constante. L'élément tubulaire 60 peut être formé à partir d'un matériau conducteur, tel qu'un métal, par exemple, tantale, niobium, aluminium, nickel, hafnium, titane, cuivre, argent, acier (par exemple, inoxydable), des alliages de ceux-ci (par exemple, oxydes conducteurs électriquement), des composites de ceux-ci (par exemple, métal revêtu d'oxyde conducteur électriquement), etc.

Dans certains cas, l'élément tubulaire 60 peut contenir des surfaces orientées vers l'intérieur 63 et 64 qui sont alignées sur les surfaces orientées vers l'intérieur, respectivement 71 et 72, de la partie de corps 58. Les surfaces 63 et/ou 64 de l'élément tubulaire 60 peuvent être effilées selon le même angle ou un angle différent l'une par rapport à l'autre et/ou par rapport aux surfaces 71 et 72. Typiquement, cependant, les surfaces 63 et 64 sont effilées selon le

même angle que les surfaces respectives 71 et 72, et dans les plages indiquées plus haut. De cette manière, la partie effilée de l'orifice de forme tronconique 70 peut être étendue vers le bord des surfaces 63 et 64. Bien évidemment, il doit être entendu qu'un élément tubulaire n'est en aucun cas une exigence dans l'ensemble d'étanchéité de la présente invention. Si l'on se réfère à la figure 7, par exemple, elle présente un autre mode de réalisation d'un ensemble d'étanchéité 250 qui contient une douille 254 et un élément d'étanchéité liquide 274. Dans ce mode de réalisation particulier, l'ensemble d'étanchéité 250 ne présente pas d'élément tubulaire et l'orifice 290 n'est ainsi défini que par une partie de corps 258 de la douille 254.

Si l'on se réfère à nouveau au mode de réalisation représenté sur les figures 1 à 5, l'ensemble d'étanchéité 50 possède également un élément d'étanchéité 74, qui contient une partie de corps 80 qui définit sensiblement des surfaces supérieure et inférieure planes, respectivement 77 et 79. Un rebord périphérique 76 s'étend vers l'extérieur de la partie de corps 80 dans une direction transversale « T » de sorte que la partie de corps 80 a une largeur (par exemple un diamètre) définie entre les extrémités 42 qui est inférieure à la largeur du rebord 76. Comme le montre la figure 4, la partie de corps 80 et le rebord 76 peuvent avoir une forme généralement circulaire. Il doit être entendu, cependant, que toute configuration géométrique peut être employée pour ces composants, à savoir en D, rectangulaire, triangulaire, prismatique,

etc. Typiquement, la partie de corps 80 et/ou le rebord périphérique 76 sont formés à partir d'un matériau généralement isolant, tel que décrit plus haut.

Une saillie 96 s'étend de la partie de corps 80 de l'élément d'étanchéité 74. Comme représenté, les surfaces opposées orientées vers l'intérieur 91 définissent typiquement un troisième orifice 90 s'étendant à la fois à travers la saillie 96 et la partie de corps 80. La taille et la forme de l'orifice 90 suffisent généralement pour loger le fil d'anode. Par exemple, le troisième orifice 90 peut avoir une largeur maximum (par exemple, diamètre) qui est inférieure à la largeur maximum du premier orifice 70 et/ou du deuxième orifice 62. Typiquement, les surfaces 91 sont également sensiblement parallèles de sorte que le troisième orifice 90 a une forme cylindrique et une largeur généralement constante.

Comme décrit plus haut, la saillie 96 a une taille et une forme telles qu'elle peut être insérée dans le premier orifice 70 défini par la douille 54. Par exemple, la saillie 96 dans le mode de réalisation illustré a une forme générale tronconique qui présente une largeur maximale à son intersection avec la partie de corps 80, qui se réduit progressivement au fur et à mesure qu'elle s'étend de celle-ci. Indépendamment, la saillie 96 présente des surfaces opposées orientées vers l'extérieur 93 et 94 qui définissent son périmètre externe. Les surfaces 93 et/ou 94 peuvent être effilées en ce qu'elles sont orientées respectivement à des angles β_1 et β_2 par rapport à la direction transversale

« T ». Les angles β_1 et β_2 peuvent être identiques ou différents, mais sont typiquement plus grands que l'angle de la surface de douille effilée par rapport à laquelle ils sont situés de façon proximale (à savoir respectivement les angles α_1 et α_2). Par exemple, le rapport de l'angle β_1 sur l'angle α_1 peut être d'environ 1 à environ 5, dans certains modes de réalisation, d'environ 1,1 à environ 2, et dans certains modes de réalisation, d'environ 1,15 à environ 1,5. De même, le rapport de l'angle β_2 sur l'angle α_2 peut être d'environ 1 à environ 5, dans certains modes de réalisation, d'environ 1,1 à environ 2, et dans certains modes de réalisation, d'environ 1,15 à environ 1,5. Il doit être entendu, cependant, qu'une paire d'angles (par exemple, α_1 et β_1) peut avoir la relation décrite plus haut, alors qu'une autre paire d'angles (par exemple, α_2 et β_2) peut ne pas avoir cette relation. Par exemple, l'angle α_2 peut éventuellement être supérieur ou égal à l'angle β_2. Indépendamment, les angles β_1 et β_2 se situent typiquement dans une plage d'environ 10° à environ 80°, dans certains modes de réalisation, d'environ 20° à environ 75°, dans certains modes de réalisation, d'environ 30° à environ 70°, et dans certains modes de réalisation, d'environ 45° à environ 65°.

La figure 5 illustre un mode de réalisation particulier de l'ensemble d'étanchéité dans sa configuration accouplée. En règle générale, l'élément d'étanchéité liquide 74 est accouplé à la douille 54 en disposant la surface supérieure 77 de l'élément d'étanchéité 74 de façon adjacente à la surface

inférieure 57 de la douille 54 et sensiblement en affleurement avec celle-ci. La saillie 96 est également insérée dans le premier orifice 70 défini par la douille 54. En raison de la nature conique des surfaces respectives de la saillie et de la douille, des écartements 70a et 70b peuvent être formés entre la douille 54 et l'élément d'étanchéité 74. Plus particulièrement, l'écartement 70a est formé entre la surface 71 de la douille 54 et la surface 93 de la saillie 96, et l'écartement 70b est formé entre la surface 72 de la douille 54 et la surface 94 de la saillie 96. Ces écartements 70a et 70b peuvent fournir une diversité d'avantages différents. Par exemple, si une petite quantité de fluide vient à s'écouler autour de l'élément d'étanchéité liquide, elle remplira initialement l'espace vide de l'écartement plutôt que de venir presser contre le joint entre la douille et l'élément d'étanchéité. Ceci minimise en outre l'éventualité d'une fuite au-delà du joint. Ainsi, non seulement l'ensemble d'étanchéité peut former un joint plus efficace, mais il peut également être conçu pour permettre le passage d'une petite quantité d'électrolyte liquide autour de l'élément d'étanchéité liquide sans entraîner de fuite.

L'ensemble d'étanchéité de la présente invention, tel que décrit plus haut, peut généralement être incorporé dans un condensateur à électrolyte liquide en utilisant n'importe laquelle d'une diversité de techniques connues dans l'art. A cet égard, la figure 6 illustre un mode de réalisation particulier d'un condensateur 100 selon la présente invention.

Le condensateur 100 contient une anode 104 qui est typiquement formée à partir d'un corps poreux d'une composition de métal de valve. La charge spécifique de la composition peut varier, comme d'environ 2000 µF*V/g à environ 80000 µF*V/g, dans certains modes de réalisation, d'environ 5000 µF*V/g à environ 40000 µF*V/g ou plus, et dans certains modes de réalisation, d'environ 10000 à environ 20000 µF*V/g. La composition de métal de valve contient un métal de valve (à savoir, un métal qui est capable de s'oxyder) ou un composé à base de métal de valve, tel que le tantale, le niobium, l'aluminium, l'hafnium, le titane, les alliages de ceux-ci, les oxydes de ceux-ci, les nitrures de ceux-ci, etc. Par exemple, la composition de métal de valve peut contenir un oxyde électriquement conducteur de niobium, tel qu'un oxyde de niobium ayant un rapport atomique du niobium sur l'oxygène de 1:1,0 ± 1,0, dans certains modes de réalisation, 1:1,0 ± 0,3, dans certains modes de réalisation, 1:1,0 ± 0,1, et dans certains modes de réalisation, 1:1,0 ± 0,05. Par exemple, l'oxyde de niobium peut être du $NbO_{0,7}$, $NbO_{1,0}$, $NbO_{1,1}$ et NbO_2. Des exemples de ces oxydes de métal de valve sont décrits dans les brevets US n° 6 322 912 de Fife ; 6 391 275 de Fife et al. ; 6 416 730 de Fife et al. ; 6 527 937 de Fife ; 6 576 099 de Kimmel, et al. ; 6 592 740 de Fife, et al. ; et 6 639 787 de Kimmel, et al. ; et 7 220 397 de Kimmel, et al., ainsi que dans les publications de demandes de brevet US n° 2005/0019581 de Schnitter ; 2005/0103638 de Schnitter, et al. ; 2005/0013765 de Thomas, et al.

Des procédures de fabrication classiques peuvent généralement être utilisées pour former l'anode 104. Dans un mode de réalisation, une poudre d'oxyde de tantale ou de niobium présentant une certaine taille de particule est d'abord choisie. Les particules peuvent être en forme de flocons, angulaires, modulaires, et des mélanges ou variantes de ces formes. Les particules présentent également typiquement une distribution par taille de tamis d'au moins environ 60 mesh (0,250 mm), dans certains modes de réalisation, d'environ 60 mesh (0,250 mm) à environ 325 mesh (0,044 mm), et dans certains modes de réalisation, d'environ 100 mesh (0,149 mm) à environ 200 mesh (0,074 mm). En outre, la surface spécifique est d'environ 0,1 à environ 10,0 m^2/g, dans certains modes de réalisation, d'environ 0,5 à environ 5,0 m^2/g, et dans certains modes de réalisation, d'environ 1,0 à environ 2,0 m^2/g. Le terme « surface spécifique » désigne la surface déterminée par le procédé d'adsorption physique d'un gaz (B.E.T.) de Bruanauer, Emmet, et Teller, Journal of American Chemical Society, Vol. 60, 1938, p. 309, avec de l'azote comme gaz d'adsorption. De même, la masse volumique en vrac (ou de Scott) est typiquement d'environ 0,1 à environ 5,0 g/cm^3, dans certains modes de réalisation, d'environ 0,2 à environ 4,0 g/cm^3, et dans certains modes de réalisation, d'environ 0,5 à environ 3,0 g/cm^3.

Pour faciliter la construction de l'anode 104, d'autres composants peuvent être ajoutés aux particules électriquement conductrices. Par exemple, les particules électriquement conductrices peuvent être

éventuellement mélangées à un liant et/ou lubrifiant pour garantir que les particules adhèrent de manière adéquate les unes aux autres lorsqu'elles sont pressées pour former le corps d'anode. Des liants appropriés peuvent comprendre du camphre, des acides stéariques et autres acides gras savonneux, du Carbowax (Union Carbide), du Glyptal (General Electric), des alcools polyvinyliques, du naphtalène, de la cire végétale et des microcires (paraffines purifiées). Le liant peut être dissous et dispersé dans un solvant. Des exemples de solvants peuvent comprendre de l'eau, des alcools, etc. Lorsqu'ils sont utilisés, le pourcentage de liants et/ou de lubrifiants peut varier d'environ 0,1 % à environ 8 % en poids de la masse totale. Il doit être entendu, cependant, que les liants et les lubrifiants ne sont pas nécessaires dans la présente invention.

La poudre résultante peut être compactée au moyen de n'importe quelle matrice de presse à poudre classique. Par exemple, la matrice de presse peut être une presse à compaction monoposte utilisant une matrice et un ou plusieurs poinçons. En variante, des matrices de presse à compaction de type enclume qui n'utilisent qu'une matrice et un seul poinçon inférieur peuvent être utilisées. Les matrices de presse à compaction monoposte sont disponibles en plusieurs types de base, tel que presses à came, à genouillère, à excentrique/vilebrequin avec diverses capacités, telles qu'à simple effet, à double effet, à matrice flottante, à plateau mobile, à pistons apposés, à vis, à impact, à compression à chaud, à matriçage, à calibrage. Si on le souhaite, tout liant/lubrifiant peut être éliminé après

compression, comme en chauffant la pastille formée sous vide à une certaine température (par exemple, d'environ 150°C à environ 500°C) pendant plusieurs minutes. En variante, le liant/lubrifiant peut également être éliminé en mettant en contact la pastille avec une solution aqueuse, comme décrit dans le brevet US n° 6 197 252 de Bishop, et al.

La taille de l'anode pressée 104 peut dépendre en partie de la taille souhaitée du substrat métallique. Dans certains modes de réalisation, la longueur de l'anode 104 peut 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 (ou diamètre) de l'anode 104 peut également aller de 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. La forme de l'anode 104 peut également être choisie pour améliorer les propriétés électriques du condensateur résultant. Par exemple, le corps de l'anode peut avoir une forme qui est cylindrique, rectangulaire, en forme de D, incurvée, etc.

L'anode 104 peut également contenir un fil 102 formé à partir de n'importe quel matériau électriquement conducteur tel que tantale, niobium, nickel, aluminium, hafnium, titane, etc., ainsi qu'oxydes et/ou nitrures de ceux-ci. Dans certains modes de réalisation, le contact électrique avec l'anode 104 peut être accompli en couplant

électriquement le fil 102 par soudage par résistance ou soudage laser. En variante, le fil 102 peut être simplement intégré à l'intérieur de la poudre avant que l'anode soit formée.

L'anode 104 est typiquement oxydée anodiquement (« anodisée ») de telle sorte qu'une couche diélectrique soit formée sur et/ou à l'intérieur de l'anode. Par exemple une anode en tantale (Ta) peut être anodisée sur du pentoxyde de tantale (Ta_2O_5). Typiquement, l'anodisation est réalisée en appliquant initialement une solution à l'anode, tel qu'en immergeant l'anode dans l'électrolyte. Un solvant est généralement utilisé, tel que de l'eau (par exemple, eau désionisée). Pour rehausser la conductivité ionique, il est possible d'utiliser un composé qui est capable de dissociation dans le solvant pour former des ions. Des exemples de ces composés comprennent, par exemple, des acides, tel que décrits ci-après par rapport à l'électrolyte. Par exemple, un acide (par exemple, acide phosphorique) peut être constitué 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, des mélanges d'acides peuvent être également utilisés.

On fait passer un courant à travers la solution d'anodisation pour former la couche diélectrique. La valeur de la tension de formation régit l'épaisseur de la couche diélectrique. Par exemple, l'alimentation

électrique peut être configurée initialement selon un mode galvanostatique jusqu'à ce que la tension requise soit atteinte. Par la suite, l'alimentation électrique peut être commutée à un mode potentiostatique pour garantir que l'épaisseur diélectrique souhaitée est formée sur l'ensemble de la surface de l'anode. Bien entendu, d'autres procédés connus peuvent également être utilisés, tels que des procédés potentiostatiques par impulsions ou par paliers. La tension à laquelle l'oxydation anodique se produit va typiquement d'environ 4 à 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. Lors de l'oxydation, la solution d'anodisation peut être maintenue 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. L'oxydation anodique peut également être réalisée à une température inférieure ou égale à la température ambiante. La couche diélectrique résultante peut être formée sur une surface de l'anode et à l'intérieur de ses pores.

L'électrolyte fluide (non représenté) peut également être imprégné à l'intérieur de l'anode 104 ou il peut être ajouté au condensateur à un stade ultérieur de la production. L'électrolyte est la substance qui fournit le trajet de connexion entre l'anode et la cathode. Divers électrolytes appropriés sont décrits dans les brevets US n° 5 369 547 et 6 594 140 de Evans, et al. Typiquement, l'électrolyte

est ioniquement conducteur en ce qu'il présente une conductivité ionique d'environ 0,5 à environ 100 milliSiemens par centimètre (« mS/cm »), dans certains modes de réalisation, d'environ 1 à environ 80 mS/cm, dans certains modes de réalisation, d'environ 5 mS/cm à environ 60 mS/cm, et dans certains modes de réalisation, d'environ 10 à environ 40 mS/cm, déterminée à une température de 25°C au moyen de n'importe quel conductivimètre connu (par exemple, Oakton Con Series 11). Dans les plages indiquées ci-dessus, il est estimé que la conductivité ionique de l'électrolyte permet au champ électrique de s'étendre dans l'électrolyte à une longueur (longueur Debye) suffisante pour entraîner une séparation de charge significative. Ceci étend l'énergie potentielle du diélectrique à l'électrolyte de telle sorte que le condensateur résultant puisse stocker encore plus d'énergie potentielle que prévu grâce à l'épaisseur du diélectrique. En d'autres termes, le condensateur peut être chargé à une tension qui dépasse la tension de formation du diélectrique. Le rapport de la tension auquel le condensateur peut être chargé à 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. Par 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 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 dispersion, 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 n'importe quel autre électrolyte approprié 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 US n° 5 369 547 et n° 6 594 140 de Evans, et al.

La conductivité ionique souhaitée peut être obtenue en choisissant un (des) composé(s) ionique(s) (par exemple, acides, bases, sels, etc.) dans certaines plages de concentration. Dans un mode de réalisation particulier, les sels d'acides organiques faibles peuvent être efficaces pour atteindre la conductivité de l'électrolyte souhaitée. Le cation du sel peut comprendre des cations monoatomiques, tel que métaux alcalins (par exemple, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, ou Cs^+), métaux alcalinoterreux (par exemple, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} ou Ba^{2+}), 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 particulièrement appropriés pour être utilisés dans la présente invention. L'acide organique utilisé pour former l'anion du sel est « faible » dans le sens où il

présente typiquement une 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 25°C. N'importe quels acides organiques faibles appropriés peuvent être utilisés dans la présente invention, tels 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 dexto-tartrique, 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. ; des mélanges de ceux-ci, etc.. Les acides polyprotiques (par exemple, diprotiques, triprotiques, etc.) sont particulièrement souhaitables pour être utilisés dans la formation du sel, tels 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.

Bien que les quantités réelles puissent varier en fonction du sel particulier utilisé, de sa solubilité dans le(s) solvant(s) utilisé(s) dans l'électrolyte, et de la présence d'autres composants, des sels d'acide organique faibles de la sorte 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 de l'eau (par exemple, eau désionisée). Par exemple, l'eau (par exemple, 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 utilisé pour former un mélange de solvants. Les solvants secondaires appropriés peuvent comprendre, par exemple, des glycols (par exemple, éthylèneglycol, propylèneglycol, butylèneglycol, triéthylèneglycol, hexylèneglycol, polyéthylèneglycols, éthoxydiglycol, dipropylèneglycol, etc) ; éthers de glycol (par exemple, éther de méthylglycol, éther d'éthyl glycol, éther d'isopropylglycol, etc.) ; alcools (par exemple, méthanol, éthanol, n-propanol, iso-propanol, et butanol) ; cétones (par exemple, acétone, méthyl éthyl cétone, et méthyl isobutyl cétone) ; esters (par

exemple., acétate d'éthyle, acétate de butyle, acétate de l'éther du diéthylèneglycol, acétate de méthoxypropyle, carbonate d'éthylène, carbonate de propylène, etc.) ; amides (par exemple, diméthylformamide, diméthylacétamide, amide d'acide gras diméthylcaprylique/caprique et N-alkylpyrrolidones) ; sulfoxydes ou sulfones (par exemple, diméthylsulfoxyde (DMSO) et sulfolane) ; etc. De tels mélanges de solvants contiennent typiquement de l'eau dans une quantité d'environ 40 % en poids à environ 80 % en poids, dans certains modes de réalisation, d'environ 50 % en poids à environ 75 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 55 % en poids à environ 70 % en poids et un (des) solvant(s) secondaire(s) dans une quantité d'environ 20 % en poids à environ 60 % en poids, dans certains modes de réalisation, d'environ 25 % en poids à environ 50 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 30 % en poids à environ 45 % en poids. Le(s) solvant(s) secondaire(s) peuvent, par exemple, constituer d'environ 5 % en poids à environ 45 % en poids, dans certains modes de réalisation, d'environ 10 % en poids à environ 40 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 15 % en poids à environ 35 % en poids de l'électrolyte.

Si on le souhaite, l'électrolyte peut être relativement neutre et avoir un pH d'environ 4,5 à environ 7,0, dans certains modes de réalisation, d'environ 5,0 à environ 6,5, et dans certains modes de réalisation, d'environ 5,5 à environ 6,0. Un ou plusieurs correcteurs de pH (par exemple, acides,

bases, etc.) peuvent être utilisés pour aider à atteindre le pH souhaité. Dans un mode de réalisation, un acide est utilisé pour abaisser le pH à la plage souhaitée. Les acides appropriés comprennent, par exemple, les acides inorganiques, tels qu'acide chlorhydrique, acide nitrique, acide sulfurique, acide phosphorique, acide polyphosphorique, acide borique, acide boronique, etc. ; les acides organiques, comprenant 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, 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. ; les acides sulfoniques, tels que l'acide méthanesulfonique, l'acide benzènesulfonique, l'acide toluènesulfonique, l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide styrènesulfonique, l'acide naphtalène disulfonique, l'acide hydroxybenzènesulfonique, etc. ; les acides polymériques, tels que l'acide polyacrylique ou polyméthacrylique et copolymères de ceux-ci (par exemple, les copolymères maléique-acrylique, sulfonique-acrylique, et styrène-acrylique), l'acide

carraghénique, la carboxyméthylcellulose, l'acide alginique, etc. ; etc. Bien que la concentration totale des correcteurs de 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 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 aident à améliorer la performance électrique du condensateur. Par exemple, un dépolarisant peut être utilisé dans l'électrolyte pour aider à inhiber l'évolution de l'hydrogène gazeux à la cathode du condensateur électrolytique, qui pourrait à défaut faire gonfler le condensateur et tôt ou tard le faire tomber en panne. Lorsqu'il est utilisé, le dépolarisant constitue normalement d'environ 1 à environ 500 parties par million (« ppm »), dans certains modes de réalisation, d'environ 10 à 200 ppm, et dans certains modes de réalisation, d'environ 20 à environ ppm de l'électrolyte. Les dépolarisants peuvent comprendre des composés nitroaromatiques tels que 2-nitrophénol, 3-nitrophénol, 4-nitrophénol, acide 2-nitrobenzonique, acide 3-nitrobenzonique, acide 4-nitrobenzonique, 2-nitroacétophénone, 3-nitroacétophénone, 4-nitroacétophénone, 2-nitroanisole, 3-nitroanisole, 4-nitroanisole, 2-nitrobenzaldehyde, 3-nitrobenzaldehyde, 4-nitrobenzaldéhyde, alcool 2-nitrobenzylique, alcool 3-nitrobenzylique, alcool 4-nitrobenzylique, acide 2-nitrophthalique, acide 3-

nitrophthalique, acide 4-nitrophthalique, etc. Les dépolarisants nitroaromatiques particulièrement appropriés pour être utilisés dans la présente invention sont les acides nitrobenzoïques, anhydrides ou sels de ceux-ci, substitués par un ou plusieurs groupes alkyle (par exemple, méthyle, éthyle, propyle, butyle, etc.). Des exemples spécifiques de tels composés nitrobenzoïques substitués par des groupes alkyle comprennent, par exemple, acide 2-méthyl-3-nitrobenzoïque ; acide 2-méthyl-6-nitrobenzoïque ; acide 3-méthyl-2-nitrobenzoïque ; acide 3-méthyl-4-nitrobenzoïque ; acide 3-méthyl-6-nitrobenzoïque ; acide 4-méthyl-3-nitrobenzoïque ; les anhydrides ou sels de ceux-ci ; etc.

Si l'on se réfère à nouveau à la figure 6, des séparateurs 112 et/ou 114 peuvent également être positionnés de manière adjacente à l'anode 104, si on le souhaite, pour empêcher le contact direct entre l'anode et la cathode, tout en permettant cependant la circulation du courant ionique de l'électrolyte vers les électrodes. Des exemples de substances appropriées à cette fin comprennent, par exemple, des substances polymères poreuses (par exemple, polypropylène, polyéthylène, polycarbonate, etc.), des substances inorganiques poreuses (par exemple, mat de fibres de verre, papier de verre poreux, etc.), des substances de résine échangeuse d'ions, etc. Des exemples particuliers comprennent les membranes polymères d'acide ionique perfluoré sulfonique (par exemple, Nafion™ de chez E.I. DuPont de Nemours & Co.), les membranes polymères en fluorocarbone sulfoné, les

membranes polybenzimidazole (PBI) et les membranes en poly(étheréthercétone (PEEK). Bien qu'il empêche le contact direct entre l'anode et la cathode, le séparateur permet la circulation du courant ionique de l'électrolyte vers les électrodes.

Indépendamment, l'anode 104 est généralement positionnée au sein d'une zone intérieure d'un boîtier 111. Le boîtier 111 est généralement formé à partir d'un métal tel que tantale, niobium, aluminium, nickel, hafnium, titane, cuivre, argent, acier (par exemple inoxydable), alliages de ceux-ci (par exemple oxydes électriquement conducteurs), composites de ceux-ci (par exemple, métal revêtu d'oxyde électriquement conducteur), etc. Dans le mode de réalisation illustré, le boîtier 111 est de forme cylindrique. Il doit être entendu, cependant, que toute configuration géométrique peut être employée dans la présente invention, telle qu'en forme de D, rectangulaire, triangulaire, prismatique, etc. Si on le souhaite, un couvercle 106 peut également être employé et est disposé sur le boîtier 111 et accouplé à l'ensemble d'étanchéité 50. Dans le mode de réalisation illustré, par exemple, l'ensemble d'étanchéité 50 est simplement disposé à l'intérieur d'un orifice annulaire intérieur du couvercle 106. A savoir, le couvercle 106 présente une surface inférieure et une surface d'extrémité qui sont positionnées de façon adjacente et sensiblement en affleurement avec les surfaces, respectivement 41 et 40, de la douille 54 (figure 1). De manière souhaitable, le boîtier 111 et le couvercle 106 sont

formés des mêmes matériaux, tels que des métaux de titane ou alliages de ceux-ci.

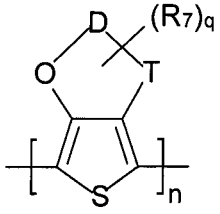
Le boîtier 111 contient également des parois latérales 108 et une paroi inférieure 110. Bien que n'étant pas représenté, un fil négatif peut éventuellement être scellé à une extrémité de la paroi inférieure 110. Si on le souhaite, les parois latérales 108 et/ou la paroi inférieure 110 peuvent être rugosifiées pour accroître leur surface. Dans un mode de réalisation, par exemple, les surfaces sont gravées chimiquement, comme par application d'une solution d'une substance corrosive (par exemple, acide chlorhydrique) sur la surface. Les surfaces peuvent également être gravées électrochimiquement, comme par application d'une tension à une solution de la substance corrosive afin qu'elle subisse une électrolyse. La tension peut être augmentée à un niveau suffisamment élevé pour lancer un « allumage » à la surface du substrat, qui est censé créer des températures de surface locales élevées suffisantes pour décaper le substrat. Cette technique est décrite dans de plus amples détails dans la publication de demande de brevet US n° 2010/0 142 124 de Dreissig, et al. Outre les techniques de rugosification chimique ou électrochimique, une rugosification mécanique peut également être employée. Dans un mode de réalisation, par exemple, les surfaces peuvent être soumises à une projection abrasive par propulsion d'un flux de milieu abrasif (par exemple, du sable) contre au moins une partie de celles-ci.

Une substance de cathode électrochimiquement active (non représentée) peut également être appliquée sur au moins une partie du boîtier 111 pour inhiber la corrosion et également agir comme une barrière thermique lorsque la tension est accrue. Par exemple, la substance de cathode peut être disposée sur la surface interne des parois latérales 108 et/ou de la paroi inférieure 110. N'importe lequel d'une variété de matériaux électrochimiquement actifs connus peut être employé. Un matériau approprié est un revêtement polymère conducteur. Le revêtement polymère conducteur peut être formé à partir d'une ou plusieurs couches. Le matériau employé dans cette couche ou ces couches peut varier. Dans un mode de réalisation, par exemple, le matériau comprend un (des) polymère(s) conducteur(s) qui est(sont) typiquement π-conjugué(s) et a(ont) une conductivité électrique après oxydation ou réduction, telle qu'une conductivité électrique d'au moins 1 µS cm^{-1} après oxydation. Des exemples de ces polymères conducteurs π-conjugués comprennent, par exemple, les polyhétérocycles (par exemple, polypyrroles, polythiophènes, polyanilines, etc.), les polyacétylènes, les poly-p-phénylènes, les polyphénolates, etc.

Les polythiophènes substitués sont particulièrement adaptés à une utilisation en tant que matériau électrochimiquement actif dans la présente invention. Sans pour autant être limité par la théorie, on pense que le chargement du condensateur à une tension élevée (par exemple, supérieure à la tension de formation) force les ions de l'électrolyte dans les

revêtements contenant ces polythiophènes substitués. De ce fait, le polymère conducteur « se gonfle » et retient les ions près de la surface, améliorant ainsi la densité de charge. Etant donné que le polymère est généralement amorphe et non cristallin, il peut également se dissiper et/ou absorber la chaleur associée à la tension élevée. Lors de la décharge, on pense également que le polythiophène substitué « se relâche » et permet aux ions dans l'électrolyte de sortir du revêtement. Par l'intermédiaire d'un tel mécanisme de gonflage et de relâchement, la densité de charge proche du substrat métallique peut être accrue sans réaction chimique avec l'électrolyte. En conséquence, la robustesse mécanique et la bonne performance électrique peuvent être fournies sans besoin de revêtements conducteurs classiques, tels que ceux réalisés à partir d'oxydes de carbone ou de métal (par exemple, oxyde de ruthénium). En fait, d'excellents résultats peuvent être obtenus en utilisant le revêtement comme le matériau principal sur le substrat métallique. A savoir, le revêtement peut constituer au moins 90 % en poids, dans certains modes de réalisation, au moins environ 92 % en poids, et dans certains modes de réalisation, au moins environ 95 % en poids du(des) matériau(x) présent(s) sur le substrat métallique. Néanmoins, il doit être entendu que d'autres revêtements conducteurs peuvent également être utilisés dans certains modes de réalisation de la présente invention.

Dans un mode de réalisation particulier, le polythiophène substitué a la structure générale suivante :



dans laquelle,

T est O ou S ;

D est un radical alkylène en C_1 à C_5 éventuellement substitué (par exemple, méthylène, éthylène, n-propylène, n-butylène, n-pentylène, etc.) ;

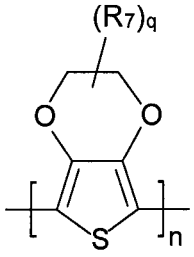
R_7 est un radical alkyle en C_1 à C_{18} linéaire ou ramifié, éventuellement substitué (par exemple, méthyle, éthyle, n- ou iso-propyle, n-, iso-, sec- ou tert-butyle, n-pentyle, 1-méthylbutyle, 2-méthylbutyle, 3-méthylbutyle, 1-éthylpropyle, 1,1-diméthylpropyle, 1,2-diméthylpropyle, 2,2-diméthylpropyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, 2-éthylhexyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, n-tridécyle, n-tétradécyle, n-hexadécyle, n-octadécyle, etc.) ; un radical cycloalkyle en C_5 à C_{12} éventuellement substitué (par exemple, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, cyclononyl cyclodécyle, etc.) ; un radical aryle en C_6 à C_{14} éventuellement substitué (par exemple, phényle, naphtyle, etc.) ; un radical aralkyle en C_7 à C_{18} éventuellement substitué (par exemple, benzyle, o-, m-, p-tolyle, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2-6, 3-4-, 3,5-xylyle,

mésityle, etc.) ; un radical hydroxyalkyle en C_1 à C_4 éventuellement substitué, ou un radical hydroxyle ; et

q est un entier de 0 à 8, dans certains modes de réalisation, de 0 à 2, et dans un mode de réalisation, de 0 ; et

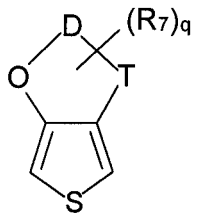
n est de 2 à 5000, dans certains modes de réalisation, de 4 à 2000, et dans certains modes de réalisation, de 5 à 1000. Des exemples de substituants pour les radicaux « D » ou « R_7 » incluent, par exemple, des groupes alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alcoxy, halogène, éther, thioéther, disulfure, sulfoxyde, sulfone, sulfonate, amino, aldéhyde, kéto, ester d'acide arboxylique, acide carboxylique, carbonate, carboxylate, cyano, des groupes alkylsilane et alcoxysilane, des groupes carboxylamide, etc.

Les polymères de thiophène particulièrement appropriés sont ceux dans lesquels « D » est un radical d'alkylène en C_2 à C_3 éventuellement substitué. Par exemple, le polymère peut être un poly(3,4-éthylènedioxythiophène) éventuellement substitué, qui a la structure générale suivante :



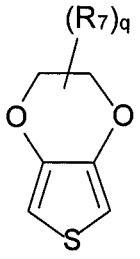
Les procédés de formation de polymères conducteurs, tels que ceux décrits plus haut, sont bien

connus dans l'art. Par exemple, le brevet US n° 6 987 663 de Merker décrit diverses techniques de formation de polythiophènes substitués à partir d'un précurseur monomère. Le précurseur monomère peut, par exemple, avoir la structure suivante :



dans laquelle,

T, D, R_7, et q sont définis plus haut. Les monomères de thiophène particulièrement adaptés sont ceux dans lesquels « D » est un radical d'alkylène en C_2 à C_3 éventuellement substitué. Par exemple, il est possible d'employer les 3,4-alkylènedioxythiophènes éventuellement substitués qui ont la structure générale suivante :



dans laquelle R_7 et q sont tels que définis plus haut. Dans un mode de réalisation particulier, « q » est 0. Un exemple approprié dans le commerce de 3,4-éthylènedioxthiophène est disponible chez Heraeus

Clevios sous la désignation Clevios™ M. D'autres monomères appropriés sont également décrits dans les brevet US n° 5 111 327 de Blohm, et al. et n° 6 635 729 de Groenendaal, et al. Des dérivés de ces monomères peuvent également être employés, par exemple, les dimères ou trimères des monomères ci-dessus. Les dérivés de masse moléculaire élevée, à savoir, tétramères, pentamères, etc. des monomères sont adaptés pour être utilisés dans la présente invention. Les dérivés peuvent être constitués d'unités monomères identiques ou différentes et utilisés sous forme pure et en mélange les uns avec les autres et/ou avec les monomères. Les formes oxydées ou réduites de ces précurseurs peuvent également être employées.

Les monomères de thiophène peuvent être polymérisés chimiquement en la présence d'un catalyseur oxydatif. Le catalyseur oxydatif inclut typiquement un cation de métal de transition, tels que les cations de fer(III), cuivre(II), chrome(VI), cérium(IV), manganèse(IV), manganèse(VII), ruthénium(III), etc. Un dopant peut également être employé pour fournir une charge excessive au polymère conducteur et stabiliser la conductivité du polymère. Le dopant inclut typiquement un anion inorganique ou organique, tel qu'un ion d'un acide sulfonique. Dans certains modes de réalisation, le catalyseur oxydatif employé dans la solution de précurseur possède à la fois une fonctionnalité catalytique et dopante en ce qu'il comprend un cation (par exemple, métal de transition) et un anion (par exemple, acide sulfonique). Par exemple, le catalyseur oxydatif peut être un sel de

métal de transition qui contient des cations de fer(III), tels que les halogénures de fer(III) (par exemple, $FeCl_3$) ou les sels de fer(III) d'autres acides inorganiques, tels que $Fe(ClO_4)_3$ ou $Fe_2(SO_4)_3$ et les sels de fer(III) d'acides organiques et d'acides inorganiques comprenant des radicaux organiques. Des exemples de sels de fer(III) d'acides inorganiques avec des radicaux organiques incluent, par exemple, les sels de fer(III) de monoesters d'acide sulfurique d'alcanols en C_1 à C_{20} (par exemple, sel de fer(III) de sulfate de lauryle). De même, des exemples de sels de fer(III) d'acides organiques incluent, par exemple, les sels de fer(III) d'acides alcane sulfoniques en C_1 à C_{20} (par exemple, acide méthane, éthane, propane, butane ou dodécane sulfonique) ; les sels de fer(III) d'acides perfluorosulfoniques aliphatiques (par exemple, acide trifluorométhane sulfonique, acide perfluorobutane sulfonique ou acide perfluorooctane sulfonique) ; sels de fer(III) d'acides aliphatiques carboxyliques en C_1 à C_{20} (par exemple, acide 2-éthylhexylcarboxylique) ; sels de fer(III) d'acides perfluorocarboxyliques aliphatiques (par exemple, acide trifluoroacétique ou acide perfluorooctane) ; sels de fer(III) d'acides sulfoniques aromatiques éventuellement substitués par des groupes alkyle en C_1 à C_{20} (par exemple, acide benzène sulfonique, acide o-toluène sulfonique, acide p-toluène sulfonique ou acide dodécylbenzène sulfonique) ; les sels de fer(III) d'acides cycloalkane sulfoniques (par exemple, acide campho-sulfonique) ; etc. Des mélanges de ces sels de fer(III) susmentionnés peuvent également être utilisés. Le p-toluène sulfonate

de fer(III), l'o-toluène sulfonate de fer(III) et des mélanges de ceux-ci sont particulièrement appropriés. Un exemple disponible dans le commerce de p-toluène sulfonate de fer(III) est disponible auprès de Heraeus Clevios sous la désignation Clevios™ C.

Divers procédés peuvent être utilisés pour former une couche de polymère conductrice. Dans un mode de réalisation, le catalyseur et le monomère oxydatifs sont appliqués, soit en séquence, soit ensemble, de telle sorte que la réaction de polymérisation se produit *in situ* sur le substrat. Des techniques d'application appropriées pouvant inclure la sérigraphie, l'immersion, le dépôt électrophorétique et la pulvérisation, peuvent être utilisées pour former un revêtement polymère conducteur. Par exemple, le monomère peut être initialement mélangé avec le catalyseur oxydatif pour former une solution précurseur. Une fois le mélange formé, il peut être appliqué sur la pièce et puis on le laisse polymériser afin que le revêtement conducteur soit formé sur la surface. En variante, le catalyseur et le monomère oxydatifs peuvent être appliqués en séquence. Dans un mode de réalisation, par exemple, le catalyseur oxydatif est dissous dans un solvant organique (par exemple, butanol) et puis appliqué comme une solution d'immersion. La pièce peut ensuite être séchée pour éliminer le solvant de celle-ci. Ensuite, le substrat peut être immergé dans une solution contenant le monomère.

La polymérisation est typiquement effectuée à des températures d'environ -10°C à environ 250°C, et dans

certains modes de réalisation, d'environ 0°C à environ 200°C, en fonction de l'agent oxydant utilisé et du temps de réaction souhaité. Des techniques de polymérisation appropriées, telles que décrites plus haut, peuvent être décrites dans de plus amples détails dans le brevet US n° 7 515 396 de Biler. Encore d'autres procédés pour appliquer de tels revêtements conducteurs peuvent être décrits dans les brevets US n° 5 457 862 de Sakata, et al., 5 473 503 de Sakata, et al., 5 729 428 de Sakata, et al. et 5 812 367 de Kudoh, et al.

En plus de l'application *in situ,* une couche de polymère conducteur peut également être appliquée sous la forme d'une dispersion de particules polymères conductrices. Bien que leur taille puisse varier, il est typiquement souhaitable que les particules possèdent un petit diamètre pour augmenter la surface disponible pour l'adhésion au substrat. Par exemple, les particules peuvent avoir un diamètre moyen d'environ 1 à environ 500 nanomètres, dans certains modes de réalisation, d'environ 5 à environ 400 nanomètres, et dans certains modes de réalisation, d'environ 10 à environ 300 nanomètres. La valeur D_{90} des particules (les particules ayant un diamètre inférieur ou égal à la valeur D_{90} constituent 90 % du volume total de l'ensemble des particules solides) peut être d'environ 15 micromètres ou moins, dans certains modes de réalisation, d'environ 10 micromètres ou moins, et dans certains modes de réalisation, d'environ 1 nanomètre à environ 8 micromètres. Le diamètre des particules peut être déterminé en utilisant des

techniques connues, telles par ultracentrifugeuse, diffraction laser, etc.

La formation des polymères conducteurs sous une forme particulaire peut être améliorée en utilisant un contre-ion distinct pour contrer la charge positive portée par le polythiophène substitué. Dans certains cas, le polymère peut posséder des charges positive et négative dans l'unité structurelle, la charge positive se trouvant sur la chaîne principale et la charge négative éventuellement sur les substituants du radical « R », tels que les groupes sulfonate ou carboxylate. Les charges positives de la chaîne principale peuvent être partiellement ou totalement saturées avec les groupes ioniques éventuellement présents sur les radicaux « R. » Globalement, les polythiophènes peuvent, dans ces cas, être cationiques, neutres ou même anioniques. Néanmoins, ils sont tous considérés comme des polythiophènes cationiques étant donné que la chaîne principale polythiophène a une charge positive.

Le contre-ion peut être un anion monomère ou polymère. Les anions polymères peuvent, par exemple, être des anions d'acides carboxyliques polymères (par exemple, acides polyacryliques, acide polyméthacrylique, acides polymaléiques, etc.) ; d'acides sulfoniques polymères (par exemple, acides polystyrènes sulfoniques (« PSS »), acides polyvinyles sulfoniques etc.) ; etc. Les acides peuvent également être des copolymères, tels que copolymères d'acides vinyl carboxyliques et vinyl sulfoniques avec d'autres monomères polymérisables, tels que les esters d'acide acrylique et le styrène. De même, les anions monomères

appropriés comprennent, par exemple, les anions d'acides alkane sulfoniques en C_1 à C_{20} (par exemple, acide dodécane sulfonique) ; les acides aliphatiques perfluorosulfoniques (par exemple, acide trifluorométhane sulfonique, acide perfluorobutane sulfonique ou acide perfluorooctane sulfonique) ; les acides carboxyliques aliphatiques en C_1 à C_{20} (par exemple, acide 2-éthyl-hexylcarboxylique) ; les acides aliphatiques perfluorocarboxyliques (par exemple, acide trifluoroacétique ou perfluorooctanoïque) ; les acides sont des anions polymères, tels que l'acide polymère carboxylique ou sulfonique (par exemple, acide polystyrène sulfonique (« PSS »)). La masse moléculaire de ces anions polymères va typiquement d'environ 1000 à environ 2 000 000, et dans certains modes de réalisation, d'environ 2000 à environ 500 000.

Lorsqu'il sont employés, le rapport en poids de ces contre-ions sur les polymères conducteurs dans une couche donnée du revêtement est typiquement d'environ 0,5:1 à environ 50:1, dans certains modes de réalisation, d'environ 1:1 à environ 30:1, et dans certains modes de réalisation, d'environ 2:1 à environ 20:1. Le poids des polymères électriquement conducteurs indiqué plus haut peut désigner la partie pondérée des monomères utilisés, en considérant qu'une conversion complète se produit pendant la polymérisation.

La dispersion peut également contenir un ou plusieurs liants pour améliorer encore la nature adhésive de la couche polymère et augmenter également la stabilité des particules à l'intérieur de la dispersion. Les liants peuvent être de nature

organique, tels que les alcools de polyvinyle, polyvinyl pyrrolidones, chlorures de polyvinyle, acétates de polyvinyle, butyrates de polyvinyle, esters d'acide polyacrylique, amides d'acide polyacrylique, esters d'acide polyméthacrylique, amides d'acide polyméthacrylique, polyacrylonitriles, ester de styrène/acide acrylique, ester d'acétate de vinyle/d'acide acrylique et copolymères d'éthylène/acétate de vinyle, polybutadiènes, polyisoprènes, polystyrènes, polyéthers, polyesters, polycarbonates, polyuréthannes, polyamides, polyimides, polysulfones, résines de mélamine formaldéhyde, résines époxyde, résines de silicone ou celluloses. Des agents de réticulation peuvent également être employés pour améliorer la capacité d'adhérence des liants. Ces agents de réticulation peuvent inclure, par exemple, les composés de mélamine, les isocyanates masqués ou les silanes fonctionnels, tels que 3-glycidoxypropyltrialcoxysilane, tétraéthoxysilane et tétraéthoxysilane hydrolysate ou des polymères réticulables, tels que les polyuréthanes, polyacrylates ou polyoléfines, et une réticulation consécutive. D'autres composants peuvent également être inclus dans la dispersion, comme connu dans l'art, tels que des agents de dispersion (par exemple, de l'eau), des substances tensio-actives, etc.

Si on le souhaite, une ou plusieurs des étapes d'application décrites ci-dessus peuvent être répétées jusqu'à ce que l'épaisseur souhaitée du revêtement soit obtenue. Dans certains modes de réalisation, seule une couche relativement mince du revêtement est formée à la

fois. L'épaisseur cible totale du revêtement peut généralement varier en fonction des propriétés souhaitées du condensateur. Typiquement, le revêtement de polymère conducteur obtenu a une épaisseur d'environ 0,2 micromètre (« µm ») à environ 50 µm, dans certains modes de réalisation, d'environ 0,5 µm à environ 20 µm, et dans certains modes de réalisation, d'environ 1 µm à environ 5 µm. Il doit être entendu 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 se trouve généralement dans les plages indiquées plus haut.

La couche polymère conductrice peut éventuellement être consolidée. La consolidation peut se produire après chaque application d'une couche polymère conductrice ou peut se produire après l'application du revêtement complet. Dans certains modes de réalisation, le polymère conducteur peut être consolidé en immergeant la pièce dans une solution d'électrolyte, et en appliquant ensuite une tension constante à la solution jusqu'à ce que le courant soit réduit à un niveau prédéterminé. Si on le souhaite, une telle consolidation peut être accomplie en de multiples étapes. Par exemple, une solution d'électrolyte peut être une solution diluée du monomère, du catalyseur et du dopant dans un solvant à l'alcool (par exemple, éthanol). Le revêtement peut être lavé si on le souhaite pour éliminer divers produits dérivés, réactifs en excès, etc.

En plus ou à la place des polymères conducteurs, des métaux, tels que des particules métalliques formées

à partir de ruthénium, iridium, nickel, rhodium, rhénium, cobalt, tungstène, manganèse, tantale, niobium, molybdène, plomb, titane, platine, palladium, et osmium, ainsi que des combinaisons de ces métaux, peuvent également être employés en tant que matériau de cathode électrochimiquement actif. Dans un mode de réalisation particulier, par exemple, le matériau électrochimiquement actif comprend des particules de palladium. Des particules d'oxyde non isolantes peuvent également être employées dans la présente invention. Des oxydes appropriés peuvent inclure un métal choisi dans le groupe constitué par le ruthénium, l'iridium, le nickel, le rhodium, le rhénium, le cobalt, le tungstène, le manganèse, le tantale, le niobium, le molybdène, le plomb, le titane, le platine, le palladium et l'osmium, ainsi que des combinaisons de ces métaux. Les oxydes de métaux particulièrement appropriés comprennent le dioxyde de ruthénium, l'oxyde de niobium, le dioxyde de niobium, l'oxyde d'iridium et le dioxyde de manganèse. Les particules carbonacées qui ont le niveau souhaité de conductivité peuvent également être employées, comme le charbon actif, le noir de carbone, le graphite, etc. Certaines formes appropriées de charbon actif et de techniques de formation de celui-ci sont décrites dans les brevets US n° 5 726 118 de Ivey et al. ; 5 858 911 de Wellen et al. ; ainsi que dans la publication de demande de brevet US n° 2003/0158342 de Shinozaki et al.

Outre l'ensemble d'étanchéité décrit plus haut, le condensateur de la présente invention peut également contenir un ou plusieurs joints liquides secondaires.

Par exemple, des bagues élastomères (non représentées) peuvent être employées comme un joint liquide supplémentaire. Si on le souhaite, les bagues peuvent être positionnées de façon adjacente aux parois latérales 108 du boîtier 111 et de ce fait, aider à inhiber la fuite de l'électrolyte à travers elles. Les bagues élastomères peuvent être formées à partir d'un élastomère qui est résistant à la corrosion par l'électrolyte et possède une résistance diélectrique suffisante pour supporter la tension maximale générée par le condensateur. Dans un mode de réalisation, l'élastomère peut être utilisé sur une plage de température d'environ -55°C à environ 200°C sans dégradation ou perte d'élasticité. Des exemples d'élastomères qui peuvent être employés comprennent le caoutchouc de butyle, le caoutchouc de chlorobutyle, le caoutchouc d'éthylène propylène (EPR), le caoutchouc d'éthylène propylène diène (EPDM), les fluoroélastomères, tels que VITON™, le polytétrafluoroéthylène, le caoutchouc de polychloroprène, le caoutchouc de butadiène, le caoutchouc de nitrile, le caoutchouc d'isoprène, le caoutchouc de silicone et le caoutchouc de styrène butadiène.

Le condensateur obtenu de la présente invention peut posséder d'excellentes propriétés électriques. Par exemple, le condensateur peut présenter une haute densité d'énergie qui lui permet d'être adapté à des applications à impulsions élevées. La densité d'énergie est généralement déterminée selon l'équation $E=1/2*CV^2$, 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, le dispositif de mesure LCZ de précision Keithley 3330 avec fils Kelvin, une polarisation de 2 volts et un signal de 1 volt) à des fréquences opérationnelles de 10 à 120 Hz et une température de 25°C. Par exemple, le condensateur peut présenter une densité d'énergie 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 4,0 J/cm^3 à environ 10,0 J/cm^3, et dans certains modes de réalisation, d'environ 4,5 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.

La résistance série équivalente (« ESR ») - la mesure dans laquelle le condensateur agit comme une résistance lors du chargement et déchargement dans un circuit électrique - peut également être inférieure à 15 000 milliohms environ, dans certains modes de réalisation, inférieure à 10 000 milliohms environ, dans certains modes de réalisation, inférieure à 5000 milliohms environ, et dans certains modes de réalisation, d'environ 1 à environ 1 000 milliohms, mesurée avec une polarisation de 2 volts et un signal de 1 volt à une fréquence de 1000 Hz. En outre, le courant de fuite, qui désigne généralement le courant

passant d'un conducteur à un conducteur adjacent à travers un isolant, peut être maintenu à des niveaux relativement faibles. Par exemple, la valeur numérique du courant de fuite normalisé d'un condensateur de la présente invention est, dans certains modes de réalisation, inférieure à 1 µA/µF*V environ, dans certains modes de réalisation, et dans certains modes de réalisation, inférieure à 0,5 µA/µF*V environ, et dans certains modes de réalisation, inférieure à 0,1 µA/µF*V environ, où µA représente des microampères et µF*V est le produit de la capacité et de la tension nominale. Le courant de fuite peut être mesuré en utilisant un dispositif de vérification de débit de fuite (par exemple, test de fuite MC 190, Mantracourt Electronics LTD, UK) à une température de 25°C et à une certaine tension nominale après un temps de chargement d'environ 60 à environ 300 secondes. Ces valeurs ESR et de courant de fuite normalisé peuvent même être maintenues après vieillissement pendant un temps important à des températures élevées. Par exemple, les valeurs peuvent être maintenues pendant environ 100 heures ou plus, dans certains modes de réalisation, pendant environ 300 heures à 2500 heures, et dans certains modes de réalisation, d'environ 400 heures à environ 1500 heures (par exemple, 500 heures, 600 heures, 700 heures, 800 heures, 900 heures, 1000 heures, 1100 heures, ou 1200 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). De la même manière, la capacité peut 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 électrolytique de la présente invention peut être utilisé dans diverses applications, limitées à des dispositifs médicaux, tels que les défibrillateurs implantables, stimulateurs cardiaques, défibrillateurs à synchronisation, automatique, stimulateurs nerveux, dispositifs d'administration de médicaments implantables, etc. ; des applications automobiles ; des applications militaires, telles que les systèmes RADAR l'électronique grand public, telle que les radios, télévisions, etc. ; etc.

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

Procédés d'essai

L'ensemble des procédures d'essai ont été évaluées selon le procédé MIL-STD-202G (Conditions d'essai D et C). Le but de ce procédé d'essai est de déterminer l'efficacité du joint d'une pièce constitutivee qui possède une cavité interne, qui est évacuée ou bien contient de l'air ou du gaz. Un défaut dans une quelconque partie de la surface d'une pièce scellée hermétiquement peut permettre l'entrée de contaminants néfastes qui réduiront sa durée de vie effective.

La condition d'essai D emploie un liquide fluorocarbure à 125°C ± 5°C (257°F ± 9°F) à la pression ambiante et détecte les fuites nettes par l'observation de bulles. Les pièces d'essai, montées sur des

dispositifs spécifiques pour les maintenir dans le fluide, sont immergées avec la partie la plus haute à la profondeur minimale de 2 pouces (5,08 cm) en dessous de la surface du fluide, couvercle vers le bas, une à la fois (ou dans une configuration telle qu'une seule bulle d'un seul spécimen parmi un groupe sous observation peut être clairement observée quant à son occurrence et à sa provenance). Le fluide est maintenu à une température de 125°C ± 5°C (257°F ± 9°F). Les pièces sont observées par rapport à un fond noir non réfléchissant mat à travers la loupe à compter du moment où elles sont immergées jusqu'à 20 secondes après immersion. Les fuites sont identifiées par une seule bulle ou un flux de bulles. Les pièces à partir desquelles une seule bulle est observée sont considérées comme devant être mises au rebut.

La condition d'essai C détecte de fines fuites en utilisant un gaz de dépistage et un appareil pour mesurer un taux de fuite à une valeur nominale de 10-8 atm cm^3/s. Les pièces, qui sont remplies et fermées hermétiquement pendant la production avec un pourcentage connu de gaz de dépistage, sont placées dans une chambre raccordée au détecteur de fuite de type spectromètre de masse, et la chambre est évacuée. La pression interne des pièces est de 1 atmosphère ou plus. S'il existe une fuite, le gaz passe à travers le spécimen dans la chambre et puis dans le détecteur de fuite, qui lira le taux de fuite.

Exemple 1

Initialement, 10 boîtes cylindriques en tantale ayant une dimension de 18,3 mm (longueur) x 9,1 mm

(diamètre interne) ont été sablées avec un JetStreem Blaster II (SCM System, Inc.). Le milieu de sablage était une grille de carbure de silicium noire ayant une dimension de 63 à 106 µm). Le débit de milieu était de 0,5 gramme par seconde via une buse de sablage de 3,2 millimètres. Le temps de sablage était de 20 secondes. Ces échantillons ont ensuite été dégraissés dans de l'eau avec des tensioactifs dans un bain ultrasonore pendant 5 minutes, rincés 3 fois dans de l'eau désionisée, et puis séchés à une température de 85°C pendant 5 minutes. Une solution précurseur a ensuite été appliquée sur la surface microrugosifiée qui contenait quatre (4) parties en poids d'éthanol (Sigma-Aldrich, Co.), 0,1 partie en poids de méthyl pyrrolidone (Sigma-Aldrich, Co.), 1 partie en poids de 3,4-éthylènedioxythiophène (H.C. Starck GmbH sous la désignation Clevios™ M), et 10 parties en poids d'une solution butanolique à 40 % de p-toluène sulfonate de fer(III) (H.C. Starck GmbH sous la désignation Clevios™ C). Les boîtes en tantale ont été remplies jusqu'au niveau de contrôle avec la solution précurseur de polymérisation pendant cinq (5) minutes. Les boîtes ont ensuite été drainées en utilisant un vide pendant une période pouvant atteindre une (1) minute, et ont été placées dans un four de séchage pendant 15 minutes à 85°C. La structure résultante de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) a été lavée dans du méthanol pour éliminer les sous-produits de réaction pendant cinq (5) minutes et les boîtes en tantale ont été placées dans un four de séchage pendant cinq (5) minutes à 85°C. Ce cycle de polymérisation a été répété

quatre (4) fois. Ensuite, 10 pièces d'anode de tantale cylindrique pressées à une taille de 17,3 mm (longueur) x 7,2 mm (diamètre) et un poids de 4,4 g, et anodisées à 10V (l'anode présentait une capacité de 6,8 mF à une fréquence de 120 Hz) ont été ajoutées dans des boîtes préalablement préparées. L'électrolyte était une solution aqueuse 5,0 M d'acide sulfurique (gravité spécifique de 1,26 g/cm^3).

La partie d'étanchéité de l'ensemble a été réalisée en utilisant un élément d'étanchéité liquide. Comme représenté et décrit ici, l'élément d'étanchéité liquide contenait une saillie ayant des surfaces opposées orientées vers l'extérieur, au moins une des surfaces orientées vers l'extérieur étant effilée à un second angle qui est supérieur au premier angle (la saillie était insérée dans l'orifice). L'assemblage a été effectué selon une ligne standard (à savoir, soudage au laser).

Exemple 2

Des condensateurs ont été formés de la manière décrite dans l'exemple 1, excepté que les éléments d'étanchéité liquides étaient du gel. Les condensateurs ont été testés pour s'assurer de l'absence de fuites selon MIL-STD-202G comme décrit plus haut. Les résultats sont indiqués ci-après.

Exemple	% de rebuts	
	Condition d'essai C	Condition d'essai D
1	5	0
2	100	100

Ces modifications et variations, ainsi que d'autres modifications et variations de la présente invention peuvent être mises en œuvre par l'homme du métier, sans s'écarter de l'esprit et de la portée de la présente invention. En outre, il doit être entendu que des aspects des divers modes de réalisation peuvent être interchangés à la fois en totalité ou en partie. En outre, l'homme du métier comprendra que la description précédente n'est fournie qu'à titre d'exemple et n'est nullement censée limiter l'invention qui est décrite dans les revendications annexées.

REVENDICATIONS

1. Condensateur électrolytique humide (100) comprenant :

une anode (104) qui comprend un corps d'anode poreux revêtu avec une couche diélectrique ;

un électrolyte fluide qui est en contact électrique avec l'anode (104), un fil d'anode (102) s'étendant à partir du corps d'anode poreux ;

un boîtier (111) à l'intérieur duquel sont positionnés l'anode (104) et l'électrolyte fluide ; et

un ensemble d'étanchéité (50) qui est raccordé au boîtier et à travers lequel s'étend le fil d'anode (104), l'ensemble d'étanchéité (50) comprenant :

une douille (54) qui définit un premier orifice (70) entre des surfaces opposées orientées vers l'intérieur, au moins une des surfaces orientées vers l'intérieur étant effilée selon un premier angle ; et

un élément d'étanchéité liquide (74) qui est accouplé avec la douille (54), l'élément d'étanchéité liquide contenant une saillie (96) présentant des surfaces opposées orientées vers l'extérieur, au moins une des surfaces orientées vers l'extérieur étant effilée selon un second angle, le second angle étant supérieur au premier angle, et la saillie (96) étant insérée dans l'orifice afin qu'un joint puisse être formé entre la surface effilée orientée vers l'intérieur de la douille (54) et la surface effilée orientée vers l'extérieur de l'élément d'étanchéité liquide (74).

2. Condensateur électrolytique humide (100) selon la revendication 1, dans lequel la douille (54) contient une partie de corps (58) et un rebord périphérique (56) s'étendant à partir de celle-ci, la partie de corps (58) définissant le premier orifice (70).

3. Condensateur électrolytique humide (100) selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le premier orifice (70) a une forme tronconique.

4. Condensateur électrolytique humide (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'ensemble d'étanchéité (50) comprend en outre un élément tubulaire (60) situé de façon adjacente à la douille (54).

5. Condensateur électrolytique humide (100) selon la revendication 4, dans lequel l'élément tubulaire (60) possède des surfaces orientées vers l'intérieur qui définissent un deuxième orifice (62), le fil d'anode (102) s'étendant dans le premier orifice (70) et le deuxième orifice (62).

6. Condensateur électrolytique humide (100) selon la revendication 5, dans lequel le deuxième orifice (62) a une largeur maximale qui est plus petite que la largeur maximale du premier orifice (70).

7. Condensateur électrolytique humide (100) selon la revendication 4, dans lequel l'élément tubulaire (60) est formé à partir d'un matériau conducteur.

8. Condensateur électrolytique humide (100) selon la revendication 4, dans lequel l'élément tubulaire (60) possède des surfaces orientées vers l'intérieur

qui sont alignées sur les surfaces orientées vers l'intérieur respectives de la douille (54).

9. Condensateur électrolytique humide (100) selon la revendication 8, dans lequel au moins une des surfaces orientées vers l'intérieur de l'élément tubulaire (60) est effilée selon un angle sensiblement égal au premier angle.

10. Condensateur électrolytique humide (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élément d'étanchéité liquide (74) possède des surfaces orientées vers l'intérieur opposées qui définissent un troisième orifice (90) à travers la saillie (96), le fil d'anode (102) s'étendant dans le troisième orifice (90) et le premier orifice (70).

11. Condensateur électrolytique humide (100) selon la revendication 10, dans lequel le troisième orifice (90) a une largeur maximale qui est plus petite que la largeur maximale du premier orifice (70).

12. Condensateur électrolytique humide (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la saillie (96) a une forme tronconique.

13. Condensateur électrolytique humide (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le rapport du second angle sur le premier angle est d'environ 1,1 à environ 2, et de préférence, d'environ 1,15 à environ 1,5.

14. Condensateur électrolytique humide (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le premier angle est dans une plage d'environ 20° à environ 60°, et de préférence, d'environ 35° à

environ 55°, et dans lequel le second angle est dans une plage d'environ 30° à environ 70°, et de préférence, d'environ 45° à environ 65°.

15. Condensateur électrolytique humide (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les deux surfaces orientées vers l'intérieur de la douille (54) sont effilées et les deux surfaces orientées vers l'extérieur de l'élément d'étanchéité liquide (74) sont effilées.

16. Condensateur électrolytique humide (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel un écartement (70a, 70b) est formé entre la surface orientée vers l'intérieur effilée de la douille (54) et la surface orientée vers l'extérieur effilée de la saillie (96).

17. Condensateur électrolytique humide (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel une surface plane supérieure de l'élément d'étanchéité liquide (74) est disposée de façon adjacente et sensiblement en affleurement avec une surface plane inférieure de la douille (54).

18. Condensateur électrolytique humide (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la douille (54), l'élément d'étanchéité liquide (74), ou les deux, sont formés à partir d'un matériau isolant.

19. Condensateur électrolytique humide (100) selon la revendication 18, dans lequel la douille (54) est formée à partir d'un matériau de verre et l'élément d'étanchéité liquide (74) est formé à partir d'un matériau polymère.

20. Condensateur électrolytique humide (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre un couvercle (106) qui couvre le boîtier (111), le couvercle (106) définissant un quatrième orifice à l'intérieur duquel est positionné l'ensemble d'étanchéité.

21. Condensateur électrolytique humide (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le boîtier (111) contient une paroi latérale (108) entourant une partie intérieure, dans lequel un matériau de cathode électrochimiquement actif se trouve sur au moins une partie de la paroi latérale (108).

22. Condensateur électrolytique humide (100) selon la revendication 21, dans lequel le matériau de cathode électrochimiquent actif comprend un polymère conducteur, tel qu'un poly(3,4-éthylènedioxythiophène).

23. Condensateur électrolytique humide (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le boîtier (111) contient du titane ou un alliage de celui-ci.

24. Condensateur électrolytique humide (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le boîtier (111) a une forme en coupe généralement cylindrique.

25. Condensateur électrolytique fluide (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le corps d'anode poreux comprend du tantale, du niobium ou un oxyde électriquement conducteur de ceux-ci.

26. Condensateur électrolytique fluide (100) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrolyte est aqueux.

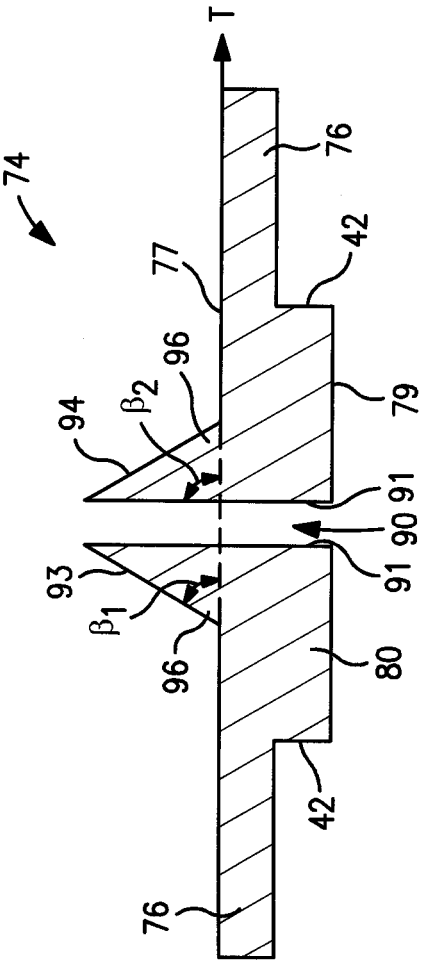

T
74
76
77
42
79
94
96
β2
93
β1
91
90
80
42
76

FIG. 2

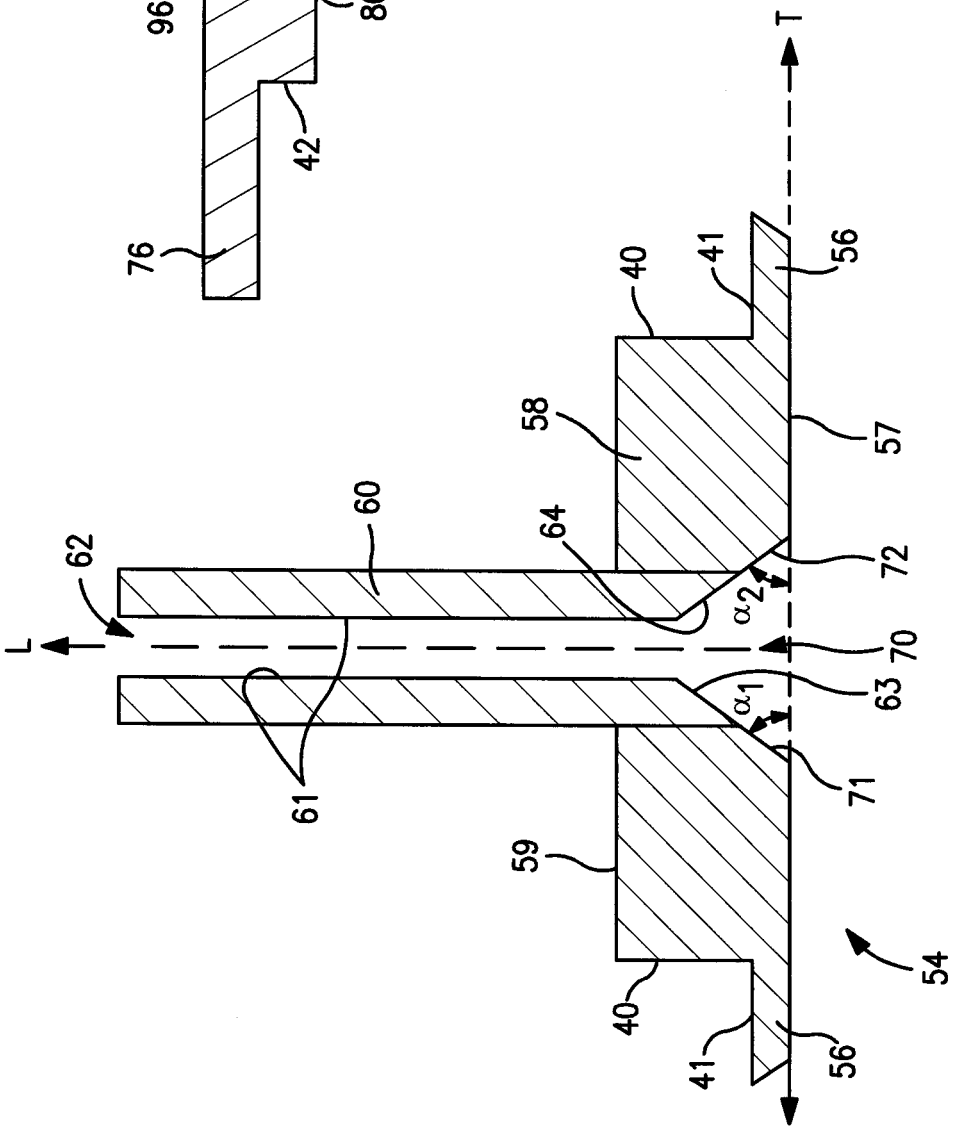

T
40
41
56
58
57
60
64
62
72
α2
L
70
63
α1
61
71
59
54
40
41
56

FIG. 1

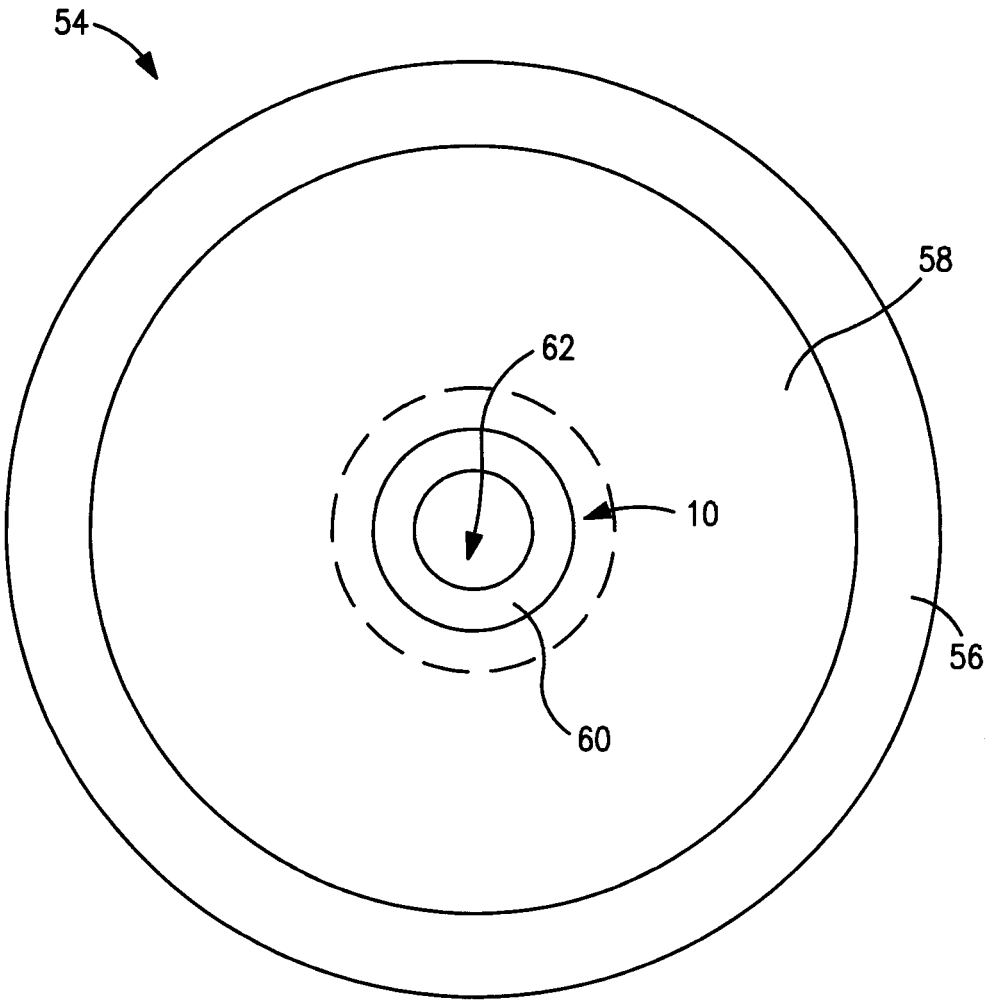


FIG. 3

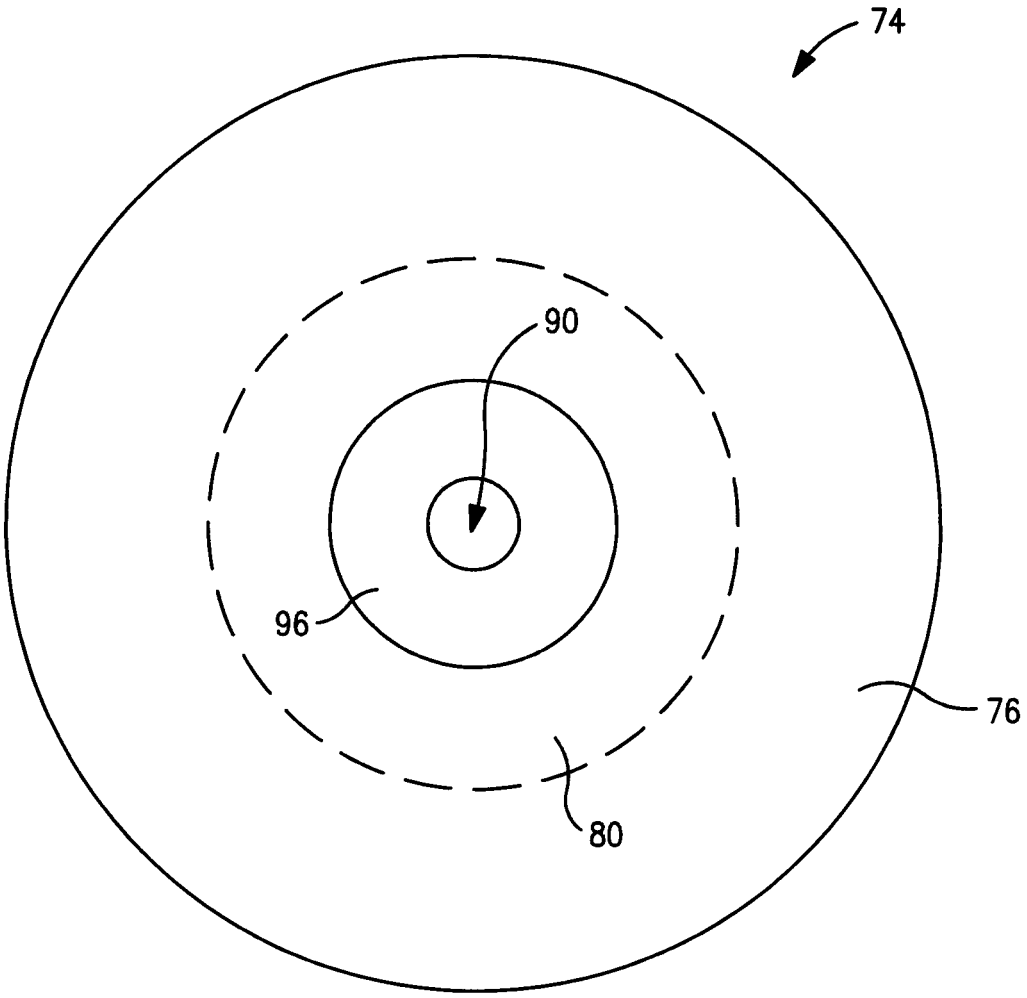


FIG. 4

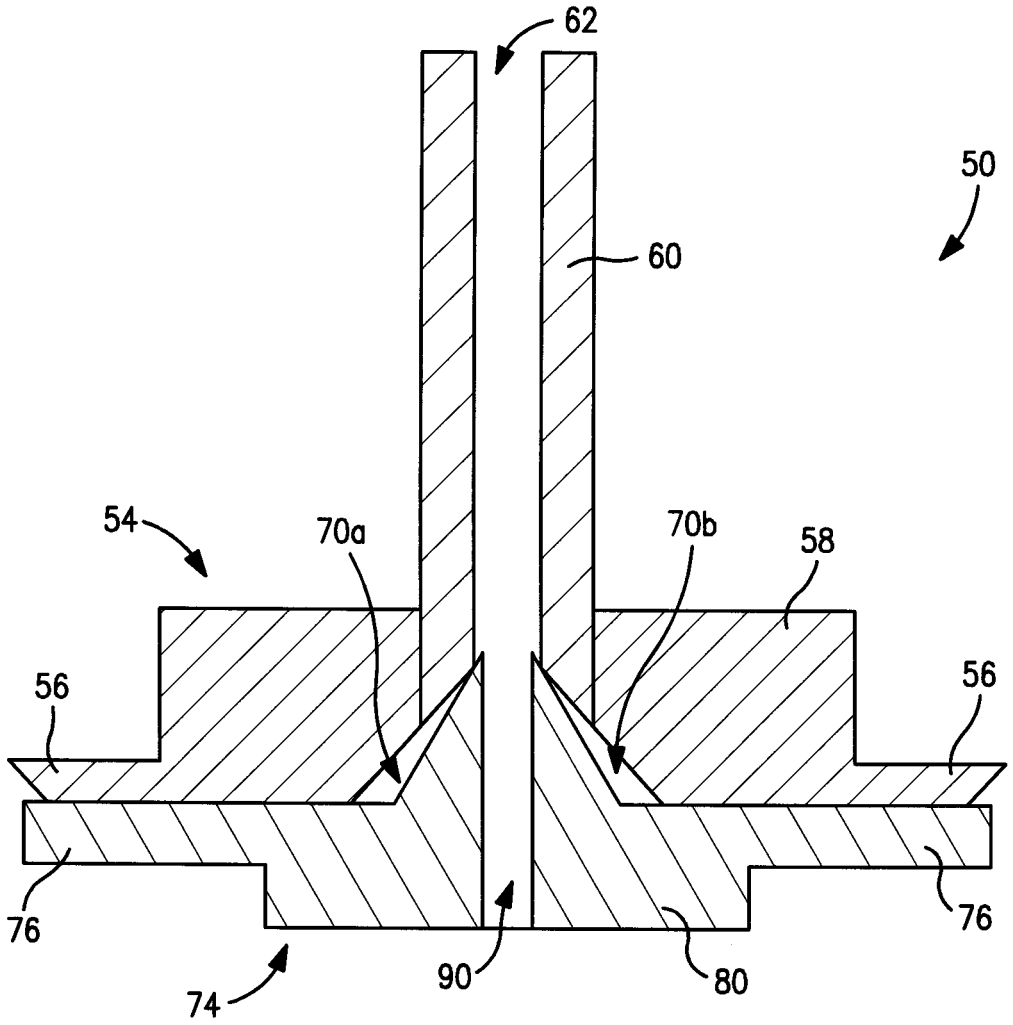


FIG. 5

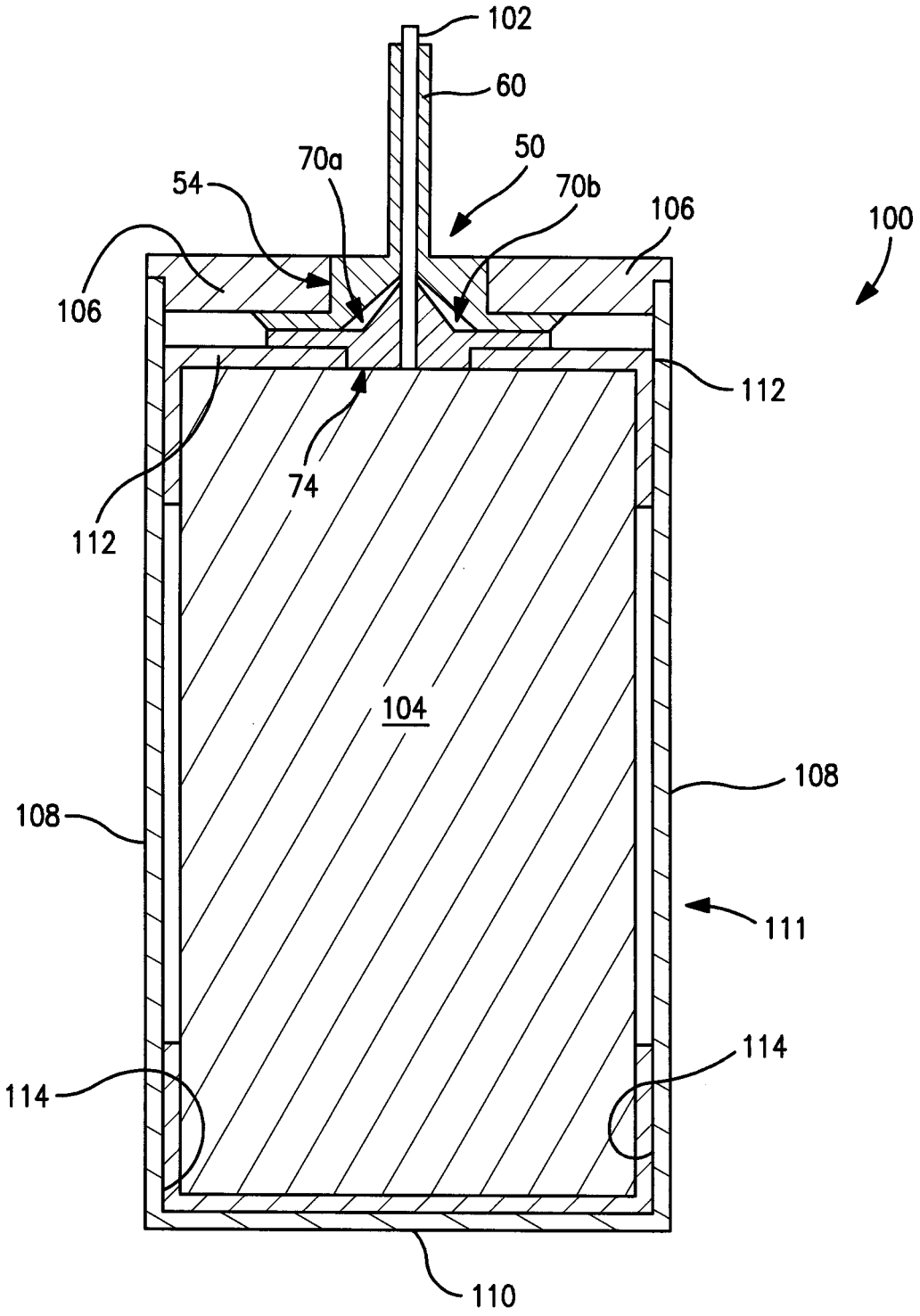

102
60
50
70a
54
70b
106
100
106
112
74
112
104
108
108
111
114
114
110

FIG. 6

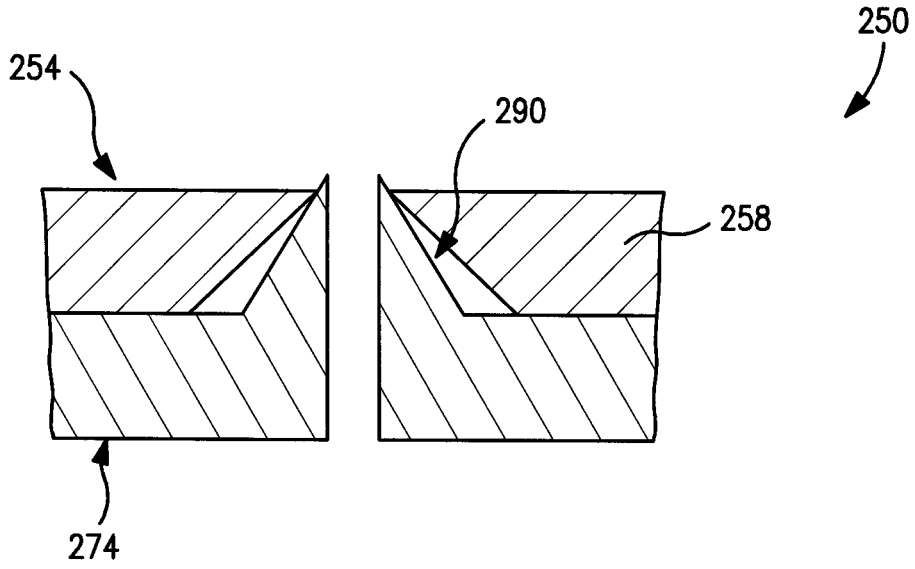


FIG. 7