



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104465109 A

(43) 申请公布日 2015.03.25

(21) 申请号 201410462207.0

(22) 申请日 2014.09.11

(30) 优先权数据

14/027,309 2013.09.16 US

(71) 申请人 AVX 公司

地址 美国南卡罗来纳州

(72)发明人 J·彼得日莱克

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

代理人 江侧燕

(51) Int. Cl.

H01G 9/145(2006.01)

H01G 9/08(2006.01)

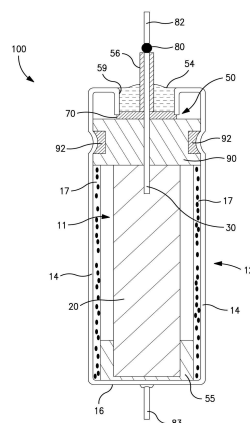
权利要求书2页 说明书19页 附图5页

(54) 发明名称

包含复合涂层的湿式电解电容器

(57) 摘要

本发明公开了一种湿式电解电容器,其包括一外壳,其中提供有阳极氧化的烧结多孔体形成的阳极及工作电解质。该外壳包含布置在金属基体表面的一复合涂层。该复合涂层包含覆盖金属基体的贵金属层,以及覆盖该贵金属层的导电聚合物层。



1. 一种湿式电解电容器,其包括一外壳,其中包括由阳极氧化的烧结多孔阳极体形成的阳极和一液体工作电解质,所述外壳包含布置在金属基体基体表面的一复合涂层,其中,所述复合涂层包含覆盖金属基体基体的贵金属层,以及覆盖湿式贵金属层的导电聚合物层。

2. 根据权利要求1所述的湿式电解电容器,其中所述贵金属层包括钌、铑、钯、钼、铱、铂或它们的组合。

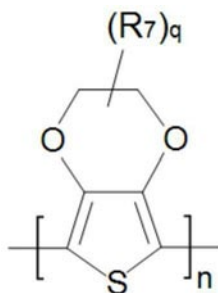
3. 根据权利要求1或2所述的湿式电解电容器,其中所述贵金属层包括钯。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的湿式电解电容器,其中,所述贵金属层是不连续的,并包含多个离散的突起,以间隔的形式覆盖在金属基体的表面。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的湿式电解电容器,其中,所述突起覆盖了金属基体表面的大约5%到大约80%。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的固体电解电容器,其中导电聚合物层包括聚噻吩。

7. 根据权利要求6所述的湿式电解电容器,其中,所述聚噻吩是具有下述结构通式的任选一种取代聚(3,4-乙烯二氧噻吩):



其中,

R_7 是线性或支链的任选取代 C_1-C_{18} 烷基;任选取代 C_5-C_{12} 环烷基;任选取代 C_6-C_{14} 芳基;

任选取代 C_7-C_{18} 芳烷基;任选取代 C_1-C_4 羟烷基,或羟基;

q 是 0-8 的整数;及

n 是 2-5000。

8. 根据前述权利要求任一项所述的湿式电解电容器,其中所述金属基体由钽形成。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的湿式电解电容器,其中,所述复合涂层进一步包括一氢保护层,其位于金属基体和贵金属层之间。

10. 根据权利要求9所述的湿式电解电容器,其中,所述氢保护层包含多个由贵金属组合物形成的烧结的贵金属团聚体。

11. 根据权利要求10所述的湿式电解电容器,其中,所述团聚体被烧结到所述金属基体上。

12. 根据权利要求10所述的湿式电解电容器,其中所述贵金属组合物包括钽。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的湿式电解电容器,其中,所述介电层在所述金属基体上形成,其位于金属基体和复合涂层之间。

14. 根据前述任意权利要求中所述的湿式电解电容器,其中,所述阳极包含钽。

15. 根据前述任意权利要求中任一项所述的湿式电解电容器,其中,在多孔体上嵌入了多个导槽。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的湿式电解电容器,其中,所述工作电解质是液体。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的湿式电解电容器,其中,所述工作电解质是含硫酸的水溶液。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的湿式电解电容器,其中,所述外壳定义了一开口和一侧壁,所述侧壁围绕着内部,并且一密封组件覆盖所述开口。

19. 形成电解电容器外壳的方法,所述方法包括:在金属基体表面上形成一贵金属层,然后在金属基体表面上形成一导电聚合物层,其中所述导电聚合物层覆盖所述贵金属层。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中,所述贵金属层由无电镀法形成。

21. 根据权利要求 19 所述的方法,其中,所述贵金属层包含钯。

22. 根据权利要求 19 所述的方法,其中,所述贵金属层是不连续的,并包含多个离散的突起,以间隔的形式覆盖在金属基体的表面。

23. 根据权利要求 19 所述的方法,其中,所述导电聚合物层包括任选取代聚(3,4-乙烯二氧噻吩)。

24. 根据权利要求 19 所述的方法,其中,所述导电聚合物层通过电聚合形成。

25. 根据权利要求 19 所述的方法,其中,所述金属基体有钽形成。

26. 根据权利要求 19 所述的方法,其中,在金属基体表面上形成贵金属层前,在金属基体表面上烧结多个贵金属团聚体。

包含复合涂层的湿式电解电容器

背景技术

[0001] 一般而言,与某些其它类型的电容器相比,电解电容器每单位体积的电容更大,使其在较高电流和低频率电路中很有价值。已开发出一种类型的电容器,其为一包含烧结钽粉阳极的“湿式”电解电容器。这些钽金属块首先经历电化学氧化,形成一氧化层涂层作为电介质覆盖钽主体的整个外部和内部表面。然后,将该阳极氧化的钽块封闭在一金属壳(钽)中,其中包含由液态电解质溶液。为了提高电容,通常将磨碎的导电材料应用到由活性炭或氧化钨制成的金属壳。可是,遗憾的是,该涂层昂贵,而且在某些情况下容易脱落。因此,仍然需要一改进的湿式电解电容器。

发明内容

[0002] 根据本发明的一个实施例,其公开了一种包括外壳的湿式电解电容器,所述外壳中包括由阳极氧化的烧结多孔阳极体形成的阳极和一液体工作电解质。所述外壳包含布置在金属基体表面的一复合涂层,其中所述复合涂层包含覆盖金属基体的贵金属层,以及覆盖该贵金属层的导电聚合物层。

[0003] 本发明的其它特点和方面将在下文进行更详细的说明。

附图说明

[0004] 本发明完整的和能够实现的公开内容,包括对于本领域技术人员而言的最佳方式,将参考附图在说明书的其余部分中更具体地给出,其中:

[0005] 图1是本发明湿式电解电容器的一个实施方式的示意图;

[0006] 图2是湿式电解电容器中使用的阳极的一个实施例的透视图;

[0007] 图3是图2中阳极的侧视图;

[0008] 图4是图2中阳极的顶部视图;

[0009] 图5是本发明湿式电解电容器中使用的阳极的另一个实施例的顶部视图;

[0010] 图6是FESEM显微图(25k倍放大),显示了实施例1中制备的样品的钽/钽/PEDT结构;以及

[0011] 图7是FESEM显微图(25k倍放大),显示了实施例2中制备的样品的钽/PEDT结构。

[0012] 说明书和附图中重复使用的附图标记意在表示相同或者相似的本发明的特征或元件。

具体实施方式

[0013] 本领域技术人员应当理解,目前的讨论仅作为示范性实施方式的描述,并不是对本发明更广泛范围的限制。

[0014] 一般来说,本发明涉及一种包括外壳的湿式电解电容器,所述外壳中包括由阳极氧化的烧结多孔阳极体形成的阳极和一液体工作电解质。该外壳包含布置在金属基体表面

的一复合涂层。该复合涂层包含覆盖金属基体的贵金属层,以及覆盖该贵金属层的导电聚合物层。本发明的发明人发现,通过仔细选择这些层以及它们的形成方式,得到的电容器能表现出极好的电气性能。例如,导电聚合物(如,聚 3, 4- 乙烯二氧噻吩)与许多传统类型的涂层材料相比,能表现更高层次的赝电容。进一步,由于这些聚合物通常是半晶状或非晶质的,它们能散逸和/或吸收与高电压相关的热量,继而抑制在界面上的液体电解质相变(从液体变成气态)。此外,通过协助使涂层成分和液体电解质之间的电化学反应最小化,贵金属层能进一步提高电容器的电气性能,否则,电化学反应产生的活性氢自由基会使得金属基体脆裂,以及性能退化(如,等效串联电阻(ESR) 增加、电容下降等)。本发明的发明人相信,贵金属层能充当促使电化学反应向生成氢气方向进行的催化剂,由于氢气比氢自由基具有更小的活性,从而对电容器的性能具有更小不利的影响。

[0015] 下面将更为详细地说明本发明的多种实施方式。

[0016] I. 外壳

[0017] A. 金属基体

[0018] 该金属基体可以充当电容器的阴极,并且可以由多种不同的金属形成,例如钽、铌、铝、镍、铅、钛、铜、银、钢(如不锈钢),它们的合金,它们的复合物(如涂覆导电氧化物的金属)等。钽尤其适合用于本发明。正如本领域技术人员所熟知的那样,基体的几何形状可以有所变化,例如可以为箔、片、筛(screen)、容器、罐等形状。金属基体可为电容器形成整个或部分的外壳,或者简单地应用到外壳上。不管怎样,基体可具有多种形状,通常如圆柱形、D 形、矩形、三角形、棱形等。如果需要,可对基体的表面进行粗化处理以增加其表面积,并增加材料能粘附其上的程度。例如,在一个实施方式中,对金属基体表面进行化学蚀刻,如在表面涂上腐蚀性物质的溶液(如盐酸)。也可以采用机械粗化。例如,可通过向基体至少部分的表面喷射一股磨料(如沙),从而对基体表面进行喷砂处理。

[0019] 如果需要,可以在应用复合涂层之前在金属基体上形成一介电层,如此使得它处于基体和涂层之间。介电层的厚度可控制在一定的范围内,例如,从约 10 纳米至约 500 纳米,在一些实施方式中,从约 15 纳米至约 200 纳米,在一些实施方式中,从约 20 纳米至约 100 纳米,以及在一些实施方式中,从约 30 纳米至约 80 纳米。在受理论限制的范围内,人们相信,通常存在于工作电解质中的酸可在较高温度下与金属基体(例如,钽)经历二次反应。因此,较厚介电层的存在可有助于使金属基体钝化,并从而减少工作电解质与基体反应的可能性,以降低其导电率并增加 ESR。但是,通过确保厚度控制在上述范围内,外壳的导电率并未降低到对电容器的电气性能造成不利影响的程度。

[0020] 金属基体的表面(如内表面)可能会接受一电压以引起如上文所述的氧化膜(介电层)的阳极形成(“阳极化”)。例如,钽(Ta)基体可经阳极氧化以形成五氧化二钽(Ta_2O_5)的介电层。阳极氧化可首先通过在金属基体上施加一电解质,例如将基体浸到含电解质的槽中,然后施加一电流。电解质通常为液体,如溶液(如水溶液或非水溶液)、分散体、熔体等。电解质中通常使用溶剂,如水(如去离子水);醚(如二乙醚和四氢呋喃);醇(如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和丁醇);甘油三酯;酮(例如,丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮);酯(例如,乙酸乙酯、醋酸丁酯、二乙二醇乙醚乙酸酯、和甲基丙醇乙酸酯);酰胺(例如,二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基辛/癸脂肪酸酰胺和 N- 烷基吡咯烷酮);腈(如乙腈、丙腈、丁腈和苄腈);亚砷或砷(例如,二甲亚砷(DMSO)和环丁砷);等等。溶剂占电解质的

从大约 50wt% 到大约 99.9wt%，在一些实施例中，从大约占 75wt% 到大约 99wt%，在一些实施例中，从大约占 80wt% 到大约 95wt%。虽然并不要求，但是，为了利于形成氧化物，通常使用含水溶剂（如水）。事实上，水在电解质所用溶剂中的含量是大约 1wt% 或更高，在一些实施方式中是大约 10wt% 或更高，在一些实施方式中是大约 50wt% 或更高，在一些实施方式中，是大约 70wt% 或更高，以及在一些实施方式中，是大约 90wt% 至 100wt%。

[0021] 电解质是导电性的，并且其在温度 25℃ 下测定的导电率为大约 1 毫西门子每厘米（“mS/cm”）或以上，在一些实施方式中，为大约 30mS/cm 或以上，以及在一些实施方式中，为大约 40mS/cm 到大约 100mS/cm。为增加电解质的导电性，可采用能够在溶剂中离解成离子的化合物。适用于此目的的合适的离子化合物包括，例如，酸，如盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、多磷酸、硼酸、硼酸化物等；有机酸，包括羧酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙二酸、琥珀酸、水杨酸、磺基水杨酸、己二酸、马来酸、苹果酸、油酸、五倍子酸、酒石酸、柠檬酸、甲酸、乙酸、乙醇酸、草酸、丙酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、戊二酸、葡萄糖酸、乳酸、天冬氨酸、谷氨酸、衣康酸、三氟乙酸、巴比妥酸、肉桂酸、苯甲酸、4-羟基苯甲酸、氨基苯甲酸等；磺酸，例如甲磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸、三氟甲磺酸、苯乙烯磺酸、萘二磺酸、羟基苯磺酸、十二烷基磺酸、十二烷基苯磺酸等；高分子酸，例如，聚（丙烯酸）或聚（甲基丙烯酸）及其共聚物（例如，马来酸-丙烯酸共聚物、磺酸-丙烯酸共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物）、角叉菜酸、羧甲基纤维素、藻酸等。选择离子化合物的浓度，以获得要求的导电率。例如，酸（如磷酸）占电解质的可以约 0.01wt% 到约 5wt%，在一些实施例中，占约 0.05wt% 到约 0.8wt%，在一些实施例中，占约 0.1wt% 到约 0.5wt%。如果需要的话，电解质中还可以使用离子化合物的共混物。

[0022] 使电流通过电解质，形成介电层。电压值控制电荷（电流乘以时间），并从而控制介电层的厚度。例如，一开始以恒电流模式建立电源供应，直到达到要求的电压。然后，可将电源供应切换到电压保持恒定的恒电位模式，以确保在金属基体表面形成要求厚度的电介质。当然，也可以采用人们熟悉的其它方法，如脉冲法。不管怎样，要有助于达到如上文所述的所需厚度的介电层，阳极氧化过程中使用的形成电压（通常等于峰电压）通常很高，例如约 5 伏特或以上，在一些实施方式中约 7 伏特或以上，在一些实施方式中为约 10 伏特至约 25 伏特，以及在一些实施方式中，为约 12 至约 22 伏特。电压水平可变化（例如不断增加），或在这个范围内保持恒定。阳极氧化溶液的温度范围为从约 10℃ 至约 200℃，在一些实施例中，从约 20℃ 至约 150℃，在一些实施例中，从约 30℃ 至约 100℃。如上所述，所得到的介电层可在金属基体表面形成。

[0023] B. 复合涂层

[0024] 复合涂层布置在金属基体的表面（如，内表面），为电容器充当电化学活性材料，并且包括贵金属层和导电聚合物层。可在涂层中采用任意数量的层。例如，该涂层可包含一层或多层贵金属层，以及一层或多层导电聚合物层。如果需要，也可在涂层中采用其他层。尽管单个层之间的具体排列可以多变，但是通常需要的是，至少一个贵金属层覆盖金属基体，以及至少一个导电聚合物层覆盖贵金属层，这样，贵金属层就位于导电聚合物层和金属基体之间。

[0025] i. 贵金属层

[0026] 贵金属层包含贵金属，如钌、铑、钯、银、钨、铱、铂和金。铂族的贵金属尤其适于用于本发明，例如，钌、铑、钯、钨、铱和铂。通常可采用任何已知的技术来将贵金属层应用到

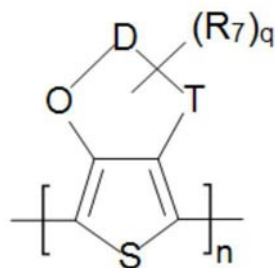
金属基体上。合适的方法可包括,例如,电镀、气相沉积、无电镀等,如 Libby 的美国专利 US 4,780,797 和 Booe 的 US 3,628,103 中所描述的。例如,如本领域所熟知的无电镀依赖于还原剂的存在(如次磷酸钠),其与贵金属例子反应,使贵金属沉积在金属基体的表面上。贵金属离子可以盐的形式提供,如贵金属的氯化物(如,氯化钯)、溴化物、氰化物、氟化物、碘化物、氧化水合物(oxide hydrate)、亚硒酸盐、硫酸盐等。盐和还原剂溶于电镀溶液中,其 pH 可调节到本领域已知的能优化金属沉积的值。在应用时,也可使贵金属经历热处理,以帮助它更好地结合到金属基体。尽管热处理的精确温度依赖于使用的贵金属而多变,但是一般是足够高以允许该贵金属与金属基体表面的结合,但不会太高,从而导致材料蒸发造成相当大的损失。例如,使钯结合到钽基体的合适温度范围是从大约 800°C 到大约 1700°C,在一些实施例中,从大约 850°C 到大约 1600°C,在一些实施例中,从大约 900°C 到大约 1200°C。如果需要,可在真空或惰性气体(如,氩气、氮气等)存在时进行热处理,从而抑制金属基体的氧化。

[0027] 不管采用哪种具体的方法,所得到的贵金属层本质上通常是不连续的。例如,贵金属层可包含多个离散的突起部分,间隔分开地沉积在金属基体的表面,因此,它们形成了“岛屿状”的结构。除了如上所提到的最小化氢自由基的产生外,这些离散的突起部分还能有效地粗化金属基体的表面,从而提高导电聚合物层粘附其上的能力。此外,由于贵金属层以离散的突起部分形成,而不是连续的层,那么,导电聚合物层的相当一部分也就直接接触金属基体,这会降低 ESR 并提高电容。就这一点而言,也可选择性控制突起在金属基体上的表面覆盖度,以协助实现所需的电气性能。例如,突起的表面覆盖度通常为约 5% 至约 80%,在一些实施例中,为约 10% 至约 70%,在一些实施例中,为约 15% 至约 60%。同样,突起的平均大小为从约 50 纳米至约 500 微米,在一些实施例中,从约 1 至约 250 微米,在一些实施例中,从约 5 至约 100 微米。

[0028] ii. 导电聚合物层

[0029] 如所提到的,本发明的复合涂层还包含一导电聚合物层。虽然如上所述,导电聚合物层的部分与金属基体直接接触,然而,导电聚合物层被认为覆盖贵金属层,其程度是贵金属层位于金属基体和至少部分导电聚合物层之间。导电聚合物层包括导电聚合物,其通常是 π -共轭的,并且氧化或还原后具有导电性。此类 π -共轭的导电聚合物的实例包括,例如,聚杂环类(例如聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺等)、聚乙炔、聚-对苯撑、聚苯酚盐等。取代聚噻吩特别适合作为导电聚合物,因为其具有特别良好的机械强度和电气性能。在一个具体实施方案中,取代聚噻吩具有下述通式结构:

[0030]



[0031] 其中,

[0032] T 是 O 或 S;

[0033] D 是任选 C_1-C_5 烯烃取代基（例如，亚甲基、乙烯基、正丙烯基、正丁烯基、正戊烯基等）；

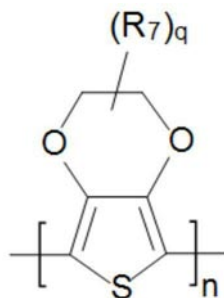
[0034] R_7 是线性或支链的任选 C_1-C_{18} 烷基取代基（例如，甲基、乙基、正丙基或异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基等）；任选 C_5-C_{12} 环烷基取代基（如环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基等）；任选 C_6-C_{14} 芳基取代基（如苯基、萘基等）；任选 C_7-C_{18} 芳烷基取代基（如苄基、邻、间、对-甲苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、3,5-二甲苯基、三甲苯基等）；任选 C_1-C_4 羟烷基取代基或羟基取代基；及

[0035] q 是 0-8 中的整数，在一些实施例中，是 0-2 中的整数，以及在一个实施例中，是 0；及

[0036] n 是 2-5000，在一些实施例中， n 是 4-2000，在一些实施例中， n 是 5-1000。“D”或“ R_7 ”的取代基实例包括，例如，烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、卤基、醚、硫醚、二硫化物、亚砷、砷、磺酸酯、氨基、醛、酮、羧酸酯、羧酸、碳酸酯、羧化物、氰基、烷基硅烷和烷氧基硅烷基、羧酰胺基等。

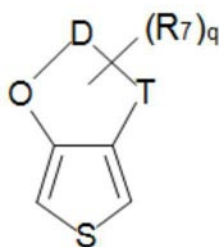
[0037] 尤其适合的噻吩聚合物是那些“D”为任选 C_2-C_3 烯烃基被取代的噻吩聚合物。例如，聚合物可为具有下述结构通式的任选取代聚（3,4-乙烯基二氧噻吩）：

[0038]



[0039] 形成例如上文所述导电聚合物的方法是本领域所熟知的。例如，Merker 等人的美国专利 6,987,663 介绍了从单体前体形成取代聚噻吩的各种技术。例如，单体前体可具有以下结构：

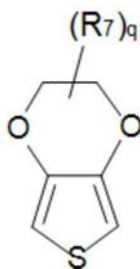
[0040]



[0041] 其中，

[0042] T、D、 R_7 和 q 定义如上文定义。尤其适合的噻吩单体是那些“D”为任选取代的 C_2-C_3 烯烃基的噻吩单体。例如，可以使用具有下述结构通式的任选取代 3,4-烯烃基二氧噻吩：

[0043]



[0044] 其中, R_7 和 q 如上文所定义。在一个具体的实施例中, “ q ” 是 0。一种商业上合适的 3,4-乙烯基二氧噻吩实例是 Heraeus Clevios 以 CleviosTM M 名称销售的产品。其他合适的单体在 Blohm 等人的美国专利 US 5,111,327 和 Groenendaal 等人的美国专利 US 6,635,729 中也有描述。也可以采用这些单体的衍生物,例如上述单体的二聚体或三聚体。分子量更高的衍生物,即,单体的四聚体、五聚体等也适合用于本发明。衍生物可以由相同的或不同的单体单元构成,可以以纯物质形式使用及以与另一种衍生物和 / 或单体混合的混合物的形式使用。还可以使用这些前体的氧化形式或还原形式。

[0045] 在氧化催化剂存在下,噻吩单体可进行化学聚合。氧化催化剂通常包含一过渡金属阳离子,如铁 (III)、铜 (II)、铬 (VI)、铈 (IV)、锰 (IV)、锰 (VII)、钇 (III) 阳离子等。还可以使用掺杂剂为导电聚合物提供过量的电荷,以及稳定聚合物的导电性。掺杂物一般包括无机或有机阴离子,如磺酸离子。在某些实施方案中,前体溶液中使用的氧化催化剂包括阳离子 (如过渡金属) 和阴离子 (如磺酸),从而兼具催化作用和掺杂功能。例如,氧化催化剂可以是过渡金属盐,其包括铁 (III) 阳离子,如卤化铁 (III) (如 FeCl_3) 或其它无机酸的铁 (III) 盐,如 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 及有机酸铁 (III) 盐和包含有机自由基的无机酸的铁 (III) 盐。带有机基团的无机酸的铁 (III) 盐实例包括,例如, C_1 - C_{20} 烷醇的硫酸单酯铁 (III) 盐 (如月桂基硫酸铁 (III) 盐)。同样,有机酸铁 (III) 盐实例包括,例如, C_1 - C_{20} 烷基磺酸 (例如,甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸、丁烷磺酸或十二烷基磺酸) 的铁 (III) 盐;脂肪族全氟磺酸 (如三氟甲烷磺酸、全氟丁烷磺酸或全氟辛烷磺酸) 的铁 (III) 盐;脂肪族 C_1 - C_{20} 羧酸 (如 2-乙基己基羧酸) 的铁 (III) 盐;脂肪族全氟羧酸 (如三氟乙酸或全氟辛酸) 的铁 (III) 盐;任选被 C_1 - C_{20} 烷基取代的芳香族磺酸 (如苯磺酸、邻-甲苯磺酸、对-甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸) 的铁 (III) 盐;环烷烃磺酸 (如樟脑磺酸) 的铁 (III) 盐等。也可以使用上文提到的铁 (III) 盐的混合物。对甲苯磺酸铁 (III) 和邻甲苯磺酸铁 (III) 及其混合物,尤其适合本发明。一种商业合适的对-甲苯磺酸铁 (III) 是 Heraeus Clevios 以名称 CleviosTM C 销售的产品。

[0046] 可以采用各种方法形成导电层。在一个实施例中,氧化催化剂和单体按顺序或者一起施加,使聚合反应在基体上原位进行。合适的用于形成导电聚合物涂层的施加技术包括丝网印刷、浸渍、电泳涂覆和喷涂等。例如,单体可以一开始与氧化催化剂混合,形成前体溶液。一旦形成混合物,即可将其涂覆到金属基体上,然后让其聚合,从而在表面上形成导电层。或者,可以按顺序涂覆氧化催化剂和单体。例如,在一个实施例中,可将氧化催化剂溶解在有机溶剂 (例如,丁醇) 中,然后作为浸渍溶液涂覆。接着,干燥基体,以除去其中的溶剂。然后,将基体浸到包含单体的溶液中。根据使用的氧化剂和要求的反应时间,聚合通常在温度为大约 -10°C 到大约 250°C 下进行,在一些实施方案中,从大约 0°C 到大约 200°C 下进行。合适的聚合方法,例如如上所述,在 Biler 的美国专利公开号为 2008/232037 的文件

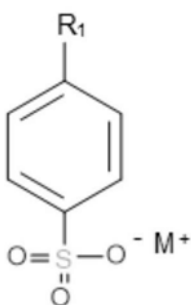
中有更详细的说明。

[0047] 虽然化学聚合的技术可应用在某些实施例当中,但通常希望将在电容器中氧化催化剂的使用减到最少,因为这类材料通常会导致铁自由基(例如 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 离子)的形成。继而,这些自由基在湿式电容器通常采用高电压的使用期间可以导致电介质劣化。因此,阳极的电化学聚合技术可在某些实施例中采用,以形成导电聚合物。一般地,这类技术是采用一般没有铁基氧化催化剂的胶态悬浮体。例如,该胶态悬浮体通常包含少于大约 0.5wt% 的这类铁基氧化催化剂,在一些实施例中,少于大约 0.1wt%,而在一些实施例中,少于大约 0.05wt% (如 0wt%)。

[0048] 根据悬浮体各组分的性质,胶态悬浮体可以是粗乳液、微乳液、溶液等。不管怎样,悬浮液通常包括充当连续相的溶剂,前体单体分散在其中。任何各种不同的溶剂都可应用在胶态悬浮体中,如乙醇、乙二醇、水等。在一个具体实施例中,该胶态悬浮体实质上是含水的。溶剂(如水)占从大约 50wt% 到大约 99wt%,在一些实施例中占从大约 70wt% 到大约 98wt%,在一些实施例中占从大约 80wt% 到大约 95wt%。同样,胶态悬浮体的其他成分(如前体单体、表面活性剂和磺酸)占胶态悬浮体的从大约为 1wt% 到大约 50wt%,在一些实施例中,从大约为 2wt% 到大约 30wt%,在一些实施例中,从大约为 5wt% 到大约 20wt%。

[0049] 胶态悬浮体中可以采用表面活性剂,形成使溶解度增加的胶束(micelle),使这些胶束和前体单体在宏观上或微观上均匀分布。实质上,该表面活性剂可以是离子型的(如阳离子、阴离子或两性离子)或非离子型的。例如,离子型的表面活性剂是阴离子表面活性剂,例如磺酸盐(如烷基亚芳基磺酸盐、 α -烯基磺酸盐、 β -烷氧基烷基磺酸盐(β -alkoxy alkane sulfonates)、烷基十二烷基磺酸盐、烷基单甘油酯磺酸盐、烷基醚磺酸盐等);硫酸盐(如烷基硫酸盐、烷基芳基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基单甘油酯硫酸盐等);磺基琥珀酸盐;肌氨酸盐等,及其衍生物、盐、聚合物和/或它们的混合物。离子型表面活性剂的具体实例包括,但不限于 C_8 - C_{30} 烷基硫酸盐、具有 1 摩尔或 2 摩尔乙氧基化的 C_8 - C_{30} 烷基醚硫酸盐、 C_8 - C_{30} 烷基肌氨酸盐(alkoyl sarcosinates)、 C_8 - C_{30} 磺基乙酸盐、 C_8 - C_{30} 磺基琥珀酸盐、 C_8 - C_{30} 烷基二苯醚双磺酸盐、 C_8 - C_{30} 烷基碳酸盐、 C_8 - C_{30} 亚芳基磺酸盐等。 C_8 - C_{30} 烷基基团可以是直链的(如十二烷基)或支链的(如 2-乙基己基)。离子型表面活性剂的阳离子可以是质子、碱金属(如钠或钾)、铵、 C_1 - C_4 烷基铵(如单烷基铵、双烷基铵、三烷基铵)、或 C_1 - C_3 烷醇铵(alkanolammonium)(如甲醇铵、乙醇铵、三元醇铵)。例如,在一个具体实施例中,阴离子表面活性剂是具有以下结构通式的烷基苯磺酸盐:

[0050]



[0051] 其中,

[0052] R_1 是具有从 8 到 30 个碳原子的烷基, 在一些实施例中, 从 9 到 20 个碳原子, 在一些实施例中, 从 10 到 14 个碳原子, 如 12 个; 以及

[0053] M 是阳离子, 如氢离子、金属 (如钠、钾、锂等) 离子、铵离子 (NH_4^+) 等。具有萘环的类似化合物也可以用于形成烷基萘磺酸盐。并不希望受理论的限制, 我们相信这种烷基亚芳基磺酸盐对提高基体上胶态悬浮体的表面覆盖度特别有效, 同时也有利于电荷的传送。

[0054] 当然, 除了阴离子表面活性剂外, 或替代阴离子表面活性剂, 也可以采用阳离子和 / 或两性离子表面活性剂。阳离子表面活性剂的实例包括氨基酸、烷基胺盐、季铵盐、吡啶盐等。例如, 合适的烷基胺盐包括具有 3-22 个碳原子的伯胺或仲胺盐, 以及具有 1-22 个碳原子的羧酸或无机矿物酸, 例如十二烷基伯胺醋酸盐、十二烷基伯胺盐酸盐、十二烷基伯胺硬脂酸盐、十二烷基伯胺磺酸盐、二甲胺硬脂酸盐等。在某些实施例中, 这种阳离子表面活性剂可通过加入胺 (如十二胺) 和酸 (如下面所述的磺酸 (例如甲苯磺酸)) 在胶态悬浮液中原位形成。

[0055] 也可以采用非离子型表面活性剂。通常, 非离子表面活性剂可具有一疏水基, 如长链烷基或烷基化芳基, 和包括一定数量 (如 1 到大约 30 个) 的乙氧基和 / 或丙氧基单元的亲水链。虽然并不一定需要, 但是, 具有某一亲水 / 亲油平衡值 (“HLB”) 的非离子表面活性剂有助于改善胶态悬浮体的稳定性。HLB 指数是本领域所熟知的, 并且是衡量化合物亲水和亲油之间平衡的趋向性尺度, 其中数字较小代表高亲油性, 而数字较高表示高亲水性。在本发明的一些实施例中, 非离子型表面活性剂的 HLB 值是从大约 5 到大约 20, 在一些实施例中, 从大约 10 到大约 19, 在一些实施例中, 从大约 11 到大约 18。如果需要的话, 可采用两种或多种表面活性剂, 它们具有或低于或高于所需要的 HLB 值, 但它们一起具有的平均 HLB 值落入所需要的范围内。

[0056] 例如, 合适的非离子型表面活性剂包括充当亲水基团的聚氧乙烯链、聚甘油脂肪酸酯、聚甘油脂肪醇醚、蔗糖脂肪酸酯和烃基多糖苷 (hydrocarbyl polyglycosides)。在一个实施例中, 非离子型表面活性剂包括充当亲水基团的聚氧乙烯链并且是选自聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚、聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯甘油单脂肪酸酯、聚氧乙烯氢化蓖麻油和聚氧乙烯氢化蓖麻油单脂肪酸酯等组成的组, 及它们的混合物。特别合适的是聚氧乙烯脂肪醇醚, 其中形成聚氧乙烯脂肪醇醚的脂肪醇是饱和或不饱和的, 并具有 8-22 个碳原子 (例如, 8-14 个), 以及聚氧乙烯结构部分包括平均 4-60 个氧化乙烯重复单元 (例如, 4-12 个)。这类表面活性剂的实例包括聚氧乙烯辛基醚 (如正辛基戊氧基乙烯醚 (polyoxyethylene-5 octyl ether))、聚氧乙烯癸基醚、聚氧乙烯月桂醇醚 (如月桂醇聚醚-8 或月桂醇聚醚-10)、聚氧乙烯肉豆蔻醇醚、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯异硬脂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油醚、聚氧乙烯二十二烷基醚等。

[0057] 不管其具体形式如何, 表面活性剂能促进前体单体液滴的胶态悬浮体形成。不希望受理论的限制, 我们相信, 在阳极电化学聚合的过程中, 这种液滴能在阴极基体的表面上形成相对小的聚合物单元。继而, 这种较小的聚合物单元能形成具有极好的表面覆盖度的大体上均匀的涂层。液滴的大小部分取决于悬浮体的性质。例如, “微乳状液” 包括的液滴具有平均直径为大约 5 微米或更小, 在一些实施例中, 大约 4 微米或更小, 在一些实施例中, 从大约 10 纳米到大约 2 微米, 在一些实施例中, 从大约 20 纳米到大约 1 微米。同样, “粗乳状液” 包括的液滴具有大小为从大约 5 到大约 100 微米, 在一些实施例中, 从大约 10 到大约

80 微米。术语“直径”指的是使用已知技术测量颗粒的“流体动力学当量直径”，例如，光子相关谱法、动态光散射法、准弹性光散射法等。这些方法通常以粒径与布朗运动测定得到的粒子扩散性质的相关性为基础。布朗运动是由于颗粒周围溶剂分子的撞击，而造成的颗粒的无规则运动。微粒越大，其布朗运动将越慢。其速率由平动扩散系数定义。因此，颗粒大小的测量值与颗粒在液体中如何运动有关，且被称为“流体动力学直径”。可以采用不同的粒度分析仪以这种方式测量直径。一个具体的实例是 Cordouan VASCO 3 粒度分析仪。

[0058] 为了有助于实现前体单体要求的表面覆盖度改进，通常还要求将表面活性剂的浓度相对前体单体选择性地控制在某一范围之内。例如，胶态悬浮体中表面活性剂的质量与前体单体的质量之比从大约 0.5 到大约 1.5，在一些实施例中，从大约 0.6 到大约 1.4，在一些实施例中，从大约 0.8 到大约 1.2。例如，表面活性剂占胶态悬浮体的从大约 0.2wt% 到大约 10wt%，在一些实施例中，从大约 0.5wt% 到大约 8wt%，在一些实施例中，从大约 1wt% 到大约 5wt%。胶态悬浮中采用的单体的总浓度占胶态悬浮体质量的从大约 0.1wt% 到大约 15wt%，在一些实施例中，从大约 0.4wt% 到大约 10wt%，在一些实施例中从大约 0.5wt% 到大约 5wt%。

[0059] 该胶态悬浮体还包括充当第二掺杂剂的磺酸，为导电聚合物提供过量电荷，并稳定其电导率。例如，这类酸导致胶态悬浮体具有一电导率，在温度 23℃，采用任何已知的电导仪（如 Oakton Con Series 11）测定的电导率从大约 1 到大约 100 毫西门子每厘米（“mS/cm”），在一些实施例中，从大约 5 到大约 60mS/cm，在一些实施例中，从大约 15 到大约 50mS/cm。还可以有选择地控制磺酸的性质及其相对的浓度，从而使胶态悬浮体的 pH 值落入范围从大约 2.0 到大约 8.5 中，在一些实施例中，从大约 3.0 到大约 8.0，在一些实施例中，从大约 5.0 到大约 7.5。例如，胶态悬浮体中磺酸的质量与前体单体的质量之比从大约 0.2 到大约 1.2，在一些实施例中，从大约 0.4 到大约 1.1，在一些实施例中，从大约 0.6 到大约 1.0。同样，胶态悬浮体中磺酸的质量与表面活性剂的质量之比从大约 0.2 到大约 1.2，在一些实施例中，从大约 0.3 到大约 0.9，在一些实施例中，从大约 0.4 到大约 0.8。

[0060] 该磺酸通常是低分子量的有机一磺酸、二磺酸或三磺酸。例如，这类酸的具体例子包括，烷基磺酸（如 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸等）；芳基磺酸（arylene sulfonic acids），如苯磺酸（如苯酚磺酸、苯乙烯磺酸、对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸等）和萘磺酸（如 1-萘磺酸、2-萘磺酸、1,3-萘二磺酸、1,3,6-萘三磺酸、6-乙基-1-萘磺酸等）；蒽醌磺酸（如蒽醌-1-磺酸、蒽醌-2-磺酸、蒽醌-2,6-二磺酸、2-甲基蒽醌-6-磺酸等）；樟脑磺酸及其衍生物，和它们的混合物。芳基磺酸特别适合用于胶态悬浮体中，例如，1-萘磺酸、2-萘磺酸和 / 或对甲苯磺酸。

[0061] 应该理解的是，此处使用的术语“磺酸”还包含如上所述酸的盐，其能溶解在水溶液中，例如钠盐、锂盐、钾盐等。例如，在一个实施例中，磺酸是 1-萘磺酸钠盐或钾盐、2-萘磺酸钠盐或钾盐和 / 或对甲苯磺酸钠盐或钾盐。

[0062] 除了上述成分以外，胶态悬浮体还包含各种其他添加剂。例如，在某些实施例中，可采用消泡剂以减少阳极电化学聚合过程中由表面活性剂产生的泡沫的程度。例如，合适的消泡剂可包括油、酯、醚、二醇、聚硅氧烷、长链含氧烃类（如 C₆-C₁₂ 醇）等，以及它们的混合物。特别合适的消泡剂是长链含氧烃类，例如，辛醇、正癸醇和聚乙二醇。当采用消泡剂时，其在胶态悬浮体中占从大约 0.01wt% 到大约 5wt%，在一些实施例中，从大约 0.05wt%

到大约 4wt%，在一些实施例中，从占大约 0.1wt% 到大约 2wt%。除了消泡剂，胶态悬浮体中还可以采用其他各种各样的添加剂。

[0063] 可以采用各种不同的合适的涂布技术来涂布胶态悬浮体，例如，丝网印刷、浸渍、电泳涂装和喷涂等。不管怎么去涂布，胶态悬浮体中的单体通过阳极地电化学聚合形成一导电聚合物涂层。例如，在一个实施例中，将金属基体浸渍到包含本发明胶态悬浮体的槽 (bath) 中。可将一对电极置于槽中进行电解。其中一个电极可连接到电源的正极，并还与金属基体接触。另一个电极可连接到电源的负极，以及一额外的惰性金属。在操作期间，电源向电化学池中的电极提供电流，从而诱导电解质电解，以及胶态悬浮体或溶液中的单体氧化聚合，沉积到金属基体上。通常地，在环境温度下进行阳极的电化学聚合，以确保胶态悬浮体不会相分离。例如，胶态悬浮体可以大约保持在从大约 15℃ 到大约 80℃，在一些实施例中，保持在从大约 20℃ 到大约 75℃，在一些实施例中，保持在从大约 25℃ 到大约 50℃。在阳极的电化学聚合过程中，金属基体与胶态悬浮液体接触的时间可以不相同。例如，金属基体浸入这种溶液的时间长的范围从大约 10 秒到大约 10 分钟。

[0064] 可以重复多次聚合步骤，直到达到要求的涂层厚度。例如，在一个实施例中，一化学聚合层可直接在贵金属基体上形成，并且可以再在其上沉积一电化学聚合层，反之亦然。不管怎样，导电聚合物层的总目标厚度可以不同，通常取决于电容器要求的性能。一般说来，所得到的导电聚合物层的厚度从大约为 0.2 微米 (“ μm ”) 到大约 50 μm ，在一些实施例中，从大约为 0.5 μm 到大约 20 μm ，在一些实施例中从大约为 1 μm 到大约 5 μm 。应该理解的是，基体上所有位置的层厚度不必相同。但是，基体上的平均厚度通常落在以上所述范围之内。

[0065] iii. 其他层

[0066] 如果需要，复合涂层还可包含其他类型的层，以实现多种不同的目的。例如，复合涂层可包含氢保护层，其能进一步吸收和消耗氢自由基。在某些实施例中，贵金属层可覆盖该氢保护层。在这些实施例中，该氢保护层可置于金属基体和贵金属层之间，也可邻近金属基体来布置。

[0067] 采用氢保护层时，其可包括多个相对较小的，高表面积团聚体，将它们一起烧结，从而形成更完整和牢固的涂层。虽然不是必要的，但也可将团聚体烧结到金属基体上，使得保护层更容易地保持粘结其上。团聚体的形状可以多样，例如球形、结节状、片状等。通常，团聚体选择具有高比电荷，以帮助增加阴极电容，例如大约 70,000 微法拉 * 伏特 / 克 (“ $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ ”) 或更高的比电荷，在一些实施例中，大约是 80,000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 或更高，在一些实施例中，是大约 90,000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 或更高，在一些实施例中，是大约 100,000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 或更高，在一些实施例中，大约 120,000 至大约 350,000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ 。用于形成这种团聚体的贵金属组合物例子包括贵金属，如钽、铌、铝、铅、钛及它们的合金等，以及它们的氧化物（如，氧化铌）、它们的氮化物等等。在一优选的实施例中，所述组合物包含钽。

[0068] 例如，团聚体的聚集体 D50 大小是大约 100 微米或更小，在一些实施例中，从大约 1 到大约 80 微米，在一些实施例中，从大约 10 到大约 70 微米，其中，术语“D50 大小”一般指至少 50% 的团聚体大小落入由筛分分析确定的指定范围内。团聚体的颗粒大小分布也可相对地窄。例如，不超过大约 5%，在一些实施例中，不超过大约 2%，在一些实施例中，不超过大约 1% 的团聚体的大小是大于 150 微米的。

[0069] 除了具有落入控制范围的聚集体小尺寸外,团聚体的一次颗粒尺寸也可相对较小。例如,团聚体的一次颗粒平均尺寸可为约 5 纳米至约 20 微米,在一些实施例中,为约 10 纳米至约 10 微米,在一些实施例中,为约 15 纳米至约 5 微米,以及在一些实施例中,为约 20 纳米至约 800 纳米。同样,团聚体可具有相对高的比表面积,如大约 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 或更高,在一些实施例中,约 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 或更高,在一些实施例中,大约 2.0 到大约 $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 。术语“比表面积”可使用多种本领域已知的技术确定,如按照《美国化学会志》(American Chemical Society)1938 年第 60 卷 309 页上记载的 Bruanauer、Emmet 和 Teller 发表的物理气体吸附法 (B. E. T.) 测定的表面积,吸附气体为氮气。

[0070] 团聚体可以使用多种技术形成。例如,前体钽粉可以通过使用还原剂(例如氢、钠、钾、镁、钙等)还原钽盐(例如,氟钽酸钾(K_2TaF_7)、氟钽酸钠(Na_2TaF_7)、五氯化钽(TaCl_5)等)来形成。可以用多种方法凝聚这种粉末,例如通过一个或多个加热处理步骤,加热温度从大约 700°C 到大约 1400°C ,在一些实施方案中,从大约 750°C 到大约 1200°C ,以及在一些实施方案中,从大约 800°C 到大约 1100°C 。加热处理可在惰性或还原性气氛中进行。例如,加热处理可在包含氢或释放氢的化合物(例如,氯化铵、氢化钙、二氢化镁等)的气氛中进行,以部分烧结粉末和减少杂质(例如,氟)的含量。如果需要,凝聚也可以在吸气材料(getter material)如镁存在的时候进行。热处理后,可通过逐步通入空气来钝化高活性的粗糙团聚体。其他合适的凝聚技术也在 Rao 的美国专利 6,576,038、Wolf 等人的美国专利 6,238,456、Pathare 等人的美国专利 5,954,856、Rerat 的美国专利 5,082,491、Getz 的美国专利 4,555,268、Albrecht 等人的美国专利 4,483,819、Getz 等人的美国专利 4,441,927 和 Bates 等人的美国专利 4,017,302 中有所描述。

[0071] 所需的团聚体尺寸和/或形状可通过控制已知的各种加工参数来实现,如与粉末形成(如还原过程)和/或团聚(如温度、气氛等)相关的参数。可采用粉碎技术(milling techniques)将前体粉末磨成所需尺寸。可以利用多种粉碎技术中的任意一种来获得所需的颗粒特性。例如,首先可以将粉末分散到液体介质(例如乙醇、甲醇、氟化的液体等)中以形成浆。接着,可以在磨粉机(mill)中将浆与研磨介质(例如,金属球,如钽)混合。研磨介质的数量可有所不同,这通常取决于磨粉机的大小,例如从大约 100 到大约 2000,以及在一些实施方案中,从大约 600 至大约 1000。起始粉末、液体介质和研磨介质可以任何比例混合。例如,起始粉末和研磨介质的比例可为大约 1:5 至大约 1:50。同样地,液体介质的体积和混合的起始粉末的体积比可从约 0.5:1 到约 3:1,在一些实施方案中,从约 0.5:1 到约 2:1,以及在一些实施方案中,从约 0.5:1 到约 1:1。本发明可使用的磨粉机的一些实例在美国专利 5,522,558、5,232,169、6,126,097 和 6,145,765 中有所描述。研磨可进行任何预定量的时间以获得目标尺寸。例如,研磨时间的范围从约 30 分钟至约 40 小时,在一些实施方案中,从约 1 小时至约 20 小时,以及在一些实施方案中,从约 5 小时至约 15 小时。研磨可在任何所需的温度进行,包括室温或高温。研磨后,例如可通过空气干燥、加热、过滤、蒸发等将液体介质与粉末分离或从粉末中除去。

[0072] 其他各种常规处理方法也可用于本发明中以改善粉末的特性。例如,在一些实施例中,在掺杂物存在的情况下,团聚体可掺有烧结延缓剂,如酸的水溶液(例如磷酸)。掺杂物的添加量部分取决于粉末的表面积,但通常存在量不超过大约百万分之(“ppm”)二百。掺杂物可在任何热处理步骤之前、之间和/或之后加入。也可以使团聚体经历一个

或多个脱氧处理来提高延展性。例如,团聚体可暴露于吸气材料(如镁),如美国专利 US 4,960,471 所述。脱氧处理的温度可以变化,但其范围通常是从大约 700℃至 1600℃,在一些实施例中为约 750℃至约 1200℃,在一些实施例中为约 800℃至约 1000℃。脱氧处理的总时间范围可从大约 20 分钟至大约 3 小时。优选地,脱氧还可在惰性气氛(如氩气)中进行。脱氧处理结束后,镁或其它吸气材料通常会汽化并在炉子的冷壁上形成凝结物。然而,为确保移除吸气材料,团聚体可经过一种或多种酸浸步骤处理,如用硝酸、氢氟酸等处理。

[0073] 粉末中也可加入某些额外的组分。例如,粉末可任选与粘结剂(binder)混合,以保证在涂覆到基体上时,团聚体彼此充分地粘结在一起。合适的粘结剂实例包括,例如,聚(乙烯醇缩丁醛);聚乙酸乙烯酯;聚乙烯醇;聚乙烯吡咯烷酮;纤维素聚合物,如羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素和甲基羟乙基纤维素;无规聚丙烯,聚乙烯;聚乙二醇(如 Dow Chemical Co.,(陶氏化学公司)的 Carbowax);聚苯乙烯、聚(丁二烯/苯乙烯);聚酰胺、聚酰亚胺和聚丙烯酰胺,高分子量聚醚;环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物;氟聚合物,如聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯和氟-烯烃共聚物;丙烯酸聚合物,如聚丙烯酸钠、聚(低烷基丙烯酸酯)、聚(低烷基甲基丙烯酸酯)及低烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的共聚物;和脂肪酸及蜡,如硬脂酸和其他皂质脂肪酸、植物蜡、微晶蜡(精制石蜡)等。可将粘结剂溶解和分散于溶剂中。示例性溶剂可包括水、醇等。

[0074] 一般来说,根据本发明,可采用多种任意的技术将团聚体涂覆到金属基体上,如热处理、热烧结、喷溅涂覆法、丝网印刷、浸渍、电泳涂装、电子束蒸涂、喷涂、滚筒挤压、刷涂、流延成型法以及真空沉积。过量的团聚体可以去除,例如,通过倒置基体。涂覆时,可选地,将团聚体加热以去除粘合剂/润滑剂。例如,加热温度从大约 40℃到 800℃。一旦应用,一层或多层的氢保护层的团聚体通常在基体表面形成。保护层的厚度可以不同,取决于金属基体、阳极等的大小和结构。一般来说,保护层的厚度从约 1 微米到约 1000 微米,在一些实施例中,从约 2 微米到约 800 微米,在一些实施例中,从约 5 微米到约 500 微米。团聚体覆盖金属基体的程度也可以多变。例如,在某些实施例中,保护层可以是实质上连续的,这样,它们凝聚覆盖基体的大部分,如果不是连续的,则覆盖基体的整个表面。在其他一些实施例中,例如,保护层是不连续的,从而团聚体是以间隔的方式应用在表面,形成“岛屿状”的结构。

[0075] 不管保护层如何形成,可以烧结团聚体使得在颗粒与,任选地金属基体之间形成连接。例如,烧结可在从大约 800℃到大约 2000℃温度下进行,在一些实施方案中,从大约 1200℃到大约 1800℃,以及在一些实施方案中,从大约 1500℃到大约 1700℃,烧结时间为从大约 5 分钟到大约 100 分钟,以及在一些实施方案中,为从大约 10 分钟到大约 50 分钟。这可在一个或多个步骤中进行。如果需要,烧结可在还原性气氛下进行,例如真空、惰性气体、氢气等。还原性气氛的压力从大约 10 托至大约 2000 托,在一些实施例中,从大约 100 托至大约 1000 托,在一些实施例中,从大约 100 托至大约 930 托。也可以使用氢气和其它气体(如氩气或氮气)的混合物。

[0076] 不管采用层的总数是多少,复合涂层的总目标厚度通常取决于电容器要求的性能。通常,复合涂层的厚度为约 0.5 微米(“ μm ”)至约 300 μm ,在一些实施方案中为约 1 μm 至约 250 μm ,以及在一些实施方案中,为约 10 μm 至约 150 μm 。应该理解的是,基体上所有位置的涂层厚度不必相同。但是,基体上涂层的平均厚度通常落在以上所述范围之内。

[0077] II. 阳极

[0078] 如前所述,电解电容器的阳极包括由阀金属组合物 (valve metal composition) 形成的多孔阳主体。例如,在一个实施例中,阳极由钽粉形成。该粉末可包含各种不同形状的团聚体,如结节状的、有角的、片状的等,及其混合物。在某些情况中,阳极可由高比电荷的粉末制成。也就是,粉末具有大约 70000 微法拉 * 伏特 / 克 (“ $\mu F \cdot V/g$ ”) 或更高的荷质比,在一些实施例中,大约是 80000 $\mu F \cdot V/g$ 或更高,在一些实施例中,是大约 90000 $\mu F \cdot V/g$ 或更高,在一些实施例中,是大约 100000 $\mu F \cdot V/g$ 或更高,在一些实施例中,是从大约 120000 至大约 350,000 $\mu F \cdot V/g$ 。当然,虽然有时候希望采用高比电荷的粉末,但是,这并不意味着必须采用。例如,在某些实施例中,粉末的比电荷低于大约 70,000 微法拉 * 伏特 / 克 (“ $\mu F \cdot V/g$ ”),在一些实施例中,大约 2,000 $\mu F \cdot V/g$ 到大约 65,000 $\mu F \cdot V/g$,在一些实施例中,大约 5,000 到大约 50,000 $\mu F \cdot V/g$ 。

[0079] 一旦形成,得到的粉末可以采用任常规的粉末压模压紧。例如,压模可为采用一模具和一个或多个模冲的单站式压力机。或者,可采用仅使用一模具和单个下模冲的砧型压模。单站压模有几种基本类型,例如,具有不同生产能力的凸轮压力机、肘杆 / 肘板压力机和偏心 / 曲柄压力机,例如可以是单动、双动、浮动模压力机、可移动平板压力机、对置柱塞压力机、螺旋压力机、冲击式压力机、热压压力机、压印压力机或精整压力机。可以围绕阳极引线 (如,钽线) 压紧粉末。应当进一步理解的是,或者可以在阳极体压制和 / 或烧结后,将阳极引线附着 (如,焊接) 到阳极体上。如果需要的话,可以在压制后,例如在某一温度 (例如,从大约 150°C 到大约 500°C)、真空条件下对成型颗粒加热几分钟,除去任何粘结剂。或者,也可将压片与水溶液接触而脱除粘结剂,如 Bishop 等人的美国专利 US 6,197,252 所述。不管怎样,将压制的阳极体烧结以形成多孔的整块物质。烧结的条件可在上面提到的范围内。

[0080] 例如,参考图 2-4,图中画出了阳极 20 的一个实施例,包含一多孔烧结体 22,所述多孔烧结体具有至少一个设置在近端 34 和相对远端 36 之间的至少一个侧壁 24。近端 34 和 / 或末端 36 的截面形状通常可以根据阳极体 22 的所需形状变化。例如,在这个具体实施例中,两端部 34 和 36 都具有圆形截面,因此阳极体 22 通常为圆柱形。其他合适的形状包括,例如,方形、矩形、三角形、六角形、八角形、七边形、五边形、梯形、椭圆形、星形、正弦形等等。阳极体 22 也有一在端部 34 和 36 之间定义的纵向“z”的长度、“x”方向的宽度及“y”方向的深度。在图示的实施例中,所述宽度和深度都定义在侧壁 24 之间。尽管不是必须的,但是,阳极体 22 的长度一般大于其宽度和 / 或深度。例如,在一些实施例中,长度与宽度和长度与深度之比从大约 1 到大约 30,在一些实施例中,从大约 1.1 到大约 10,在一些实施例中,从大约 1.5 到大约 5。例如,阳极 20 的长度范围从约 0.5 至约 100 毫米,在一些实施例中从约 1 至约 60 毫米,在一些实施例中从约 5 至约 30 毫米。阳极体 22 的宽度范围从大约 0.5 到大约 50 毫米,在一些实施例中,是从大约 1 到大约 40 毫米,在一些实施例中,是从大约 4 到大约 30 毫米。同样的,阳极体 22 的深度范围从大约 0.5 到大约 50 毫米,在一些实施例中,是从大约 1 到大约 40 毫米,在一些实施例中,是从大约 4 到大约 30 毫米。不过,当阳极体实际上是圆柱形时,其宽度和深度将会是相同的。

[0081] 在某些实施例中,至少一个纵向延伸的通道嵌入阳极体中。本领域技术人员应该明白这种通道可以在压制过程中形成。例如,所述压模包括一个或多个与所需的通道形状

相应的纵向凹口。采用这种方式,粉末在凹口周围压制,从而当从模具上取下阳极体时,所得到的阳极体在模具中纵向凹口曾经所在区域形成纵向通道。

[0082] 这些通道具有相对较大的纵横比(长度/宽度),比如大约为2或更大,在一些实施例中大约为5或更大,在一些实施例中从大约10到大约200,在一些实施例中从大约15到大约150,在一些实施例中从大约20到大约100,在一些实施例中从大约30到大约60。这类通道可以显著地增加阳极的外表面区域,这可提高阳极散逸热量的程度,以及在阳极氧化过程中增加阳极氧化电解质通过阳极体孔隙的可能性。例如,再次参考图2-4,阳极体22包括嵌入侧壁24的通道28。各通道28“纵向延伸”(longitudinally extending)表示它们的长度在阳极体22的纵向方向“z”上。不过,虽然图2-4中的各通道28基本与纵向方向平行,但这并不是必须的。例如,其他合适的实施例包括一个或多个螺线、螺旋等形状的纵向延伸通道,这时其并不与阳极体的纵向平行。这种纵向延伸通道的数量可以变化,但是,一般是从1至20个,在一些实施例中,是从2至15个,在一些实施例中,是从4至10个。当采用多个通道时,一般需要将各通道绕阳极的中心纵轴对称、等距地排布,不过这也不是必须的。例如,在图2-4中,图示的阳极体22包括5条分开的通道28。另一边的图5中示出了一替换实施例,其中采用了6条分开的通道228。不过,在每个具体实施例中,这些通道基本绕阳极体的纵向中心轴“C”按照对称形式排布。

[0083] 各通道28中至少一部分具有相对较高的纵横比(长度/宽度)。例如,通道28(图3)的长度“L1”范围从约0.5至约100毫米,在一些实施例中,从约1至约60毫米,在一些实施例中,从约5至约30毫米。同样,通道28的宽度“W1”(图3和图4)的范围是从大约0.01至大约20毫米,在一些实施例中,是从大约0.02至大约15毫米,在一些实施例中,是从大约0.05至大约4毫米,在一些实施例中,是从大约0.1至大约2毫米。图2-4中示出的通道28沿着阳极体22的整个长度在纵向方向“L”延伸,并且贯穿(intersect)近端部34和远端部36。不过,应该理解的是,一个或多个通道还可以仅沿阳极体长度的一部分延伸,因此它们仅横切穿过阳极体的一端,或不与任何一端相交。

[0084] 可以选择性地控制各通道嵌入阳极体中的程度,用以实现在增大表面积和阳极结构的完整性之间的平衡。换言之,若通道深度很大,则很难将阳极压进物理上坚固的结构内。同样,若通道深度太小,则不能达到需要的有益效果。因此,在多数实施例中,各通道是内嵌的,这样可以在一方向上延长约为处于同一方向上的阳极体厚度的2%至约60%,在一些实施例中,从约5%至约50%,在一些实施例中,从约10%至约45%。例如,再以图3为例,所示的一个通道28沿方向“T”延伸。该实施例中,方向“T”上通道28的长度除以方向“T”上多孔体阳极22的厚度,再乘以100,所得结果包括在前文作为参考的百分比内。

[0085] 当然,每个通道的深度不需要相同。例如,参考图5,图中示出了包括第一通道228和第二通道229的阳极220的一个实施例。该具体实施例中,第一通道228延伸进入阳极体中的程度比第二通道的更大。例如,第一通道228中的一个通道,沿方向“T1”延伸长度约为处于同一方向上的阳极体厚度的15%至大约60%,在一些实施例中,从大约20%至大约50%,在一些实施例中,从大约25%至大约45%。类似地,第二通道229中的一个通道,沿方向“T2”延伸长度约为处于同一方向上的阳极体厚度的2%至大约40%,在一些实施例中,从大约5%至大约35%,在一些实施例中,从大约10%至大约25%。这种结构有效结合了较深通道(如,更大的表面积)和那些较浅的通道(如,更大的物理完整性)的优点。在

这种实施例中,更深的通道的数量可以是从1个至10个,在一些实施例中,是从2个至6个,在一些实施例中,是从2个至4个,同样,更浅的通道的数量是从1个至10个,在一些实施例中,是从2个至6个,在一些实施例中,是从2个至4个。

[0086] 一般来说,阳极还包括一将阳极和所得的电容器端子连接起来的阳极引线。该引线可采用任何导电材料制造,如钽、铌、镍、铝、铅、钛等及它们的氧化物和/或它们的氮化物。尽管不是必须的,但我们通常希望引线沿与各通道相同的纵向方向延伸。例如,在图2-4所示的实施例中,阳极引线30从阳极体22的近端部34沿纵向“z”延伸。与阳极20的电连接可以采用各种方法实现,比如利用电阻焊或激光焊连接引线30。或者,引线30可以在成型过程中嵌入阳极体中(如,烧结前)。

[0087] 一旦形成,就对多孔阳极体进行阳极氧化(“阳极氧化”(anodized)),以在阳极体上面与/或内部形成介电层。例如,钽(Ta)阳极体可经阳极氧化变为五氧化二钽(Ta_2O_5)。阳极氧化可以使用如上文所述的那些电解质溶液来进行。通常,阳极的阳极氧化发生电压范围从大约4到大约250V,在一些实施例中,从大约9到大约200V,在一些实施例中,从大约20到大约150V。

[0088] III. 工作电解质

[0089] 工作电解质与金属基体和阳极是电连接的。工作电解质是一种可在阳极内浸渍的液体,或者它可以在生产后期加入到电容器内。液体电解质通常均匀地润湿阳极上的电介质。Evans等人的美国专利US 5,369,547和US 6,594,140中描述了多种合适的电解质。通常,电解质是离子电导的,其具有一导电率,在温度大约23°C,采用任何已知的电导仪(如Oakton Con Series11)测定的导电率从大约0.1到大约20西门子每厘米(“S/cm”),在一些实施方案中,从大约0.2到大约15S/cm,以及在一些实施方案中,从大约0.5到大约10S/cm。电解质通常是液体形式,例如溶液(例如水溶液或非水溶液)、胶状悬浮体、凝胶等。例如,电解质可以是酸的水溶液(如硫酸、磷酸或硝酸)、碱的水溶液(如氢氧化钾)、或盐的水溶液(例如铵盐,如硝酸盐)及本领域已知的任何其它合适的电解质,如溶解在有机溶剂中的盐(如溶解在乙二醇类溶液中的铵盐)。Evans等人的美国专利5,369,547和6,594,140中描述了多种其它电解质。

[0090] 通过选择某一浓度范围的离子化合物(如酸、碱、盐等),可以实现要求的离子电导率。在一个具体的实施方案中,弱有机酸盐在实现要求的电解质电导率方面是有效的。盐的阳离子可以包括单原子阳离子,如碱金属(如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 或 Cs^+)、碱土金属(如 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 或 Ba^{2+})、过渡金属(如 Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等)以及多原子阳离子,如 NH_4^+ 。一价铵(NH_4^+)、钠(K^+)、锂(Li^+)是尤其适合本发明的阳离子。用以形成盐的阴离子的有机酸可以是“弱酸”的,意思是指,在约23°C下测量,它通常具有约0至约11的第一酸离解常数(pK_{a1}),在一些实施方案中为约1至约10,以及在一些实施方案中为大约2到大约10。本发明可以使用任何合适的弱有机酸,如羧酸,如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙二酸、琥珀酸、水杨酸、磺基水杨酸、己二酸、马来酸、苹果酸、油酸、五倍子酸、酒石酸(如右旋酒石酸、内消旋酒石酸等)、柠檬酸、甲酸、乙酸、乙醇酸、草酸、丙酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、戊二酸、葡萄糖酸、乳酸、天冬氨酸、谷氨酸、衣康酸、三氟乙酸、巴比妥酸、肉桂酸、苯甲酸、4-羟基苯甲酸、氨基苯甲酸等;及以上各酸的混合物等。在用于形成盐方面,多元酸(如二元酸、三元酸等)尤其符合要求,如己二酸(pK_{a1} 为4.43, pK_{a2} 为5.41)、 α -酒石酸(pK_{a1} 为2.98和 pK_{a2} 为4.34)、内消

旋酒石酸 (pK_{a1} 为 3.22 和 pK_{a2} 为 4.82)、草酸 (pK_{a1} 为 1.23 和 pK_{a2} 为 4.19)、乳酸 (pK_{a1} 为 3.13, pK_{a2} 为 4.76 和 pK_{a3} 为 6.40) 等。

[0091] 实际用量可根据具体使用的盐、其在电解质所用溶剂中的溶解度和存在的其它组分而变化,此类弱有机酸盐通常以大约 0.1 到大约 25wt% 的量存在于电解质中,在一些实施方案中,其量为大约 0.2 到大约 20wt%,在一些实施方案中,从大约 0.3 到大约 15wt%,以及在一些实施方案中,从大约 0.5 到大约 5wt%。

[0092] 电解质通常是水溶液,因为它包含水相溶剂,如水(如去离子水)。例如,水(如去离子水)可占电解质的约 20wt% 到约 95wt%,在一些实施方案中,占大约 30wt% 到大约 90wt%,以及在一些实施方案中,占大约 40wt% 到大约 85wt%。还可以使用第二溶剂,以形成溶剂混合物。合适的第二溶剂可以包括,例如,二醇(如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三甘醇、己二醇、聚乙二醇、乙氧基二甘醇、二丙二醇等);乙二醇醚(如甲基乙二醇醚、乙基乙二醇醚、异丙基乙二醇醚等);醇(例如,甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和丁醇);酮(例如,丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮);酯(例如,乙酸乙酯、醋酸丁酯、二乙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等);酰胺(例如,二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基辛 / 癸脂肪酸酰胺和 N- 烷基吡咯烷酮);亚砷或砷(例如,二甲亚砷(DMSO) 和环丁砷)等。此类溶剂混合物通常含从大约 40wt% 到大约 80wt% 的水,在一些实施方案中,含从大约 50wt% 到大约 75wt% 的水,以及在一些实施方案中,含从大约 55wt% 到大约 70wt% 的水,而第二溶剂的量为从大约 20wt% 到大约 60wt%,在一些实施方案中,从大约 25wt% 到大约 50wt%,以及在一些实施方案中,从大约 30wt% 到大约 45wt%。例如,第二溶剂大约占电解质从大约 5wt% 到大约 45wt%,在一些实施例中,从大约占 10wt% 到大约 40wt%,在一些实施例中,从大约占 15wt% 到大约 35wt%。

[0093] 如果需要的话,电解质可以相对中性, pH 从大约 4.5 到大约 8.0,在一些实施方案中,从大约 5.0 到大约 7.5,以及在一些实施方案中,从大约 5.5 到大约 7.0。为了帮助达到要求的 pH 值,可以使用一种或多种 pH 调节剂(如酸、碱等)。在一个实施方案中,采用酸将 pH 降低到要求范围。合适的酸包括,例如,上述各种有机酸;无机酸,如盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、多磷酸、硼酸、有机硼酸(boronic acid)等;以及它们的混合物。虽然 pH 调节剂的总浓度可有所不同,但是,它们的量通常占电解质的大约 0.01wt% 到大约 10wt%,在一些实施方案中,占大约 0.05wt% 到大约 5wt%,以及在一些实施方案中,占大约 0.1wt% 到大约 2wt%。

[0094] 电解质还可以包含帮助改善电容器电气性能的其它组分。例如,在电解质中可以使用去极化剂,以帮助抑制电解电容器阴极处氢气的产生,氢气的产生会导致电容器膨胀,最终引发失效。使用去极化剂时,去极化剂在电解质中的含量通常从大约百万分之(“ppm”)1 到大约 500,在一些实施方案中,从大约 10 到大约 200ppm,以及在一些实施方案中,从大约 20 到大约 150ppm。合适的去极化剂可以包括硝基芳香化合物,如 2- 硝基苯酚、3- 硝基苯酚、4- 硝基苯酚、2- 硝基苯甲酸、3- 硝基苯甲酸、4- 硝基苯甲酸、2- 硝基苯乙酮、3- 硝基苯乙酮、4- 硝基苯乙酮、2- 硝基茴香醚、3- 硝基茴香醚、4- 硝基茴香醚、2- 硝基苯甲醛、3- 硝基苯甲醛、4- 硝基苯甲醛、2- 硝基苄醇、3- 硝基苄醇、4- 硝基苄醇、2- 硝基邻苯二甲酸、3- 硝基邻苯二甲酸、4- 硝基邻苯二甲酸等。尤其适合本发明使用的硝基芳香化合物去极化剂是被一个或多个烷基取代(如甲基、乙基、丙基、丁基等)的硝基苯甲酸及其酸

酞或盐。此类烷基取代硝基苯甲酸化合物的具体实例包括,例如,2-甲基-3-硝基苯甲酸;2-甲基-6-硝基苯甲酸;3-甲基-2-硝基苯甲酸;3-甲基-4-硝基苯甲酸;3-甲基-6-硝基苯甲酸;4-甲基-3-硝基苯甲酸;及它们的酸酐或盐等。

[0095] IV. 密封组件

[0096] 电容器的阳极和工作电解质一般位于外壳内。在某些实施例中,外壳定义了一开口,其有密封组件封闭。密封组件包括,例如,通常由绝缘材料如玻璃形成的密封件。如果需要,可采用孔的尺寸和形状足以容纳阳极引线的导电管。所述导电管一般由金属制成,例如钽、铌、铝、镍、钎、钛、铜、银、钢(如不锈钢)及它们的合金(如导电氧化物)、它们的复合物(如涂覆导电氧化物的金属)等。在这些实施方案中,导电管可通过密封件内的一穿孔,以使其电绝缘。

[0097] 密封件在电容器内的布置不是关键的,可按照本领域技术人员理解的方式改变。例如,参考图1,图中显示了电容器100的一个特定实施方案。如图所示,电容器100包含一外壳12,外壳12具有侧壁14和下壁16。在外壳不是圆柱形的这些实施方案中,可采用多个侧壁。如前所述,复合涂层17还在外壳12的至少一部分上形成。例如,复合涂层17可设置在侧壁14和下壁16的内表面上。阳极20也置于外壳12的内部11中。阳极导线30可沿纵向穿过导电管56从阳极20伸出。

[0098] 电容器100还包含密封件50。在这个特定实施方案中,密封组件覆盖外壳12的卷折部分之间限定的开口59。或者,也可提供如本领域所知限定开口的盖子。在任何情况下,在说明的实施方案中,密封件54(例如,玻璃-金属密封)置于开口59内,开口59限定了一穿孔,导电管56和阳极引线30可穿过该穿孔。密封组件50还包括一隔障密封件70,如,由弹性材料形成的密封件。密封件70可具有基本为圆柱的形状并包含同轴置于其中的穿孔,导电管56和阳极引线42可穿过该穿孔。通过这种方式,隔障密封件70可覆盖密封件54的至少一部分下表面,以限制其与任何电解质的接触。如果需要,隔障密封件70可覆盖密封件54下表面的绝大部分。“绝大部分”通常指的是密封件覆盖约80%或以上的表面,在一些实施方案中覆盖大约90%或以上的表面,以及在一些实施方案中覆盖大约100%的表面。如图1所示,隔障密封件70一般还覆盖至少部分导电管56。

[0099] 除上文所讨论的密封组件之外,本发明的电容器还可以包含一个或多个第二密封件。例如,可采用由非弹性绝缘材料如聚四氟乙烯(“PTFE”)制成的额外的垫圈或线轴(bobbin)。在一个实施方案中,例如,可将线轴90置于阳极20和隔障密封件70之间。例如也可采用邻近外壳12的侧壁14的弹性环92。弹性环92可由高温弹性体(例如上面描述的那些)或另一种类型的弹性材料制成。同样,如果需要,可提供与阳极接触的支撑体,以帮助确保其在使用过程中保持机械稳定性。支撑体可来自绝缘材料,例如聚四氟乙烯(“PTFE”)。这种支撑体的一个实例作为元件55显示在图2中,其邻接阳极20的下表面并与之接触。类似地,可通过焊接接头80将外部正极引线82连接到导电管56末端的阳极引线30,将外部负极引线83连接到外壳12的下壁16。

[0100] 不管具体构造如何,本发明所得电容器都具有优异的电气性能。例如,电容器可具有较高的能量密度。能量密度通常按照公式 $E = 1/2 * CV^2$ 确定,其中C是以法拉(F)表示的电容,V是以伏特(V)表示的电容器工作电压。例如,能量密度大约为2.0焦耳/立方厘米(J/cm³)或更高,在一些实施例中大约为3.0J/cm³,在一些实施例中从大约为4.0J/cm³到

大约 $10.0\text{J}/\text{cm}^3$ ，在一些实施例中，从大约为 4.5 到大约 $8.0\text{J}/\text{cm}^3$ 。类似地，在工作频率为 120Hz 是测定，电容为大约 1 毫法拉每平方厘米（“ mF/cm^2 ”）或更高，在一些实施方案中，为约 $2\text{mF}/\text{cm}^2$ 或更高，在一些实施方案中，从大约 5 到大约 $50\text{mF}/\text{cm}^2$ ，以及在一些实施方案中，从大约 8 到大约 $20\text{mF}/\text{cm}^2$ 。在频率 120Hz 条件下测定时，等效串联电阻（“ESR”）也可以低于约 500 毫欧，在一些实施例中，低于约 400 毫欧，在一些实施例中，低于约 300 毫欧，在一些实施例中，从约 1 毫欧到约 200 毫欧。此外，漏电流通常指的是从一个导体通过绝缘体流向邻近导体的电流，它可以维持在相对较低的水平。例如，本发明电容器的归一化漏电流的数值，在一些实施方案中低于大约 $1\mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$ ，在一些实施方案中，低于大约 $0.5\mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$ ，以及在一些实施方案中，低于约 $0.1\mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$ ，其中 μA 是微安， $\mu\text{F}\cdot\text{V}$ 是电容和额定电压的乘积。显而易见地，由于本发明复合涂层的独特性质，本发明人发现即使在高温老化后，也能保持这样的电容、ESR 和 / 或归一化漏电流。例如，在温度范围大约 50°C 到大约 200°C （例如 85°C ）中，该值的工作时间也可维持较长，如约 100 小时或更长，在一些实施方式中，维持约 300 小时至约 2500 小时，以及在一些实施方式中，维持约 400 小时至约 1500 小时（例如， 500 小时， 600 小时， 700 小时， 800 小时， 900 小时， 1000 小时， 1100 小时或 1200 小时）。

[0101] 本发明的电解电容器可用于各种应用，包括但不限于微型逆变器；微型 UPS 设备；医疗设备，如植入式除纤颤器、起搏器、心电复律器、神经刺激器、给药装置等；汽车应用；军事应用，如雷达系统；消费者电子产品，如收音机、电视等。

[0102] 通过下述实例可以更好地理解本发明。

[0103] 测试程序

[0104] 等效串联电阻 (ESR)

[0105] 等效串联电阻可以采用带 Kelvin 引线的 Keithley 3330 精密 LCZ 测试仪，在直流偏压 2.2 伏特、峰 - 峰正弦信号 0.5 伏特时进行测定。工作频率可采用 120Hz ，温度可采用 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。

[0106] 电容（“CAP”）

[0107] 电容可以采用带 Kelvin 引线的 Keithley 3330 精密 LCZ 测试仪，在直流偏压 2.2 伏特、正弦信号峰 - 峰值 0.5 伏特时进行测定。工作频率可采用 120Hz ，温度可采用 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。

[0108] 漏电流

[0109] 采用泄漏试验仪在温度 $85^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下并且达到额定电压至少 60 秒后测定漏电流（“DCL”）。

[0110] 采用的材料

[0111] 以下材料应用在实施例中。

[0112] PdCl₂ = 氯化钯 (II) (Merck)；

[0113] EDT = 3,4- 乙烯二氧噻吩 (Hereaus)；

[0114] pTSA = 对 - 甲苯磺酸钠盐；及

[0115] POE-10-LE = 聚氧乙烯 -10- 十二烷基醚（或十乙二醇单癸醚）。

[0116] 实施例 1

[0117] 首先，采用 JetStreem Blaster II (SCM System, Inc.) 对 10 个圆柱形钽罐进行喷

砂处理大约 20 秒。将这些样品放进超声波水浴槽中除油 (degreased), 并在 85℃ 干燥 5 分钟。将 3g 的 PdCl_2 加入到装有 25ml 1.0M 盐酸的 50ml 烧瓶中。钽罐中装入先前准备好的 PdCl_4^{2-} 酸性水溶液, 并放入铜容器中, 该容器将钽罐连接到电源的负极。Pt 线与电源的正极电连接, 并将 Pt 线插入到钽罐和 PdCl_4^{2-} 酸性水溶液中。采用恒定电流设置 50mA 进行电极沉积大约 15 分钟, 形成钯的结构。然后, 在水中冲洗钽罐, 脱除反应副产物, 并在 85℃ 干燥 5 分钟。每个钽罐上沉积 8-9mg 的钯。

[0118] 然后, 将含有 4g 乙醇 (Sigma-Aldrich)、0.1g 甲基吡咯烷酮 (Sigma-Aldrich)、1g EDT 和 10g 40% 对 - 甲苯磺酸铁 (III) 盐 (Heraeus) 的丁醇溶液的前体溶液涂覆到钯沉积的表面上。在钽罐内装入聚合前体溶液 5 分钟, 装到控制液位, 然后, 放在 85℃ 干燥箱中干燥 15 分钟。将得到的聚 (3, 4- 乙烯基二氧噻吩) 结构在甲醇中清洗 5 分钟, 以除去反应副产物, 然后将钽罐放到 85℃ 的烘箱中干燥 5 分钟。重复此聚合循环 4 次。每个涂覆了钯的钽罐上沉积 4-5mg 的聚 (3, 4- 乙烯二氧噻吩)。图 6 是所得钽 / 钯 / PEDT 结构的显微图。

[0119] 接着, 由钽粉 (70,000 $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$) 压制 10 个圆柱形阳极样品, 在阳极体上嵌入有 6 条对称的纵向延伸的导槽 (channel)。将阳极在温度 1440℃ 下烧结 10 分钟, 并阳极氧化到 75V (单个阳极在频率 120Hz 时的电容是 3000 μF), 并将阳极放入到前面制备的钽罐内。电解质为 5.0M 的硫酸水溶液 (比重为 1.26g/cm³)。然后, 将各部件组装成湿式电容器。

[0120] 实施例 2

[0121] 除了不使用钯预涂层, 湿式电容器形成方式与实例 1 相同。图 7 是所得钽 / PEDT 结构的显微图。

[0122] 然后, 将实例 1 和实例 2 的电容器按照上文所述方法开展试验。在施加额定电压 50V 的条件下进行测定, 并在整个寿命测试的 2000 小时的不同时间重复。结果见下表。

[0123]

时间 [h]	实施例 1			实施例 2		
	CAP [μF]	ESR [Ohm]	DCL [μA]	CAP [μF]	ESR [Ohm]	DCL [μA]
0	2710	0.273	587.30	2700	0.283	904.24
100	2460	0.321	-	50	7.340	-
500	1906	0.494	-	8	10.182	-
1000	1235	1.232	57.36	3	29.316	53.74
1500	1365	1.322	-	3	34.646	
2000	1325	1.356	112.35	2	25.555	82.50

[0124] 在不偏离本发明的精神和范围下, 本领域技术人员可实施本发明的这些和其它的变形或替换。另外, 应该理解的是, 各个实施例的各方面可在整体上或部分相互替换。并且, 本领域技术人员应该明白, 上文仅以实例的方式对本发明进行具体说明, 其不用于对本发明进行限制, 本发明将在权利要求书中做进一步说明。

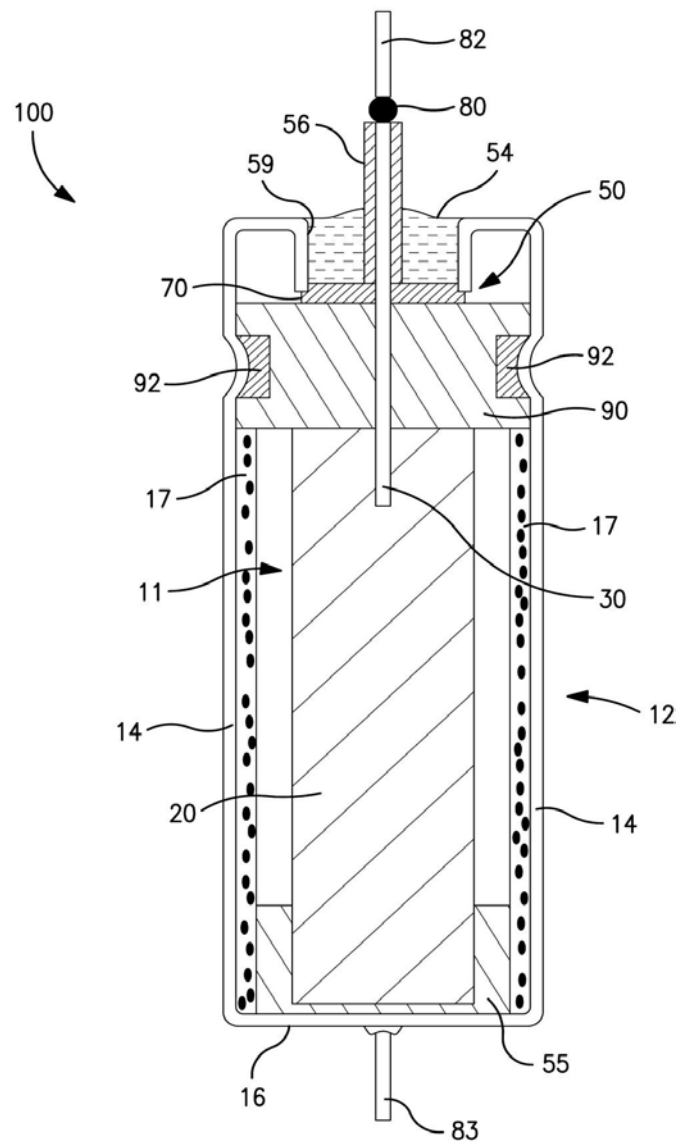


图 1

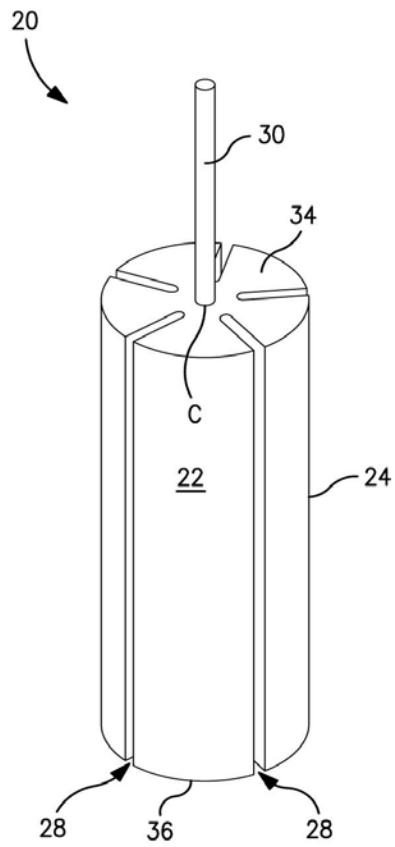


图2

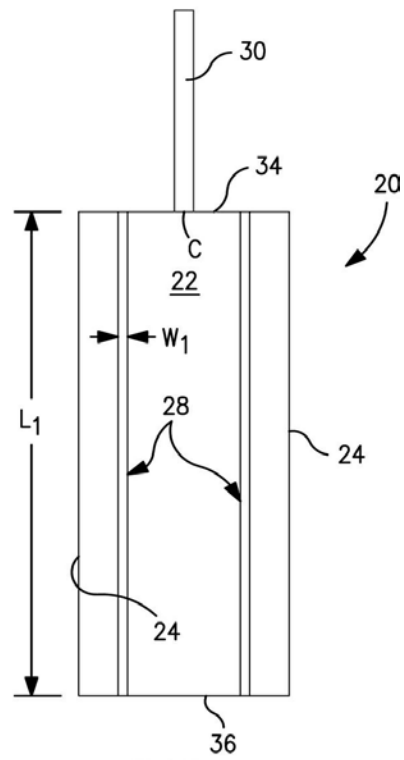
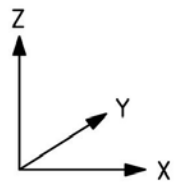
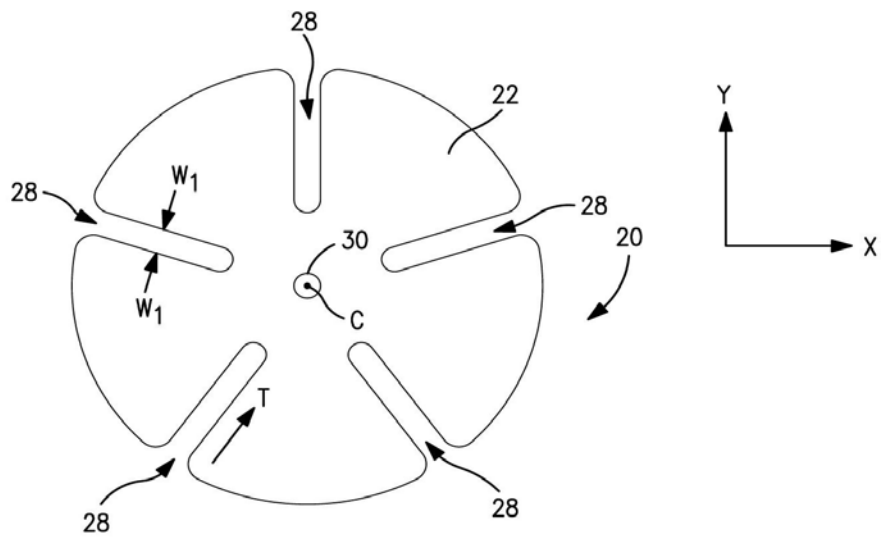
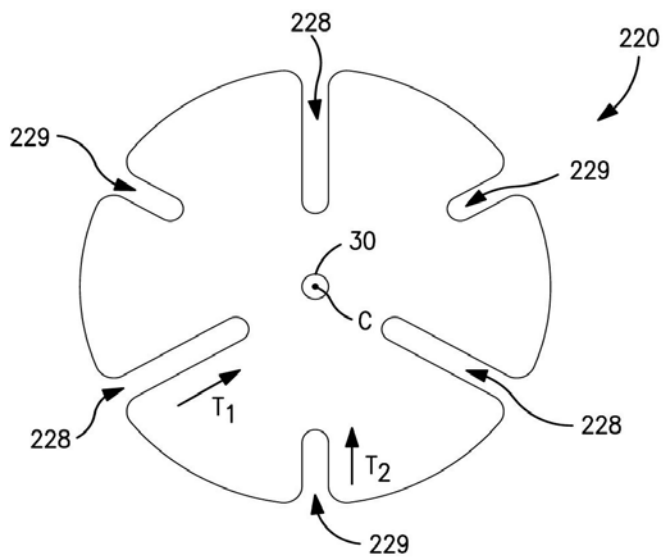


图3

图4图5

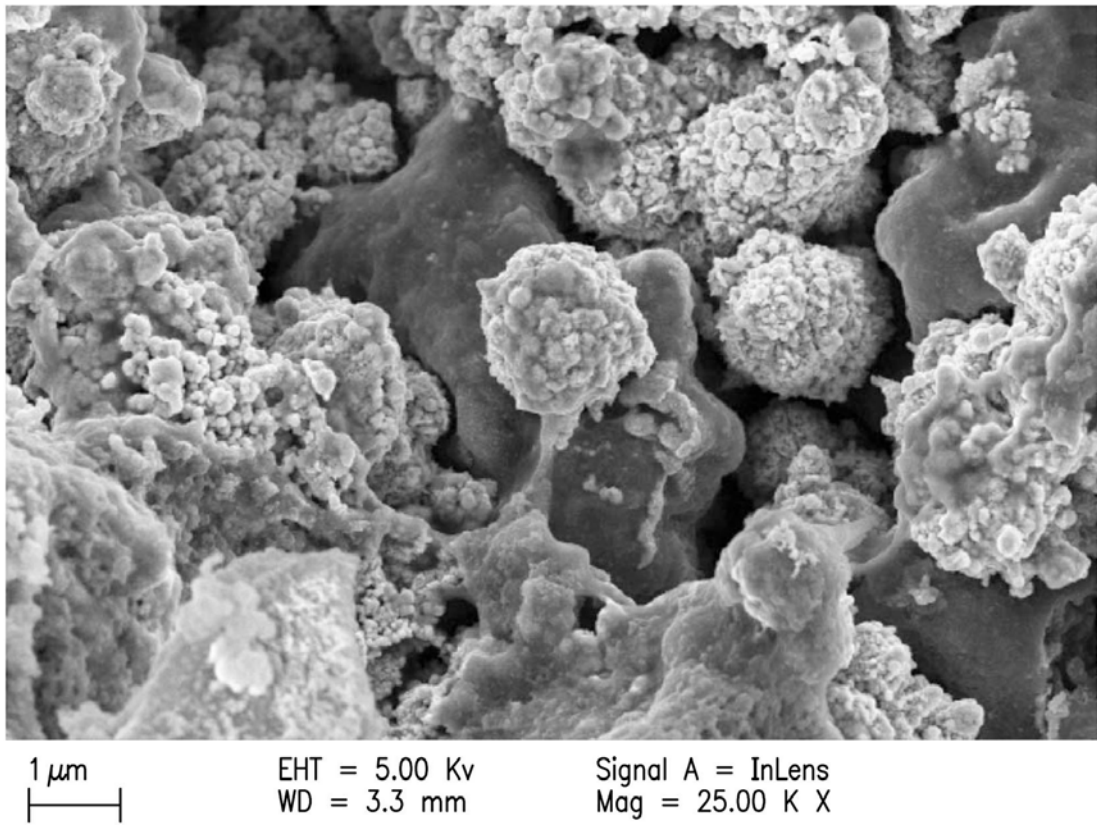


图 6

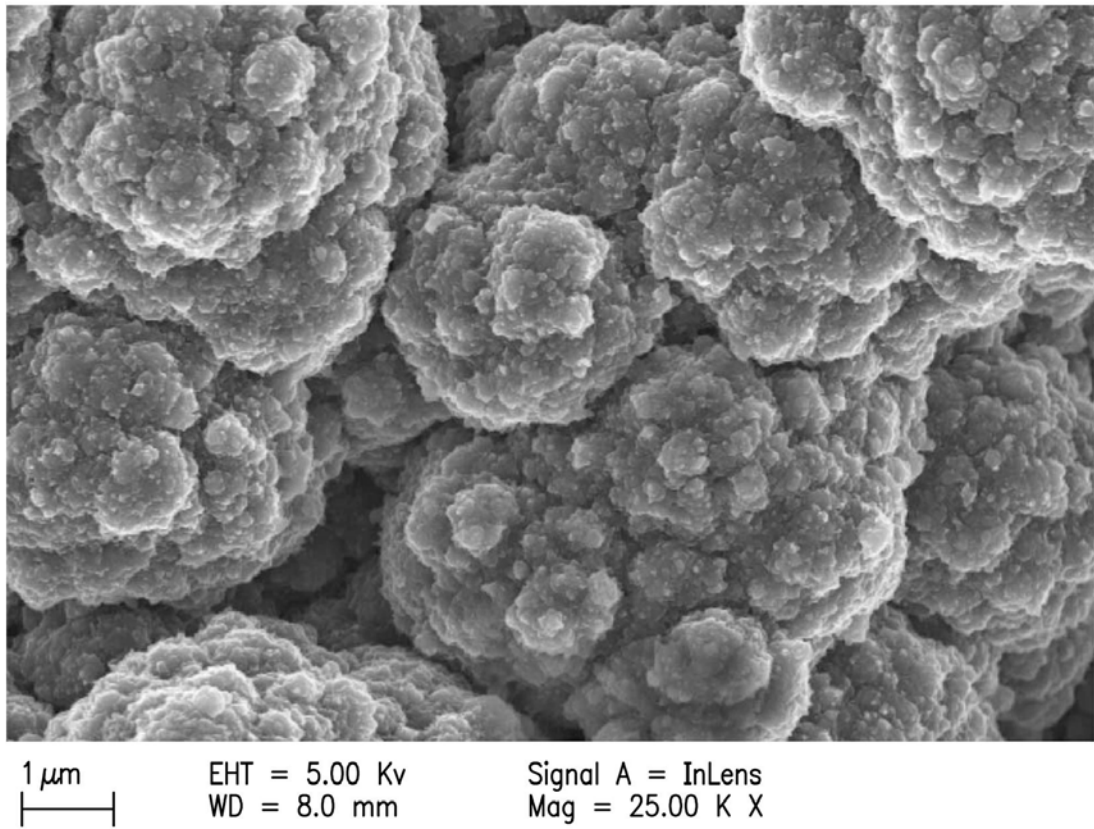


图 7

Abstract

A wet electrolytic capacitor that contains a casing within which is positioned an anode formed from an anodically oxidized sintered porous body and a fluidic working electrolyte is provided. The casing contains a composite coating disposed on a surface of a metal substrate. The composite coating includes a noble metal layer that overlies the metal substrate and a conductive polymer layer that overlies the noble metal layer.