



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103310989 B

(45)授权公告日 2018.04.24

(21)申请号 201310082335.8

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2013.03.14

H01G 9/048(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01G 9/145(2006.01)

申请公布号 CN 103310989 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2013.09.18

CN 101752096 A, 2010.06.23,

(30)优先权数据

CN 101356610 A, 2009.01.28,

61/611,738 2012.03.16 US

US 7402183 B1, 2008.07.22,

(73)专利权人 AVX公司

CN 1487541 A, 2004.04.07,

地址 美国南卡罗来纳州

审查员 樊正海

(72)发明人 I·平威尔 D·马谢德

(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 张海文

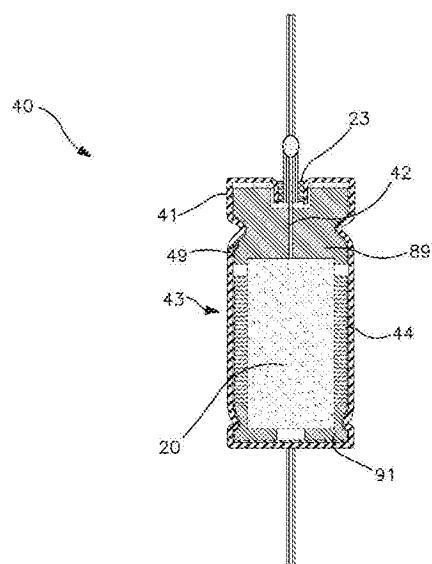
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

湿式电解电容器的喷砂阴极

(57)摘要

本发明公开了一种湿式电解电容器，包括含介质层的多孔阳极体、电解质、阴极，所述阴极包含其上沉积有导电涂层的金属基材。在涂覆导电涂层之前，采用磨粒对金属基材进行喷砂处理，增强基材与涂层的粘附能力。喷砂后可以对微粗化金属基材进行处理，脱除几乎全部磨粒。可以将金属基材与萃取液接触，同时，还要选择性控制磨粒的性质，使其在萃取液中是可以分散的（如可溶的），从而脱除磨粒。



1. 一种形成湿式电解电容器阴极的方法,所述方法包括:
采用多个二氧化锰磨粒喷砂处理金属基材,形成具有多个凹坑的微粗化表面;
将金属基材的微粗化表面与萃取液接触,其中所述磨粒在所述萃取液中分散,其中在与所述萃取液接触后,只有25%或更少的所述微粗化表面由磨粒定义;及
对金属基材的微粗化表面进行脱氧处理;及
然后,在所述微粗化表面上形成导电涂层。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述磨粒包括陶瓷颗粒。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述磨粒是导电的。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述磨粒的平均粒径是从25微米至200微米。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述凹坑的平均深度是从200纳米至2500纳米和/或峰-至-峰的距离是从30微米至400微米。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中喷射所述磨粒的压力是从10磅每平方英寸至35磅每平方英寸,喷射时间是从10秒至30秒。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述磨粒溶于所述萃取液中。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述萃取液含水。
9. 根据权利要求7或8所述的方法,其中所述萃取液包含无机酸化合物、无机碱化合物或它们两者。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中从90%至99.95%的基材表面由金属基材材料定义。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属基材包括钛、钽或它们的组合。
12. 根据权利要求10所述的方法,其中所述金属基材包括钽,并且其中从90%至99.95%的基材表面是钽。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属基材表面仅包含5%或更少的氧。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述导电涂层包括导电聚合物。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述导电聚合物包括任选取代聚(3,4-乙烯二氧噻吩)。
16. 根据权利要求14或15所述的方法,其中所述导电聚合物由胶态悬浮体的阳极电化学聚合形成。
17. 一种湿式电解电容器,包括:
多孔阳极体,所述阳极体包含阳极氧化形成的介质层;
液体工作电解质;
根据前面任一项权利要求所述方法形成的阴极,其中所述阴极的金属基材定义了微粗化的内表面,所述内表面包含多个由二氧化锰磨粒喷砂形成的凹坑,其中仅15%或更少的表面由磨粒定义;及
沉积在基材内表面上的导电聚合物涂层。
18. 根据权利要求17所述的湿式电解电容器,其中所述金属基材是圆柱形。
19. 根据权利要求17所述的湿式电解电容器,所述磨粒的平均粒径是从25微米至200微米。
20. 根据权利要求17所述的湿式电解电容器,其中所述凹坑的平均深度是从200纳米至

2500纳米和/或峰-至-峰的距离是从30微米至400微米。

21. 根据权利要求17所述的湿式电解电容器,其中所述金属基材包括钛、钽、钢或它们的组合。

22. 根据权利要求17所述的湿式电解电容器,其中所述金属基材表面仅包含5%或更低的氧。

23. 根据权利要求17所述的湿式电解电容器,其中所述导电聚合物包括任选取代聚(3,4-乙烯二氧噻吩)。

湿式电解电容器的喷砂阴极

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2012年3月16日提交的美国临时申请61/611,738的优先权，该申请通过引用而整体结合在本申请中。

背景技术

[0003] 由于其体积效率、可靠性和工艺兼容性良好，湿式电容器在电路设计中的应用日益增加。与某些其它类型的电容器相比，湿式电容器每单位体积的电容通常更大，使其在高电流、高功率和低频率的电路中非常重要。已经开发的一种湿式电容器是湿式电解电容器，它包括阳极金属阳极、阴极和液体电解质。由于在阳极表面上形成了一层介质金属氧化物膜，这种电容器的单位电池电压通常较高。湿式电解电容器较好地综合了高电容和低漏电流的特点。另一种湿式电容器是其中阳极和阴极具有类似结构和组成的湿式对称电容器。由于在高电压时，电解质不可避免会发生分解，因此，这种电容器的单元电池电压通常较低。然而，不管是电解电容器还是对称电容器，湿式电容器的阴极一般都包括基材和涂层，通过感应电机理或非感应电机理而提供较高的电容。传统的涂层包括活性炭、金属氧化物（例如，氧化钌）等。然而，遗憾的是，在某些条件下，如在水电解质存在的条件下，涂层容易剥离。

[0004] 因此，需要提供一种具有良好的机械强度和电气性能的高压湿式电解电容器。

发明内容

[0005] 在本发明的一个实施例中，公开了一种形成湿式电解电容器阴极的方法。所述方法包括采用多个磨粒喷砂处理金属基材，形成具有多个凹坑的微粗化表面。将所述微粗化表面与所述磨粒在其中分散的萃取液接触。然后，在所述微粗化表面上形成导电涂层。

[0006] 根据本发明的另一个实施例，公开了一种湿式电解电容器，包括多孔阳极体、液体工作电解质和金属基材，其中所述阳极体包含阳极氧化形成的介质层，所述阳极和所述液体工作电解质放置在金属基材内。所述金属基材定义了一内表面，其中包含磨粒喷砂形成的多个凹坑。只有大约15%或更少表面由磨粒定义。在所述金属基材内表面及其凹坑内沉积有导电涂层。

[0007] 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

[0008] 本发明的完整和具体说明，包括对于本领域技术人员而言的最佳实施例，结合附图和附图标记在具体实施方式中作进一步描述，在附图中，同一附图标记表示相同或者相似部件。附图说明如下：

[0009] 图1是本发明湿式电解电容器的一个实施例的剖视图；及

[0010] 图2是本发明中使用的喷砂处理的金属基材的一个实施例的剖视图。

具体实施方式

[0011] 对于本领域技术人员来说,应当理解下面的内容仅作为本发明的示范性实施例的描述,并不是对本发明更广泛保护范围的限制。

[0012] 一般来说,本发明涉及一种湿式电解电容器,其包括含介质层的多孔阳极体、电解质和包含金属基材的阴极,所述金属基材上沉积有导电涂层。在涂覆导电涂层之前,将金属基材进行喷砂处理,增强基材粘附涂层的能力。例如,喷砂处理可以使表面均匀,宏观上光滑,从而提高在表面上形成的导电涂层的一致性。喷砂处理的表面虽然具有一定程度的光滑性,但是,仍然对表面进行微粗化处理,使其含有多个凹坑(pit)。基材上的凹坑可以增加导电涂层和金属基材之间的接触程度,从而改善机械强度和电气性能(如降低等效串联电阻和漏电流)。

[0013] 本发明人还发现,喷砂后可以对微粗化金属基材进行处理,这样,可以脱除几乎全部磨料颗粒(abrasive particles)。可以将金属基材与萃取液接触,同时,还要选择性控制磨粒的性质,使其在萃取液中是可以分散的(如可溶的),从而脱除磨粒。采用这种方式,通过与萃取溶液接触,能够更容易地脱除在喷砂期间可能嵌入或陷入凹坑内的任何磨粒。这样做可以增加能自由与导电涂层接触的凹坑数量,从而增大可以利用的表面积及增强金属基材和导电涂层之间的表面粘附性。表面积增大,电容器尺寸一定时,阴极的电容增大,和/或电容一定时,电容器的尺寸可以缩小。如果需要的话,磨粒也可以是导电的,这样的话,即使有少部分磨粒残留在基材表面上,金属基材和导电涂层之间的电接触也不会存在不良影响。

[0014] 下面将更为详细地说明本发明的各种实施例。

[0015] I. 阴极

[0016] A. 金属基材

[0017] 阴极的金属基材可包括任何金属,例如钽、铌、铝、镍、铪、钛、铜、银、钢(如不锈钢)及各自的合金(如导电氧化物)、各自的复合物(如涂覆导电氧化物的金属)等。钛和钽及它们的合金尤其适合用于本发明。正如本领域技术人员所熟悉的那样,基材的几何形状通常可以变化,例如可以是容器、罐、箔、片、筛和网等形状。例如,在一个实施例中,金属基材形成一大致为圆柱形的外壳。然而,应该理解的是,本发明可以采用任何几何形状,如D-形、矩形、三角形、棱形等。外壳任选包括一个盖住阳极和电解质的盖子,盖子可采用与外壳相同或不同的材料制造。

[0018] 不管其具体形状如何,对至少部分基材表面喷射或推动一股磨粒而对基材进行微粗化。如上所述,在本发明中,选择磨粒,使它们在用于脱除磨粒的萃取液中通常是可以分散的(如可溶的)。例如,这种磨粒的实例包括陶瓷颗粒,如那些由氧化铝、氧化锰(如二氧化锰)、氧化铌(如二氧化铌、一氧化铌等)等形成的陶瓷颗粒;聚合物颗粒;以及它们的组合。当然,在这些颗粒中,导电颗粒尤其适合在本发明中使用,这样的话,即使它们残留在基材上,也不会对导电涂层和基材之间的电路造成不利影响。例如,这种导电颗粒的实例包括二氧化锰、一氧化铌、二氧化铌等。二氧化锰因其既导电又易溶于酸性溶液而尤其适合本发明。

[0019] 可选择性地控制采用磨粒对表面进行喷砂处理的方法,以实现要求的特征。例如,合适的方法包括喷砂法、喷丸法、抛丸法等。喷砂法尤其适合在本发明中使用,并且通常涉及将一股磨粒通过喷嘴,喷射到基材表面。磨粒的规格可根据基材类型、采用的压力和基材

成品所要求的质量进行选择。例如，磨粒的平均粒径是从大约25到大约200微米，在一些实施例中，是从大约40到大约150微米，在一些实施例中，是从大约50到大约100微米。此外，磨粒喷向表面的压力是从大约1至大约50磅/平方英寸，在一些实施例中，是从大约10至大约35磅/平方英寸，喷射时间是从大约1至大约50秒，在一些实施例中，是从大约5秒至大约40秒，在一些实施例中，是从大约10秒至大约30秒。在这种条件下，还可以控制喷嘴离金属基材表面的距离，以形成要求的凹坑，例如，离基材表面从大约0.1至大约5英寸。在磨粒喷射期间，喷嘴可以固定或相对基材移动。例如，当向圆柱形外壳的内表面喷射时，可以转动喷嘴，或喷嘴保持固定而转动外壳。通常可以采用一个或多个喷砂步骤。

[0020] 一旦完成喷砂，将金属基材与萃取液接触，脱除大部分，如果不是全部的话，残留在金属基材表面上的磨粒。这一点可以采用各种方法完成，如用萃取液喷到基材表面、将基材浸入到萃取液内等。如果需要的话，基材还可以在与萃取液接触之前和/或与萃取液接触时，经受振动力(如超声波力)，以帮助金属基材表面上的磨粒变松散。

[0021] 萃取液通常具有磨粒能够在其中分散的性质。在这一点上，萃取液通常包含溶剂(如水)和至少一种有助于增强磨粒分散性的萃取剂。萃取剂可以在其应用于金属基材之前和/或之后加入到溶液中。不过，在某些实施例中，萃取液在应用到金属基材上之前制备好，从而溶剂组成占萃取液的从大约50wt%至大约99.5wt%，在一些实施例中，占从大约70wt%至大约98wt%，而萃取剂组成占萃取液从大约0.5wt%至大约50wt%，在一些实施例中，占从大约2wt%至大约30wt%。虽然可以采用各种不同的溶剂，但是，溶剂采用水通常是有利的，这样，溶液是水溶液。同样，可以根据磨粒的性质，采用范围广泛的萃取剂。例如，合适的一种萃取剂是无机酸化合物，如硝酸、盐酸、硫酸、磷酸、硼酸、铬酸、氢氟酸等。另一种合适的萃取剂是无机碱化合物，如氢氧化钠、氢氧化钾等。同样，其它合适的萃取剂包括氧化剂和/或还原剂，如过氧化氢、甲酸等。不过，再次地，根据所用磨粒的类型，选择的萃取剂的具体类型可以在较大范围内变化。举例而言，二氧化锰磨粒的萃取液可以是包含无机酸化合物(如硝酸)连同任选还原剂(如过氧化氢)的水溶液。在另一个实施例中，氧化铝磨粒的萃取液是包含无机碱化合物(如氢氧化钠)的水溶液。

[0022] 不管溶液的具体性质如何，本发明所述磨粒的萃取都可以得到的金属基材几乎没有磨粒嵌在表面内。例如，仅大约25%或以下，在一些实施例中，大约15%或以下，在一些实施例中，从大约0.05%至大约10%，在一些实施例中，从大约0.1%至大约5%的基材表面上由磨粒定义。换句话说，大约75%或以上，在一些实施例中，大约85%或以上，在一些实施例中，从大约90%至大约99.95%，在一些实施例中，从大约95%至大约99.9%的基材表面由金属基材材料(如钽、钛等)定义。当然，应该理解的是，部分磨粒仍将残留在表面上，但是，并不会对电容器的总体性能造成不利影响，尤其是如上文所述磨粒是导电的时候。

[0023] 如果需要的话，金属基材还可经历一次或多次脱氧处理，以降低其表面上的氧含量。例如，基材可暴露于吸气材料(如镁)，如美国专利US4,960,471号所述。脱氧时的温度可以不同，但是，一般温度范围是从大约700°C至大约1200°C，在一些实施例中，是从大约750°C至大约1100°C，在一些实施例中，是从大约800°C至大约1000°C。脱氧处理的总时间范围可以是从大约20分钟至大约3小时。优选地，脱氧還可在惰性气氛(如氩气)中进行。脱氧处理结束后，镁或其它吸气材料可形成采用本领域人们熟悉的程序简易地脱除的氧化物(如MgO)。在脱氧后，金属基材表面可以仅包含大约10%或更低的氧，在一些实施例中，包含大约

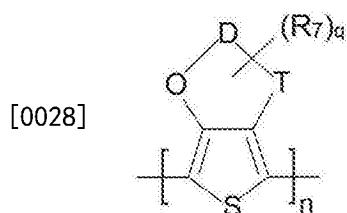
8%或更低的氧,在一些实施例中,包含大约5%或更低的氧,在一些实施例中,包含从大约0.001%至大约3%的氧。

[0024] 虽然并不存在大量磨粒,但是,得到的金属基材因喷砂工艺而物理受压和变形,从而在表面上形成了小凹坑。这些凹坑可以增大导电涂层对金属基材的粘附程度。此外,喷砂工艺可使凹坑以大体上均匀的方式分布,这样,从宏观层面来说,表面通常是光滑的。基材的表面积亦得到增大。例如,在粗化处理之前,基材的表面积是从大约0.05至大约5平方厘米,在一些实施例中,是从大约0.1至大约3平方厘米,在一些实施例中,是从大约0.5至大约2平方厘米。同样,微粗化的表面面积与初始面积(微粗化之前)之比从大约1至大约5,在一些实施例中,从大约1.1至大约3。在给定尺寸时,表面积增加可以增大阴极电容;和/或在给定电容时,表面积增加可以减小电容器的尺寸。

[0025] 例如,参考图2,图中示出了金属基材200的一个实施例,其中所述金属基材经过喷砂处理,形成了具有多个凹坑206的微粗化表面204。凹坑206的相对尺寸和间距可根据电容器所要求的特性而变化。例如,凹坑206的平均深度(“D”)是从大约200至大约2500纳米,在一些实施例中,从大约300至大约2000纳米,在一些实施例中,从大约500至大约1500纳米。同样,相邻凹坑206彼此隔开,其“峰-峰”距离(“P”)是从大约20至大约500微米,在一些实施例中,从大约30至大约400微米,在一些实施例中,从大约50至大约200微米。凹坑206的数量还可以足够大,以使表面积的增大符合要求。例如,每100平方微米表面可以有从1-20个凹坑,在一些实施例中,有从2-15个凹坑,在一些实施例中,有从3-10个凹坑。凹坑206可以在表面202上均匀布置或非均匀布置。例如,凹坑206可在表面上分开形成“岛状”结构。应该理解的是,并非整个基材表面均需进行粗化处理。实际上,在某些实施例中,可能只有一部分金属基材需要进行喷砂处理,这样,其余部分保持相对光滑,以用于连接密封机构。例如,在喷砂处理期间,部分基材可采用遮盖装置盖好(例如,套圈、胶带等),这样,仅在希望的位置形成凹坑。例如,当采用圆柱形基材时,可能需要使用普通圆柱形空心套圈遮盖基材的顶部。

[0026] B. 导电涂层

[0027] 如上文所述,在金属基材的微粗化处理的表面上形成一层导电涂层。导电涂层中可以采用各种不同的材料来实现要求的电化学活性。例如,在某些实施例中,导电涂层包括导电聚合物,如由吡咯类(如吡咯、烷基吡咯等)、噻吩类(如3,4-乙烯二氧噻吩)、苯胺类(例如烷基苯胺,如甲基苯胺,及烷氧基苯胺,如甲氧基苯胺),以及它们的衍生物和它们的组合形成的导电聚合物。可以采用一种单体形成均聚物,或采用两种或多种单体形成共聚物。例如,在一个具体的实施例中,导电聚合物可以是具有下述结构通式的聚噻吩:



[0029] 式中,

[0030] n是1-2,000的整数,在一些实施例中,n是2-500的整数,在一些实施例中,n是4-350的整数;

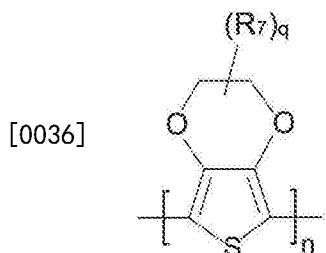
[0031] T是O或S;

[0032] D是任选取代C₁-C₅烯烃基(例如,亚甲基、乙烯基、正丙烯基、正丁烯基、正戊烯基等);

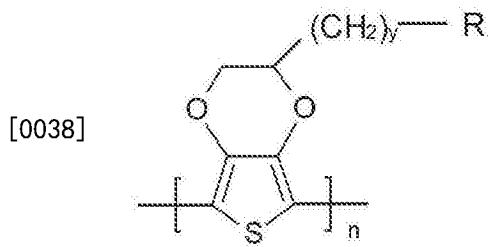
[0033] R₇独立地选自线性或支链的任选取代C₁-C₁₈烷基(例如,甲基、乙基、正丙基或异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基等);任选取代C₅-C₁₂环烷基(如环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基等);任选取代C₆-C₁₄芳基(如苯基、萘基等);任选取代C₇-C₁₈芳烷基(如苄基,邻、间、对-甲苯基、2,3-,2,4-,2,5-,2,6,3,4-,3,5-二甲苯基、三甲苯基等);任选取代C₁-C₄羟烷基或羟基;及

[0034] q是0-8的整数,在一些实施例中,是0-2的整数,在一些实施例中,是0。应该理解的是,R₇基团可与环体系中的一个或多个碳原子连接。

[0035] “D”或“R₇”的取代基实例包括,例如,羟基、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、卤基、醚、硫醚、二硫化物、亚砜、砜、磺酸酯、氨基、醛、酮、羧酸酯、羧酸、碳酸酯、羧酸盐、氰基、烷基硅烷和烷氧基硅烷基、羧酰胺基等。尤其适合的噻吩单体是其中“D”为任选取代C₂-C₃烯基的噻吩单体。例如,聚合物是具有下述结构通式的任选取代聚(3,4-乙烯二氧噻吩):



[0037] 在一些实施例中,q是0,因此,聚(3,4-乙烯二氧噻吩)是未被取代的。不过,在其他实施例中,q可能是从1至2,在一些实施例中,q是1,因此,聚合物是被取代的。例如,聚合物是具有下述结构通式的烷基取代聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(poly(3,4-dioxyethylenethiopene)):



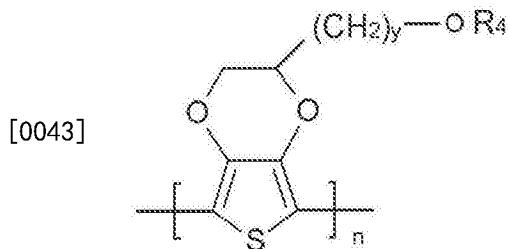
[0039] 式中,

[0040] n如上文所定义;

[0041] y是从1至10,在一些实施例中,是从1至5,在一些实施例中,是从1至3,在一些实施例中,是从1至2(如2);及

[0042] R是线性或支链的任选取代C₁-C₁₈烷基(例如,甲基、乙基、正丙基或异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、

正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基等);任选取代C₅—C₁₂环烷基(如环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基等);任选取代C₆—C₁₄芳基(如苯基、萘基等);任选取代C₇—C₁₈芳烷基(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);任选取代C₁—C₄羟烷基;羟基;或它们的组合。“R”的取代基实例包括,例如,羟基、烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、卤基、醚、硫醚、二硫化物、亚砜、砜、磺酸酯、氨基、醛、酮、羧酸酯、羧酸、碳酸酯、羧酸盐、氰基、烷基硅烷和烷氧基硅烷基、羧酰胺基等。例如,所述烷基取代聚(3,4-乙烯二氧噻吩)具有下述结构通式:

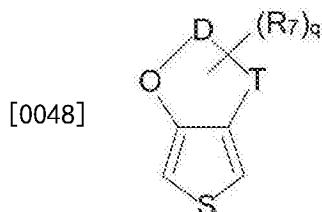


[0044] 式中,

[0045] n和y如上文所定义;及

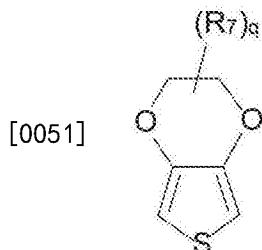
[0046] R₄是氢或烷基。此类聚合物的具体实例包括羟乙基化聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(y是2,R₄是H)和羟甲基化聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(y是1,R₄是H)。

[0047] 可以采用各种不同的技术来形成这种导电聚合物。例如,在一个实施例中,可将前体单体在金属基材上聚合。例如,用于形成该聚合物的一个合适的单体类型包括那些具有下述结构通式的单体:



[0049] 式中,

[0050] T、D、R₇和q定义如上文所述。尤其合适的噻吩单体是具有下述结构通式的任选取代3,4-烯烃二氧噻吩(3,4-alkylenedioxythiophenes):



[0052] 其中,R₇和q定义如上文所述。在一个具体实施例中,“q”是0,因此,单体是3,4-乙烯二氧噻吩。一个商业上合适的3,4-乙烯二氧噻吩的实例是Heraeus Clevios以CleviosTMM名称销售的产品。当然,如上所述,也可以采用3,4-乙烯二氧噻吩的衍生物。衍生物可以由相同的或不同的单体单元构成,可以以纯形式使用及以与另一种衍生物和/或单体的混合物的形式使用。

[0053] 前体单体,如上文所述,可以采用各种不同的方法在金属基材上聚合。例如,在一个实施例中,可以在氧化催化剂存在的条件下,前体单体在金属基材上化学聚合。化学聚合采用的氧化催化剂包括过渡金属阳离子,如铁(III)、铜(II)、铬(VI)、铯(IV)、锰(IV)、锰(VII)、钌(III)阳离子等。还可以使用掺杂剂,以给导电聚合物提供过量电荷,并稳定聚合物的电导率。掺杂剂可以包括无机或有机阴离子,如磺酸离子。在某些实施例中,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,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, $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 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, $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 烷基磺酸铁(III)盐(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);脂肪族全氟磺酸铁(III)盐(如三氟甲烷磺酸、全氟丁烷磺酸或全氟辛烷磺酸);脂肪族 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 羧酸铁(III)盐(如2-乙基己基羧酸);脂肪族全氟羧酸铁(III)盐(如三氟乙酸或全氟辛酸);任选被 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 烷基取代的芳香族磺酸铁(III)盐(如苯磺酸、邻-甲苯磺酸、对-甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸);环烷烃磺酸铁(III)盐(如樟脑磺酸)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)盐是H.C. Starck GmbH以名称CleviosTMC销售的产品。

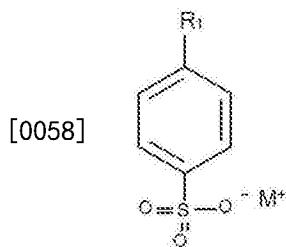
[0054] 可以采用各种方法在金属基材上形成聚合物。在一个实施例中,氧化催化剂和单体或者顺序涂覆或者一起涂覆,使聚合反应在部件上原位进行。用于形成聚合物涂层的合适的涂覆技术包括丝网印刷、浸渍、电泳涂装和喷涂等。例如,单体可以一开始与氧化催化剂混合,形成前体溶液。一旦形成混合物,即可将其涂覆到金属基材上,然后让其聚合,从而在表面上形成导电涂层。或者,可以顺序涂覆氧化催化剂和单体。例如,在一个实施例中,氧化催化剂可以溶解在有机溶剂(例如,丁醇)中,然后,以浸渍溶液的形式涂覆。然后,干燥基材,脱除基材上面的溶剂。然后,将基材浸到包含单体的溶液中。根据使用的氧化剂和要求的反应时间,聚合大约在温度从-10°C到大约250°C条件下进行,在一些实施例中,从大约0°C到大约200°C条件下进行。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。

[0055] 虽然在某些实施例中可以采用化学聚合方法,不过,在电容器中通常要求最大程度地减少氧化催化剂的使用,因为此类材料通常会导致形成铁自由基(如 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 离子)。继而,这些铁自由基在湿式电容器通常采用高电压使用时,会造成介质降解。因此,在一些实施例中,可以采用阳极电化学聚合方法来形成所述聚合物。阳极电化学聚合方法通常采用不含铁基氧化催化剂的胶态悬浮体。例如,胶态悬浮体通常包含少于大约0.5wt%的所述铁类氧化催化剂,在一些实施例中,包含大约0.1wt%以下,在一些实施例中,包含大约0.05wt%以下(如0wt%)所述铁类氧化催化剂。

[0056] 根据悬浮体各组分的具体性质,胶态悬浮体可以是粗乳液、微乳液、溶液等。不管怎样,悬浮体通常包含充当连续相的溶剂,前体单体分散在其中。胶态悬浮体中可以采用各种不同的溶剂,如醇、二醇、水等。在一个具体的实施例中,胶态悬浮体在性质上是水溶液。溶剂(如水)是从大约50wt%至大约99.9wt%,在一些实施例中,是从大约70wt%至大约98wt%,

在一些实施例中,是从大约80wt%至大约95wt%。同样,胶态悬浮体的其它组分(如前体单体、表面活性剂和磺酸)占胶态悬浮体的从大约1wt%至大约50wt%,在一些实施例中,占从大约2wt%至大约30wt%,在一些实施例中,占从大约5wt%至大约20wt%。

[0057] 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宏观上或微观上均匀分布。表面活性剂在性质上是离子性的(如阴离子、阳离子或两性离子)或非离子性的。例如,离子型表面活性剂可以是阴离子表面活性剂,如磺酸盐(如烷基亚芳基磺酸盐、 α -烯烃磺酸盐、 β -烷氧基烷烃磺酸盐、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;等等,以及它们的衍生物、盐、聚合物和/或混合物。离子型表面活性剂的具体实例包括但不限于C₈–C₃₀烷基硫酸盐、具有1或2摩尔乙氧基化的C₈–C₃₀烷基醚硫酸盐、C₈–C₃₀烷酰肌氨酸盐(alkoyl sarcosinates)、C₈–C₃₀磺基乙酸盐、C₈–C₃₀磺基琥珀酸盐、C₈–C₃₀烷基二苯基醚二磺酸盐、C₈–C₃₀烷基碳酸盐、C₈–C₃₀亚芳磺酸盐等。C₈–C₃₀烷基可以是直链(如十二烷基)或支链(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、C₁–C₄烷基铵(如单-、二-、三-)或C₁–C₃烷醇铵(如单-、二-、三-)。例如,在一个具体的实施例中,阴离子表面活性剂可以是具有下述结构通式的烷基苯磺酸盐:



[0059] 式中,

[0060] R₁是含有从8至30个碳原子的烷基,在一些实施例中,是含有从9至20个碳原子的烷基,在一些实施例中,是含有从10至14个(如12个)碳原子的烷基;及

[0061] M是阳离子,如氢、金属(如钠、钾、锂等)、铵(NH₄⁺)等。带萘环的类似化合物也可以用于形成烷基萘磺酸盐。并不希望受理论限制,我们认为,这种烷基亚芳磺酸盐在增强胶态悬浮体在基材上的表面覆盖度尤其有效,同时也促进电荷的传输。

[0062] 当然,还可以采用阳离子表面活性剂和/或两性离子表面活性剂来补充或代替阴离子表面活性剂。阳离子表面活性剂可以包括氨基酸、烷基胺盐、季铵盐、吡啶盐等。例如,合适的烷基胺盐可以包括具有3至22个碳原子的伯胺或仲胺盐,具有1至22个碳原子的羧酸或无机矿物酸,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,此类阳离子表面活性剂可通过加入胺(如十二烷胺)和酸,如下文所述磺酸(如甲苯磺酸)在胶态悬浮体内原位形成。

[0063] 也可以采用非离子型表面活性剂。例如,非离子表面活性剂,可具有一个疏水基(如长链烷基或烷基化芳基)和包含一定数量(如1-大约30个)的乙氧基和/或丙氧基单元的亲水链。虽然并不一定要求,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指数是本领域熟悉的,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。在本发明的某些实施例中,非离子表面活性剂的HLB值是从大约5至大约20,在一些实施例中,是从大

约10至大约19，在一些实施例中，是从大约11至大约18。如果需要的话，可以采用HLB值低于或高于要求值但平均HLB值在要求范围之类的两种或多种表面活性剂。

[0064] 合适的非离子表面活性剂包括，例如，作为亲水基团的聚氧乙烯链、聚甘油脂肪酸酯、聚甘油脂肪醇醚、蔗糖脂肪酸酯和羟基多糖苷(hydrocarbyl polyglycosides)。在一个实施例中，所述非离子表面活性剂包括作为亲水基团的聚氧乙烯链，并且选自由聚氧乙烯脂肪酸酯、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，及它们的组合。尤其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的或不饱和的，且具有8至22个碳原子(如8至14个碳原子)，并且聚氧乙烯结构单元包括平均4至60个(如4至12个)氧化乙烯重复单元。此类表面活性剂的实例包括聚氧乙烯辛醚(如正辛基戊氧基乙烯炔(polyoxyethylene-5octyl ether))、聚氧乙烯癸醚、聚氧乙烯十二烷基醚(如月桂醇聚醚-8或月桂醇聚醚-10)、聚氧乙烯十四烷基醚、聚氧乙烯棕榈基醚、聚氧乙烯异十八烷基醚、聚氧乙烯十八烷基醚、聚氧乙烯油醚、聚氧乙烯二十二烷基醚等。

[0065] 不管其具体形式怎样，表面活性剂都可以促进形成单体液滴的胶态悬浮体。并不希望受理论限制，我们认为，在阳极电化学聚合期间，这种液滴会导致在阴极基材表面上形成相对较小的聚合物单元。继而，此类更小的聚合物单元可以形成基本上均匀且具有优异表面覆盖度的涂层。液滴的大小部分取决于悬浮体的性质。例如，“微乳液”可以包含平均直径是大约5微米或更小的液滴，在一些实施例中，“微乳液”可以包含平均直径是大约4微米或更小的液滴，在一些实施例中，可以包含平均直径是从大约10纳米至大约2微米的液滴，在一些实施例中，可以包含平均直径是从大约20纳米至大约1微米的液滴。同样，“粗乳液”可以包含大小是从大约5至大约100微米的液滴，在一些实施例中，包含大小是从大约10至大约80微米的液滴。术语“直径”指的是采用人们熟悉的技术，如光子相关光谱法、动态光散射法、准弹性光散射法等测定的颗粒的“流体动力学当量直径”。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。布朗运动是由于粒子周围溶剂的作用而导致的粒子自由运动。粒子越大，布朗运动将越慢。其速度由平移扩散系数定义。因此，测定的粒径值与粒子在液体内如何运动有关，并被称为“流体动力学直径”。可以采用各种粒径分析仪以这种方式来测定粒径。粒径分析仪的具体实例有Cordouan VASC03粒径分析仪。

[0066] 为了帮助实现要求的表面覆盖度改善，通常还要求将表面活性剂的浓度相对于前体单体选择性控制在某一范围之内。例如，胶态悬浮体中表面活性剂的重量与前体单体的重量之比可以是从大约0.5至大约1.5，在一些实施例中，是从大约0.6至大约1.4，在一些实施例中，是从大约0.8至大约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，占从大约0.5wt%到大约8wt%，在一些实施例中，占从大约1wt%到大约5wt%。胶态悬浮体中采用的单体的总浓度也可以是占胶态悬浮体重量的从大约0.1wt%到大约15wt%，在一些实施例中，占从大约0.4wt%到大约10wt%，在一些实施例中，占从大约0.5wt%到大约5wt%。

[0067] 胶态悬浮体还可以包含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，此类酸得到的胶态悬浮体具有一电导率，采用任何熟悉的电导仪(如Oakton Con Series11)在温度23°C测定的电导率是从大约1至大约100毫西门子/厘米(“mS/cm”)，在一些实施例中，是从大约5至大约60mS/cm，在一些实施例中，是从大约15至大

约50mS/cm。还可以选择性控制磺酸的性质及其相对浓度，从而使胶态悬浮体的pH水平保持在从大约2.0至大约8.5，在一些实施例中，保持在从大约3.0至大约8.0，在一些实施例中，保持在从大约5.0至大约7.5。例如，胶态悬浮体中磺酸的重量与前体单体的重量之比是从大约0.2至大约1.2，在一些实施例中，是从大约0.4至大约1.1，在一些实施例中，是从大约0.6至大约1.0。同样，胶态悬浮体中磺酸的重量与表面活性剂的重量之比是从大约0.2至大约1.2，在一些实施例中，是从大约0.3至大约0.9，在一些实施例中，是从大约0.4至大约0.8。

[0068] 所述磺酸通常是低分子量有机单磺酸、二磺酸或三磺酸。例如，这种酸的具体实例包括烷基磺酸(如2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸等)；芳磺酸，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，以及它们的衍生物和混合物。芳磺酸，如1-萘磺酸、2-萘磺酸和/或对-甲苯磺酸尤其适合应用于胶态悬浮体中。应该理解的是，本发明采用的术语“磺酸”还包括能够在水溶液中离解的上文所述酸的盐，如钠盐、锂盐、钾盐等。例如，在一个实施例中，所述磺酸是1-萘磺酸的钠盐或钾盐、2-萘磺酸的钠盐或钾盐和/或对-甲苯磺酸的钠盐或钾盐。

[0069] 除上述组分之外，胶态悬浮体还可以包含其它各种添加剂。例如，在某些实施例中可以采用消泡剂来减少阳极电化学聚合期间非离子表面活性剂产生的泡沫度。例如，合适的消泡剂包括油、酯、醚、二醇、聚硅氧烷、长链含氧烃(如C₆至C₁₂醇)等，以及它们的混合物。尤其合适的消泡剂是长链含氧烃，如辛醇、癸醇和聚乙二醇。当采用消泡剂时，消泡剂占胶态悬浮体的从大约0.01wt%到大约5wt%，在一些实施例中，占从大约0.05wt%到大约4wt%，在一些实施例中，占从大约0.1wt%到大约2wt%。除消泡剂之外，胶态悬浮体中还可以采用范围广泛的其它添加剂。

[0070] 为了向金属基材上涂覆胶态悬浮体，可以采用任何合适的涂布技术，如丝网印刷、浸渍、电泳涂装和喷涂等。不管采用哪种涂布方法，胶态悬浮体内的单体均是在金属基材表面上通过阳极电化学聚合，形成导电聚合物涂层的。例如，在一个实施例中，将金属基材浸渍到包含本发明胶态悬浮体的槽内。在槽内放置一对电极用于电解。其中一个电极与电源的正极端子连接，并与金属基材接触。另一个电极与电源的负极端子及另一种惰性金属连接。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，沉积到金属基材上。阳极电化学聚合通常在室温进行，以确保胶态悬浮体不会发生相分离。例如，胶态悬浮体可以保持在大从约15℃至大约80℃，在一些实施例中，保持在从大约20℃至大约75℃，在一些实施例中，保持在从大约25℃至大约50℃。阳极电化学聚合期间金属基材与胶态悬浮体接触的时间可以变化。例如，金属基材可在此类溶液中浸渍从大约10秒至大约10分钟。

[0071] 不管采用哪种聚合方式(如化学聚合和/或阳极电化学聚合)，都可以重复多个聚合步骤，直到达到要求的涂层厚度。例如，在一个实施例中，可以在金属基材上直接沉积化学聚合层，并可在此化学聚合层上再沉积电化学聚合层，反之亦然。不管怎样，涂层的总目标厚度通常根据电容器要求的性能而变化。一般说来，所得到的导电聚合物涂层的厚度是从大约0.2微米(“μm”)到大约50μm，在一些实施例中，是从大约0.5μm到大约20μm，在一些实

施例中,是从大约 $1\mu\text{m}$ 到大约 $5\mu\text{m}$ 。应该理解的是,基材上所有位置的涂层厚度并不一定相同。但是,基材上涂层的平均厚度通常位于以上所述范围之内。

[0072] II.阳极

[0073] 电解电容器的阳极包括由钽金属组合物制造的多孔阳极体。组合物的比电荷可能有所不同。例如,在一些实施例中,可以采用比电荷较高的组合物,如比电荷是大约 $5,000\mu\text{F}*\text{V/g}$ 或更高,在一些实施例中,是大约 $25,000\mu\text{F}*\text{V/g}$ 或更高,在一些实施例中,是大约 $40,000\mu\text{F}*\text{V/g}$ 或更高,在一些实施例中,从大约 $70,000$ 到大约 $300,000\mu\text{F}*\text{V/g}$ 。钽金属组合物包含一种钽金属(即能够氧化的金属)或基于钽金属的化合物,如钽、铌、铝、铪、钛及各自的合金、氧化物、氮化物等。例如,钽金属组合物可包含一种铌的导电氧化物,如铌氧原子比为 $1:1.0 \pm 1.0$ 的铌的氧化物,在一些实施例中,铌氧原子比为 $1:1.0 \pm 0.3$,在一些实施例中,铌氧原子比为 $1:1.0 \pm 0.1$,在一些实施例中,铌氧原子比为 $1:1.0 \pm 0.05$ 。例如,铌的氧化物可能是 $\text{Nb}_{0.7}$ 、 $\text{Nb}_{0.9}$ 、 $\text{Nb}_{0.1}$ 和 NbO_2 。这种钽金属氧化物的实例在Fife美国专利US6,322,912、Fife等人的美国专利US6,391,275、Fife等人的美国专利US6,416,730、Fife的美国专利US6,527,937、Kimmel等人的美国专利US6,576,099、Fife等人的美国专利US6,592,740、Kimmel等人的美国专利US6,639,787、Kimmel等人的美国专利US7,220,397,及Schnitter公开的美国专利申请US2005/0019581、Schnitter等人公开的美国专利申请US2005/0103638及Thomas等人公开的美国专利申请US2005/0013765均有所描述,以上专利以全文的形式引入本专利中作为参考。

[0074] 通常可以采用常规的制造程序来形成多孔阳极体。在一个实施例中,首先选择具有某种粒径的氧化钽或氧化铌粉末。颗粒可以是片状、角状、结节状及上述混合物或者变体。颗粒的筛分粒度分布至少大约是60目,在一些实施例中,从大约60目到大约325目,一些实施例中,从大约100目到大约200目。此外,比表面积是从大约 0.1 到大约 $10.0\text{m}^2/\text{g}$,在一些实施例中,是从大约 0.5 到大约 $5.0\text{m}^2/\text{g}$,在一些实施例中,是从大约 1.0 到大约 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 。术语“比表面积”是指按照Journal of American Chemical Society(《美国化学会志》)1938年第60卷309页上记载的Brounauer、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。同样,体积(或者斯科特)密度一般是从大约 0.1 到大约 5.0g/cm^3 ,在一些实施例中,从大约 0.2 到大约 4.0g/cm^3 ,一些实施例中,从大约 0.5 到大约 3.0g/cm^3 。

[0075] 为了便于制造阳极体,在导电颗粒中还会加入其它组分。例如,导电颗粒可任选与粘结剂和/或润滑剂混合,以保证在压制成阳极体时各颗粒彼此适当地粘结在一起。合适的粘结剂包括樟脑、硬脂酸和其它皂质脂肪酸、聚乙二醇(Carbowax)(联合碳化物公司)、甘酞树脂(Glyptal)(美国通用电气公司)、聚乙烯醇、萘、植物蜡以及微晶蜡(精制石蜡)。粘结剂可在溶剂中溶解和分散。溶剂实例包括水、醇等。使用粘结剂和/或润滑剂时,其百分含量是总重量的从大约 0.1% 到大约 8% 。然而,应该理解的是,本发明并不要求使用粘结剂和润滑剂。

[0076] 得到的粉末可以采用任一种常规的粉末压模压紧。例如,压模可为采用单模具和一个或多个模冲的一站式压力机。或者,还可采用仅使用单模具和单下模冲的砧型压模。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、肘杆式压力机/肘板压力机和偏心压力机/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。如果

需要的话,可以在压制后,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,以脱除任何粘结剂/润滑剂。或者,也可将颗粒与水溶液接触而脱除粘结剂/润滑剂,如Bishop等人的美国专利US6,197,252所述。该专利整体结合在本申请中。

[0077] 压制阳极体的尺寸部分取决于金属基材要求的尺寸。在一些实施例中,阳极体的长度是从大约1到大约100毫米,在一些实施例中,阳极体的长度是从大约5到大约60毫米,在一些实施例中,是从大约5到大约20毫米。在一些实施例中,阳极体的宽度(或直径)是从大约0.5到大约20毫米,在一些实施例中,阳极体的宽度是从大约1到大约20毫米,在一些实施例中,是从大约4到大约10毫米。也可以选择阳极体的形状,以改善电容器的电气性能。例如,阳极体可以是圆柱形、矩形、D-形和弧形等。

[0078] 阳极体可以进行阳极氧化(“阳极氧化(anodized)”),以在阳极上面和/或内部形成一层介质层。例如,钽(Ta)阳极可经阳极氧化变为五氧化二钽(Ta₂O₅)。一般说来,阳极氧化首先是在阳极上涂覆一种溶液,例如将阳极浸到电解质中。通常采用溶剂,如水(如去离子水)。为了增强离子电导率,可以采用在溶剂中能够离解而形成离子的化合物。此类化合物的实例包括,例如,酸,如下文电解质部分所述。例如,酸(如磷酸)可占阳极氧化溶液的从大约0.01wt%到大约5wt%,在一些实施例中,占从大约0.05wt%到大约0.8wt%,在一些实施例中,占从大约0.1wt%到大约0.5wt%。若要求的话,也可以采用酸的混合物。

[0079] 使电流通过阳极氧化溶液,形成介质层。形成电压值决定介质层的厚度。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恒电位模式,以确保在阳极整个表面形成要求的介质层厚度。当然,也可以采用人们熟悉的其它方法,如脉冲电位法或阶跃恒电位法。阳极氧化发生时的电压范围一般从大约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。在阳极氧化期间,阳极氧化溶液可保持在较高温度,如大约30°C或更高,在一些实施例中,从大约40°C到大约200°C,在一些实施例中,从大约50°C到大约100°C。阳极氧化还可在室温或更低温度下进行。所得到的介质层可在阳极表面形成或在阳极孔内形成。

[0080] III. 工作电解质

[0081] 工作电解质是一种可在阳极内浸渍的流体,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润湿介质层。各种合适的电解质在Evans等人的美国专利US5,369,547及US6,594,140中进行了描述。一般说来,电解质是离子导电的,其采用任何熟悉的电导仪(如Oakton Con Series 11)在温度23°C测定的电导率是大约0.1至大约20毫西门子/厘米(“mS/cm”),在一些实施例中,是大约0.2至大约10mS/cm,在一些实施例中,是大约0.5至大约5mS/cm。在上面提到的范围内,人们认为,电解质的离子导电性使电场延伸到电解质内,其长度(德拜长度)足够导致明显的电荷分离。这一点使电介质的势能延伸到电解质,因此,所得电容器储存的势能比根据介质厚度预测的更高。换句话说,电容器可充电压超过电介质的形成电压。例如,电容器可充电压与形成电压之比可以从大约1.0到2.0,在一些实施例中,从大约1.1到1.8,在一些实施例中,从大约1.2到1.6。举例来说,电容器可充电压可以从大约200到大约350V,在一些实施例中,从大约220到大约320V,在一些实施例中,从大约250到大约300V。

[0082] 液体电解质通常为液体形式,如溶液(如水溶液或非水溶液)、胶态悬浮体、胶体等。例如,电解质可以是酸(如硫酸、磷酸或硝酸)、碱(如氢氧化钾)或盐(如铵盐,如硝酸盐)

的水溶液,以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)。各种合适的电解质在Evans等人的美国专利US5,369,547及US6,594,140中进行了描述。

[0083] 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。在一个具体的实施例中,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(Na^+)、锂(Li^+)是尤其适合本发明的阳离子。用于形成盐的阴离子的有机酸是“弱酸”,典型地,其在大约23°C时测定的一级酸离解常数($\text{pK}_{\text{a}1}$)为大约0至大约11,在一些实施例中,为大约1至大约10,在一些实施例中,从大约2至大约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($\text{pK}_{\text{a}1}$ 为4.43, $\text{pK}_{\text{a}2}$ 为5.41)、 α -酒石酸($\text{pK}_{\text{a}1}$ 为2.98和 $\text{pK}_{\text{a}2}$ 为4.34)、内消旋酒石酸($\text{pK}_{\text{a}1}$ 为3.22和 $\text{pK}_{\text{a}2}$ 为4.82)、草酸($\text{pK}_{\text{a}1}$ 为1.23和 $\text{pK}_{\text{a}2}$ 为4.19)、乳酸($\text{pK}_{\text{a}1}$ 为3.13, $\text{pK}_{\text{a}2}$ 为4.76和 $\text{pK}_{\text{a}3}$ 为6.40)等。

[0084] 虽然其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,但是,此类弱有机酸盐在电解质中的含量从大约0.1到大约25wt%,在一些实施例中,从大约0.2到大约20wt%,在一些实施例中,从大约0.3到大约15wt%,在一些实施例中,从大约0.5到大约5wt%。

[0085] 电解质通常是水溶液,其包含含水溶剂,如水(如去离子水)。例如,水(如去离子水)可以占电解质的从大约20wt%到大约95wt%,在一些实施例中,从大约30wt%到大约90wt%,在一些实施例中,从大约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);亚砜或砜(例如,二甲亚砜(DMSO)和环丁砜)等。此类溶剂混合物通常含从大约40wt%到大约80wt%的水,在一些实施例中,含从大约50wt%到大约75wt%的水,在一些实施例中,含从大约55wt%到大约70wt%的水,而第二溶剂含量从大约20wt%到大约60wt%,在一些实例中,从大约25wt%到大约50wt%,在一些实施例中,从大约30wt%到大约45wt%。例如,第二溶剂占电解质的从大约5wt%到大约45wt%,在一些实施例中,从大约10wt%-大约40wt%,在一些实施例中,从大约15wt%到大约35wt%。

[0086] 如果要求的话,电解质可以相对中性,pH是从大约4.5到大约7.0,在一些实施例中,pH是从大约5.0到大约6.5,在一些实施例中,是从大约5.5到大约6.0。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)。在一个实施例中,采用一种酸将pH值降低到要求的范围。合适的酸包括,例如,上文所述有机酸;无机酸,如盐酸、硝酸、硫酸、

磷酸、多磷酸、硼酸、有机硼酸(boronic acid)等;及它们的混合物。虽然pH调节剂的总浓度可能有所不同,但是,它们占电解质的含量从大约0.01wt%到10wt%,在一些实施例中,从大约0.05wt%到5wt%,在一些实施例中,从大约0.1wt%到2wt%。

[0087] 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,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从大约1到大约500ppm,在一些实施例中,从大约10到大约200ppm,在一些实施例中,从大约20到大约150ppm。合适的去极化剂可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酐或盐。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;及其酸酐或盐等。

[0088] 这些组分结合到电容器内的具体方式并不重要,并且可以采用几种方法实现结合。例如,参考图1,图中示出了电解电容器40的一个实施例,包括按照本发明形成的阳极20和与阴极43电接触的工作电解质44。阴极43通常采用涂覆导电涂层49的喷砂基材41形成。在所示实施例中,基材41形成通常为圆柱形的外壳。然而,应该理解的是,本发明的外壳可以采用任何几何形状,如矩形、三角形、棱形等。外壳任选包括一个盖住阳极和电解质的盖子,盖子可采用与外壳相同或不同的材料制造。

[0089] 也可以采用密封23(如玻璃-金属),将阳极20至阴极43连接和密封。还可以采用绝缘衬套89(如聚四氟乙烯(“PTFE”))和/或支架91,帮助稳定阳极20和引线42,并在电容器内保持要求的间距。如果需要的话,还可以在阴极43和阳极20之间放置一个分隔器(未画出),防止阳极和阴极直接接触。适用于这种目的的合适材料实例包括,例如,多孔聚合物材料(如聚丙烯、聚乙烯、聚碳酸酯等)、多孔无机材料(如玻璃纤维垫、多孔玻璃砂纸等)、离子交换树脂材料等。具体实例包括离子全氟磺酸聚合物膜(如E.I.DuPont de Nemours&Co.的NafionTM)、磺化氟碳聚合物膜、聚苯并咪唑(PBI)膜和聚醚醚酮(PEEK)膜。为了优化电容器的体积效率,通常要求分隔器的厚度相对较小。例如,当使用分隔器时,分隔器的厚度通常是从大约5到大约250毫米,在一些实施例中,是从大约10到大约150毫米,在一些实施例中,是从大约15到大约100毫米。

[0090] 盖子或外壳可以定义一内部孔口(internal orifice),从该孔口延伸出一基本中空、尺寸和形状足够容纳阳极引线的导电管56。导管56通常采用金属制成,例如钽、铌、铝、镍、铪、钛、铜、银、钢(如不锈钢)及各自的合金(如导电氧化物)、复合物(如涂覆导电氧化物的金属)等。在组装和密封(例如,焊接)期间和/或在组装和密封(例如,焊接)后,可通过装料口将电解质加入到外壳内。可将电容器放置在真空室内,这样,加料口伸到电解质槽中而完成电解质加料。当真空室抽真空时,电容器内的压力降低。当真空释放时,电容器内的压力重新平衡,电解质通过加料口被吸入电容器内。

[0091] 不管具体结构如何,本发明的电容器都具有优异的电气特性。例如,电容器具有较

高的体积效率,例如,在频率120Hz及室温(如25°C)时测定的体积效率为从大约50,000μF*V/cm³至大约300,000μF*V/cm³,在一些实施例中,从大约60,000μF*V/cm³至大约200,000μF*V/cm³,在一些实施例中,从大约80,000μF*V/cm³至大约150,000μF*V/cm³。部件的形成电压乘以其电容,然后将所得乘积除以部件体积即得到体积效率。例如,部件的电容520μF,形成电压是175伏特,两者的乘积是91,000μF*V。如果部件占据的体积大约是0.8cm³,则体积效率大约是113,750μF*V/cm³。

[0092] 电容器还具有较高的储蓄能量,使其适合高脉冲应用。能量通常按照公式E=1/2*CV²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,电容可以采用电容计(如Keithley 3330 Precision LCZ,带Kelvin引线,2伏特偏压和1伏特信号)在工作频率从10到120Hz(如120Hz)和温度大约23°C时测定。例如,电容器的储蓄能量大约为2.0焦耳每立方厘米(J/cm³)或更高,在一些实施例中,大约为3.0J/cm³或更高,在一些实施例中,从大约3.5J/cm³到大约10.0J/cm³,在一些实施例中,从大约4.0到大约8.0J/cm³。同样,电容大约为1毫法拉/平方厘米("mF/cm²")或更高,在一些实施例中,约为2mF/cm²或更高,在一些实施例中,从大约5到大约50mF/cm²,在一些实施例中,从大约8-大约20mF/cm²。电容器还具有相对较高的“击穿电压”(电容器失效时的电压),如大约180伏特或更高,在一些实施例中,大约为200伏特或更高,在一些实施例中,从大约210至大约260伏特。

[0093] 在频率120Hz,偏压2伏特,信号1伏特条件下测定时,等效串联电阻("ESR")-当电容器在电子电路中充电和放电时,电容器充当电阻的程度-可低于约15,000毫欧,在一些实施例中,低于约10,000毫欧,在一些实施例中,低于约5,000毫欧,在一些实施例中,从大约1到大约4500毫欧。此外,漏电流通常指的是从一个导体通过一个绝缘体流向附近一个导体的电流,它也可以保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,在一些实施例中,低于大约1μA/μF*V,在一些实施例中,低于大约0.5μA/μF*V,在一些实施例中,低于约0.1μA/μF*V,其中μA是微安,μF*V是额定电容和额定电压的乘积。漏电流采用漏电流测试仪(例如英国Mantracourt Electronics有限公司的MC190Leakage test)在温度大约23°C、某一额定电压充电从大约60到大约300秒后进行测定。甚至在高温老化较长时间后,以上ESR和归一化漏电流仍然能够得到保持。例如,在温度范围从大约100°C到大约250°C,在一些实施例中,从大约100°C到大约200°C时(如100°C、125°C、150°C、175°C或200°C)时,这些数值可保持大约100小时或更长,在一些实施例中,可保持从大约300小时到大约2500小时,一些实施例中,可保持从大约400小时到大约1500小时(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)。

[0094] 本发明的电解电容器可用于各种应用,包括但不限于医疗器械,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,如无线电、电视等。例如,在一个实施例中,电容器可用于植入式医疗器械中,为患者提供高电压治疗(如为大约500伏特和大约850伏特,或者,如果要求的话,大约600到大约900伏特)。该器械可包含一全密封和生物惰性的容器或外壳。通过静脉,采用一根或多根引线将器械与患者心脏电连接。配备心脏电极,以感知心脏活动和/或向心脏提供电压。在心脏的一个或多个心室和心房附近,配备至少一部分引线(如引线末端),或至少一部分引线与心脏的一个或多个心室和心房接触。该器械还包含一个电容器组,所述电容器组一般包含两个或多个串联连接的电容器,并与器械内部或外部的电池连接,为电容器组提供

能量。部分由于电导率较高,本发明的电容器具有优异的电性能,因此,适合用于植入式医疗器械的电容器组。

[0095] 通过下述实例可以更好地理解本发明。

[0096] 实例1

[0097] 采用喷嘴直径(内径)1mm的手持式笔型喷砂枪对圆柱形钽罐进行喷砂处理。喷砂介质是平均粒径大约60-230目、纯度大于99%的二氧化锰。载气是氩气,并且喷砂压力是0.5MPa。喷砂处理后,采用压缩空气脱除松散的喷砂介质,然后,将钽罐放进温热的去离子水中进行超声清洗(40℃,大约5分钟)。然后,将钽罐用任何嵌入的MnO₂介质进行化学抽提,采用含1800ml过氧化氢(20vol.%)、400ml高纯度硝酸和2200ml去离子水的抽提溶液。抽提时间是大约2小时。在抽提后,将钽罐放进80℃去离子水中清洗,并在80℃干燥。然后,测定钽罐表面上钽、锰和氧的含量。结果见下表。

	初始含量	喷砂后含量	超声清洗后含量	抽提后含量	热水洗涤后含量(最终)
[0098]	Ta	97.4	28.4	51.4	92.5
	Mn	-	35.6	20.8	1.5
	O	2.6	36.0	27.9	3.9

[0099] 如表中所示,得到的钽罐具有钽含量大约95.6%的富钽表面。

[0100] 如果需要的话,钽罐可以进行脱氧处理,甚至进一步最大程度地降低富钽表面中氧的含量。例如,嵌在镁片(1mm)中的钽罐在氩气条件下加热到960℃,并保持120分钟,切换到真空,保持90分钟,然后冷却。然后,采用抽提液清洗钽罐,脱除MgO。

[0101] 此外,可以在钽罐的富钽表面上形成导电涂层,例如,将其放进甲苯磺酸铁(III)(CleviosTMC,H.C.Starck)的丁醇溶液中五(5)分钟,然后,放进3,4-乙烯二氧噻吩(CleviosTMM,H.C.Starck)中五(5)分钟。然后,采用真空抽干钽罐,时间不超过一(1)分钟,然后将其放进30℃的干燥箱中45分钟。将所得到的聚(3,4-乙烯二氧噻吩)在甲醇中洗涤五(5)分钟,脱除反应副产物,并将钽罐放进85℃的干燥箱中五(5)分钟。重复此聚合循环四(4)次。

[0102] 假想实例1

[0103] 将规格为18.3mm(长度)×9.1mm(内径)的圆柱形钽罐采用JetStreem Blaster II(SCM System, Inc.)进行喷砂处理。例如,喷砂介质是平均粒径大约74微米(200目)的二氧化锰。介质通过3.2毫米喷嘴的流速是0.5g/s。所有圆柱形钽罐都采用合适的套圈进行喷砂处理,(从可能的18.3毫米)达到控制水平(control level)10.7毫米。喷砂时间是5、10、15或20秒。然后,将样品放在超声波浴槽中,在放有表面活性剂的水中除油(degreased)5分钟,在含去离子水、硝酸、过氧化氢的萃取液中冲洗3次,然后在温度85℃干燥5分钟。然后,如上文所述形成导电涂层。

[0104] 在不偏离本发明的实质和范围下,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,应该理解各个实施例的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,将在权利要求书中对其做进一步说明。

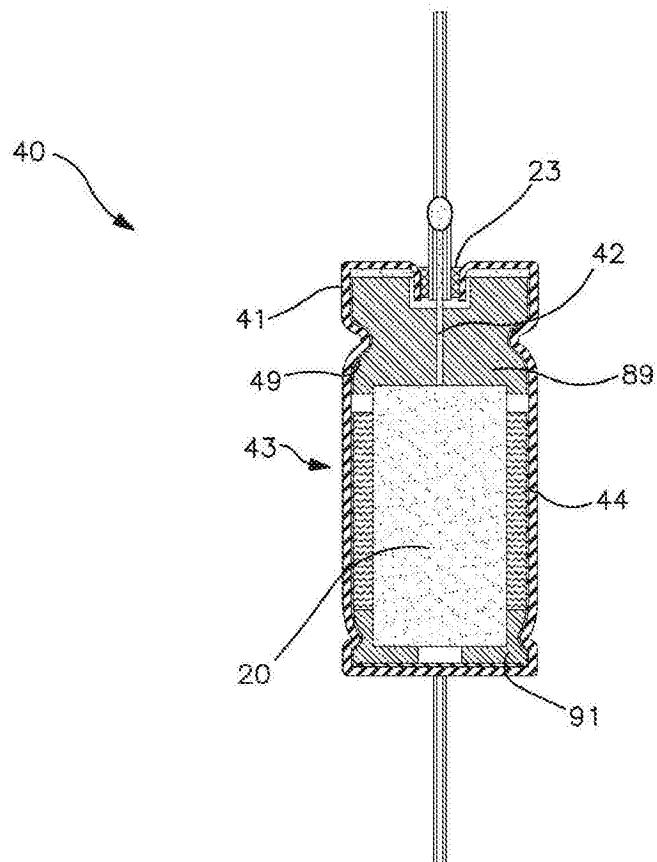


图1

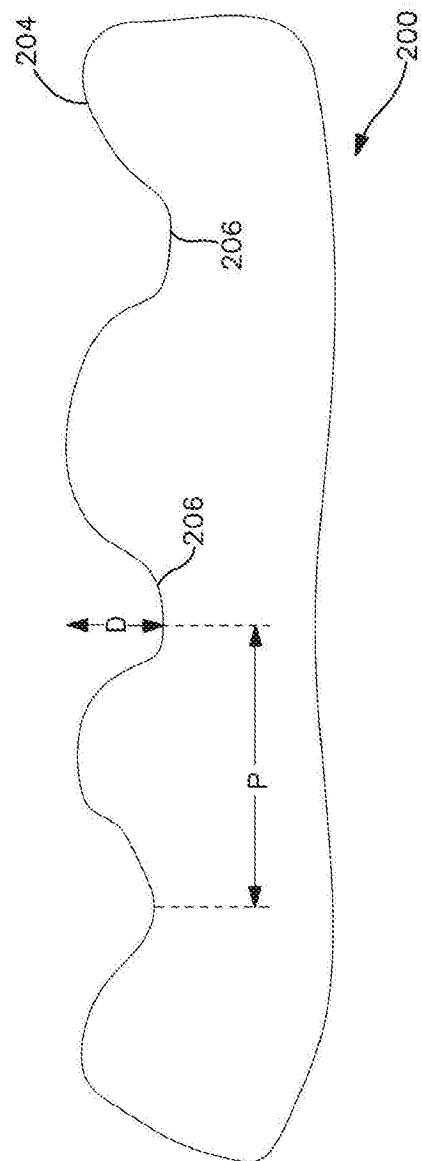


图2