[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01G 9/04 (2006.01)
H01G 9/042 (2006.01)
H01G 13/00 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810085484.9

[43] 公开日 2008 年 9 月 24 日

[11] 公开号 CN 101271772A

[22] 申请日 2008.3.19
[21] 申请号 200810085484.9
[30] 优先权
[32] 2007. 3.20 [33] US [31] 11/725983
[71] 申请人 AVX 公司
地址 美国南卡罗来纳州
[72] 发明人 B·琼斯 C·L·恩格丁
A·布特勒 宁 刚 K·普尔
C·W·尼斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 段晓玲 李连涛

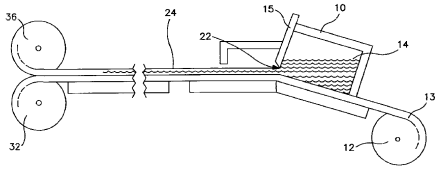
权利要求书 4 页 说明书 34 页 附图 3 页

[54] 发明名称

用于电解电容器的阳极

[57] 摘要

本发明提供了由能够化学还原以形成导电组合物(例如 NbO、钽)的陶瓷颗粒(例如 Nb_2O_5、Ta_2O_5)形成的电容器阳极。 例如，包含陶瓷颗粒的粉浆组合物可以初始形成以薄层形式沉积在载体基底上。 如果需要，可以形成多个层以达到阳极的目标厚度。 一旦形成，所述一个或多个层经历热处理以化学还原陶瓷颗粒并形成导电阳极。 与传统的压制形成的阳极相反，本发明所述粉浆形成的阳极可以显示出小的厚度、高的宽厚比(即宽度与厚度比)和均匀密度，这又可以导致改进的容积效率和等效串联电阻(“ESR”)。



1.一种用于形成电解电容器所用阳极的方法，该方法包括：。

形成粉浆组合物，该组合物包括许多陶瓷颗粒和溶剂，该陶瓷颗粒包括电子管金属的氧化物；

从该粉浆组合物形成陶瓷层；

热处理该陶瓷层以化学还原所述陶瓷颗粒并形成导电阳极。

2.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述电子管金属是钽或铌。

3.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述导电阳极包括金属对氧的原子比为 1:小于 2.5 的电子管金属氧化物。

4.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述导电阳极包括金属对氧的原子比为 1:小于 1.5 的电子管金属氧化物。

5.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述导电阳极包括氧化铌。

6.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述陶瓷颗粒包括五氧化二铌。

7.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述溶剂是水。

8.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述粉浆组合物进一步包括粘合剂。

9.根据权利要求 8 所述的方法，其中所述粘合剂是丙烯酸胶乳聚合物。

10.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述粉浆组合物进一步包括分散剂、润湿剂、增塑剂或其组合。

11.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述粉浆组合物包括分散剂，该分散剂包括含有酸基或其盐的阴离子聚合物。

12.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述陶瓷层厚度为大约 1 微米-大约 150 微米。

13.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述陶瓷层厚度为大约 5 微米-大约 150 微米。

14.根据权利要求 1 所述的方法，进一步包括将多个陶瓷层层压在一起以形成整体式体。

15.根据权利要求 14 所述的方法，其中所述整体式体厚度为大约 2000 微米或更低。

16.根据权利要求 14 所述的方法，其中所述整体式体进一步包括设置在相邻陶瓷层之间的牺牲元件。

17.根据权利要求 16 所述的方法，进一步包括加热所述整体式体以除去牺牲元件并由此留下空间。

18.根据权利要求 17 所述的方法，其中所述整体式体的加热在大约 700℃-大约 1500℃的温度下实施。

19.根据权利要求 17 所述的方法，进一步包括将阳极引线插入所述空间。

20.根据权利要求 14 所述的方法，进一步包括将所述整体式体切割为具有多于四个边的形状。

21.根据权利要求 1 所述的方法，进一步包括将引线焊接至所述导电阳极。

22.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述陶瓷层的热处理在大约 800℃-大约 1900℃的温度实施。

23.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述陶瓷层的热处理在吸气材料的存在下实施。

24.根据权利要求 23 所述的方法，其中所述吸气材料包括钽、铌、其合金或其组合。

25.根据权利要求 23 所述的方法，其中所述陶瓷层的热处理在还原气氛中实施。

26.根据权利要求 1 所述的方法，进一步包括烧结所述阳极。

27.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述粉浆组合物在载体基底上条带流延。

28.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述阳极厚度为大约 1500 微米或更低。

29.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述阳极厚度为大约 1000 微米或更低。

30.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述阳极的宽厚比为大约 100 微米或更高。

31.根据权利要求 1 所述的方法，其中所述阳极的宽厚比为大约 200 微米或更高。

32.一种用于电解电容器的阳极化电极，该阳极化电极包括：

厚度为大约 1500 微米或更低的导电整体式体，其中该整体式体通过化学还原陶瓷层的层压材料形成；和

覆盖所述导电的整体式体的绝缘膜。

33.根据权利要求 32 所述的阳极化电极，其中所述导电的整体式体包括钽、铌或其氧化物。

34.根据权利要求 32 所述的阳极化电极，其中所述导电的整体式体包括金属对氧的原子比为 1:小于 2.5 的电子管金属氧化物。

35.根据权利要求 32 所述的阳极化电极，其中所述导电的整体式体包括金属对氧的原子比为 1:小于 1.5 的电子管金属氧化物。

36.根据权利要求 32 所述的阳极化电极，其中所述导电的整体式体包括氧化铌。

37.根据权利要求 32 所述的阳极化电极，其中所述导电的整体式体限定出空间，阳极引线通过该空间插入。

38.根据权利要求 32 所述的阳极化电极，其中所述导电的整体式体具有多于四个边的形状。

39.根据权利要求 38 所述的阳极化电极，其中所述形状是六边形。

40.根据权利要求 32 所述的阳极化电极，其中所述整体式体厚度为大约 1000 微米或更低。

41.根据权利要求 32 所述的阳极化电极，其中所述整体式体的宽厚比为大约 100 微米或更高。

42.根据权利要求 32 所述的阳极化电极，其中所述整体式体的宽厚比为大约 200 微米或更高。

43.一种湿式电解电容器，包括:

含有厚度为大约 1500 微米或更低的导电整体式体和覆盖该导电整体式体的绝缘膜的阳极化电极，其中该整体式体通过化学还原陶瓷层的层压材料形成;

阴极集电器; 和

设置在所述阴极集电器和阳极化电极之间的工作电解质。

44.根据权利要求 43 所述的湿式电解电容器，其中所述导电的整体式体包括钽、铌或其氧化物。

45.根据权利要求 43 所述的湿式电解电容器，其中所述导电的整体式体包括金属对氧的原子比为 1:小于 2.5 的电子管金属氧化物。

46.根据权利要求 43 所述的湿式电解电容器，其中所述导电的整体式体包括金属对氧的原子比为 1:小于 1.5 的电子管金属氧化物。

47.根据权利要求 43 所述的湿式电解电容器，其中所述导电的整体式体包括氧化铌。

48.根据权利要求 43 所述的湿式电解电容器，其中所述导电的整体式体限定出空间，阳极引线通过该空间插入。

49.根据权利要求 43 所述的湿式电解电容器，其中所述整体式体厚度为大约 1000 微米或更低。

50.根据权利要求 43 所述的湿式电解电容器，进一步包括覆盖所述集电器的涂层，该涂层包括电化学活性颗粒。

51.根据权利要求 43 所述的湿式电解电容器，其中所述集电器包括金属。

52.根据权利要求 43 所述的湿式电解电容器，其中所述工作电解质是含水溶液。

用于电解电容器的阳极

技术领域

本发明涉及电解电容器，尤其涉及电解电容器的阳极。

发明背景

电解电容器因它们的容积效率、可靠性和工艺兼容性而越来越多地用于电路设计。通常，电解电容器具有比一些其它类型电容器大的电容/单位体积，这使电解电容器在相对高电流和低频率电路中很有用。已开发的一种电容器为湿式电解电容器，其包括阳极、阴极和液体或“湿”工作电解质。湿式电解电容器往往能提供高电容与低泄漏电流的良好结合。在有些情况下，湿式电解电容器可表现出超越固体电解电容器的优点。例如，湿式电解电容器在一些情况下可在比固体电解电容器高的工作电压下运行。另外，例如，湿式电解电容器在尺寸上可比固体电解电容器大得多，从而对于这类大的湿式电解电容器产生较大的电容。

在常规湿式电解电容器中，阳极可为金属箔(例如铝箔)。由于电容器的静电电容与其电极面积成比例，金属箔的表面可以在形成绝缘膜之前粗糙化或经受化学转化以增加其有效面积。该金属箔的表面粗糙化步骤被称作蚀刻。蚀刻通常通过浸没至盐酸溶液中的方法(化学蚀刻)或者通过在盐酸的水溶液中进行电解的方法(电化学蚀刻)进行。电解电容器的电容通过阳极箔粗糙化的程度(表面积)以及氧化膜的厚度和介电常数确定。

由于通过蚀刻金属箔可以提供的表面积有限，所以还在湿式电解电容器中尝试了采用多孔的烧结体（也被称作“烧结料（slug）”）。钽烧结料例如可以通过使粉状钽颗粒与合适的粘合剂/润滑剂混合以确保所述颗粒在压成阳极时将彼此粘附而形成。粉状的钽在高压下围绕钽线压制并在高温下在真空下烧结以形成海绵样的结构，该结构非常坚固和致密并且非常多孔。所得钽烧结料的多孔性提供大的内表面积。尽管其高表面积，但是阳极烧结料可以呈现高的ESR和电容对频率的的灵敏性。进一步的，所述烧结料在尺寸上通常大于阳极箔，由此使得难以将它们引入需要高容积效率的应用中。

因而，现在对于供湿式电解电容器之用的改进的阳极存在需求。

发明内容

根据本发明的一个实施方案，公开了用于形成电解电容器所用阳极的方法。所述方法包括形成粉浆（slip）组合物，该组合物包括许多陶瓷颗粒和溶剂，该陶瓷颗粒包括电子管金属（valve metal）的氧化物。陶瓷层由粉浆组合物形成，并进行热处理以化学上还原陶瓷颗粒并形成导电阳极。

根据本发明的另一实施方案，公开了形成电解电容器放入阳极化电极。该阳极化电极包括厚度为大约 1500 微米或更低的导电整体式体（monolithic body），其中该整体式体通过化学还原陶瓷层的层压材料形成。进一步的，该阳极化电极包括覆盖所述导电整体式体的绝缘膜。

根据本发明的再一实施方案，公开了包括阳极化电极的湿式电解电容器，该电极包含厚度为大约 1500 微米或更低的导电整体式体和覆盖所述导电整体式体的绝缘膜。所述整体式体通过化学还原陶瓷层的层压材料形成。电容器还包括阴极电流集电器和设置在所述集电器和阳极化电极之间的工作电解质（液）（working electrolyte）。

本发明的其它特征和方面在以下更详细地阐述。

附图说明

在说明书的剩余部分中将参考附图更具体地针对本领域普通技术人员对本发明进行充分并授权的公开，包括其最佳方式，其中：

图 1 是根据本发明用于形成阳极的方法的一个实施方案的示意图；

图 2 是本发明电容器的一个实施方案的剖视图；和

图 3 是本发明电容器的另一实施方案的剖视图。

本说明书和图中附图标记的重复使用意在表示本发明的相同或类似特征或要素。

具体实施方式

本领域普通技术人员能认识到，本讨论仅仅为示例性实施方案的描述，不用于限制本发明的更广泛方面，更广泛方面体现在示例性构造中。

总的说来，本发明涉及由能够化学还原以形成导电材料(例如 NbO、

Ta)的陶瓷颗粒(例如 Nb_2O_5、Ta_2O_5)形成的电容器阳极。例如，包含陶瓷颗粒的粉浆组合物可以初始形成并以薄层形式沉积在载体基底上。如果需要，可以形成多个层以达到阳极的目标厚度。一旦形成，所述一个或多个层经历热处理以化学还原陶瓷颗粒并形成导电阳极。与传统的压制形成的阳极相反，本发明的粉浆形成的阳极可以显示出小的厚度、高宽厚比(即宽度与厚度比)、以及均匀的密度，其又可以导致改进的容积效率和等效串联电阻("ESR")。例如，所述阳极可具有大约 1500 微米或更低的厚度，在一些实施方案中大约 1000 微米或更低，和在一些实施方案中大约 50-大约 500 微米。同样地，所述阳极可具有大约 1 或更大的宽厚比，在一些实施方案中大约 5 或更大，和在一些实施方案中大约 15 或更大。

任何的各种陶瓷颗粒均可以在本发明的粉浆组合物使用。所述陶瓷颗粒的实例可以包括电子管金属的氧化物，所述电子管金属例如钽、铌、铝、铪、钛等等。供本发明之用的陶瓷颗粒的一个特别有效的类型是五氧化二铌(即 Nb_2O_5)，其可以化学还原以形成铌或铌的导电氧化物，例如铌与氧的原子比为 1:小于 2.5 的氧化铌，在一些实施方案中 1:小于 1.5，在一些实施方案中 1:小于 1.1，和在一些实施方案中 1:1.0±0.2。例如，还原的氧化铌可以是 $NbO_{0.7}$、$NbO_{1.0}$、$NbO_{1.1}$ 和 NbO_2。或者，可以采用氧化钽，例如 Ta_2O_5，其可以化学还原为钽或钽的导电氧化物。

所述陶瓷颗粒具有提高它们形成电容器阳极的能力的特征。例如，所述颗粒可具有大约 0.5-大约 10.0m^2/g 的比表面积，在一些实施方案中大约 0.7-大约 5.0m^2/g，和在一些实施方案中大约 2.0-大约 4.0m^2/g。同样地，所得的堆积密度通常为大约 0.1-大约 20 克每立方厘米(g/cm^3)，在一些实施方案中大约 0.5-大约 12g/cm^3，和在一些实施方案中大约 1-大约 8g/cm^3。所述颗粒通常还具有至少大约 60 目的筛分粒度分布，在一些实施方案中大约 60-大约 325 目，和在一些实施方案中大约 100-大约 200 目。所述颗粒还可以具有大于大约 90wt%的纯度水平，在一些实施方案中大于大约 95wt%，和在一些实施方案中大于大约 98wt%。

如果需要，可以采用机械研磨技术以将所述陶瓷颗粒磨碎至需要的尺寸。例如，陶瓷粉末(例如 Nb_2O_5)可以分散在流体介质(例如乙醇、甲醇、氟化流体等等)中以形成浆料。该浆料可随后在磨机中与研磨介质(例如金属球，例如钽)结合。研磨介质的数量一般可以根据磨机的尺寸改变，

例如大约 100-大约 2000，和在一些实施方案中大约 600-大约 1000。可以以任何比例结合起始粉末、流体介质和研磨介质。例如，起始陶瓷粉末与研磨介质的比率可以为大约 1:5 到大约 1:50。同样地，流体介质的体积与起始陶瓷粉末的结合体积的比率可以为大约 0.5:1 至大约 3:1，在一些实施方案中大约 0.5:1 至大约 2:1，和在一些实施方案中大约 0.5:1 至大约 1:1。可以使用的磨机的一些实例描述于美国专利 Nos.5,522,558; 5,232,169; 6,126,097;和 6,145,765，其以其整体针对所有目的通过参考引入本文。

研磨可以进行所需的任何预先确定的时间量以达到目标比表面积。例如，研磨时间可以为大约 30 分钟至大约 40 小时，在一些实施方案中大约 1 小时至大约 20 小时，和在一些实施方案中大约 5 小时至大约 15 小时。研磨可以在任何需要的温度下进行，包括在室温或升高的温度下。研磨以后，流体介质可以从粉末分离或除去，例如通过风干法、加热、过滤、蒸发等等。例如，所述粉末可以任选经历一个或多个酸沥滤步骤以除去杂质。这样的酸沥滤步骤在所属领域是公知的并可以采用任何各种酸类，例如无机酸类(例如，盐酸、氢溴酸、氢氟酸、磷酸、硫酸、硝酸、等等)、有机酸类(例如，柠檬酸、酒石酸、甲酸、草酸、苯甲酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、酞酸、等等)；等等。虽然并不要求，但是所述陶瓷颗粒还可以使用所属领域已知的任何技术附聚。典型的附聚技术包括例如，在真空或惰性气氛中，在大约 800℃-大约 1400℃的温度下进行总时间周期为大约 30-大约 60 分钟的一个或多个热处理步骤。

为了形成粉浆组合物，通常将陶瓷颗粒分散在溶剂中。其中，溶剂用于溶解粉浆组合物的在陶瓷焙烧条件（firing conditions）下易挥发的组分。溶剂还可用于控制粉浆组合物的粘度，从而促进薄膜的形成。可以采用各种溶剂中的任何溶剂，例如水；二醇(例如丙二醇、丁二醇、三乙二醇、已二醇、聚乙二醇、乙氧基二甘醇、和双丙甘醇)；乙二醇醚(例如甲基乙二醇醚、乙基乙二醇醚、和异丙基乙二醇醚)；醚(例如二乙醚和四氢呋喃)；醇(例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、和丁醇)；三酸甘油酯；酮(例如丙酮、甲基乙基酮、和甲基异丁基酮)；酯(例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、二乙二醇醚乙酸酯、和甲氧基丙基乙酸酯)；酰胺(例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基辛酸/癸酸脂肪酸酰胺和 N-烷基吡咯烷酮)；腈(例如乙腈、丙腈、丁腈和苄腈)；亚砜或砜(例如二甲亚砜(DMSO)

和环丁砜)；等等。本发明的一个特别益处是可以采用水性溶剂(例如水)。事实上，水可以组成粉浆组合物中使用的一种或多种溶剂的大约 20wt%或更多，在一些实施方案中大约 50wt%或更多，和在一些实施方案中大约 75wt%-100wt%。

粉浆组合物中使用的一种或多种溶剂的总浓度可以变化，但通常是粉浆组合物的大约 1wt%-大约 50wt%，在一些实施方案中大约 5wt%-大约 40wt%，和在一些实施方案中大约 10wt%-大约 30wt%。当然，使用的一种或多种的溶剂具体量部分地取决于粉浆组合物所需的固体含量和/或粘度。例如，固体含量可以为按重量计大约 20%-大约 90%，更特别地，按重量计大约 30%-大约 80%，并且甚至更加特别地，按重量计大约 40%-大约 75%。通过改变粉浆组合物的固体含量，陶瓷颗粒在粉浆组合物中的存在可以受到控制。例如，为了形成具有较高的陶瓷颗粒含量的粉浆组合物，其配方可以提供有相对高的固体含量以使得更大百分比的颗粒将结合入阳极。此外，粉浆组合物的粘度也可以根据施加方法和/或所用溶剂的类型改变。但是，粘度通常是大约 5 至大约 200 帕-秒，在一些实施方案中大约 10 至大约 150 帕-秒，和在一些实施方案中大约 20 至大约 100 帕-秒，其通过 Brookfield DV-1 粘度计使用在 12rpm 和 25℃操作的 18 号转子测量。如果需要，在粉浆组合物中可以使用增稠剂或其它粘度调节剂以提高或降低粘度。

所述粉浆组合物还可以使用粘合剂以帮助溶剂从粉浆组合物蒸发后陶瓷颗粒保留在未破裂的位置。尽管可以使用任何粘合剂，但是有机粘合剂特别适用于本发明。这样的粘合剂的实例可以包括，例如，聚(乙烯基缩丁醛)；聚(乙酸乙烯酯)；聚(乙烯醇)；聚(乙烯基吡咯烷酮（pyrollidone）)；纤维素聚合物，例如羧甲基纤维素、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；无规立构聚丙烯、聚乙烯；聚乙二醇(例如来自 Dow Chemical Co.的 Carbowax)；硅聚合物，例如聚(甲基硅氧烷)、聚(甲基苯基硅氧烷)；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；环氧乙烷和氧化丙烯的共聚物；含氟聚合物，例如聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯和氟-烯烃共聚物；和丙烯酸类聚合物，例如聚丙烯酸钠、聚(低级烷基丙烯酸酯)，聚(低级烷基甲基丙烯酸酯)、和低级烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的共聚物。

供粉浆组合物之用的特别合适的粘合剂是玻璃化转变温度为大约

50℃或更低以使得所得粉浆组合物的挠性不受到显著限制的胶乳聚合物粘合剂。而且，所述胶乳聚合物还通常具有大约-35℃或更高的玻璃化转变温度以最小化其粘合性。可以在本发明中使用的一些合适的聚合物网格（lattice）可以基于聚合物例如，但不局限于，苯乙烯-丁二烯聚合物、聚乙酸乙烯酯均聚物、乙烯基-乙酸酯乙烯共聚物、乙烯基-乙酸酯丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物、乙烯-氯乙烯聚合物、乙烯-氯乙烯-乙酸乙烯酯聚合物、聚氯乙烯聚合物、腈聚合物、和任何其它在所属领域已知的合适胶乳聚合物。可以在本发明中使用的市售丙烯酸粘合剂例如包括: Rhoplex™ AC-261、Rhoplex™ EC-1791、Rhoplex™ 2019R、Rhoplex™ B-60-A、和 Rhoplex™ EC-2885，其可从 Rohm and Haas Co 获得。

除了粘合剂之外，所述粉浆组合物还可以包括促进陶瓷颗粒形成电容器阳极的能力的其它组分。例如，在粉浆组合物中可以使用一种或多种分散剂以减少悬浮体的表面张力。一种类别的适合分散剂包括具有酸基的阴离子聚合物或其盐。这样的聚合物通常例如包含至少一种含有烯属不饱和酸的单体和任选至少一种烯属不饱和非离子单体。合适的酸单体包括具有羧酸基团的单体，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、马来酸、衣康酸单甲基酯、富马酸单甲酯、和富马酸单丁酯；酐，例如马来酐和衣康酸酐；或其组合。合适的烯属不饱和单体包括(甲基)丙烯酸的烷基酯，例如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯；(甲基)丙烯酸的羟基酯，例如甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、和甲基丙烯酸羟丙酯；芳族单体，例如苯乙烯和α-甲基苯乙烯；和链烯，例如二异丁烯。合适的阴离子聚合物分散剂的市售实例包括例如，Tamol™ 731A(聚(马来酐)的钠盐)和 Tamol™ 850(聚(甲基丙烯酸甲酯)的钠盐)，其中两者都可从 Rohm & Haas Co 获得。

还可以在粉浆组合物中使用润湿剂或表面活性剂以促进形成具有合意的铺展性的均匀一致的粉浆组合物。合适的表面活性剂可以包括阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性表面活性剂，等等。非离子表面活性剂例如可具有疏水基，例如长链烷基或烷基化的芳基，以及包括一定数目(例如 1-大约 30)的乙氧基和/或丙氧基部分的亲水链。可以使用的一些类别的非离子表面活性剂的实例包括但不局限于，乙氧基化烷基酚、乙氧基化和丙氧基化的脂肪醇、甲基葡萄糖的聚乙二醇醚、山梨糖醇的聚乙二醇醚、环氧乙烷-氧化丙烯嵌段共聚物、

脂肪(C_8-C_{18})酸类的乙氧基化酯、环氧乙烷与长链胺或酰胺的缩合产物、环氧乙烷与醇的缩合产物，及其混合物。特别合适的非离子表面活性剂可以包括1摩尔在直链或支链烷基中含有大约8-18个碳原子的烷基酚与大约5-30摩尔的环氧乙烷的聚环氧乙烷缩合物。烷基酚乙氧化物的具体实例包括壬基酚缩合的，大约9.5摩尔环氧乙烷每摩尔壬基酚；二壬基酚缩合的，大约12摩尔环氧乙烷每摩尔酚；二壬基酚缩合的，大约15摩尔环氧乙烷每摩尔酚；和二异辛基酚（diisoctylphenol）缩合的，大约15摩尔环氧乙烷每摩尔酚。这样的化合物可以商品名 Triton™ CF-100 从 Midland，Michigan 的 Dow Chemical Co 商购。

还可以在粉浆组合物中使用增塑剂以提高粉浆组合物的成膜特征，并向未经过后续处理的（green）条带提供较低温度下的挠性。增塑剂是众所周知的并可以使用各种各样的增塑剂。典型增塑剂的实例包括矿物油；二醇如丙二醇；邻苯二甲酸酯类如邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸苄基丁酯；以及长链脂族酸类，例如油酸和硬脂酸；及其混合物。

粉浆组合物各组分的浓度可根据所需的热量、使用的施加方法的湿提取能力（wet pick–up）等等改变。例如，粉浆组合物内陶瓷颗粒的量通常为大约 20wt%-大约 90wt%，在一些实施方案中大约 40wt%-大约85wt%，和在一些实施方案中大约60wt%-大约80wt%。一种或多种粘合剂还可以组成粉浆组合物的大约0.01wt%-大约20wt%，在一些实施方案中大约 0.1wt%-大约 15wt%，和在一些实施方案中大约 1wt%-大约10wt%。其它组分，如分散剂、表面活性剂、增塑剂等等，可各自组成粉浆组合物的大约 0.001wt%-大约 10wt%，在一些实施方案中大约0.01wt%-大约5wt%，和在一些实施方案中大约0.1wt%-大约3wt%。

无论粉浆组合物形成的特别方式如何，使用已知的方法如印刷、条带拉制（tape drawing）、条带流延(又名刮涂或刃涂)、模制、挤出、排液流延（drain casting）等等将所述粉浆组合物以薄片形式沉积在基底上。例如，粉浆组合物可以应用于多孔模具的空腔并干燥以形成薄片。或者，粉浆组合物可通过孔口简单地挤出以形成所述片。

在一个特别的实施方案中，粉浆组合物条带流延在载体基底上。所述载体基底可以由各种不同的材料形成，如聚烯烃(例如聚丙烯、聚乙烯等等)、聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等等)、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯(例如聚甲基丙烯酸甲酯)、聚苯乙烯、聚砜、聚

醚砜、乙酸丁酸纤维素、玻璃、金属、其组合；等等。在一个特别的实施方案中，所述载体基底由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)形成。载体基底可以为膜、片材、面板或板形式的材料，并可以通过任何公知的方法形成，例如吹制、流延、挤出、注入模制等等。粉浆涂覆的载体基底可随后在刀刃组件(例如，刀具、刮片等等)下通过，以刀刃组件下的间隙控制涂层的厚度。铺展在载体基底上以后，干燥粉浆组合物以除去其易挥发组分。所得干燥层可以从载体基底剥离，从而得到独立的（free-standing）、未经过后续加工的条带。示例性的流延技术描述于例如，美国专利：Howatt 的 No. 2,582,993; Park,Jr. 的 2,966,719; Zellner,等的 4,786,342; Shanefield,等的 5,002,710;和 Wang,等的 6,776,861，其以其整体针对所有目的通过参考引入本文。

例如，参照图 1，显示了可以在本发明中使用的条带流延方法的一个实施方案。如描述的，液体粉浆组合物 14 最初被倾注、泵送或者以其它方式提供至液体贮器 10。液体粉浆组合物 14 可随后从贮器设置到移动的载体基底薄膜 13 上，该薄膜从供给辊 12 展开并通过辊 32 拉紧。粉浆组合物 14 由此润湿载体基底薄膜 13 并由该薄膜携带通过在刮片 15 与薄膜 13 之间形成的间隙 22 以形成陶瓷层 24。间隙 22 的尺寸影响所得陶瓷层的厚度，并可以通过改变刮片 15 的高度和/或位置来调节。通常，所述厚度为大约 1-大约 150 微米，在一些实施方案中大约 5-大约 100 微米，并且在一些实施方案中大约 20-大约 80 微米。一旦形成，所述陶瓷层 24 可随后输送到干燥区，在该区溶剂从粉浆组合物蒸发以形成干燥的“未经过后续处理的”条带层。干燥可以在环境条件下(例如在空气中在环境温度下)或通过任何所属领域公知的已知干燥技术（例如烘箱）完成。一旦干燥，“未经过后续处理的”条带层然后卷绕在拉紧辊 36 上用于后续加工，例如将条带切割至一定形状(例如六边形、正方形、圆形、椭圆形、矩形、三角形等等)。

尽管可以使用单层条带以形成本发明的电容器阳极，但也可以使用多个层。所述层可以例如在流延过程期间形成。或者，可以形成未后续处理条带的分离的层、堆叠，并随后一起层压以产生阳极。无论它们以何特别的方式形成，多个层的使用提供了许多好处，包括帮助最小化在粉浆组合物中可能发生的任何变化的能力。所用个体层的数目通常可以改变，但通常为 2-50，在一些实施方案中为 3-30，以及在一些实施方案

中 4-20。堆叠层的总厚度较小以使所得阳极薄。例如，所述层的总厚度通常是大约 2000 微米或更低，在一些实施方案中大约 1000 微米或更低，以及在一些实施方案中大约 100-大约 800 微米。

当将多个条带层堆叠在一起时，常常希望在相邻的条带层之间安置稍后在焙烧期间除去的一个或多个牺牲元件（sacrificial members）。因此，在除去所述牺牲元件时，可以在所得阳极中保留相应于各个元件的尺寸和形状的空间。这样的空间可以提供许多益处，包括提高阳极的多孔性，提供用于插入阳极引线的位置等等。所述牺牲元件通常可以由能够在后续焙烧步骤中除去的任何材料形成。通常，还选择所述材料以在阳极形成期间具有足够的强度和完整性以使得条带层不会坍塌在烧尽所述元件留下的空间上。为此目的示例性材料包括例如，合成聚合物，例如聚酰胺(例如尼龙 6、尼龙 66、尼龙 11 或尼龙 12)、聚酯、聚氯乙烯、含氟聚合物(例如聚偏二氟乙烯)、聚烯烃类(例如聚烯烃)等等。这样的合成聚合物可以组成所述插入材料的大约 50wt%或更多，在一些实施方案中大约 70wt%或更多，和在一些实施方案中大约 90wt%或更多。所述牺牲元件的形式也可以按需选择，例如具有任何已知构造的纤维，例如单丝或复丝(例如编织物)、油墨等等。

所述一个或多个牺牲元件的一个益处是一个或多个空间的所需形状和尺寸可以通过选择适当的一个或多个牺牲元件来容易地控制。例如，当所述空间被配置为容纳阳极引线时，该空间的截面尺寸的目标值可以比所述线的实际尺寸略大以适应条带层在随后焙烧期间的收缩。例如，该空间的目标可以为具有比所述线的各个尺寸大至少大约 1%，在一些实施方案中至少大约 2%，和在一些实施方案中大约 5%-大约 20%的截面宽度。引线通常具有大约 50-大约 1000 微米的截面宽度，在一些实施方案中大约 100-大约 750 微米，和在一些实施方案中大约 150-大约 500 微米。因此，所述空间可具有大约 55-大约 1200 微米的目标截面宽度，在一些实施方案中大约 110-大约 900 微米，和在一些实施方案中大约 165-大约 600 微米。为了获得这样的空间，该牺牲元件的相应截面宽度也可以为大约 55-大约 1200 微米，在一些实施方案中大约 110-大约 900 微米，和在一些实施方案中大约 165-大约 600 微米。对于所述一个或多个牺牲元件和相应的一个或多个空间的形状也没有限制，并且可以为长方形、正方形、圆形、椭圆形、三角形、六边形等等。

无论是否采用牺牲元件，所述条带层通常使用任何惯用的压制技术压紧以形成整体式阳极体。可以采用惯用的压制模具，例如使用模头和一个或多个冲杆的单工位压床。或者，可以使用砧座型压制模具，其仅仅使用模头和单一的下冲杆。单工位压制模具可以若干基本类型获得，例如具有改变能力的凸轮、肘杆（toggle）/钩爪和偏心/曲轴式压机，例如单动、双动、浮沉模具、移动平台、无砧座锤锤头、螺杆、冲击、热压、精压（coining）或精压（sizing）。通常可以选择压制的时间和压力以提供所需的整体式体而位于整体式体中的任何牺牲元件的完整性均没有显著破坏。同时，如果需要，可以采用连续的压制步骤以将一个或多个牺牲元件预层压至条带层并其后以形成整体式体。

压制之后，所得整体式阳极体可随后切块成为任何所需的形状，例如正方形、矩形、圆形、椭圆形、三角形等等。具有多于四(4)个边缘的多边形状(例如六边形、八边形、七边形、五边形等等)由于它们相对高的表面积是特别所需的。阳极还可以具有“开槽”形状，其含有一个或多个沟道、凹槽、凹坑或压痕以提高表面和容积之比来最小化 ESR 并扩展电容的频率响应。这样的“开槽”阳极描述于例如美国专利: Webber 等的 Nos.6,191,936; Maeda 等的 5,949,639; 和 Bourgault 等的 3,345,545，以及美国专利申请 Hahn 等的 No.2005/0270725，其全部以其整体通过参考引入本文。

切块的阳极体然后经历加热步骤，其中体内非陶瓷组分(例如粘合剂、牺牲元件、分散剂、润湿剂、溶剂等等)的大多数（如果不是全部的话）被除去。阳极体加热的温度取决于阳极体中采用的组分的类型。例如，阳极体通常通过烘箱加热，该烘箱在大约 500℃-大约 1750℃的温度下操作，在一些实施方案中大约 600℃-大约 1600℃，和在一些实施方案中大约 700℃-大约 1500℃。这样的加热可以实施大约 10-大约 300 分钟，在一些实施方案中大约 20-大约 200 分钟，和在一些实施方案中大约 30 分钟-大约 90 分钟。加热可以在空气中或者在受控气氛下(例如在真空下)发生。

无论如何，阳极体经历热处理以通过化学还原陶瓷颗粒形成导电阳极体。例如，电子管金属五氧化物(例如 Nb_2O_5)可以还原成金属对氧的原子比为 1:小于 2.5，在一些实施方案中 1:小于 2.0，在一些实施方案中 1:小于 1.5，和在一些实施方案中 1:1 的电子管金属氧化物。此类电子管

金属氧化物实例可以包括氧化铌(例如 NbO)、氧化钽等等，并更详细地描述于美国专利 Fife 的 No6,322,912，其以其整体通过参考引入本文。为了完成所需的化学还原，通常采用从陶瓷接受氧原子的吸气材料（getter material）。所述吸气材料可以为能够将具体的起始陶瓷还原为氧还原的陶瓷的任何材料。优选，吸气材料包括钽、铌、其合金或其组合。该吸气材料可以具有任何形状或尺寸。例如，吸气材料可以为含有待还原的氧化铌的托盘形式或者可以是以颗粒或粉末粒度。

热处理也通常发生在促进氧原子从陶瓷到吸气材料转移的气氛中。例如，热处理可以在还原气氛中进行，例如在真空、惰性气体、氢等等中。所述还原气氛可以是大约 10 托-大约 2000 托的压力，在一些实施方案中大约 100 托-大约 1000 托，和在一些实施方案中大约 100 托-大约 930 托。还可以采用氢及其它气体(例如氩或氮)的混合物。热处理可以使用在金属热处理中常用的任何热处理装置或炉子进行。热处理的温度、还原气氛和时间可取决于许多因素，例如陶瓷的类型、陶瓷的还原量、吸气材料的量和吸气材料的类型。通常，热处理在大约 800℃-大约 1900℃的温度下实施，在一些实施方案中大约 1000℃-大约 1500℃，和在一些实施方案中大约 1100℃-大约 1400℃，时间为大约 5 分钟-大约 100 分钟，和在一些实施方案中大约 30 分钟-大约 60 分钟。

化学还原热处理之后，还可以将引线插入通过除去任选的牺牲元件而留下的空间中。或者，引线可以使用任何其它已知技术(例如焊接、激光焊接、粘合剂等等)附着于阳极体。在某些实施方案中，引线可以附着于陶瓷阳极体(在化学还原之前)。为了促进这样的附着，可以将导电陶瓷材料(例如 NbO)应用于引线。阳极引线可以由任何导电材料形成，例如钽、铌、铝、铪、钛等等，以及其氧化物和/或氮化物。其后，烧结阳极体以形成多孔的整体团块（integral mass）。通过烧结，阳极体可由于颗粒之间结合的增长而收缩。进一步的，结合还可以在阳极引线和阳极体之间形成。通常，烧结在大约 1000℃-大约 2500℃的温度下实施，在一些实施方案中大约 1100℃-大约 2000℃，和在一些实施方案中大约 1200℃-大约 1800℃，时间为大约 5 分钟-大约 400 分钟，和在一些实施方案中大约 30 分钟-大约 200 分钟。应该理解，烧结不必在独立于陶瓷化学还原的步骤中进行。事实上，如果需要的话，则这样的步骤可以在同时发生的加热步骤中进行。

一旦形成，阳极可以被阳极化以使得绝缘膜在阳极上和阳极内形成。阳极化是电化学过程，通过该过程阳极金属被氧化以形成介电常数比较高的材料。例如，氧化铌(NbO)阳极可以阳极化以形成五氧化二铌(Nb_2O_5)。具体地，一个实施方案中，氧化铌阳极在升高的温度(例如大约85℃)浸入弱酸溶液(例如磷酸、多磷酸、其混合物等等)中以形成具有一定厚度的五氧化二铌涂层，所述高温由受控量的电压和电流提供。电源最初保持在恒定电流直至到达需要的形成电压。此后，电源保持在恒定电压以确保在阳极的表面上形成所需的绝缘体厚度。阳极化电压通常为大约10-大约200伏特，和在一些实施方案中大约20-大约100伏特。除了在阳极的表面上形成之外，一部分的绝缘氧化膜还通常将在所述材料的孔表面上形成。应该理解，所述绝缘膜可以由其它类型的材料并使用不同的技术形成。

一般而言，本发明的阳极可以在任何电解电容器中使用。由于其低厚度和高宽厚比，该阳极特别适合于湿式电解电容器，该湿式电解电容器包括阳极、阴极、以及设置在阳极和阴极之间并与阳极和阴极接触的工作电解质。就此而言，本发明中可以形成的工作电解质、阴极、和湿式电解电容器的各种实施方案现在将更详细地描述。应该理解，以下描述仅仅是示例性的，并且通过本发明还可以预料到多个其它实施方案。

I. 工作电解质

工作电解质是在阳极和阴极之间提供连接通路的电活性材料，并且通常为液体，例如溶液(例如含水或无水的)、分散体、凝胶等等的形式。例如，该工作电解质可以是酸(例如硫酸、磷酸或硝酸)的水溶液、碱(例如氢氧化钾)或盐(例如铵盐，例如硝酸盐)的含水溶液，以及所属领域已知的任何其它合适的工作电解质，例如溶于有机溶剂的盐(例如溶于二醇基溶液的铵盐)。各种其它电解质描述于 Evans 等的美国专利Nos.5,369,547和6,594,140，其以其整体通过参考引入本文。

在一个特别的实施方案中，电解质是相对中性的并具有大约5.0-大约8.0的pH，在一些实施方案中大约5.5-大约7.5，和在一些实施方案中大约6.0-大约7.5。尽管具有中性的pH水平，但该电解质仍然是导电的。例如，电解质可具有大约10或更高毫西门子每厘米(“mS/cm”)的电导率，在一些实施方案中大约30mS/cm或更高，和在一些实施方案中大

约 40mS/cm-大约 100mS/cm，在 25℃的温度下测定。电导率的值可通过使用任何已知的电导仪(例如 Oakton Con Series 11)在 25℃的温度下获得。

工作电解质可包括帮助优化其导电性、pH、以及在存储和使用电容器期间的稳定性的多种组分。例如，通常使用用作所述电解质的其它组分的载体的溶剂。所述溶剂可以组成电解质的大约 30wt%-大约 90wt%，在一些实施方案中大约 40wt%-大约 80wt%，和在一些实施方案中大约 45wt%-大约 70wt%。可以使用任何的各种溶剂，例如水(例如，去离子水)；醚(例如，二乙醚以及四氢呋喃)；醇(例如，甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇和丁醇)；三酸甘油酯；酮(例如，丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮)；酯(例如，乙酸乙酯、乙酸丁酯、二乙二醇醚乙酸酯和甲氧基丙基乙酸酯)；酰胺(例如，二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基辛酸/癸酸脂肪酸酰胺以及 N-烷基吡咯烷酮)；腈(例如，乙腈、丙腈、丁腈以及苄腈)；亚砜或砜(例如，二甲亚砜(DMSO)以及环丁砜)；等等。尽管不一定需要，常常希望使用水性溶剂(例如水)以帮助电解质的 pH 保持在相对中性的水平。事实上，水可以组成电解质中使用的一种或多种溶剂的大约 50wt%或更多，在一些实施方案中大约 70wt%或更多，和在一些实施方案中大约 90wt%-100wt%。

工作电解质的电导率可以由一种或多种离子化合物（即含有一种或多种离子或能够在溶液中形成一种或多种离子的化合物）提供。合适的离子化合物可包括，例如，无机酸类，例如盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、多磷酸、硼酸、含硼的酸，等等；有机酸类，包括羧酸类，例如丙烯酸、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、没食子酸、酒石酸、柠檬酸、甲酸、乙酸、羟基乙酸、草酸、丙酸、酞酸、间苯二酸、戊二酸、葡糖酸、乳酸、天冬氨酸、谷氨酸、衣康酸、三氟乙酸、巴比土酸、肉桂酸、苯甲酸、4-羟基苯甲酸、氨基苯甲酸，等等；磺酸类，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，等等；聚合酸类，例如聚(丙烯酸)或聚(甲基丙烯酸)酸和其共聚物(例如，马来酸-丙烯酸、磺酸-丙烯酸、和苯乙烯-丙烯酸系共聚物)、鹿角菜（carageenic）酸、羧甲基纤维素、藻酸，等等；等等。还可以使用上述酸类的酐(例如马来酐)和盐。所述盐可以为金属盐形式，例如钠盐、钾盐、钙盐、铯盐、锌盐、

铜盐、铁盐、铝盐、锆盐、镧盐、钇盐、镁盐、锶盐、铈盐)，或者由所述酸与胺(例如，氨、三乙胺、三丁胺、哌嗪、2-甲基哌嗪、聚烯丙胺)反应制备的盐。

选择离子化合物的浓度以实现电导率和 pH 之间的所需平衡。也就是说，强酸(例如磷酸)可以用作离子化合物，但是其浓度通常受到限制以保持所需的中性 pH 水平。在使用时，强酸通常组成电解质的大约 0.001wt%-大约 5wt%，在一些实施方案中大约 0.01wt%-大约 2wt%，和在一些实施方案中大约 0.1wt%-大约 1wt%。另一方面，可以使用弱酸(例如乙酸)，只要达到所需的电导率即可。在使用时，弱酸通常组成电解质的大约 1wt%-大约 40wt%，在一些实施方案中大约 2wt%-大约 30wt%，和在一些实施方案中大约 5wt%-大约 25wt%。如果需要，可以在电解质中使用弱酸和强酸的共混物。离子化合物的总浓度可以改变，但通常是电解质的大约 1wt%-大约 50wt%，在一些实施方案中大约 2wt%-大约 40wt%，和在一些实施方案中大约 5wt%-大约 30wt%。

如果需要，还可以在电解质中使用碱性 pH 改性剂，其使用量能够有效平衡离子化合物对 pH 的影响。合适的碱性 pH 改性剂可包括，但不局限于氨；单、二和三烷基胺；单、二和三烷醇胺；碱金属和碱土金属氢氧化物；碱金属和碱土金属硅酸盐；及其混合物。碱性 pH 改性剂的具体实例是氨；氢氧化钠、钾和锂；硅酸钠、钾和锂；单乙醇胺；三乙胺；异丙醇胺；二乙醇胺；和三乙醇胺。

为了确保电解质在正常的存储和使用条件保持稳定，通常期望其凝固点为大约-20℃或更低，和在一些实施方案中，大约-25℃或更低。如果需要，可以使用一种或多种防冻剂，例如二醇(例如丙二醇、丁二醇、三乙二醇、已二醇、聚乙二醇、乙氧基二甘醇、双丙甘醇等等)；乙二醇醚(例如甲基乙二醇醚、乙基乙二醇醚、异丙基乙二醇醚等等)；等等。尽管防冻剂的浓度可以改变，但是其存在量通常是电解质的大约 5wt%-大约 50wt%，在一些实施方案中大约 10wt%-大约 40wt%，和在一些实施方案中大约 20wt%-大约 30wt%。也应注意，电解质的沸点通常是大约 85℃或更高，和在一些实施方案中大约 100℃或更高，以使得电解质在升高的温度保持稳定。

还可以在工作电解质中使用去极化剂以帮助抑制氢气在电解电容器阴极的析出，否则该析出可能成为电容器凸起并最后失效的起因。在

使用时，去极化剂通常组成电解质的大约百万分之一到大约百万分之500份(“ppm”)，在一些实施方案中大约10-大约200ppm，和在一些实施方案中大约20-大约150ppm。

合适的去极化剂可包括硝基芳族化合物，例如2-硝基酚、3-硝基酚、4-硝基酚、2-硝基苯甲酸、3-硝基苯甲酸（benzonic acid）、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-硝基苯甲醚、3-硝基苯甲醚、4-硝基苯甲醚、2-硝基苯甲醛、3-硝基苯甲醛、4-硝基苯甲醛、2-硝基苯甲醇、3-硝基苯甲醇、4-硝基苯甲醇、2-硝基酞酸、3-硝基酞酸、4-硝基酞酸、等等。用于本发明的特别合适的硝基芳族去极化剂是硝基苯甲酸类、其酐或盐，由一个或多个烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基等等取代。这样的烷基取代的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；其酐或盐；等等。并不意欲受到理论限制，据信，当阴极电位达到低区域或电池电压高时，烷基取代的硝基苯甲酸化合物可以优先地电化学吸附在阴极表面的活性部位上，并可以随后在阴极电位上升或电池电压低时从其中解吸进入电解质中。以此方式，所述化合物是“电化学可逆的”，这可以提供对氢气产生改进的抑制。

II. 阴极

阴极可以使用任何的各种技术构造。在一个实施方案中，阴极含有由适用于形成电容器的任何金属形成的集电器，例如钽、铌、铝、镍、铪、钛、铜、银、钢(例如不锈钢)、其合金，等等。阴极集电器的结构通常可如本领域技术人员所公知的那样改变。例如，集电器可以为容器、罐、箔、片材、泡沫体、筛孔（mesh）、筛网（screen）、布料、毡等等的形式。在一个实施方案中，阴极集电器是筛孔材料。选择阴极集电器的表面积以提供一定水平的电容量。例如，所述阴极集电器覆盖大约0.1-大约25平方厘米的表面积，在一些实施方案中大约0.2-大约15平方厘米，和在一些实施方案中大约0.5-大约10平方厘米。应该理解，集电器的比表面积可以比上述的指定范围大许多。

在某些实施方案中，阴极涂层在集电器上形成，其在与电解质的界面处支持电化学电容并具有高的表面积对体积比率。阴极涂层可含有电

化学活性颗粒，该颗粒是导电的以使得电解质保持与阴极集电器好的电接触。导电性的程度可以依据电化学活性颗粒在大约20℃的“电阻系数”表征，其通常小于大约1欧姆-厘米，在一些实施方案中小于大约$1x10^{-2}$欧姆-厘米，在一些实施方案中小于大约$1x10^{-3}$欧姆-厘米，并在一些实施方案中小于大约$1x10^{-4}$欧姆-厘米。电化学活性颗粒增加有效的阴极表面积，在其上电解质与阴极集电器电化学联系。如此增加的有效阴极表面积使得可以形成如下电容器：它对于给定尺寸具有增加的阴极电容和/或对于给定电容具有减小的尺寸。通常，电化学活性颗粒具有至少大约$200m^2/g$的比表面积，在一些实施方案中至少大约$500m^2/g$，和在一些实施方案中至少大约$1500m^2/g$。为了达到所需表面积，电化学活性颗粒通常具有小的尺寸。例如，电化学活性颗粒的中值粒径可以小于大约100微米，在一些实施方案中大约1-大约50微米，和在一些实施方案中大约5-大约20微米。同样，所述电化学活性颗粒可以是多孔的。并不意欲受到理论限制，据信多孔颗粒为电解质提供通道以更好地接触阴极集电器。例如，电化学活性颗粒可具有平均直径大于大约5埃的孔/通道，在一些实施方案中大于大约20埃，和在一些实施方案中大于大约50埃。

可以使用任何的各种电化学活性颗粒。例如，金属可以用作电化学活性颗粒，例如由钌、铱、镍、铑、铼、钴、钨、锰、钽、铌、钼、铅、钛、铂、钯、和锇，以及这些金属的组合形成的颗粒。例如，在一个特别的实施方案中，电化学活性颗粒是钯颗粒。在本发明中还可以使用非绝缘的氧化物颗粒。合适的氧化物可包括选自如下的金属：钌、铱、镍、铑、铼、钴、钨、锰、钽、铌、钼、铅、钛、铂、钯、和锇，以及这些金属的组合。特别合适的金属氧化物包括二氧化钌(RuO_2)和二氧化锰(MnO_2)。还可以使用具有所需水平的导电性的含碳颗粒，例如活性碳、炭黑、石墨等等。一些合适形式的活性碳和用于形成其的技术描述于美国专利：Ivey等的No5,726,118；Wellen等的5,858,911；以及Shinozaki等的美国专利申请No.2003/0158342，其全部以其整体通过参考引入本文。

由于常常难以直接将电化学活性颗粒结合至阴极集电器，所以还可以在阴极涂层中使用粘合剂以有效地将电化学活性颗粒粘附至阴极集电器。可以使用提供所需水平的粘附强度的任何粘合剂。例如，合适的粘合剂可包括聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、羧甲基纤维素、氟烯烃共聚

物交联聚合物、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚酰亚胺、石油沥青、煤沥青和酚树脂。

在一个特别的实施方案中，在阴极涂层中使用无定形聚合物粘合剂以帮助电化学活性颗粒粘附至阴极集电器。许多常用的粘合剂由本质上是半晶态或晶态(例如聚四氟乙烯)的热塑性聚合物形成。在电容器的形成期间，这样的粘合剂通常熔化并由此"润湿"电化学活性颗粒的大部分。相反，据信具有相对高"玻璃化转变温度"("Tg")的无定形聚合物不会经历熔体流动至和常用的热塑性粘合剂相同的程度，并因此留下部分颗粒未覆盖以充当与电解质和集电器的电化学界面，由此提高电容量。更具体地说，本发明的无定形聚合物通常具有大约 100℃或更高的玻璃化转变温度，在一些实施方案中大约 150℃或更高，和在一些实施方案中大约 250℃或更高。如本领域所公知的，玻璃化转变温度可以使用差示扫描量热法("DSC")根据 ASTMD-3418 测定。

可以使用具有所需玻璃化转变温度的任何的各种无定形聚合物。一个类别的特别合适的无定形聚合物是热塑性聚酰亚胺，其通常含有通过酰亚胺键（即其中两个羰基连接至相同的氮原子的键）偶联的芳环。合适的热塑性聚酰亚胺可包括例如，聚(酰胺-酰亚胺)，例如可以从 Solvay Polymers 以名称 Torlon ™获得；聚(醚-酰亚胺)，例如可以从 GE Plastics 以命名 Ultem ™获得)；其共聚物；等等。例如，酰胺-酰亚胺聚合物可以衍生自酰胺-酰胺酸聚合物前体。该聚酰胺-酰胺酸前体然后热固化，通常在高于大约 150℃的温度，以形成聚酰胺-酰亚胺。聚酰胺-酰胺酸可以通过至少一种多元羧酸酐或其衍生物与至少一种伯二胺的缩聚反应制备。更特别地，该酸酐通常是偏苯三酸或其衍生物，例如偏苯三酸酐的低级烷基酯或偏苯三酸卤化物(例如，偏苯三酸酐的酰基氯，即氯化偏苯三酸酐(TMAC)。伯二胺通常类似地是芳族二胺，例如对苯二胺、间苯二胺、氧基双(苯胺)、联苯胺（benzidene）、1,5-二氨基萘、氧基双(2-甲基苯胺)2,2-双[4-(对氨基苯氧基)苯基]丙烷、双[4-(对氨基苯氧基)]苯、双[4-(3-氨基苯氧基)]苯、4,4'-亚甲基二苯胺或其组合。其它有用的芳族伯二胺的实例描述于美国专利号：Cole 等的 5,230,956 和 Ireland 等的 6,479,581，其以其整体通过参考引入本文。特别合适的芳族二胺包括间苯二胺和氧基双(苯胺)。

尽管并不要求，但是无定形聚合物粘合剂可以以颗粒形式提供以提

高其粘附特性。在使用时，这样的粘合剂颗粒通常具有大约 1-大约 250 微米的粒径分布，和在一些实施方案中大约 5-大约 150 微米。例如，颗粒可具有大约 150 微米或更低的 D_{90} 粒度分布(90wt%的颗粒具有报告值以下的直径)，在一些实施方案中大约 100 微米或更低，和在一些实施方案中大约 75 微米或更低。

阴极涂层中电化学活性颗粒和粘合剂的相对量可以根据电容器所需的性质改变。例如，更大相对量的电化学活性颗粒通常将导致具有更大阴极电容的电容器。但是，如果电化学活性颗粒的量太大，阴极涂层可能不足以结合至阴极集电器。因此，为了实现这些性质之间适当的平衡，阴极涂层通常分别含有的电化学活性颗粒和粘合剂的重量比为大约 0.5:1-大约 100:1，在一些实施方案中大约 1:1-大约 50:1，和在一些实施方案中大约 2:1-大约 20:1。所述电化学活性颗粒可以组成阴极涂层的大约 50wt%-大约 99wt%，在一些实施方案中大约 60wt%-大约 98wt%，和在一些实施方案中大约 70wt%-大约 95wt%。同样地，粘合剂可组成阴极涂层的大约 1wt%-大约 40wt%，在一些实施方案中大约 2wt%-大约 30wt%，和在一些实施方案中大约 5wt%-大约 20wt%。

除了含有电化学活性颗粒和粘合剂之外，阴极涂层还可以含有其它组分。例如，在一些实施方案中可以使用导电的填料以进一步提高涂层的导电性。这样的导电填料可能在抵消可能由于粘合剂覆盖电化学活性颗粒的一部分表面而引起的导电性的任何损失方面特别有益。可以使用任何合适的导电填料，例如金属颗粒(例如，银、铜镍、铝等等)；非金属颗粒(例如炭黑、石墨等等)。在使用时，导电填料可组成阴极涂层的大约 1wt%-大约 40wt%，在一些实施方案中大约 2wt%-大约 30wt%，和在一些实施方案中大约 5wt%-大约 20wt%。

为了将涂层施加至阴极集电器，电化学活性颗粒、粘合剂和/或导电填料可以分别或一起与溶剂混合，以形成涂料制剂。可以采用任何溶剂，例如水；二醇(例如，丙二醇、丁二醇、三乙二醇、已二醇、聚乙二醇、乙氧基二甘醇、和双丙甘醇)；乙二醇醚(例如甲基乙二醇醚、乙基乙二醇醚、和异丙基乙二醇醚)；醚(例如二乙醚和四氢呋喃)；醇(例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、和丁醇)；三酸甘油酯；酮(例如丙酮、甲基乙基酮、和甲基异丁基酮)；酯(例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、二乙二醇醚乙酸酯、和甲氧基丙基乙酸酯)；酰胺(例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、

二甲基辛酸/癸酸脂肪酸酰胺和N-烷基吡咯烷酮)；腈(例如乙腈、丙腈、丁腈和苄腈)；亚砜或砜(例如、二甲亚砜(DMSO)和环丁砜)；等等。尽管溶剂的浓度通常可以改变，但是其存在量通常是涂料制剂的大约25wt%-大约95wt%，在一些实施方案中大约30wt%-大约90wt%，和在一些实施方案中大约40wt%-大约85wt%。

涂料制剂的固体含量和/或粘度通常可依照要求改变以实现所需的涂层厚度。例如，固体含量可以为大约5%-大约60wt%，更特别地，大约10%-大约50wt%，并且甚至更加特别地，大约20%-大约40wt%。通过改变涂料制剂的固体含量，涂层中颗粒的存在可以受到控制。例如，为了形成具有较高的电化学活性颗粒含量的阴极涂层，该制剂可以提供有相对高固体含量以使得更大百分比的颗粒在施加过程中并入涂层。此外，涂料制剂的粘度也可以根据涂布方法和/或所用溶剂的类型改变。例如，对于一些涂布技术(例如浸涂)可以使用较低粘度，而对于其它涂布技术可以使用较高的粘度。通常，所述粘度小于大约$2x10^6$厘泊，在一些实施方案中小于大约$2x10^5$厘泊，在一些实施方案中小于大约$2x10^4$厘泊，和在一些实施方案中小于大约$2x10^3$厘泊，例如通过Brookfield DV-1粘度计由LV转子测量。如果需要，在涂料制剂中可以使用增稠剂或其它粘度调节剂以提高或降低粘度。

一旦形成，所述涂料制剂可随后使用任何已知的技术施加到阴极集电器。例如，阴极涂层可以使用例如如下技术施加：溅射、筛网印刷、浸渍、电泳涂布、电子束沉积、喷涂、辊压、刷涂、刮片流延、离心浇铸、掩蔽和真空沉积。其它合适的技术还描述于美国专利：Evans等的No.5,369,547；Evans等的6,594,140；和Shah等的6,224,985，其以其整体通过参考引入本文。例如，阴极集电器可以浸入涂料制剂中或者由涂料制剂喷涂。所述涂料制剂可以覆盖集电器的全部表面。或者，所述涂料制剂可以仅仅覆盖集电器的一部分以保留空间用于引线停靠（reside）在集电器上。例如，涂料制剂可以覆盖集电器表面的大约40%至100%，和在一些实施方案中集电器表面的大约50%至大约95%。在施加后，涂料制剂可以任选干燥以除去任何的一种或多种溶剂。例如，干燥可以在大约50℃到大约150℃的温度下实施。

除了以上确定的那些之外，在湿式电解电容器中还可以使用其它任选的组分。例如，可以使用覆盖所述集电器和/或阴极涂层的导电聚合物

涂层。合适的导电聚合物可包括但不局限于，聚吡咯；聚噻吩，例如聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)(PEDT)；聚苯胺；聚乙炔；对聚苯；和其衍生物。所述导电聚合物涂层还可以由多个导电聚合物层形成。例如，导电聚合物涂层可含有由 PEDT 形成的一层和由聚吡咯形成的另一层。

尽管并不要求，但所述导电聚合物涂层可进一步提高电容器的有效电容。例如，当导电单体聚合时，其通常假定为无定形的、非晶状的形式，当在扫描电子显微镜下观察时看起来有些象网格。这意味着所得导电聚合物涂层具有高的表面积并因此起到一定作用以增加施加了该导电聚合物的涂覆的集电器的有效表面积。可以利用多种方法以将导电聚合物涂层施加至阴极涂层。例如，可以使用例如筛网印刷、浸渍、电泳涂布和喷雾的技术来形成所述涂层。例如，在一个实施方案中，用来形成所述导电聚合物(例如 PEDT)的一种或多种单体可最初与聚合催化剂混合以形成分散体。例如，一种合适的聚合催化剂是 BAYTRON C(Bayer Corp.)，其是甲苯-磺酸铁(III)和正丁醇。BAYTRON C 是用于 BAYTRON M 的市售催化剂，所述 BAYTRON M 是 3,4-亚乙基二氧基噻吩，是同样由 Bayer Corporation 出售的 PEDT 单体。一旦形成分散体，涂覆的阴极集电器可随后浸入该分散体以使得导电聚合物形成。或者，催化剂和单体（一种或多种）也可以分别地施加。在一个实施方案中，催化剂可以溶于溶剂(例如丁醇)并随后作为浸渍溶液施加。尽管以上已经描述了多种方法，但是应该理解，也可以利用用于施加所述涂层（包括导电聚合物涂层）的任何其它方法。例如，可用于施加此类包括一种或多种导电聚合物的涂层的其它方法描述于下述美国专利：Sakata 等的 No.5,457,862；Sakata 等的 5,473,503；Sakata 等的 5,729,428；和 Kudoh 等的 5,812,367，其以其整体通过参考引入本文。

也可以任选在导电聚合物涂层和阴极涂层之间设置保护涂层。据信所述保护涂层可改进导电聚合物涂层和阴极涂层之间界面的机械稳定性。保护涂层可以由相对绝缘的树脂材料(天然的或合成的)形成。可以使用的一些树脂材料包括但不局限于，聚氨酯、聚苯乙烯、不饱和或饱和脂肪酸的酯(例如甘油酯)等等。例如，合适的脂肪酸的酯包括但不局限于，月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、桐酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、紫胶桐酸、紫胶酸、等等的酯。已经发现这些脂肪酸的酯在以相对复杂的组合使用以形成“干性油”时特别适用，这使得所得薄膜能够迅

速地聚合成稳定层。这样的干性油可包括单、二和/或三甘油酯，其具有分别带有酯化的一个、两个和三个脂肪酰基残基的甘油主链。例如，可以使用的一些合适的干性油包括但不局限于，橄榄油、亚麻籽油、蓖麻油、桐油、大豆油和紫胶。这些和其它保护涂层材料更详细地描述于 Fife 等的美国专利 No.6,674,635，其以其整体通过参考引入本文。

如本领域所公知的，电容器的阳极、阴极和工作电解质的物理排列通常可以改变。例如，参照图 2，湿式电解电容器 40 的一个实施方案显示其包括设置在阳极 20 和阴极 43 之间的工作电解质 44。阳极 20 含有绝缘膜 21 并且嵌有线 42(例如钽线)。阴极 43 由阴极集电器 41 和阴极涂层 44 形成。在该实施方案中，阴极集电器 41 为带有附着的盖子的圆柱状“罐”形式。还可以使用密封件 23(例如玻璃到金属密封（glass-to-metal）)，其将阳极 20 连接并密封至阴极 43。尽管没有显示，但电容器 40 还可以包括隔离物(没有显示)，其使得阳极 20 在阴极 43 内保持稳定。所述隔离物例如可以用塑料制成并可以为垫圈形状。还可以在阴极和阳极之间设置分隔物(例如纸)以防止阳极和阴极之间的直接接触，却仍然容许工作电解质 44 的离子电流到达所述电极。在已知电解类型中用作分隔物的任何材料可以在本发明中用作分隔物。实例包括纸、塑料纤维、玻璃纤维、由这些纤维制成的纸、多孔膜、和离子可透过的材料(例如 Nafion ™)。通常，阳极和阴极分开大约 10 微米到大约 1000 微米的距离。所述阴极经由点焊连接至金属线(没有显示)用于提供外部连接。

在图 2 所示的实施方案中，仅仅使用了单个阳极和阴极集电器。但是应该理解，多个阳极和/或阴极集电器(例如 2 个或更多个)可以包括在电容器内以提供增加的电容量。可以使用任何数目的阳极和/或阴极集电器，例如 2-50 个，在一些实施方案中 4-40 个，和在一些实施方案中 6-30 个。为了最小化用于“低轮廓（lowprofile）”应用的组件的厚度，阳极和阴极集电器通常还排列为一维阵列或二维阵列。例如，参照图 3，显示的电容器 200 包括三个(3)单个阴极 64 和两个(2)单个阳极 65 的阵列 100。在该特定的实施方案中，阵列 100 包括排列好的一(1)行和一(1)列阳极和阴极，以使得它们的顶面/底面设置为彼此接近以最小化该组件的高度。例如，由其宽度(-x 方向)和长度(-y 方向)限定的阴极的顶表面设置为接近一阳极的相应底表面。或者，阳极和阴极可以设置为“端对端

（end-to-end）”以使得一个电容器的后表面设置为接近另一电容器的前表面或者后表面。应该理解，所述阳极和阴极不必沿着相同的方向延伸。例如，可以将一个阴极的表面提供在基本上垂直于-x 方向的平面中，而另一阴极的表面可以提供在基本上垂直于-y 方向的平面中。但合意地，阳极/阴极在基本上相同的方向上延伸。

为了形成集成的电容器组件，个体阳极和阴极电连接至各个阴极和阳极终端。所述终端充当用于所述电容器组件的电连接并且还帮助稳定所述个体阳极和阴极不发生运动。可以使用任何导电材料以形成所述终端，例如导电材料(例如钽、铌、铜、镍、银、镍、锌、锡、钯、铅、铜、铝、钼、钛、铁、锆、镁及其合金)。特别合适的导电金属包括例如，镍、铌和钽。所述终端通常可以以任何所需的方式排列以使得它们它们彼此电绝缘并能够容纳个体电容器。例如在图 3 中，电容器 200 包括含有阴极引线 72 的个体阴极 64，该阴极引线通常连接到阴极终端 172(例如钽线)。类似地，个体阳极 65 含有通常连接到阳极终端 162 的阳极引线 62(例如钽线)。阴极引线 72 和阳极引线 62 可以使用任何已知的技术分别电连接至终端 172 和 162。例如，所述引线可以直接(例如，激光焊接、导电粘合剂等等)或者经由另外的导电元件(例如金属)连接到所述终端。还可以在阴极和阳极之间设置分隔物 117 以防止阳极和阴极之间的直接接触，却仍然容许工作电解质 144 的离子电流到达所述电极。

如果需要，电容器 200 的部件可以包含在容器 119 内。虽然可以使用任何形状，但是容器 119 为以具有顶端 121 和底部 123 的圆柱形状。容器 119 的顶端 121 由盖子 125 和密封件 127(例如橡胶软木)覆盖。可以由任何各种导电材料制造容器 119 和/或顶端 125，例如铜、镍、银、镍、锌、锡、钯、铅、铜、铝、钼、钛、铁、锆、镁、及其合金。所述终端 162 和 172 延伸通过盖子 125 以为随后的电连接作准备。为了确保所述终端 162 和 172 之间的电绝缘，提供导电棒 175(例如不锈钢、铌等等)，其封装邻近于盖子 125 的区域内的终端。

部分地由于通过本发明阳极提供的低轮廓和相应的高表面积，所述湿式电解电容器能够达到杰出的容积效率，还仍然显示出杰出的电性质。例如，等效串联电阻(“ESR”)-在电子电路中充电和放电时电容器起到如同电阻器的作用的程度-可以小于大约 1500 毫欧，在一些实施方案中小于大约 1000 毫欧，和在一些实施方案中小于大约 500 毫欧，由 2

伏特偏压和 1 伏特信号在 1000Hz 的频率测量。本发明的电解电容器可以用于多种应用，包括但并不限于医疗应用，例如除颤器；汽车应用；军事应用，例如雷达系统；等等。本发明的电解电容器还可以在消费类电子设备中使用，包括收音机、电视等等。

本发明可以参考下列实施例更好地理解。

实施例 1

最初由下列组合物形成陶瓷体：

材料	Wt%
去离子水	19.05
非离子表面活性剂	0.19
阴离子聚合物分散剂	1.30
丙烯酸粘合剂	9.76
Nb_2O_5 粉末	69.70

所述成分在专用的（dedicated）M-18 振动式磨机中研磨。一旦形成，则组合物在粉浆罐（slip pot）中通过搅拌 24 小时脱气。所述粉浆被流延成聚丙烯载体上的 0.001875 英寸(1.875 密耳)条带。带有润湿条带的该载体跨越维持在 50℃恒温的水浴漂浮 2 分钟以促进干燥。在干燥阶段结束时，金属刀刃将流延条带从载体分离且该条带连同单片纸一起辊轧以防止该条带在存储期间自我粘着。从条带切下 6”x6”的片块。然后将条带的这些片块中的 9 片彼此顶部堆叠并在 3000psi 的压力下粘在一起 10 秒钟。在编织机（loom）内编织牺牲元件（sacrificial member）并设置在两个 9 层堆跺（stacks）之间。所述牺牲元件由通过 Shakespeare 制成的 WN-101 钓鱼线（fishing line）(直径为 0.0083 英寸)形成。此后，所述堆跺层和编织物在 Shinto 压机中在 209kg_f/cm^2 的压力下被压在一起 18 秒钟。将压制的垫从编织物切除然后在 Clifton 压机中通过在 1845psi 压制 2 秒钟并释放该压力、在 1845psi 压制 4 秒钟并释放该压力、并&释放、并随后在 1845psi 压制 16 秒钟而层压。将该层压的垫使用 PTC CC-7100 切块机切块为 21.2mmx12.7mm 片。切块体（diced body）的厚度为 0.7mm。切块体各自重 0.55g。

实施例 2

由实施例 1 的陶瓷体形成湿式电解电容器。最初，将不锈钢筛网(150x150 目，从 McMaster 获得)切成 2.2cmx1.1cm 的矩形。将阴极引线(规格 150 微米的退火的不锈钢 304 线)切成 2.5cm 的长度。这些矩形和线然后首先在 45℃肥皂水中在超声波浴中冲洗 30 分钟并随后用去离子("DI")水冲洗 4 次。在 85℃烘箱中干燥 30 分钟后，将样品在丙酮中在环境温度下再次去脂 20 分钟。将样品在 85℃烘箱中干燥以除去全部残留的丙酮，用去离子水冲洗 5 次并随后在 85℃烘箱中干燥。使用点焊机将阴极引线焊接至矩形筛网 1.1cm 边缘的中央。深度为大约 1.0mm。然后在 1.0 体积 % H_2SO_4 和 0.1 体积 % HCl 的溶液中蚀刻矩形筛网 1 分钟，由去离子水去脂 45 次，并随后由鼓风机在环境温度下干燥。该筛网基底的所得厚度为大约 130 微米。

然后通过在烧杯中由磁力搅拌器在 12.0 克 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合 4.0 克 Norit DLC Super 30 活性碳而制备墨水。将 0.4 克 BP2000 炭黑作为导电填充材料加入。随后加入 0.5 克 Torlon TF 4000(Solvay Advanced Polymers Co.)。连续混合在环境温度下持续超过 12 小时。通过浸渍涂布将墨水施加至不锈钢基底。将刮勺用于刮掉基底两面上过剩的墨水以防止涂层在底部稠化。这些润湿的阴极在 120℃预干燥 15 分钟并随后在 260℃热固化 30 分钟。加载量为 0.0107 克且厚度为 150μm。

为了电测量，使用一个长方形的 NbO 阳极相对两个阴极构造简单的电容器。该阳极通过将实施例 1 的阳极体设置在多孔 Al_2O_5 基底上形成。该体然后在空气中加热至 800℃并保持 60 分钟。然后在两个(2)钽基底(0.1875 英寸厚)之间平直地放置该去除粘合剂后的部件并在氢气氛中加热至 1200℃并保持 120 分钟。此后，将 0.19 毫米钽线插入由尼龙线留下的孔中。通过在 1300℃在真空中加热该部件 30 分钟而将该线结合至所述体。该阳极然后在 25 伏特在处于 85℃的常用含磷浴中阳极化以形成致密的氧化物绝缘体。这些长方形的阳极为 20.0 毫米长，11.0 毫米宽和 0.7 毫米厚。在一个阳极、两个阴极和两个分隔物堆跺在一起之后，将一片透明胶带用于卷绕该组件。该分隔物由 KP60 纸(MH Technologies Co.)形成，其厚度为 18 微米，长度 2.3cm，宽度 1.2cm，且绝缘强度为 23.6V/微米。

将两个阴极引线焊接至阴极以最小化接触电阻。将阳极-分隔物阴极

组件在根据表 1 中的组成制备的含水溶液中真空浸渍 30 分钟。

表 1.工作电解质的组成及性能

组分	量	pH	电导率 (mS/cm)	沸点(℃)	凝固点 (℃)
DI H_2O	214.4g	6.24	60	105	-30
乙二醇	103.2g				
乙酸	62.4g				
H_3PO_4	2.0g				
$NH_3.H_2O$	79.5mL				
3-甲基-4-硝基苯甲酸	1.0ppm				

使用了 EG&G273 稳压器/恒流器和 Solartron 1255 频率响应分析器(FRA)。硬件和电化学电池之间的联系通过 Screibner Corrware2.1 软件进行。在湿阳极-分隔物-阴极组件上在 0.1Hz 到 100,000Hz 的频率窗口内进行阻抗测量且偏压分别控制在 2.0V、5.0V 和 8.0V。尼奎斯特图的实部（real part）给出了电容器对于给定频率的等效串联电阻(ESR)而虚部用于使用下列公式计算电容量:

$$C = \frac{1}{2 \times \pi \times f \times Z''}$$

C:电容(F)

f:频率(Hz)

Z'':阻抗的虚部(欧姆)

在 0.1Hz 测量的电容量用于估计直流条件下的电容量。其对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.53mF、2.37mF 和 2.31mF。ESR 在 1000Hz 的频率评估并且并不像电容量那样依赖于偏压。其对于所有偏压均保持为大约 1.0Ω。

阴极分开在三电极系统中使用循环伏安法测量。反电极为 5.0cm^2 的铂筛网且参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。阴极电位在相对 SCE 为 –0.5V 和相对 SCE 为 0.5V 之间以 25mV/s 的速度扫描。阴极的 DC 电容

量通过下列公式计算:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta U}$$

C:阴极电容

Q:电荷

U:阴极电位

阴极电容估计为 558.7mF，这超过阳极电容 200 倍。

实施例 3

电容器如实施例 2 中所述形成，区别在于在阴极墨水中不使用炭黑。所得阴极加载量为 0.0107 克。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.57mF、2.42mF 和 2.37mF。1000Hz 频率下的 ESR 为 1.98Ω。阴极电容估计为 550.0mF。

实施例 4

电容器如实施例 2 中所述形成，区别在于加入了 1.0 克 Torlon TF 4000。所得阴极加载量为 0.0113 克。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.54mF、2.41mF 和 2.35mF。频率 1000Hz 的 ESR 为 1.35Ω。阴极电容估计为 550.0mF。

实施例 5

电容器如实施例 2 中所述形成，区别在于将 0.4 克乙炔碳(Chevron)用作导电填料。所得阴极加载量为 0.0060 克。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.60mF、2.36mF 和 2.23mF。频率 1000Hz 的 ESR 为 1.15Ω。阴极电容估计为 500.0mF。

实施例 6

如实施例 5 中所述形成电容器，区别在于不锈钢筛网为 SS Monel 304 120x120 筛网。所得阴极加载量为 0.0074 克。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.64mF、2.46mF 和 2.39mF。频率 1000Hz 的 ESR 为 1.24Ω。阴极电容估计为 403.4mF。

实施例 7

如实施例 6 中所述形成电容器，区别在于不锈钢筛网为 SS Monel 316 150x150 筛网。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.69mF、2.47mF 和 2.37mF。频率 1000Hz 的 ESR 为 1.24Ω。阴极电容估计为 384.9mF。

实施例 8

如实施例 5 中所述形成电容器，区别在于阴极基底为 110PPI(Inco)的镍泡沫体。阴极加载量为 0.013 克。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.66mF、2.37mF 和 2.28mF。频率 1000Hz 下的 ESR 为 1.13Ω。阴极电容估计为 1250mF。

实施例 9

电容器如实施例 7 中所述形成，区别在于将 0.4 克 BP2000 炭黑用作导电填料。阴极加载量为 0.074 克。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 2.54mF、2.38mF 和 2.32mF。频率 1000Hz 的 ESR 为 1.16Ω。阴极电容估计为 372.3mF。

实施例 10

如实施例 2 中所述制备 10 块 NbO 阳极、11 块阴极和 20 块分隔物纸并以阴极、分隔物和阳极的顺序堆跺。各长方形阳极长度为 11.0 毫米，宽度为 11.0 毫米，且厚度为 0.7 毫米。为了匹配阳极的尺寸，将阴极也切成 11.0 毫米宽的正方形。与实施例 2 相同大小的分隔物纸简单地折叠成 U 形以围绕一块阳极。阳极引线和阴极引线从堆跺中以相反的方向出来。整个堆跺由一片透明胶带围绕。所有的阳极钽和阴极不锈钢引线均被修整为 6.0 毫米长。将阳极引线焊接至一根直径为 0.2 毫米的粗直径不锈钢丝并将阴极引线焊接至另一线。堆跺的厚度为 10.0mm。阳极-分隔物-阴极组件在实施例 2 中使用的含水电解质中真空浸渍 30 分钟。在 0.1 赫兹测量的电容量对于 2.0V、5.0V 和 8.0V 偏压分别为 14.53mF、12.84mF 和 12.34mF。频率 1000Hz 的 ESR 为0.22Ω。

实施例 11

阳极和阴极如实施例 2 中所述制备并在尺寸上有一些更改。具体地，阳极和阴极基底被切成宽度为 1.0cm 的正方形。与实施例 2 相同大小的分隔物纸被折叠成 U 形以围绕阳极。如图 3 所示，两个 NbO 阳极连同 3 个阴极水平地堆跺在一起。阳极钽引线和阴极不锈钢引线均被修整为 6.0 毫米长。在氩气氛保护下用激光焊机，阳极钽引线被焊接到 0.2 毫米直径的粗直径钽线上而阴极不锈钢引线焊接至粗直径不锈钢丝。两根粗线都由点焊机焊接至铌棒。镍引线然后被焊接至这些铌棒。该组件然后由透明胶带围绕以提高压缩并在工作电解质(在以下表 2 中列出)中真空浸渍 30 分钟，然后插入壳体。

将该壳体和橡胶软木从 Nichicon VZ 16V-10mF 引线式铝电解电容

器中取出，并首先在清洁剂中清洗并随后在丙酮中清洗以除去残留的化学品。该圆柱形的铝壳体具有 18.0mm 的 OD 并且为 30.0mm 高。然后所述部件被用于包装湿 NbO 电容器。由于所述铝壳体仅仅用作容器而不是作为阳极或阴极，其内表面由条带掩蔽以防止其直接接触阳极-阴极组件。吸收性棉球被置于所述壳体的底部并随后由 2.5 克工作电解质预饱和。在电极组件插入所述壳体之后，该壳体立即由车床卷曲。寿命测试需要在 85℃16 伏等级的 2000 小时应用。

制备两种工作电解质以用于以下表 2 中列出的测试。

表 2.用于寿命测试湿 NbO 部件的工作电解质

组成	A	B
H_2O	214.4g	214.4g
乙二醇	103.2g	103.2g
乙酸	62.4g	62.4g
H_3PO_4	1.0g	1.0g
H_3BO_3	1.0g	1.0g
$NH_3.H_2O$	79.5mL	79.5mL
3-甲基-4-硝基苯甲酸	1.0ppm	30.0ppm

–30℃和 105℃之间的热循环没有显示在每种电解质上出现沉淀的任何信号。寿命测试的结果在以下表 3 中列出。

表 3.寿命测试的结果

		最初		在 16 伏和 85℃ 2000 小时之后
A	电容(mF)	2.0V 的偏压	2.91	由于气体在 72 小时内析出，样品中出现破裂和变形
		5.0V 的偏压	2.54	
		8.0V 的偏压	2.44	
	ESR@1.0kHz(欧姆)		1.32	
	泄漏电流(uA)		10.0	
B	电容(mF)	2.0V 的偏压	3.00	3.12
		5.0V 的偏压	2.68	2.19
		8.0V 的偏压	2.59	2.09
	ESR@1.0kHz(欧姆)		0.97	1.86
	泄漏电流(uA)		15.9	1.9

如表 3 明显所示的，气体析出抑制剂、3-甲基-4-硝基苯甲酸的浓度上的区别对这些电容器的初始性能没有显示出显著的影响。但是，使用电解质 B 的电容器在 16 伏等级的应用（甚至在 85℃ 2000 小时之后）下显示出很稳定的电特性，并且不受到气体析出的损害。使用电解质 A（含有低浓度的气体析出抑制剂）的电容器，由于在寿命测试最初阶段的气体形成所引起的壳体膨胀的结果而破裂。因此，气体析出抑制剂的浓度可以维持在相对高的水平上以确保延长的使用寿命。

实施例 12

阳极和阴极如实施例 2 中所述制备。阳极被切为 5.16mm x 3.88mm x 0.58mm 的矩形。在这些阳极的形成中使用两种不同的形成电解质。电解质为 1.0wt%H_3PO_4(磷酸)、0.5wt%H_3PO_4 与 0.5wt%H_5PO_4 (多磷酸)的混合。这些阳极首先在 24 伏特下在 85℃阳极化 120 分钟。如表 1 所示，一些阳极稍后进行真空退火和/或经历第二次形成。电容量通过使用静电充电/放电方法在如实施例 11 所述的电解质 B 中测量这些阳极相对大的钽烧结料阴极的 DC 电池容量（cell capacitance）而测得。相应地在 1.0wt%H_3PO_4 中测量泄露电流。在 85℃下规一化的泄漏电流的计算中，

使用 2.0 伏特偏压下的 DC 电容量和施加 16 伏特的额定电压之后 2 小时测量的泄漏电流。结果在以下表 4 中列出。

表 4.阳极化和/或真空退火的条件和结果

样品组	第一次形成	真空退火	第二次形成	85℃下规一化的泄漏电流 (nA/μF/V)
1	A	-	-	2.371
2	A	50 毫托	-	0.264
3	A	10 托	-	1.074
4	A	10 托	A	0.776
5	B	-	-	1.071
6	B	50 毫托	-	0.402
7	B	10 托	-	1.062
形成电解质	A	1.0wt%H_3PO_4		
	B	0.5wt%H_3PO_4+0.5wt%H_5PO_4		

如指出的，在含磷浴中形成的阳极显示出比在磷酸和多磷酸的混合物中形成的阳极更高的泄漏电流。

实施例 13

使用实施例 1 的方法形成体，区别在于制造 16 层的单个堆跺而没有任何牺牲元件。层压的垫被切块为 5.50mm x 3.85mm 体。这些体的厚度为 0.6mm。为了促进引线的附着，用 Kulicke&Soffa 切块锯切出垂直于条带平面的 0.005"缝达 2mm 的深度。切割之后，使用实施例 2 中描述的方法将该体还原成 NbO。将 0.19mm 直径的钽线切成 9mm 长度。该线的一端压成紧密地装配进通过所述锯切出的缝中的厚度。将 Trumpf Profiweld 激光器用于在阳极体每一侧面上的 2 点中焊接所述线。激光点的尺寸为 0.30mm。这些阳极在 85℃的温度下使用每阳极 0.05A 的恒定电流在调节至 8600μS 的电导率的磷酸浴中阳极化至 15V，直至达到 15V。阳极随后在 15V 保持 90 分钟。阳极化部件的电容量在 18%硫酸（sulfuric）中测量，其中采用了用作阴极的大的多孔钽体。用来进行电

容量测量的仪器是Hewlett Packard 4263A 三用表。在120Hz使用10V外部偏压测量电容量。4个部件的平均电容为160.3μF。

实施例14

使用实施例1的方法形成体，区别在于使用了两个8层的堆跺。从垫上切下部件。使用平均130个部件测量下列未经过后续处理的尺寸：

长度:	5.51mm(标准偏差 0.041)
宽度:	3.85mm(标准偏差 0.104)
厚度:	0.598mm(标准偏差 0.0128)
重量:	0.0357g(标准偏差 0.0012)
密度(由平均值计算):	2.815g/cc(标准偏差 0.077)

在经由实施例2中描述的方法还原成NbO之后，使用平均390个部件测量下列尺寸：

长度:	5.18mm(标准偏差 0.054)
宽度:	3.62mm(标准偏差 0.082)
厚度:	0.550mm(标准偏差 0.0100)
重量:	0.0268g(标准偏差 0.0007)
密度(由平均值计算):	2.603g/cc(标准偏差 0.072)

这些阳极在85℃的温度下使用每阳极0.05A的恒定电流在调节至8600μS的电导率的磷酸浴中阳极化至35V，直至达到35V。阳极随后在35V保持90分钟。阳极化部件的电容量在18%硫酸中测量，其中使用了作为阴极的大的多孔钽体。用来进行电容量测量的仪器是Hewlett Packard 4263A 三用表。在120Hz使用10V外部偏压测量电容量。平均电容(390个部件)为102.3μF且平均CV/g为133,000μFV/g。

实施例15

使用实施例14的方法形成体，区别在于将尼龙带(尺寸0.6858mm x 0.0762mm)用于制造牺牲缝。

实施例16

使用实施例15的方法形成体，区别在于在粘着（tacking）和层压之前，使用尖锐的针在每一条带中冲压出孔。这样做是为了在最终产品中产生多孔性。

实施例 17

使用实施例 16 的方法形成体，区别在于在粘着和层压之前，在每一条带的面上印刷有机墨线。该墨水由下列组合物制造：

材料	量（克）
Reusche 油，G-2622 型	8.266
Nb_2O_5 粉末	2.135
炭黑，Columbian Raven 22	2.923

所述墨水如下形成。最初，将 Reusche 油放入 Univex MF20 行星式混合器中。将所述混合器设置在位置 1。将 Nb_2O_5 粉末缓慢地添加至混合器内的油中。一旦添加了所有的 Nb_2O_5，该混合物再混合 5 分钟。然后将炭黑缓慢添加至该混合器中，仍在位置 1 进行。一旦添加了所有的碳，该混合器调节至位置 2。该混合物然后再混合 10 分钟。混合之后，该材料通过 Kent floor 型 3 辊式磨机（淬火的 4"x8"钢辊，磨机间隙设为 0.0005"）加工 2 次。研磨之后，该混合物被放入 Thompson DSRA-12 混合器中并共混 30 分钟。在 Thompson 混合器中混合之后，将所述材料放回 3 辊式磨机进行一次最终加工（final pass）并集中在聚丙烯容器中。

将 325 目不锈钢筛网粘到金属堆跺框架上。掩蔽该筛网以暴露所需的电极图案连同基准校直标记。将碳墨放置在掩蔽的筛网上并将堆跺框架设置在条带片之一上方 0.25"处。然后将涂刷器用于在该条带上印刷图案。该过程在另一片条带上重复。将第二片对齐堆跺在先前的条带上以使得电极图案与在先的条带呈 180°。重复该过程以产生在最终阳极中具有槽缝的交替图案的堆跺。

实施例 18

粉浆组合物最初如下形成：

材料	Wt%
去离子水	16.54
非离子表面活性剂	0.23
阴离子聚合物分散剂	0.35
丙烯酸粘合剂	8.01
Nb_2O_5 粉末	71.07

该混合物按照实施例 1 中的方法一起研磨并流延成条带。然后将该条带切成 6"x6"的片块。在粘着和层压之前，也在每一条带的面上印刷实施例 17 的有机墨水。

将 325 目不锈钢筛网粘到金属堆跺框架上。掩蔽该筛网以暴露所需的电极图案连同基准对齐标记。将碳墨放置在掩蔽的筛网上并将堆跺框架设置在 6"x6"条带片之一上方 0.25"处。然后将涂刷器用于在该条带上印刷图案。该过程在另一片条带上重复。将第二片对齐堆跺在先前的条带上以使得电极图案与在先的条带呈 180°。重复该过程以产生电极印刷条带的 22 层堆跺。在该堆跺的每一端上堆跺四层未印刷的层以制造 30 层的总堆跺高度。

按照实施例 1 的方法将阳极体切割至 3.5mm x 1.8mm 的尺寸。该部件为 1.25mm 厚。将阳极体放入在炉中在空气中在 1000℃2 小时以除去有机粘合剂和牺牲碳墨。为了将 Nb_2O_5 还原为 NbO，该体在氢气中以 50℃每分钟加热至 1400℃并在 1400℃在两个 1/2"厚的钽吸气块之间保持 30 分钟。所得体具有交替均匀的多孔层。

为了产生用于阳极化的引线，使用光斑尺寸 0.5mm 的 Trumpf Profiweld 激光器将所述体分别地连接至 0.005"厚的铌箔矩形片上。这些阳极在 85℃的温度下使用每阳极 0.1A 的恒定电流在调节至 8600 μS 的电导率的磷酸浴中阳极化至 35V，直至达到 35V。阳极随后在 35V 保持 90 分钟。阳极化部件的电容量在 18%硫酸中测量，其中采用大的多孔钽体作为阴极。用来进行电容量测量的仪器是 Hewlett Packard 4263A 三用表。在 120Hz 使用 2V 外部偏压测量电容量。平均电容(8 部件)为 26.4μF。

实施例 19

按照实施例 18 制造多层 NbO 体。分别地，将 Haberer 阳极压制机用于将来自 HC Starck NbO 的 NbO 体压在 0.19mm 的钽线上。然后在 1500℃烧结该体以在所述线上产生致密结构。然后使用光斑尺寸为 0.5mm 的 Trumpf Profiweld 激光器将该线的 NbO 部分焊接至上面产生的多层体。这些阳极在 85℃的温度下使用每阳极 0.1A 的恒定电流在调节至 8600 μS 的电导率的磷酸浴中阳极化至 32V，直至达到 32V。阳极随后在 32V 保持 90 分钟。阳极化部件的电容量在 18%硫酸中测量，其中

大的多孔钽体用作阴极。用来进行电容量测量的仪器是 Hewlett Packard 4263A 三用表。在 120Hz 使用 10V 外部偏压测量电容量。平均电容(8部件)为 28.0μF。

本发明的这些及其它修改和改变可以由本领域普通技术人员实现，而不会背离本发明的精神和范围。此外，应该理解，各种实施方案的各个方面可以完全或部分地互换。而且，本领域普通技术人员将理解上文的描述仅仅是示例性的，而并不意欲限制如所附权利要求中所述的本发明。

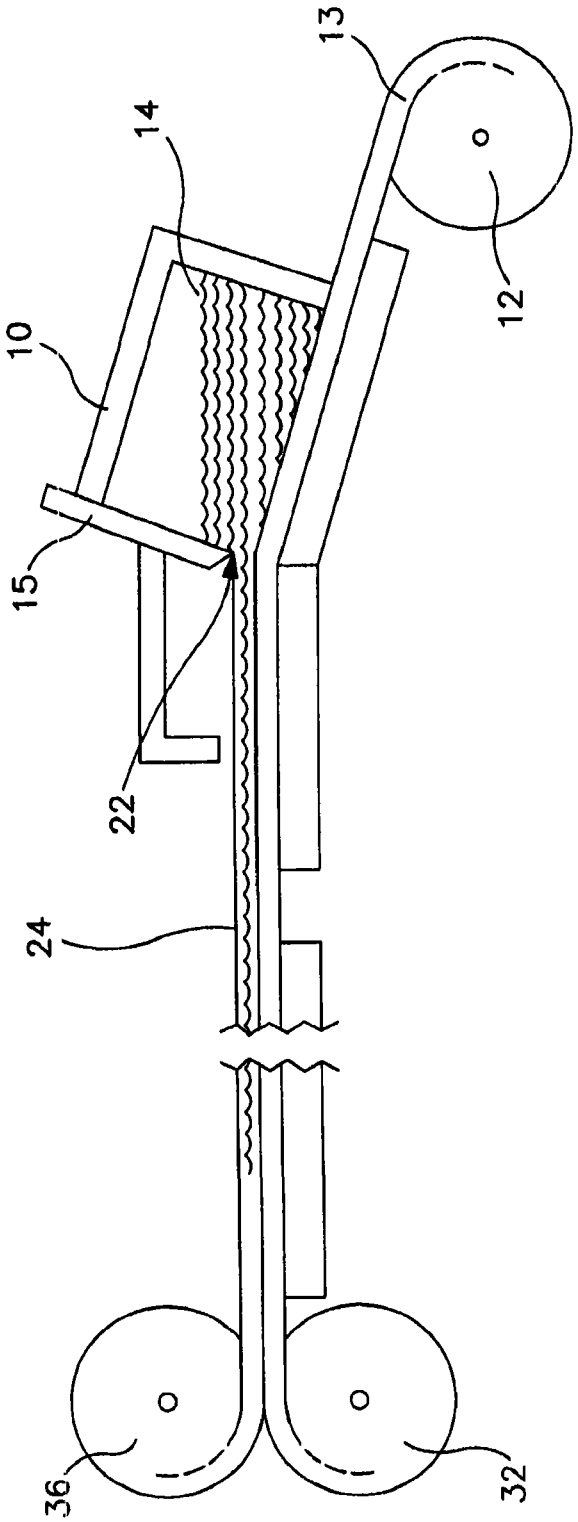


图 1

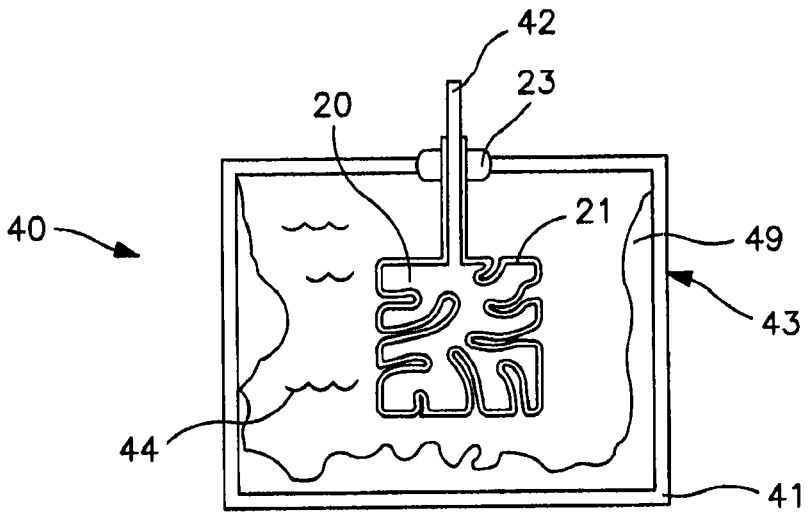


图 2

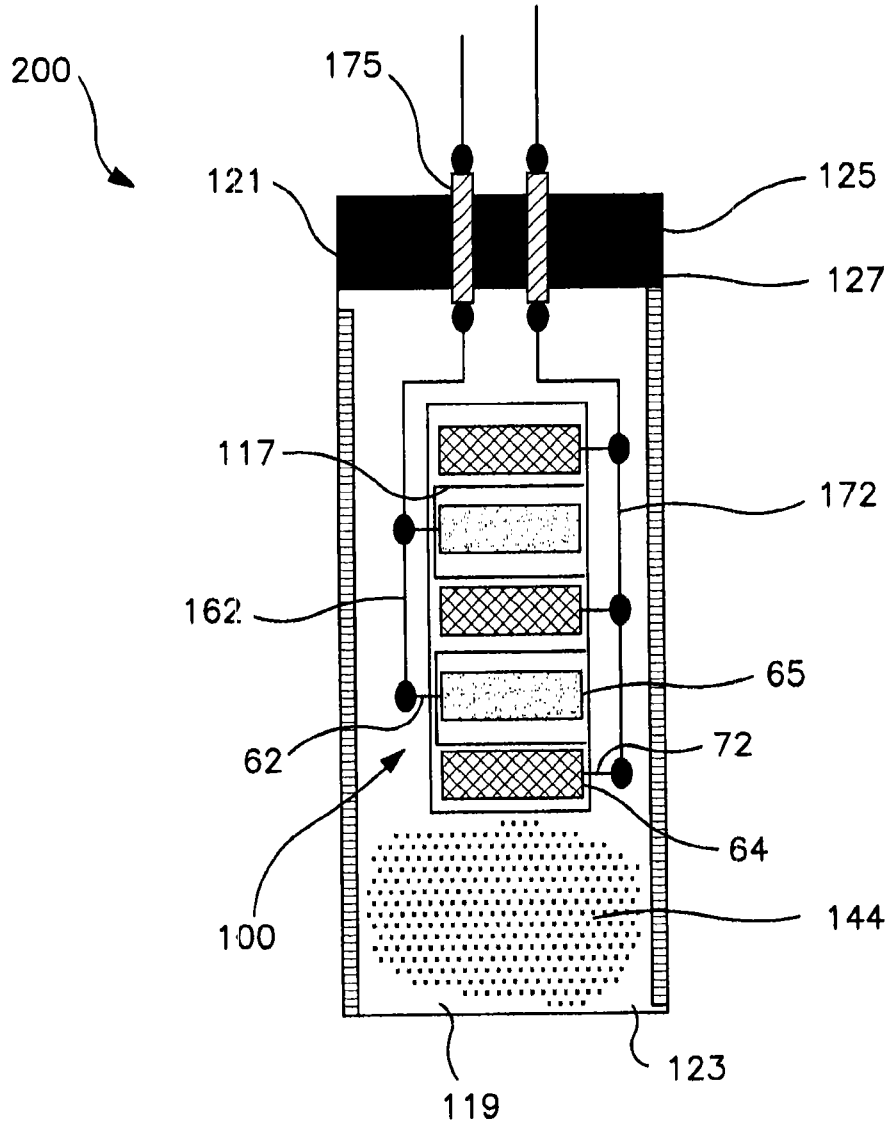


图 3