

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01G 9/00

H01G 9/035



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99103398.1

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1142565C

[22] 申请日 1999.3.17 [21] 申请号 99103398.1

[30] 优先权

[32] 1998.3.17 [33] JP [31] 066526/1998

[71] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪

共同专利权人 三洋化成工业株式会社

[72] 发明人 新田幸弘 松浦裕之 椿雄一郎

盐野和司

审查员 刘红梅

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

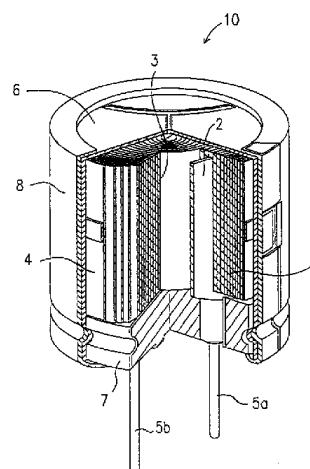
代理人 于 辉

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 2 页

[54] 发明名称 电化学装置

[57] 摘要

本发明的电化学装置包括：由阳极薄片、阴极薄片及置于其间的隔离层卷起构成的主体，阳极薄片及阴极薄片分别有一根铅丝与其相连接，其中所述的主体浸渍在电解质溶液中；具有一个底面、用来容纳所述主体的管状容器；和用来密封管状容器开口的密封件，它带有供铅丝穿过其中的洞。所述电解质溶液中，相对于每 100 份(重量)含有 γ -丁内酯和碳酸亚丙酯中至少之一的有机溶剂，含有约 5 ~ 约 100 份(重量)作为电解质的含烷基取代的脒基基团的化合物的季盐。所述密封件是弹性体，其中含有丁基橡胶聚合物，它是异丁烯、异戊二烯和二乙烯基苯的共聚物，和作为硫化剂的过氧化物。密封件的至少一部份的硬度为约 65 国际橡胶硬度。



1、一种电化学装置，包括：

由阳极薄片、阴极薄片及置于其间的隔离层卷起构成的主体，阳极薄片及阴极薄片分别与一根铅丝相连接，其中所述主体浸渍在电解质溶液中；

具有一个底面、用来容纳所述主体的管状容器；和

用来密封管状容器开口的密封件，它带有供铅丝穿过其中的洞，其中：

所述电解质溶液中，相对于 100 重量份至少含有 γ -丁内酯和碳酸亚丙酯之一的有机溶剂，含有 5~100 重量份作为电解质的含有烷基取代的脒基基团的化合物的季盐；

所述密封件是弹性体，其中含有丁基橡胶聚合物，它是异丁烯、异戊二烯和二乙烯基苯的共聚物，和作为硫化剂的过氧化物；并且密封件的至少一部份的硬度为 65 国际橡胶硬度。

2、一种按照权利要求 1 的电化学装置，其中季盐选自被一个或多个烷基或芳烷基取代并被季铵化的脂环脒基化合物、咪唑化合物及苯并咪唑化合物的盐。

3、一种按照权利要求 1 的电化学装置，其中季盐选自 8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一-7-烯鎓盐、5-甲基-1,5-二氮杂双环[4,3,0]壬-5-烯鎓盐、1,2,3-三甲基咪唑啉鎓盐、1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓盐、1,2-二甲基-3-乙基咪唑啉鎓盐、1,3,4-三甲基-2-乙基咪唑啉鎓盐、1,3-二甲基-2-庚基咪唑啉鎓盐、1,3-二甲基-2-(1'-乙基戊基)咪唑啉鎓盐、1,3-二甲基-2-十二烷基咪唑啉鎓盐、1,2,3-三甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶鎓盐、1,3-二甲基咪唑鎓盐、1-甲基-3-乙基咪唑鎓盐和 1,3-二甲基苯并咪唑鎓盐。

电化学装置

本发明涉及与各种电子设备一起使用的电化学装置。特别地，本发明涉及其中用作电解质溶液的组合物及密封得到改进的电化学装置。

已知的需要用电解质溶液来驱动装置的电化学装置包括铝电解电容器，电双层电容器，锂电池，锂离子电池和电子铬装置。

参见图 2，现在将一个普通的铝电解电容器 60 作为电化学装置的一个例子来描述。铝电解电容器 60 包括：作为主体的电容器元件 51，充满在电容器元件 51 内的电解质溶液（未显示）；具有一个底面并且能容纳电容器元件 51 的管状的铝质金属容器 56，用来密封容器 56 开口的密封件 57，用来包覆容器 56 的包覆层 58。

电容器元件 51 由阳极薄片 52，阴极薄片 53 及置于这两个薄片间的隔离层 54 卷起构成。一对铅丝 55a 和 55b 分别与阳极薄片 52 及阴极薄片 53 相连。铅丝 55a 和 55b 均包括一个棒状的末端和一个用来与外部连接的可焊接头部。该末端包括一个可与阳极薄片 52 或阴极薄片 53 接触的平面。

在这类铝电解电容器中使用的电解质溶液包括将诸如有机酸，无机酸及其盐之类的电解质溶解在如 γ -丁内酯或 N,N-二甲基甲酰胺这样的溶剂中形成的电解质溶液。例如，那些使用马来酸或柠康酸的季铵盐（用于异议的日本专利公开 No. 3-6646）及那些使用芳香羧酸的季铵盐（用于异议的日本专利公开 No. 3-8092）的电解质溶液是已知的技术。

作为密封材料，可使用用硫硫化的乙烯丙烯共聚物和丁基橡胶。

已知的具有改进的热稳定性的密封材料包括用过氧化物硫化的丁基橡胶（日本专利申请 No. 62-276819）。

作为电化学装置的另一例子，现在来描述一种普通的电双层电容器。这种电双层电容器具有与图 2 所示的铝电解电容器类似的结构。在这种电双层电容器中使用的电解质溶液包括将如无机酸盐这样的电解质溶解在如碳酸亚丙酯这样的有机溶剂中所得到的电解质溶液。例如，高氯酸或四氟硼酸的季铵盐作为无机酸盐是已知的技术。

然而，在包括上述的铝电解电容器和电双层电容器这类的普通电化学装置中，当有电压，特别是当有反向电压作用于电化学装置时，电解质溶液的电解将会产生过量的氢氧根离子。当这种电化学装置在高温，特别是高温和高湿条件下长期使用，电解质溶液经常会从密封件内泄漏。泄漏是因电化学装置的内压增加及氢氧根离子的碱性对密封件的腐蚀引起的。

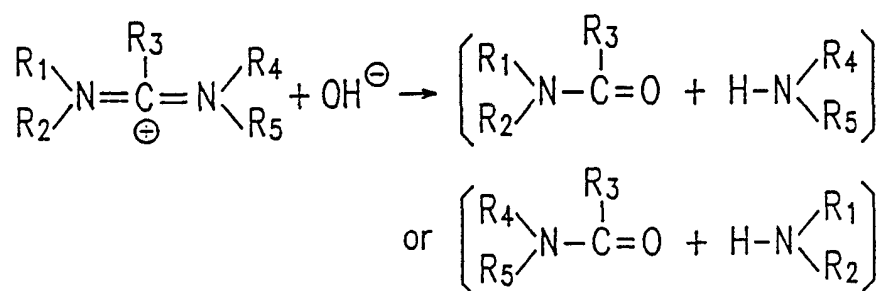
为解决泄漏的问题，已有人建议采用用过氧化物硫化，用树脂硫化等得到的丁基橡胶制成密封件。这种密封件通常更耐碱腐蚀。当这种密封件与含有具有烷基取代的脒基基团的化合物的季盐作为电解质的电解质溶液联合使用时，由过量氢氧根离子引起的电解质溶液泄漏问题被明显地抑制了（见 WO 95/15572）。

然而，这种联合仍不足以避免电化学装置在高温，特别是高温和高湿条件下长期使用引起的泄漏问题。因此，希望获得具有更可靠密封性能的密封件。

按照本发明的一个方面，一种电化学装置包括：由阳极薄片、阴极薄片及置于其间的隔离层卷起构成的主体，阳极薄片及阴极薄片分别与一根铅丝相连接，其中主体间充满电解质溶液；具有一个底面、用来容纳所述主体的管状容器；和用来密封管状容器开口的密

封件，它带有供铅丝穿过其中的洞。所述电解质溶液中，相对于每 100 份（重量）至少含有 γ -丁内酯和碳酸亚丙酯之一的有机溶剂，含有约 5~约 100 份（重量）作为电解质的含烷基取代的脒基基团的化合物的季盐。所述密封件是弹性体，其中含有由异丁烯、异戊二烯和二乙烯基苯共聚制得的丁基橡胶聚合物，和作为硫化剂的过氧化物。密封件的至少一部份的硬度为约 65 国际橡胶硬度。

按照本发明，所述电解质溶液中包括含 γ -丁内酯和/或碳酸亚丙酯的有机溶剂和作为电解质的具有烷基取代的脒基基团的化合物的季盐。这种化合物的季胺化（即转化为季盐）是通过将烷基取代基引入到基本骨架为 N-C=N 的脒基基团上完成的。在这样的电解质溶液中，即使电解反应产生氢氧根离子，该氢氧根离子在包含烷基取代基的脒基基团的 N-C=N 骨架的反应中也很快被消耗掉。可用下面的总体示意图表示氢氧根离子的消耗：



因此，当使用具有烷基取代的脒基基团的化合物的季盐代替季铵盐作为电解质时，有可能抑制内压的增加和碱对密封件的腐蚀。因此有可能改进电化学装置的密封性能。

另外，按照本发明，使用经过过氧化物硫化的丁基橡胶作为密封材料。这种丁基橡胶具有优异的热稳定性及耐碱性。与用硫硫化的丁基橡胶制成的密封件相比，电化学装置即使在高温条件，特别

是高温和高湿条件下长期使用，本发明的密封件的密封力（即，橡胶弹性）被破坏的可能性较小。因此，可获得长期稳定的密封性能。其结果是有可能抑制由于内压增加及碱对密封件的腐蚀而引起的电解质溶液通过密封件泄漏的现象。

此外，按照本发明，至少密封件的一部分的硬度约为 65 IRHD（“国际橡胶硬度”，此后简称为“IRHD”）或更大。因此，其有可能保持较强的密封力，该密封力足以压缩穿过密封件的洞的铅丝。因此，使用经过过氧化物硫化的丁基橡胶，除减轻密封力的退化外，还可获得更稳定的密封性能。其结果是有可能进一步抑制电解质溶液通过密封件泄漏的现象。

基于上述本发明效果，有可能减轻电化学装置内电解质溶液的电解反应的影响，同时能在高温条件，特别是高温和高湿条件下保持良好的密封性能。

在本发明的一个优选实施方案中，季盐选自被一个或多个烷基或芳烷基取代并被季铵化的脂环脒基化合物、咪唑化合物及苯并咪唑化合物。

在这类化合物中，烷基取代的脒基基团在氢氧根离子作用下以相当高的反应速率进行开环分解反应。因此，当用其作为电解质时，该化合物可很快消耗掉电解质溶液中由电解反应生成的氢氧根离子。其结果是有可能进一步改善电化学装置的密封性能以抑制电解质溶液的泄漏。

在本发明的一个优选实施方案中，季盐选自 8-甲基-1, 8-二氮杂双环[5,4,0]十一-7-烯鎓盐，5-甲基-1, 5-二氮杂双环[4,3,0]壬-5-烯鎓盐，1, 2, 3-三甲基咪唑啉鎓盐，1, 2, 3, 4-四甲基咪唑啉鎓盐，1, 2-二甲基-3-乙基咪唑啉鎓盐，1, 3, 4-三甲基-2-乙基咪唑啉鎓盐，1, 3-二甲基-2-庚基咪唑啉鎓盐，1, 3-二甲基-2-（1'-

乙基戊基)咪唑啉鎓盐, 1, 3-二甲基-2-十二烷基咪唑啉鎓盐, 1, 2, 3-三甲基-1, 4, 5, 6-四氢嘧啶鎓盐, 1, 3-二甲基咪唑鎓盐, 1-甲基-3-乙基咪唑鎓盐和 1, 3-二甲基苯并咪唑鎓盐。

当使用这类化合物作为电解质时, 电解质溶液的导电性得以改善。因此, 有可能提供一种具有低阻抗的, 同时即使在高温条件, 特别是在高温及高湿条件下能防止电解质溶液泄漏的电化学装置。

因此, 此处所描述的本发明的优点在于: (1) 提供一种能减轻内压增加及因电解质溶液电解产生的碱对密封件的腐蚀的影响的电化学装置; 和 (2) 提供一种在高温条件, 特别是高温和高湿条件下密封稳定性提高的电化学装置, 因此能有效地抑制电解质溶液的泄漏。

本发明的这些及其它优点, 本领域的技术人员在参照附图阅读和理解下面的发明详述后会很清楚。

图 1 是一个局部切面图, 所示的是按照本发明的一个实施方案的电化学装置; 和

图 2 是一个局部切面图, 所示的是传统的电化学装置。

下面将叙述本发明的优选实施方案。

图 1 是一个局部切面图, 所示的是按照本发明的一个实施方案的电化学装置 10。电化学装置 10 的结构可以基本上与传统的电化学装置(图 2)的结构相同。参见图 1, 电化学装置 10 包括: 作为主体的电容器元件 1; 充满于电容器元件 1 中的电解质溶液(未显示); 具有一个底面并能容纳电容器元件 1 的铝制管状金属容器 6; 用来密封容器 6 开口的密封件 7; 用来包覆容器 6 的包覆层 8。

电容器元件 1 由阳极薄片 2, 阴极薄片 3 及置于这些电极片之间的隔离层 4 卷起构成。一对铅丝 5a 和 5b 分别与阳极薄片 2 和阴极薄片 3 连接。铅丝 5a 和 5b 均包括一个棒状的末端和用来与外部

连接的可焊接头部。末端部分包括一个与阳极薄片 2 或阴极薄片 3 接触的平面。

在本发明的铝电解电容器中使用的电解质溶液包括含 γ -丁内酯和/或碳酸亚丙酯的有机溶剂。电解质溶液优选含有 γ -丁内酯和/或碳酸亚丙酯作为主要溶剂，因为这些溶剂是电化学稳定的。

任何其它的可与 γ -丁内酯和/或碳酸亚丙酯相容的合适的有机溶剂可作为辅助溶剂混合使用，以此来改善电化学装置的低温性能并提高放电电压。

在本发明中优选使用的辅助溶剂包括水，多元醇（如乙二醇，丙二醇，二甘醇，1,4-丁二醇，甘油，和聚氧化烯多元醇），除 γ -丁内酯之外的内酯（如 γ -戊内酯， δ -戊内酯，3-甲基-1,3- 唑烷-2-酮，和 3-乙基-1,3- 唑烷-2-酮），酰胺（如 N-甲基甲酰胺，N,N-二甲基甲酰胺，和 N-甲基乙酰胺），醚（如甲缩醛，1,2-二甲氧基乙烷，1-甲氧基-2-乙氧基乙烷，和 1,2-二乙氧基乙烷），腈（如乙腈，和 3-甲氧基丙腈），呋喃（如 2,5-二甲氧基四氢呋喃），2-咪唑啉酮（如 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮），或除碳酸亚丙酯之外的碳酸酯溶剂（如碳酸亚乙酯）。

可以只使用单一的辅助溶剂，也可以将两种或多种辅助溶剂结合使用。优选地，每 100 份（重量） γ -丁内酯和/或碳酸亚丙酯使用约 0~40 份（重量）辅助溶剂。过量的辅助溶剂有可能会降低电解质溶液的电化学稳定性。当有电压作用于电化学装置时，稳定性的降低会促进内压的增加，结果使装置性能的满意度降低。

本发明的电化学装置中使用的电解质溶液中含有作为电解质的具有烷基取代的脒基基团的化合物的季盐。该季盐优选是电化学稳定的化合物，包括有机羧酸盐或无机酸盐。优选的有机羧酸包括马来酸，苯二甲酸，苯甲酸和己二酸。优选的无机酸包括高氯酸，四

氟硼酸，六氟合磷氢酸和氟代甲磺酸。优选使用这些有机羧酸盐和/或无机酸盐作为电解质，因为其能减少由于施加电压而产生的氢氧根离子生成的气体量。减少气体生成可抑制电化学装置内压的增加。

更优选地，具有烷基取代的脒基基团的化合物的季盐是含有 N-C=N 骨架作为环结构一部分的环状化合物的盐。最优选地，所述季盐是被一个或多个烷基或芳烷基取代并被季铵化的脂环脒化合物，咪唑化合物及苯并咪唑化合物的盐。脂环化合物包括具有双环壬烷，双环癸烷或双环十一烷骨架的脂族双环脒基化合物，及咪唑啉化合物和嘧啶化合物。这类化合物优选是被一个或多个烷基基团取代。取代基的碳原子的总数优选是约 1~约 20，更优选是约 1~约 15。这类化合物的盐是优选的，因为它能很快地消耗电解质溶液中生成的氢氧根离子，从而可防止电解质溶液泄漏。

优选的脂族双环脒化合物包括 8-甲基-1, 8-二氮杂双环[5,4,0]十一-7-烯鎓盐，和 5-甲基-1, 5-二氮杂双环[4,3,0]壬-5-烯鎓盐。优选的咪唑啉化合物包括 1, 2, 3-三甲基咪唑啉鎓盐，1, 2, 3, 4-四甲基咪唑啉鎓盐，1, 2-二甲基-3-乙基咪唑啉鎓盐，1, 3, 4-三甲基-2-乙基咪唑啉鎓盐，1, 3-二甲基-2-庚基咪唑啉鎓盐，1, 3-二甲基-2-(1'-乙基戊基)咪唑啉鎓盐，和 1, 3-二甲基-2-十二烷基咪唑啉鎓盐。优选的嘧啶化合物包括 1, 2, 3-三甲基-1, 4, 5, 6-四氢嘧啶鎓盐。优选的咪唑化合物包括 1, 3-二甲基咪唑鎓盐，和 1-甲基-3-乙基咪唑鎓盐。优选的苯并咪唑化合物包括 1, 3-二甲基苯并咪唑鎓盐。

电解质溶液中含有的具有烷基取代脒基基团的化合物的盐的量，优选为每 100 份（重量） γ -丁内酯和/或碳酸亚丙酯中含有约 5~约 100 份（重量），更优选为约 10~约 50 份（重量），最优选为约 20~约 40 份（重量）。

基于填充的电解质溶液重量，主体中水含量优选低于约 10%。当水含量约为 10%或更高时，会促进电解反应，使电化学装置的内压增加，对其性能产生不利的影响。

本发明的电化学装置中使用的电解质溶液中，根据需要可适当地混入任何一种或多种不同的添加剂。优选的添加剂包括：磷化合物，例如磷酸和磷酸酯；硼化合物，例如硼酸，硼酸与聚糖（如甘露糖醇，山梨糖醇）的配位化合物，和硼酸与多元醇（如乙二醇，甘油）的配位化合物；和硝基化合物，例如邻-硝基苯甲酸，间-硝基苯甲酸，对-硝基苯甲酸，邻-硝基苯酚，间-硝基苯酚，对-硝基苯酚和对-硝基苯乙酮。

特别在铝电解电容器的情况下，当混入这类添加剂时，在与电解质溶液接触的铝容器的表面很容易形成氧化铝薄膜。其结果是有可能抑制电解质溶液的电解反应，因此可进一步延缓对密封件的腐蚀。

本发明的电化学装置中使用的密封件是弹性体，该弹性体是将过氧化物作为硫化剂加到丁基橡胶聚合物中而得到的，所述丁基橡胶聚合物是异丁烯，异戊二烯和二乙烯基苯的共聚物。任何异丁烯，异戊二烯和二乙烯基苯的共聚物都可用作丁基橡胶聚合物。只要对作为丁基橡胶聚合物的共聚物的性能基本上没有影响，这种共聚物中可含有少量其它共聚单体。

任何合适的过氧化物都可用作本发明的过氧化物。在本发明中优选使用有机过氧化物，例如过氧化二枯烯和过氧化苯甲酰。对于每 100 份（重量）丁基橡胶聚合物，这类过氧化物的加入量优选为约 1~约 20 份（重量），更优选为约 3~约 10 份（重量）。根据需要还可掺混其它组分，例如碳和无机填料。当使用除过氧化物之外的其它硫化剂硫化丁基橡胶来制备弹性体时，其橡胶弹性在高温和高湿

条件下可能明显恶化。结果，不能获得足够的密封性能。

上述密封件的至少一部分的硬度为约 65 IRHD 或更高。词组“密封件的至少一部分的硬度”用在此处是指至少是在下列的一个部位测量的密封件的硬度：与主体接触并在一对铅丝所穿过的两个洞之间的密封件表面的一部分；和与铅丝接触的洞的内表面。

优选地，基本上整个密封件的硬度为约 65 IRHD 或更高。更优选的是密封件的每一部分的硬度都不低于约 63 IRHD。通过适当地确定加入的硫化剂的量，成型温度等，可制得硬度为任一期望值的密封件。本发明中优选不使用硬度低于约 65 IRHD 的密封件，因为这样的密封件不能保证有足够的密封力来压缩铅丝，其在高温和高湿条件下有可能导致电解质溶液的泄漏。

在本发明的电化学装置中可以使用一种棒状末端经过防腐处理的铅丝。当进行防腐处理后，有可能抑制电流的生成并因此减少电解作用。因此，有可能减少电解作用的影响，从而提高装置的密封性能。

尽管优选的防腐处理是对阳极末端和阴极末端都进行处理，但作为一种替代方法，也可以只对一个末端进行处理。

优选的并且简单的防腐处理方法包括在水溶液中的阳极化作用，使用金属醇盐处理后烧结，和使用金属化的胶体溶液（例如二氧化硅和二氧化钛的胶体溶液）涂覆后烧结。

主体可以使用任何合适的材料作为其组分，所述主体包括阳极薄片、阴极薄片、隔离层、铅丝、容器和包覆层。

下面将公开本发明的电化学装置的实施例。然而，本发明不局限于这些特殊实施例。此后术语“份”是用来指“重量份”。

电解质溶液 A~K 的制备：

本实施例的电解质溶液 A~K 中使用的配方如下。A~K 中的每一种电解质溶液都是将各自的化合物进行混合和溶解来制备的。

电解质溶液 A:

γ -丁内酯 (100 份)

邻苯二甲酸单 (8-甲基-1, 8-二氮杂双环[5, 4, 0]十一 - 7-烯鎓) 盐 (30 份)

对-硝基苯甲酸 (1 份)

电解质溶液 B:

γ -丁内酯 (100 份)

邻苯二甲酸单 (5-甲基-1, 5-二氮杂双环[4, 3, 0]壬 - 5-烯鎓) 盐 (30 份)

磷酸一丁酯 (1 份)

对-硝基苯酚 (1 份)

电解质溶液 C:

γ -丁内酯 (100 份)

邻苯二甲酸单 (1, 2, 3-三甲基咪唑啉鎓) 盐 (30 份)

对-硝基苯甲酸 (1 份)

对-硝基苯酚 (1 份)

电解质溶液 D:

γ -丁内酯 (100 份)

邻苯二甲酸单 (1, 2, 3, 4-四甲基咪唑啉鎓) 盐 (30 份)

邻-硝基苯甲酸 (1 份)

磷酸一丁酯（1 份）

电解质溶液 E:

γ -丁内酯（90 份）

乙二醇（10 份）

马来酸单（1，2-二甲基-3-乙基咪唑啉鎓）盐（30 份）

邻-硝基苯酚（1 份）

电解质溶液 F:

γ -丁内酯（100 份）

邻苯二甲酸单（1，2，3-三甲基咪唑啉鎓）盐（30 份）

硼酸（1 份）

甘露糖醇（2 份）

对-硝基苯甲酸（0.5 份）

磷酸（0.25 份）

磷酸一丁酯（0.25 份）

电解质溶液 G:

γ -丁内酯（100 份）

邻苯二甲酸单（1，3-二甲基-2-庚基咪唑啉鎓）盐（30 份）

硼酸（1 份）

甘油（2 份）

电解质溶液 H:

γ -丁内酯（100 份）

邻苯二甲酸单（1，3-二甲基-2-（1'-乙基戊基）咪唑啉鎓）盐

(30 份)

对-硝基苯甲醚 (1 份)

电解质溶液 I:

γ -丁内酯 (100 份)

邻苯二甲酸单 (1, 2, 3-三甲基-1, 4, 5, 6-四氢嘧啶鎓) 盐

(30 份)

对-硝基苯甲酸 (1 份)

电解质溶液 J:

碳酸亚丙酯 (100 份)

四氟硼酸 (1-甲基-3-乙基咪唑鎓) 盐 (30 份)

电解质溶液 K:

γ -丁内酯 (100 份)

邻苯二甲酸单四甲基铵盐 (30 份)

对-硝基苯甲酸 (1 份)

弹性体 X~Z 的制备:

实施例中用作密封件的丁基橡胶弹性体 X~Z 的模制成型公开如下。每个模制成型的密封件的硬度是在两个位置测得的: (1) 与电容器元件接触并在一对铅丝所穿过的两个洞之间的密封件表面的一部分; 和 (2) 在与铅丝接触的洞的内表面上 (测量温度 = $25 \pm 1^\circ\text{C}$)。

弹性体 X (过氧化物硫化; 硬度约为 65 IRHD 或更高):

使用硫化成型工艺来制备弹性体 X, 通过将 2 份作为硫化剂的

过氧化二枯基加入到 30 份异丁烯、异戊二烯和二乙烯基苯的共聚物、20 份碳和 50 份的无机填料中制得。在位置（1）测得的硬度约为 67 IRHD，位置（2）测得的硬度约为 66 IRHD。

弹性体 Y（过氧化物硫化：硬度低于约 65 IRHD）：

使用硫化成型工艺来制备弹性体 Y，通过将 2 份作为硫化剂的过氧化二枯基（一种过氧化物）加入到 40 份异丁烯、异戊二烯和二乙烯基苯的共聚物、20 份碳和 40 份的无机填料中制得。硫化成型过程的温度比制备弹性体 X 时的温度低。在位置（1）测得的硬度约为 64 IRHD，位置（2）测得的硬度约为 62 IRHD。

弹性体 Z（硫硫化：硬度约为 65 IRHD 或更高）：

使用硫化成型工艺来制备弹性体 Z，通过将 2 份作为硫化剂的硫加入到 30 份异丁烯、异戊二烯和二乙烯基苯的共聚物，20 份碳和 50 份的无机填料中制得。在位置（1）测得的硬度约为 68 IRHD，位置（2）测得的硬度约为 67 IRHD。

实施例 1

生产一种铝电解电容器作为图 1 所示的电化学装置的一个例子。将阳极薄片和阴极薄片 2 和 3（由铝箔制成）及置于薄片 2 和 3 之间的隔离层 4（由 Manila 纤维制成）卷起。在所得的结构中充满电解质溶液 A，由此得到作为主体的电容器元件 1（额定电压：约 35V；静电电容：约 2200 μ F）。铅丝 5a 和 5b 分别与阳极薄片 2 和阴极薄片 3 相连。在铅丝 5b 与阴极薄片 3 连接之前对其进行防腐处理，于低压条件下（约 200V）在硼酸溶液中进行化学处理，使铅丝 5b 的表面形成一层氧化物薄膜。将电容器元件 1 和作为密封件 7 的弹性

体 X 放入铝制的金属容器 6 中，开口用卷曲的方法密封。所得的结构用包覆层 8 包覆，由此制得铝电解电容器（电化学装置）10。

实施例 2

实施例 2 类似于实施例 1，只是用电解质溶液 B 来代替电解质溶液 A。

实施例 3

实施例 3 类似于实施例 1，只是用电解质溶液 C 来代替电解质溶液 A。

实施例 4

实施例 4 类似于实施例 1，只是用电解质溶液 D 来代替电解质溶液 A。

实施例 5

实施例 5 类似于实施例 1，只是用电解质溶液 E 来代替电解质溶液 A。

实施例 6

实施例 6 类似于实施例 1，只是用电解质溶液 F 来代替电解质溶液 A。

实施例 7

实施例 7 类似于实施例 1，只是用电解质溶液 G 来代替电解质溶液 A。

实施例 8

实施例 8 类似于实施例 1，只是用电解质溶液 H 来代替电解质溶液 A。

实施例 9

实施例 9 类似于实施例 1，只是用电解质溶液 I 来代替电解质溶液 A。

实施例 10

生产一种电双层电容器作为图 1 所示的电化学装置的另一个例子。将阳极薄片和阴极薄片 2 和 3（一种活性炭涂覆于其表面上）及置于薄片 2 和 3 之间的隔离层 4（由多孔的聚丙烯树脂制成）卷起。在所得的结构中充满电解质溶液 J，由此得到作为主体的电容器元件 1（额定电压：约 2.5V；静电电容：约 30 μ F）。铅丝 5a 和 5b 分别与阳极薄片 2 和阴极薄片 3 相连。在铅丝 5b 与阴极薄片 3 连接之前对其进行防腐处理，于低压条件下（约 200V）在硼酸溶液中进行化学处理，使铅丝 5b 的表面形成一层氧化物薄膜。将电容器元件 1 和作为密封件 7 的弹性体 X 放入铝制的金属容器 6 中，开口用卷曲的方法密封。所得的结构用包覆层 8 包覆，由此制得电双层电容器（电化学装置）10。

比较例 1

比较例 1 类似于实施例 1，只是用电解质溶液 K 来代替电解质溶液 A。

比较例 2

比较例 2 类似于实施例 1，只是用弹性体 Y 来代替弹性体 X。

比较例 3

比较例 3 类似于实施例 1，只是用弹性体 Z 来代替弹性体 X。

上述每个实施例和比较例都制备 20 个电化学装置。在下述两个条件下：（1）温度约为 110°C 的高温条件下；和（2）温度约为 85°C，相对湿度约为 85%的高温和高湿条件下，对每个电化学装置施加约 -2.0V 的反向电压约 2000 小时，对其进行泄漏试验。所得结果列于下面表 1 中。

表 1：泄漏试验结果*（2000 小时后）

	电解质 溶液	弹性体 (密封件)	发生泄漏的电化学装置数	
			温度 110°C	温度 85°C 相对湿度 85%
实施例 1	A	X	0	0
实施例 2	B	X	0	0
实施例 3	C	X	0	0
实施例 4	D	X	0	0
实施例 5	E	X	0	0
实施例 6	F	X	0	0
实施例 7	G	X	0	0
实施例 8	H	X	0	0
实施例 9	I	X	0	0
实施例 10	J	X	0	0
比较例 1	K	X	7	20
比较例 2	A	Y	0	4
比较例 3	A	Z	4	8

*：每个例子测试 20 套装置

与比较例 1~3 的铝电解电容器相比，可以看到本发明的实施例 1~9 的铝电解电容器在有电压作用时能更有效地抑制泄漏现象；即使是在高温和高湿条件下（即，温度约为 85℃，相对湿度约为 85%）经过 2000 小时后也没有观测到泄漏现象。同样地，本发明实施例 10 的电双层电容器也没有观测到泄漏现象。

比较例 1 中使用的电解质溶液 K 在碱的作用下很容易变性，因为它含有季铵盐作为电解质。还使用硬度为约 65 IRHD 或更高的密封件 X，该密封件是将过氧化二枯烯作为硫化剂加入到丁基橡胶聚合物中进行模制成型制得的。在比较例 1 中，密封件因碱的作用而退化的现象很明显，因此不能很好地抑制泄漏。

比较例 2 中使用电解质溶液 A，其中含有作为电解质的具有烷基取代的脒基基团的化合物的季盐，并使用硬度低于 65 IRHD 的密封件 Y，该密封件是将过氧化二枯基作为硫化剂加入到丁基橡胶聚合物中进行模制成型制得的。在比较例 2 中，在高温条件（即，温度：110℃）下没有观测到泄漏现象，但在更苛刻的条件（即，温度：85℃；相对湿度：85%）下不能完全抑制泄漏现象。

比较例 3 中使用电解质溶液 A，其中含有作为电解质的具有烷基取代的脒基基团的化合物的季盐，并使用硬度约为 65 IRHD 或更高的密封件 Z，该密封件是将除过氧化物之外的硫化剂加入到丁基橡胶聚合物中进行模制成型制得的。在比较例 3 中，不能完全抑制泄漏现象。

一种即使是在高温和高湿条件下也不会有任何泄漏发生的具有可靠密封性能的电化学装置，可以通过将含有具有烷基取代的脒基基团的化合物的季盐的电解质溶液，与由含过氧化物的丁基橡胶聚合物模制成型制得的硬度为 65 IRHD 或更高的密封件结合使用而得

到。

如上所述，按照本发明，有可能得到一种能减轻内压增加和由于电解质溶液电解产生的碱对密封件的破坏的影响的电化学装置。并且，可以提高在高温和高湿条件下该装置的密封稳定性。这样，提供了一种可有效抑制电解质溶液泄漏的电化学装置。

在没有离开本发明的范围和宗旨下，各种其它改变对本领域的技术人员将是很明显的，并很容易做到。因此，前面的叙述不是用来限制附加的权利要求的范围，而是对权利要求的广泛解释。

