

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

2 965 092

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

②1 N° d'enregistrement national :

11 02793

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : H 01 G 9/04 (2006.01), H 01 G 9/145

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15.09.11.

③0 Priorité : 16.09.10 US 61383445.

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 23.03.12 Bulletin 12/12.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : AVX CORPORATION — US.

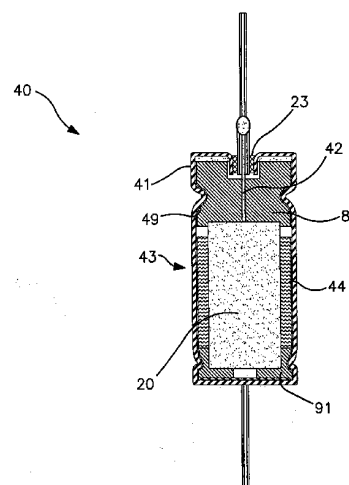
⑦2 Inventeur(s) : BILER MARTIN.

⑦3 Titulaire(s) : AVX CORPORATION.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET NETTER.

⑤4 TECHNIQUE DE FORMATION D'UNE CATHODE D'UN CONDENSATEUR A ELECTROLYTE LIQUIDE.

⑤7 L'invention concerne une technique de formation d'une cathode (43) d'un condensateur à électrolyte liquide (40). La cathode (43) contient un substrat métallique (41) ayant une surface rugosifiée et un revêtement conducteur qui contient un polythiophène substitué. Le degré de contact de surface entre le revêtement conducteur et la surface rugosifiée est amélioré dans la présente invention en contrôlant sélectivement la manière dont est formé le revêtement conducteur. Le revêtement conducteur est plus particulièrement formé en appliquant sur la surface rugosifiée une solution de précurseur contenant à la fois un monomère de thiophène de précurseur et un catalyseur oxydatif, ce qui permet aux chaînes polymères de se développer de façon immédiatement adjacente à la surface du substrat métallique (41) et à l'intérieur des piqûres, augmentant ainsi de manière significative le degré de contact entre le revêtement conducteur et le substrat métallique (41), permettant d'améliorer la robustesse mécanique et la performance électrique.



FR 2 965 092 - A1



TECHNIQUE DE FORMATION D'UNE CATHODE D'UN CONDENSATEUR  
A ELECTROLYTE LIQUIDE

Arrière-plan de l'invention

Les condensateurs à électrolyte liquide sont de plus en plus utilisés dans la conception de circuits en raison de leur efficacité volumétrique, de leur fiabilité et de leur compatibilité de traitement. Les  
5 condensateurs à électrolyte liquide ont d'ordinaire une plus grande capacité par volume unitaire que certains autres types de condensateurs, rendant leur utilisation précieuse dans les circuits électriques haute tension, haute puissance et basse fréquence. Un type de  
10 condensateur à électrolyte liquide qui a été développé est un condensateur à électrolyte liquide qui comprend une anode en métal valve, une cathode et un électrolyte liquide. La tension de cellule unitaire de ce type de condensateur est généralement supérieure en raison de  
15 la formation d'un film d'oxyde de métal diélectrique sur la surface de l'anode. Les condensateurs à électrolyte liquide tendent à offrir une bonne combinaison de capacité élevée avec un courant à faible fuite. Un autre type de condensateur à électrolyte  
20 liquide est un condensateur symétrique à électrolyte liquide dans lequel l'anode et la cathode sont similaires en termes de structure et de composition. La tension de cellule unitaire dans ce type de condensateur est généralement faible en raison de la  
25 décomposition inévitable de l'électrolyte à une tension élevée. Qu'elles soient électrolytiques ou symétriques, cependant, les cathodes de condensateurs à électrolyte

liquide comprennent d'ordinaire un substrat et un revêtement qui offrent une capacité élevée au moyen d'un mécanisme faradique ou non faradique. Les revêtements classiques comprennent le carbone activé, les oxydes métalliques (par exemple, l'oxyde de ruthénium) et similaire. Malheureusement, cependant, les revêtements peuvent être facilement détachés dans certaines conditions, comme en la présence d'électrolytes aqueux.

10 Dans l'état actuel des choses, il reste donc nécessaire de proposer un condensateur à électrolyte liquide haute tension qui possède une bonne robustesse mécanique et une bonne performance électrique.

15 Résumé de l'invention

Selon un mode de réalisation de la présente invention, il est décrit un procédé de formation d'une cathode d'un condensateur à électrolyte liquide. Le procédé comprend l'application d'une solution de précurseur sur une surface rugosifiée d'un substrat métallique, dans lequel la solution de précurseur contient un monomère de thiophène substitué et un catalyseur oxydatif et le catalyseur oxydatif est employé dans une quantité inférieure à la quantité stœchiométrique. Le monomère de thiophène substitué est polymérisé pour former un revêtement qui contient un polythiophène substitué intrinsèquement conducteur.

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

### Brève description des dessins

Une description exhaustive et active de la présente invention, incluant le meilleur mode de réalisation de celle-ci pour l'homme du métier, est effectuée de façon plus particulière dans le reste de la description, incluant la référence aux figures jointes, sur lesquelles :

la figure 1 est une vue en coupe d'un mode de réalisation du condensateur à électrolyte liquide de la présente invention ; et

la figure 2 est une vue en coupe d'un substrat métallique microrugosifiée qui peut être employé dans un mode de réalisation de la présente invention.

Une utilisation répétée des caractères de référence dans le présent Mémoire et les dessins est censée représenter les mêmes caractéristiques ou éléments ou des caractéristiques ou éléments analogues de la présente invention.

### Description détaillée des modes de réalisation représentatifs

Il doit être entendu par l'homme du métier que la présente discussion est une description d'exemples de modes de réalisation uniquement, et n'est pas censée limiter les aspects plus larges de la présente invention.

En règle générale, la présente invention concerne une technique pour former une cathode d'un condensateur à électrolyte liquide. La cathode contient un substrat métallique ayant une surface rugosifiée et un revêtement conducteur qui contient un

polythiophène substitué. Le degré de contact de surface entre le revêtement conducteur et la surface rugosifiée est amélioré dans la présente invention en contrôlant sélectivement la manière dont est formé le revêtement

5 conducteur. De façon plus particulière, le revêtement conducteur est formé en appliquant sur la surface rugosifiée une solution de précurseur qui inclut à la fois un monomère de thiophène précurseur et un catalyseur oxydatif. Contrairement aux techniques dans

10 lesquelles soit le monomère, soit le catalyseur est appliqué séparément et entre initialement en contact avec la surface métallique, la présence du monomère et du catalyseur à l'intérieur de la même solution permet aux chaînes de polymère de se développer de façon

15 immédiatement adjacente à la surface du substrat de métal et à l'intérieur des piqûres. Ceci peut augmenter de façon significative le degré de contact entre le revêtement conducteur et le substrat métallique, améliorant ainsi la robustesse mécanique et la

20 performance électrique (par exemple, une résistance série équivalente et un courant de fuite réduits). Pour réduire la probabilité d'une polymérisation prématurée, le catalyseur oxydatif est également employé dans une quantité inférieure à celle requise pour la réaction

25 totale du réactif en tenant compte d'un rendement (à savoir, "quantité stœchiométrique") de 100 %. Ceci peut ralentir la polymérisation du monomère, créant des oligomères qui sont plus courts que s'ils étaient pleinement polymérisés, qui peuvent mieux pénétrer dans

30 les régions rugosifiées du substrat métallique.

Divers modes de réalisation de la présente invention vont maintenant être décrits dans de plus amples détails.

5 I. Cathode

A. Substrat métallique

Le substrat métallique de la cathode peut inclure n'importe quel métal, tel que tantale, niobium, aluminium, nickel, hafnium, titane, cuivre, argent, 10 acier (par exemple, inoxydable), alliages de ceux-ci (par exemple, oxydes conducteurs électriquement), composites de ceux-ci (par exemple, métal recouvert d'oxyde conducteur électriquement), etc. Le titane et le tantale, ainsi que leurs alliages, sont 15 particulièrement adaptés pour être utilisés dans la présente invention. La configuration géométrique du substrat peut généralement varier comme bien connu de l'homme du métier, comme sous la forme d'un conteneur, d'une boîte métallique, d'une feuille, d'un écran, 20 d'une maille, etc. Dans un mode de réalisation, par exemple, le substrat métallique forme un boîtier ayant une forme généralement cylindrique. Il doit être entendu, cependant, que n'importe quelle configuration géométrique peut être employée dans la présente 25 invention, comme une forme en D, rectangulaire, triangulaire, prismatique, etc. Le boîtier peut éventuellement inclure un couvercle qui couvre l'anode et l'électrolyte, qui peut être formé à partir du même matériau ou d'un matériau différent de celui du boîtier.

30 Indépendamment de sa forme particulière, le substrat est rugosifié pour augmenter sa surface et

augmenter le degré auquel le polymère conducteur est capable d'y adhérer. A cet égard, une variété de techniques peuvent généralement être employées pour rugosifier la surface du substrat métallique. Dans un mode de réalisation, par exemple, la surface est gravée chimiquement, comme en appliquant une solution d'une substance corrosive (par exemple, de l'acide chlorhydrique) sur la surface. La surface peut également être gravée électrochimiquement, comme en appliquant une tension sur une solution de la substance corrosive de sorte qu'elle subisse une électrolyse. La tension peut être augmentée à un niveau suffisamment élevé pour activer une "émission d'étincelles" à la surface du substrat, qui est censée créer des températures de surface locales suffisamment élevées pour graver le substrat. Cette technique est décrite plus en détail dans la publication de la demande de brevet U.S. n° 2010/0142124 de Dreissig, et al., qui est intégrée aux présentes dans sa totalité à titre de référence à toutes fins.

Outre les techniques de rugosification chimique ou électrochimique, la rugosification mécanique peut également être employée. Dans un mode de réalisation, par exemple, la surface du substrat métallique peut être décapée par jet abrasif en propulsant un flux de milieu abrasif contre au moins une partie d'une surface du substrat. Entre autres choses, ceci comprime et déforme physiquement la surface pour créer de petites piqûres formant des creux sur la surface de sorte qu'elle devient piquée et rugosifiée. Ces piqûres peuvent augmenter le degré auquel le polymère

conducteur peut adhérer au substrat métallique. En outre, le décapage par jet abrasif peut distribuer les piqûres d'une manière sensiblement uniforme de sorte que la surface soit généralement lisse à un niveau  
5 macroscopique. La surface du substrat peut également être augmentée. Par exemple, la zone de la surface du substrat avant rugosification peut aller d'environ 0,05 à environ 5 centimètres carrés, dans certains modes de réalisation d'environ 0,1 à environ 3 centimètres  
10 carrés, et dans certains modes de réalisation, d'environ 0,5 à environ 2 centimètres carrés. Le rapport de la zone de la surface microrugosifiée sur celle de la surface initiale (avant microrugosification) peut de la même manière être d'environ 1 à environ 5,  
15 et dans certains modes de réalisation, d'environ 1,1 à environ 3. L'augmentation de la surface peut permettre une capacité de cathode accrue pour une taille donnée et/ou des condensateurs ayant une taille réduite pour une capacité donnée.

20 La figure 2, par exemple, représente un mode de réalisation d'un substrat métallique 200 qui a été décapé par jet abrasif pour former une surface microrugosifiée 204 présentant une pluralité de piqûres 206. La taille et l'espacement relatifs des piqûres 206  
25 peuvent varier en fonction des propriétés souhaitées pour le condensateur. Par exemple, la profondeur moyenne ("D") des piqûres 206 peut être d'environ 200 à environ 2500 nanomètres, dans certains modes de réalisation, d'environ 300 à environ 2000 nanomètres et  
30 dans certains modes de réalisation, d'environ 500 à environ 1500 nanomètres. De même, les piqûres 206

adjacentes peuvent être espacées d'une distance "crête à crête" ("P") qui va d'environ 20 à environ 500 micromètres, dans certains modes de réalisation, d'environ 30 à environ 400 micromètres, dans certains modes de réalisation, d'environ 50 à environ 200 micromètres. Le nombre de piqûres 206 peut également être suffisamment élevé pour produire l'augmentation souhaitée de surface. Par exemple, la surface peut posséder de 1 à 20, dans certains modes de réalisation, de 2 à 15, et dans certains modes de réalisation, de 3 à 10 piqûres pour 100 micromètres carrés. Les piqûres 206 peuvent être disposées uniformément ou non uniformément sur la surface 202. Les piqûres 206 peuvent par exemple être présentes selon un mode espacé sur la surface de sorte qu'elles forment des structures "type îlot". Il doit être entendu que la totalité de la surface du substrat n'a pas besoin d'être abrasée. En effet, dans certains modes de réalisation, il peut être souhaitable de n'abraser qu'une partie du substrat métallique de sorte que la partie restante soit relativement lisse pour fixation d'un mécanisme d'étanchéité. Par exemple, une partie du substrat peut être couverte par un dispositif de masquage (par exemple, ferrule, ruban, etc.) pendant l'abrasion, de sorte que les piqûres soient uniquement formées aux emplacements souhaités. Lorsqu'un substrat cylindrique est employé, par exemple, il peut être souhaitable d'utiliser une ferrule creuse, généralement cylindrique, pour masquer une partie supérieure du substrat.

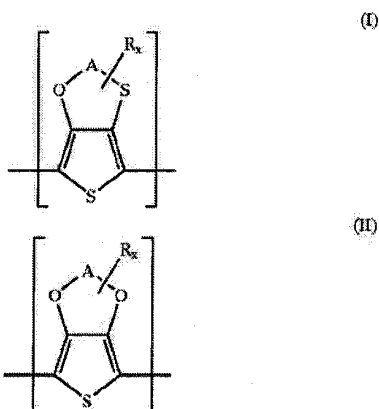
Les procédés employés pour décaper par jet abrasif la surface peuvent être contrôlés sélectivement pour

obtenir les caractéristiques souhaitées. Les procédés appropriés peuvent inclure, par exemple, décapage par projection de sable, par projection de billes, par projection de granules, etc. Le milieu abrasif employé dans ces procédés peut varier et inclut, par exemple, des particules céramiques, des particules métalliques, des particules polymères, des liquides (par exemple, de l'eau), etc. Le sablage est particulièrement adapté pour être utilisé dans la présente invention et implique généralement la propulsion d'un flux de milieu céramique (par exemple, carbure de silicone, oxyde d'aluminium, dioxyde de titane, etc.) à travers une buse et contre la surface du substrat. La taille du milieu abrasif peut être sélectionnée sur la base du type de substrat, de la pression employée et des qualités souhaitées du substrat fini. Par exemple, le milieu abrasif peut avoir une taille moyenne d'environ 20 micromètres à environ 150 micromètres. En outre, la pression à laquelle et le temps pendant lequel le milieu abrasif est propulsé vers la surface peut aller d'environ 1 à environ 50 livres par pouce carré (environ 6,9 à environ 345 kPa), et dans certains modes de réalisation d'environ 10 à environ 35 livres par pouce carré (environ 69 à environ 241 kPa), pendant une période de temps d'environ 1 à environ 50 secondes, dans certains modes de réalisation d'environ 5 à environ 40 secondes, et dans certains modes de réalisation, d'environ 10 à environ 30 secondes. Dans de telles conditions, la distance de laquelle la buse d'injection est espacée de la surface du substrat métallique peut également être contrôlée pour obtenir

la formation de piqûres souhaitée, telle que d'environ 0,1 à environ 5 pouces (environ 2,54 à environ 127 mm) à partir de la surface du substrat. La buse peut être immobile ou elle peut être déplacée par rapport au substrat pendant l'application du milieu abrasif. Lors du décapage, la surface intérieure d'un boîtier cylindrique, par exemple, la buse peut être tournée ou rester immobile pendant la rotation du boîtier. Une ou plusieurs étapes de décapage peut(peuvent) généralement être employée(s). Une fois terminé, un milieu abrasif restant sur la surface du substrat métallique est d'ordinaire retiré, par exemple, en lavant le substrat.

#### B. Revêtement conducteur

Comme indiqué ci-dessus, un revêtement conducteur est formé sur la surface microrugosifiée du substrat métallique. Le revêtement conducteur contient un polythiophène substitué, qui est  $\pi$ -conjugué et a une conductivité électrique intrinsèque (par exemple, conductivité électrique d'au moins  $1 \mu\text{S cm}^{-1}$  environ). Dans un mode de réalisation particulier, le polythiophène substitué possède des unités récurrentes de formule générale (I), de formule (II) ou les deux :



où

A est un radical alkylène en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>  
 5 éventuellement substitué (par exemple, méthylène, éthylène, n-propylène, n-butylène, n-pentylène, etc.) ;

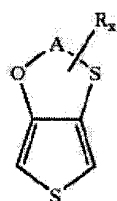
R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>  
 à C<sub>18</sub> éventuellement substitué (par exemple, méthyle, éthyle, n- ou iso-propyle, n-, iso-, sec- ou tert-  
 10 butyle, n-pentyle, 1-méthylbutyle, 2-méthylbutyle, 3-méthylbutyle, 1-éthylpropyle, 1,1-diméthylpropyle, 1,2-diméthylpropyle, 2,2-diméthylpropyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, 2-éthylhexyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, n-tridécyle, n-tétradécyle, n-  
 15 hexadécyle, n-octadécyle, etc.) ; un radical cycloalkyle en C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub> éventuellement substitué (par exemple, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, cyclononyle, cyclodécyle, etc.) ; un radical aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>14</sub> éventuellement substitué (par  
 20 exemple, phényle, naphtyle, etc.) ; un radical aralkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>18</sub> éventuellement substitué (par exemple, benzyle, o-, m-, p-tolyne, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-xylyle, mésityle, etc.) ; un radical hydroxyalkyle

en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitué, ou un radical hydroxyle ; et

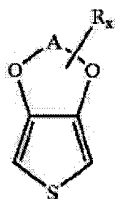
x est un entier de 0 à 8, dans certains modes de réalisation, de 0 à 2, et dans certains modes de réalisation, x est égal à 0. Des exemples de substituants pour les radicaux "A" ou "R" incluent, par exemple, les groupes alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alcoxy, halogène, éther, thioéther, disulfure, sulfoxyde, sulfone, sulfonate, amino, aldéhyde, céto, ester d'acide carboxylique, acide carboxylique, carbonate, carboxylate, cyano, alkylsilane et alcoxysilane, les groupes carboxylamide, etc.

Le nombre total d'unités récurrentes de formule générale (I) ou de formule (II) ou de formules générales (I) et (II) est d'ordinaire de 2 à 2 000, et dans certains modes de réalisation, de 2 à 100.

Les polythiophènes particulièrement appropriés sont ceux dans lesquels "A" est un radical alkylène en C<sub>2</sub> à C<sub>3</sub> éventuellement substitué et x est égal à 0 ou 1. Dans un mode de réalisation particulier, le polythiophène substitué est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) ("PEDT"), qui possède des unités récurrentes de formule (II), où "A" est CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> et "x" est égal à 0. Les monomères utilisés pour former de tels polymères peuvent varier selon le besoin. Par exemple, les monomères particulièrement appropriés sont les 3,4-alkylènedioxythiophènes substitués ayant la formule générale (III), (IV) ou les deux :



(III)



(IV)

où A, R et X sont tels que définis plus haut.

Des exemples de ces monomères comprennent, par  
 5 exemple, les 3,4-éthylènedioxythiophènes éventuellement  
 substitués. Un exemple commercialement approprié de  
 3,4-éthylènedioxythiophène est disponible auprès de H.C.  
 Starck GmbH sous la désignation de Clevios™ M. Des  
 dérivés de ces monomères peuvent également être  
 10 employés, par exemple, les dimères ou trimères des  
 monomères ci-dessus. Les dérivés de plus forte masse  
 moléculaire, à savoir, tétramères, pentamères, etc. des  
 monomères sont adaptés pour être utilisés dans la  
 présente invention. Les dérivés peuvent être fabriqués  
 15 à partir d'unités monomères identiques ou différentes  
 et utilisés sous forme pure ou en mélange et/ou avec  
 les monomères. Les formes oxydées ou réduites de ces  
 précurseurs peuvent également être employées.

Les monomères de thiophène, tels que décrits plus  
 20 haut, sont polymérisés chimiquement en la présence d'un  
 catalyseur oxydatif. Le catalyseur oxydatif comprend  
 d'ordinaire un cation de métal de transition, tel que  
 les cations de fer(III), cuivre(II), chrome(VI),  
 cérium(IV), manganèse(IV), manganèse(VII),

ruthénium(III), etc. Un dopant peut également être employé pour fournir une charge en excès au polymère conducteur et stabiliser la conductivité du polymère. Le dopant comprend d'ordinaire un anion inorganique ou organique, tel qu'un ion d'un acide sulfonique. Dans certains modes de réalisation, le catalyseur oxydatif employé dans la solution de précurseur a à la fois une fonctionnalité catalytique et dopante en ce qu'il comprend un cation (par exemple, métal de transition) et un anion (par exemple, acide sulfonique). Par exemple, le catalyseur oxydatif peut être un sel de métal de transition qui comprend des cations de fer(III), tels que les halogénures de fer(III) (par exemple,  $\text{FeCl}_3$ ) ou les sels de fer(III) d'autres acides inorganiques, tels que  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  ou  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et les sels de fer(III) d'acides organiques et d'acides inorganiques comprenant des radicaux organiques. Des exemples de sels de fer (III) d'acides inorganiques avec des radicaux organiques incluent, par exemple, les sels de fer(III) de monoesters d'acide sulfurique d'alcanols en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{20}$  (par exemple, sel de fer(III) de sulfate laurylique). De même, des exemples de sels de fer(III) d'acides organiques incluent, par exemple, les sels de fer(III) d'acides alcane sulfoniques en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{20}$  (par exemple, acides sulfoniques de méthane, éthane, propane, butane ou dodécane) ; sels de fer (III) d'acides aliphatiques perfluorosulfoniques (par exemple, acide trifluorométhane sulfonique, acide perfluorobutane sulfonique ou acide perfluorooctane sulfonique) ; sels de fer (III) d'acides aliphatiques en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{20}$  (par exemple, acide 2-

éthylhexylcarboxylique) ; sels de fer (III) d'acides aliphatiques perfluorocarboxyliques (par exemple, acide trifluoroacétique ou acide de perfluorooctane) ; les sels de fer(III) d'acides aromatiques sulfoniques éventuellement substitués par des groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub> (par exemple, acide benzène sulfonique, acide o-toluène sulfonique, acide p-toluène sulfonique ou acide dodécylbenzène sulfonique) ; les sels de fer(III) d'acides cycloalcane sulfoniques (par exemple, acide camphosulfonique), etc. Des mélanges de ces sels de fer(III) susmentionnés peuvent également être utilisés. Le fer(III)-p-toluène sulfonate, le fer(III)-o-toluène sulfonate, et des mélanges de ceux-ci, sont particulièrement adaptés. Un exemple commercialement approprié du fer(III)-p-toluène sulfonate est disponible auprès de H.C. Starck GmbH sous la désignation Clevios™ C.

Avant application sur le substrat métallique, une solution de précurseur qui contient à la fois le thiophène monomère et le catalyseur oxydatif est formée. Ceci permet notamment aux chaînes polymères de se développer de façon immédiatement adjacente à la surface du substrat métallique. Pour minimiser la probabilité de polymérisation prématurée, le catalyseur oxydatif est employé dans une quantité inférieure à celle qui est requise pour une réaction complète de l'ensemble du réactif en prenant en compte un rendement (à savoir, une "quantité stœchiométrique") de 100 %. Ceci peut ralentir la polymérisation du monomère, en créant des oligomères qui sont plus courts que s'ils étaient complètement polymérisés, qui peuvent mieux

pénétrer dans les régions rugosifiées du substrat métallique. Par exemple, la quantité stœchiométrique du catalyseur peut être d'environ 2 moles de catalyseur pour 1 mole de monomère. Dans ces cas, le catalyseur oxydatif peut être employé dans la présente invention dans une quantité inférieure à environ 2 moles de catalyseur pour 1 mole de monomère, dans certains modes de réalisation, inférieure à 1,5 mole de catalyseur pour 1 mole de monomère, dans certains modes de réalisation, d'environ 0,4 à environ 1,5 mole de catalyseur pour 1 mole de monomère, et dans certains modes de réalisation, d'environ 0,8 à environ 1,4 mole de catalyseur pour 1 mole de monomère. Le rapport de la masse du catalyseur sur la masse du monomère peut de même être inférieur à 20 environ, dans certains modes de réalisation, inférieur à 15 environ, dans certains modes de réalisation, d'environ 4 à environ 15, et dans certains modes de réalisation, d'environ 8 à environ 14.

Une polymérisation prématurée peut également être empêchée en utilisant un inhibiteur de réaction. Dans un mode de réalisation particulier, par exemple, un solvant aprotique polaire est employé en tant qu'inhibiteur de réaction. La charge localisée sur le solvant aprotique peut attirer, par le biais d'une donation d'électrons (par exemple, réactions acide-base), le métal chargé positivement (par exemple, le fer) du catalyseur oxydatif pour former un complexe faiblement lié. Ce complexe faible peut inhiber l'aptitude du catalyseur à oxyder le monomère pour polymérisation. En tant que telle, seule une quantité relativement faible, le cas échéant, du monomère est

polymérisée prématurément dans la solution de précurseur avant son application sur le substrat métallique. En outre, ces solvants peuvent également dissoudre les oligomères qui se forment prématurément  
5 tout en restant dans la solution de précurseur. Ainsi, les oligomères peuvent être inhibés d'une polymérisation ultérieure. Les solvants aprotiques polaires particulièrement appropriés comprennent, mais sans limitation, la N-méthylpyrrolidone, le  
10 diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, l'acétonitrile, l'hexaméthylphosphorotriamide, le diméthylacétamide, la méthyl éthyl cétone, l'acétone, l'acétate d'éthyle, le tétrahydrofurane, le dichlorométhane, etc.

Outre les solvants aprotiques, d'autres solvants  
15 (par exemple, protiques polaires ou non polaires) peuvent également être employés dans la solution, seuls ou sous la forme d'un co-solvant avec le solvant aprotique. Des exemples de solvants appropriés sont, par exemple, les glycols (par exemple, propylène glycol,  
20 butylène glycol, triéthylène glycol, hexylène glycol, polyéthylène glycols, éthoxydiglycol et dipropylène glycol) ; les éthers glycoliques (par exemple, éther de méthyl glycol, éther d'éthyl glycol et éther d'isopropyl glycol) ; les éthers (par exemple,  
25 éther diéthylique et tétrahydrofurane) ; les alcools (par exemple, méthanol, éthanol, n-propanol, iso-propanol et butanol) ; les triglycérides ; les cétones ; les esters (par exemple, acétate d'éthyle, acétate de butyle, acétate d'éther de diéthylène glycol et acétate  
30 de méthoxypropyle) ; les amides (par exemple, diméthylformamide, diméthylacétamide, acide gras

diméthylcaprylique/caprique et N-alkylpyrrolidones) ;  
nitriles (par exemple, acétonitrile, propionitrile,  
butyronitrile et benzonitrile) ; sulfoxydes ou sulfones  
(par exemple, sulfoxyde de diméthyle (DMSO) et  
5 sulfolane), etc. Les solvants particulièrement  
appropriés sont les alcools aliphatiques, tels que  
l'éthanol, le propanol, le méthanol, l'isopropanol, le  
butanol, etc.

La quantité totale de solvants dans la solution de  
10 précurseur peut être d'environ 40 % en poids à environ  
90 % en poids, dans certains modes de réalisation,  
d'environ 50 % en poids à environ 85 % en poids, et  
dans certains modes de réalisation, d'environ 60 % en  
poids à environ 80 % en poids. Par exemple, les  
15 solvants polaires protiques et/ou non polaires  
constituent d'ordinaire d'environ 30 % en poids à  
environ 90 % en poids, dans certains modes de  
réalisation, et dans certains modes de réalisation,  
d'environ 50 % en poids à environ 80 % en poids de la  
20 solution de précurseur. De même, lorsqu'ils sont  
employés, les solvants polaires aprotiques constituent  
d'ordinaire d'environ 0,001 % en poids à environ 10 %  
en poids, et dans certains modes de réalisation,  
d'environ 0,05 % en poids à environ 1 % en poids de la  
25 solution de précurseur. Les catalyseurs oxydatifs  
peuvent également être employés dans une quantité  
d'environ 5 % en poids à environ 50 % en poids, dans  
certains modes de réalisation, d'environ 10 à environ  
40 % en poids, et dans certains modes de réalisation,  
30 d'environ 15 à environ 30 % en poids, de la solution de  
précurseur, alors que les monomères peuvent constituer

d'environ 0,1 % en poids à environ 10 % en poids, dans certains modes de réalisation, d'environ 0,5 % en poids à environ 8 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 1 % en poids à environ 6 % en poids, de la solution de précurseur

Une fois la solution formée, elle peut être appliquée sur le substrat métallique en employant n'importe quelle technique connue. Par exemple, les techniques appropriées peuvent inclure le trempage, le dépôt à la tournette, l'imprégnation, l'application au rideau, l'application goutte à goutte, l'injection, la pulvérisation, l'application à la racle, l'application au pinceau ou l'impression (par exemple, jet d'encre, sérigraphie ou impression au tampon). Par exemple, le substrat métallique peut être plongé dans la solution de précurseur ou pulvérisé avec celle-ci. Bien qu'elle puisse varier en fonction de la technique d'application employée, la viscosité de la solution est d'ordinaire d'environ 0,1 à environ 100 000 mPas (mesurée à un taux de cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$ ), dans certains modes de réalisation, d'environ 1 à environ 10 000 mPas, dans certains modes de réalisation, d'environ 10 à environ 1,500 mPas, et dans certains modes de réalisation, d'environ 100 à environ 1000 mPas.

Avant et/ou pendant l'application sur le substrat métallique, la température de la solution de précurseur peut être contrôlée sélectivement pour aider la solution à stabiliser et inhiber la polymérisation prématurée. Par exemple, la solution de précurseur peut être maintenue à une température inférieure à environ  $20^\circ\text{C}$ , dans certains modes de réalisation, d'environ -

10°C à environ 15°C, et dans certains modes de réalisation, d'environ 0°C à environ 10°C. Une fois appliquée à la surface du substrat, sa température peut être augmentée, à la température ambiante par exemple  
5 (par exemple, 25°C) ou plus, dans certains modes de réalisation, d'environ 25°C à environ 250°C, pour permettre la polymérisation et former un revêtement polymère conducteur sur celle-ci. Si nécessaire, les étapes d'application décrites ci-dessus peuvent être  
10 répétées jusqu'à ce que l'épaisseur souhaitée du revêtement soit obtenue. Dans certains modes de réalisation, seule une couche relativement mince du revêtement est formée à la fois. L'épaisseur cible totale du revêtement peut varier généralement en  
15 fonction des propriétés souhaitées du condensateur. D'ordinaire, le revêtement polymère conducteur obtenu a une épaisseur d'environ 0,2 micromètre (" $\mu\text{m}$ ") à environ 50  $\mu\text{m}$ , dans certains modes de réalisation, d'environ 0,5  $\mu\text{m}$  à environ 20  $\mu\text{m}$ , et dans certains modes de  
20 réalisation, d'environ 1  $\mu\text{m}$  à environ 5  $\mu\text{m}$ . Il doit être entendu que l'épaisseur du revêtement n'est pas nécessairement la même à tous les emplacements sur le substrat métallique. Néanmoins, l'épaisseur moyenne du revêtement sur le substrat tombe généralement dans les  
25 plages indiquées plus haut.

Le revêtement polymère conducteur peut éventuellement être cicatrisé. La cicatrisation peut se produire après chaque application d'une couche de polymère conducteur ou peut se produire après  
30 l'application de l'ensemble du revêtement de polymère conducteur. Dans certains modes de réalisation, le

polymère conducteur peut être cicatrisé en plongeant le substrat métallique dans une solution d'électrolyte, et en appliquant ensuite une tension constante sur la solution jusqu'à ce que le courant soit réduit à un  
5 niveau présélectionné. Si souhaité, une telle cicatrisation peut être accomplie en de multiples étapes. Par exemple, une solution d'électrolyte peut être une solution diluée du monomère, du catalyseur et du dopant dans un solvant alcoolique (par exemple,  
10 éthanol). Le revêtement peut également être lavé si souhaité pour éliminer les différents produits dérivés, réactifs en excédant, etc.

Sans pour autant se limiter à une théorie, on pense que le chargement du condensateur à une tension  
15 élevée (par exemple, supérieure à la tension de formation) force les ions de l'électrolyte dans les revêtements contenant les polythiophènes substitués de la sorte. Ceci entraîne le "gonflement" du polymère conducteur et maintient les ions près de la surface,  
20 améliorant ainsi la densité de charge. Etant donné que le polymère est généralement amorphe et non cristallin, il peut également dissiper et/ou absorber la chaleur associée à la haute tension. Lors de la décharge, on pense également que le polythiophène substitué "se  
25 relâche" et permet aux ions dans l'électrolyte de sortir du revêtement. Grâce à un tel mécanisme de gonflement et de relâchement, la densité de charge près du substrat métallique peut être augmentée sans réaction chimique avec l'électrolyte. En conséquence,  
30 un aspect bénéfique de la présente invention est que la robustesse mécanique et la bonne performance électrique

peuvent être obtenues sans besoin de revêtements conducteurs classiques, tels que ceux réalisés à partir d'oxydes de carbone ou de métal activés (par exemple, oxyde de ruthénium). En fait, les présents inventeurs  
5 ont découvert que d'excellents résultats peuvent être obtenus en utilisant le revêtement en tant que matériau principal sur le substrat métallique. A savoir, le revêtement peut constituer au moins environ 90 % en poids, dans certains modes de réalisation, au moins  
10 environ 92 % en poids, et dans certains modes de réalisation, au moins environ 95 % en poids du(des) matériau(x) présent(s) sur le substrat métallique. Néanmoins, il doit être entendu que d'autres revêtements conducteurs peuvent également être utilisés  
15 dans certains modes de réalisation de la présente invention.

## II Anode

L'anode du condensateur électrolytique comprend un  
20 corps poreux qui peut être formé à partir d'une composition de métal valve. La charge spécifique de la composition peut varier. Dans certains modes de réalisation, par exemple, les compositions ayant une charge spécifique élevée sont employées, telle que  
25 d'environ 5 000  $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$  ou plus, dans certains modes de réalisation, d'environ 25 000  $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$  ou plus, dans certains modes de réalisation, d'environ 40 000  $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$  ou plus, et dans certains modes de réalisation, d'environ 70 000 à environ 300 000  $\mu\text{F}\cdot\text{V}/\text{g}$ . La  
30 composition de métal valve contient un métal de valve (à savoir, un métal qui est capable de s'oxyder) ou un

composé à base de métal valve, tel que le tantale, le niobium, l'aluminium, l'hafnium, le titane, des alliages de ceux-ci, des oxydes de ceux-ci, des nitrures de ceux-ci, etc. Par exemple, la composition

5 de métal de valve peut contenir un oxyde conducteur électriquement de niobium, tel qu'un oxyde de niobium ayant un rapport atomique du niobium sur l'oxygène de  $1:1,0 \pm 1,0$ , dans certains modes de réalisation, de  $1:1,0 \pm 0,3$ , dans certains modes de réalisation, de

10  $1:1,0 \pm 0,1$ , et dans certains modes de réalisation, de  $1:1,0 \pm 0,05$ . Par exemple, l'oxyde de niobium peut être  $NbO_{0,7}$ ,  $NbO_{1,0}$ ,  $NbO_{1,1}$ , et  $NbO_2$ . Des exemples de ces oxydes de métal de valve sont indiqués dans les brevets

U.S. n °6 322 912 de Fife ; 6 391 275 de Fife et al. ;

15 6 416 730 de Fife et al. ; 6 527 937 de Fife ; 6 576 099 de Kimmel et al. ; 6 592 740 de Fife et al. ; et 6 639 787 de Kimmel et al. ; et 7 220 397 de Kimmel et al., ainsi que les publications de demande de brevet

U.S. n° 2005/0019581 de Schnitter ; 2005/0103638 de

20 Schnitter, et al. ; 2005/0013765 de Thomas, et al., tous étant incorporés dans les présentes dans leur totalié à titre de référence et à toutes fins.

Des procédures de fabrication classiques peuvent généralement être utilisées pour former le corps

25 d'anode poreux. Dans un mode de réalisation, une poudre d'oxyde de tantale ou de niobium ayant une certaine taille de particules est tout d'abord sélectionnée. Les particules peuvent être en flocons, angulaires, nodulaires et des mélanges ou variantes de celles-ci.

30 Les particules ont également d'ordinaire une distribution granulométrique d'au moins environ 60 mesh

(0,250 mm), dans certains modes de réalisation, d'environ 60 (0,250 mm) à environ 325 mesh (0,044 mm), et dans certains modes de réalisation, d'environ 100 (0,149 mm) à environ 200 mesh (0,074 mm). En outre, la surface spécifique est d'environ 0,1 à environ 10,0 m<sup>2</sup>/g, dans certains modes de réalisation, d'environ 0,5 à environ 5,0 m<sup>2</sup>/g, et dans certains modes de réalisation, d'environ 1,0 à environ 2,0 m<sup>2</sup>/g. Le terme "surface spécifique" désigne la surface déterminée par le procédé d'adsorption en phase gazeuse (B.E.T.) de Bruanauer, Emmet, et Teller, Journal of American Chemical Society, Vol. 60, 1938, p. 309, avec de l'azote en tant que gaz d'adsorption. De même, la densité en vrac (ou de Scott) est d'ordinaire d'environ 0,1 à environ 5,0 g/cm<sup>3</sup>, dans certains modes de réalisation, d'environ 0,2 à environ 4,0 g/cm<sup>3</sup>, et dans certains modes de réalisation, d'environ 0,5 à environ 3,0 g/cm<sup>3</sup>.

Pour faciliter la construction du corps de l'anode, d'autres composants peuvent être ajoutés aux particules électriquement conductrices. Par exemple, les particules électriquement conductrices peuvent être éventuellement mélangées avec un liant et/ou un lubrifiant pour s'assurer que les particules adhèrent correctement les unes aux autres lorsqu'elles sont pressées pour former le corps de l'anode. Les liants appropriés peuvent inclure le camphre, les acides stéariques et autres acides gras savonneux, le Carbowax (Union Carbide), le Glyptal (General Electric), les alcools polyvinyliques, la naphtaline, la cire végétale et les microcires (paraffines purifiées). Le liant peut

être dissous et dispersé dans un solvant. Les exemples de solvants peuvent inclure de l'eau, des alcools, etc. Lorsqu'ils sont utilisés, le pourcentage de liants et/ou de lubrifiants peut varier d'environ 0,1 % à 5 environ 8 % en poids de la masse totale. Il doit être entendu, cependant, que les liants et lubrifiants ne sont pas requis dans la présente invention.

La poudre obtenue peut être compactée en utilisant n'importe quel moule à compression de poudre classique. 10 Par exemple, le moule à compression peut être une presse de compactage à station unique utilisant une filière et un ou de multiples poinçons. En variante, il est possible d'utiliser des moules à compression de compactage de type à enclume qui utilisent uniquement 15 une filière et un seul poinçon inférieur. Les moules à compression de compactage à station unique sont disponibles dans plusieurs types de base, tels que des presses à came, à bascule/coulisseau et à excentrique/manivelle avec des capacités variables, 20 telles que simple effet, double effet, filière flottante, platine mobile, tige opposée, vis, impact, pressage à chaud, frappe ou encollage. Si nécessaire, n'importe quel liant/lubrifiant peut être éliminé après compression, comme par chauffage de la granule formée 25 sous vide à une certaine température (par exemple, d'environ 150°C à environ 500°C) pendant plusieurs minutes. Le liant/lubrifiant peut également être éliminé en mettant en contact la granule avec une solution aqueuse, comme décrit dans le brevet U.S. 30 n° 6 197 252 de Bishop, et al., qui est intégré dans

les présentes dans sa totalité à titre de référence à toutes fins.

La taille du corps d'anode pressé peut dépendre en partie de la taille souhaitée du substrat métallique.

5 Dans certains modes de réalisation, la longueur du corps d'anode peut aller d'environ 1 à environ 100 millimètres, dans certains modes de réalisation, d'environ 5 à environ 60 millimètres, et dans certains modes de réalisation, d'environ 5 à environ 20  
10 millimètres. La largeur (ou le diamètre) du corps d'anode peut également aller d'environ 0,5 à environ 20 millimètres, dans certains modes de réalisation, d'environ 1 à environ 20 millimètres, et dans certains modes de réalisation, d'environ 4 à environ 10  
15 millimètres. La forme du corps d'anode peut également être sélectionnée pour améliorer les propriétés électriques du condensateur obtenu. Par exemple, le corps d'anode peut avoir une forme qui est cylindrique, rectangulaire, en forme de D, courbe, etc.

20 Le corps d'anode peut être oxydé de façon anodique ("anodisé") de sorte qu'une couche électrique est formée au-dessus et/ou à l'intérieur de l'anode. Par exemple, une anode de tantale (Ta) peut être anodisé en un pentoxyde de tantale ( $Ta_2O_5$ ). D'ordinaire,  
25 l'anodisation est effectuée en appliquant initialement une solution sur l'anode, comme en plongeant l'anode dans l'électrolyte. Un solvant est généralement employé, comme de l'eau (par exemple, de l'eau déionisée). Pour améliorer la conductivité ionique, il est possible  
30 d'employer un composé qui est capable de se dissocier dans le solvant pour former des ions. Des exemples de

ces composés peuvent inclure, par exemple, des acides, tels que décrits ci-après par rapport à l'électrolyte. Par exemple, un acide (par exemple, un acide phosphorique) peut constituer d'environ 0,01 % en poids à environ 5 % en poids, dans certains modes de réalisation, d'environ 0,05 % en poids à environ 0,8 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 0,1 % en poids à environ 0,5 % en poids de la solution anodisante. Si souhaité, les mélanges d'acides peuvent également être employés.

Un courant est passé à travers la solution anodisante pour former la couche diélectrique. La valeur de la tension de formation gère l'épaisseur de la couche diélectrique. Par exemple, l'alimentation peut être définie initialement à un mode galvanostatique jusqu'à ce que la tension requise soit atteinte. L'alimentation peut ensuite être commutée en mode potentiostatique pour s'assurer que l'épaisseur diélectrique souhaitée est formée sur l'ensemble de la surface de l'anode. D'autres procédés connus peuvent évidemment être employés, tels que des procédés potentiostatiques par impulsions ou pas. La tension à laquelle l'oxydation anodique se produit d'ordinaire va d'environ 4 à environ 250 V, et dans certains modes de réalisation, d'environ 9 à environ 200 V, et dans certains modes de réalisation, d'environ 20 à environ 150 V. Pendant l'oxydation, la solution anodisante peut être maintenue à une température élevée, comme à environ 30°C ou plus, dans certains modes de réalisation, d'environ 40°C à environ 200°C, et dans certains modes de réalisation, d'environ 50°C à environ

100°C. L'oxydation anodique peut également être effectuée à température ambiante ou moins. La couche diélectrique obtenue peut être formée sur une surface de l'anode et à l'intérieur de ses pores.

5

### III Electrolyte

L'électrolyte est le matériau électriquement actif qui fournit le trajet de liaison entre l'anode et la cathode. Divers électrolytes appropriés sont décrits dans les brevets U.S. n° 5 369 547 et 6 594 140 de Evans, et al., qui sont intégrés dans les présentes dans leur totalité à titre de référence à toutes fins. D'ordinaire, l'électrolyte est conductrice ioniquement en ce qu'elle possède une conductivité ionique d'environ 0,5 à environ 1000 milliSiemens par centimètre ("mS/cm"), dans certains modes de réalisation, d'environ 1 à environ 100 mS/cm, dans certains modes de réalisation, d'environ 5 mS/cm à environ 100 mS/cm, et dans certains modes de réalisation, d'environ 10 à environ 50 mS/cm, déterminés à une température de 25°C en utilisant n'importe quel dispositif de mesure de conductivité électrique connu (par exemple, Oakton Con Series 11). Dans les plages indiquées ci-dessus, on pense que la conductivité ionique de l'électrolyte permet au champ électrique de s'étendre dans l'électrolyte jusqu'à une longueur (longueur de Debye) suffisante pour obtenir une séparation de charge significative. Ceci étend l'énergie potentielle du diélectrique à l'électrolyte de sorte que le condensateur obtenu est apte à stocker encore plus d'énergie potentielle que prévu par

l'épaisseur du diélectrique. En d'autres termes, le condensateur peut être chargé à une tension qui dépasse la tension de formation du diélectrique. Le rapport de la tension à laquelle le condensateur peut être chargé sur la tension de formation peut, par exemple, être d'environ 1,0 à 2,0, dans certains modes de réalisation, d'environ 1,1 à environ 1,8, et dans certains modes de réalisation, d'environ 1,2 à environ 1,6. Par exemple, la tension à laquelle le condensateur est chargé peut être d'environ 200 à environ 350 V, dans certains modes de réalisation, d'environ 220 à environ 320 V, et dans certains modes de réalisation, d'environ 250 à environ 300V.

L'électrolyte est généralement sous la forme d'un liquide, tel qu'une solution (par exemple, aqueuse ou non aqueuse), une solution de précurseur, un gel, etc. Par exemple, l'électrolyte de travail peut être une solution aqueuse d'un acide (par exemple, acide sulfurique, acide phosphorique ou acide nitrique), d'une base (par exemple, hydroxyde de potassium), ou d'un sel (par exemple, sel d'ammonium, tel qu'un nitrate), ainsi que n'importe quel autre électrolyte approprié connu dans l'art, tel qu'un sel dissous dans un solvant organique (par exemple, un sel d'ammonium dissous dans une solution à base de glycol). Divers autres électrolytes sont décrits dans les brevets U.S. n° 5 369 547 et 6 594 140 de Evans et al., qui sont intégrés dans les présentes dans leur totalité à titre de référence à toutes fins.

La conductivité ionique souhaitée peut être obtenue en sélectionnant un(des) composé(s) ionique(s)

(par exemple, des acides, bases, sels, etc.) dans certaines plages de concentration. Dans un mode de réalisation particulier, les sels d'acides organiques faibles peuvent être efficaces pour obtenir la

5 conductivité souhaitée de l'électrolyte. Le cation du sel peut inclure des cations non atomiques, tels que les métaux alcalins (par exemple,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  ou  $\text{Cs}^+$ ), les métaux terreux alcalins (par exemple,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ou  $\text{Ba}^{2+}$ ), les métaux de transition (par

10 exemple,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , etc.), ainsi que les cations polyatomiques, tels que  $\text{NH}_4^+$ . L'ammonium monovalent ( $\text{NH}_4^+$ ), le sodium ( $\text{K}^+$ ) et le lithium ( $\text{Li}^+$ ) sont des cations particulièrement appropriés pour être utilisés dans la présente invention. L'acide organique utilisé

15 pour former l'anion du sel est "faible" au sens où il a d'ordinaire une première constante de dissociation de l'acide ( $\text{pK}_{a1}$ ) d'environ 0 à environ 11, dans certains modes de réalisation, d'environ 1 à environ 10, et dans certains modes de réalisation, d'environ 2 à environ 10,

20 déterminée à 25°C. N'importe quels acides organiques faibles peuvent être utilisés dans la présente invention, tels que les acides carboxyliques, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide salicylique,

25 l'acide sulfosalicylique, l'acide adipique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide oléique, l'acide gallique, l'acide tartrique (par exemple, l'acide dextrotartrique, l'acide mésotartrique, etc.), l'acide citrique, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide

30 glycolique, l'acide oxalique, l'acide propionique, l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide

glutarique, l'acide gluconique, l'acide lactique, l'acide aspartique, l'acide glutaminique, l'acide itaconique, l'acide trifluoroacétique, l'acide barbiturique, l'acide cinnamique, l'acide benzoïque, 5 l'acide 4-hydroxybenzoïque, l'acide aminobenzoïque, etc. ; les mélanges de ceux-ci, etc. Les acides polyprotiques (par exemple, diprotique, triprotique, etc.) sont particulièrement appropriés pour être utilisés dans la formation du sel, tels que l'acide 10 adipique ( $pK_{a1}$  de 4,43 et  $pK_{a2}$  de 5,41), l'acide  $\alpha$ -tartrique ( $pK_{a1}$  de 2,98 et  $pK_{a2}$  de 4,34), l'acide méso-tartrique ( $pK_{a1}$  de 3,22 et  $pK_{a2}$  de 4,82), l'acide oxalique ( $pK_{a1}$  de 1,23 et  $pK_{a2}$  de 4,19), l'acide lactique ( $pK_{a1}$  de 3,13,  $pK_{a2}$  de 4,76 et  $pK_{a3}$  de 6,40), 15 etc.

Alors que les quantités réelles peuvent varier en fonction du sel particulier employé, de sa solubilité dans le(s) solvant(s) utilisé(s) dans l'électrolyte, et de la présence d'autres composants, de tels sels 20 d'acide organique faible sont d'ordinaire présents dans l'électrolyte dans une quantité d'environ 0,1 à environ 25 % en poids, dans certains modes de réalisation, d'environ 0,2 à environ 20 % en poids, dans certains modes de réalisation, d'environ 0,3 à environ 15 % en 25 poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 0,5 à environ 5 % en poids.

L'électrolyte est d'ordinaire aqueux en ce qu'il contient un solvant aqueux, tel que de l'eau (notamment, de l'eau déionisée). Par exemple, l'eau (notamment, 30 l'eau déionisée) peut constituer environ 20 % en poids à environ 95 % en poids, dans certains modes de

réalisation, d'environ 30 % en poids à environ 90 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 40 % en poids à environ 85 % en poids de l'électrolyte. Un solvant secondaire peut également être employé pour  
5 former un mélange de solvants. Les solvants secondaires appropriés peuvent inclure, par exemple, les glycols (notamment, éthylène glycol, propylène glycol, butylène glycol, triéthylène glycol, hexylène glycol, polyéthylène glycols, éthoxydiglycol, dipropylèneglycol,  
10 etc.) ; les éthers glycoliques (par exemple, éther méthyl glycolique, éther éthyl glycolique, éther isopropyl glycolique, etc.) ; les alcools (par exemple, méthanol, éthanol, n-propanol, iso-propanol et butanol) ; les cétones (par exemple, acétone, méthyl  
15 éthyl cétone et méthyl isobutyl cétone) ; les esters (par exemple, acétate d'éthyle, acétate de butyle, acétate d'éther de diéthylène glycol, acétate de méthoxypropyle, carbonate d'éthylène, carbonate de propylène, etc.) ; les amides (par exemple,  
20 diméthylformamide, diméthylacétamide, amide d'acide gras diméthylcaprylique/caprique et N-alkylpyrrolidones) ; les sulfoxydes ou sulfones (par exemple, diméthylsulfoxyde (DMSO) et sulfolane), etc. Ces mélanges de solvants contiennent d'ordinaire de  
25 l'eau dans une quantité d'environ 40 % en poids à environ 80 % en poids, dans certains modes de réalisation, d'environ 50 % en poids à environ 75 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 55 % en poids à environ 70 % en poids et un(des)  
30 solvant(s) secondaire(s) dans une quantité d'environ 20 % en poids à environ 60 % en poids, dans certains

modes de réalisation, d'environ 25 % en poids à environ 50 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 30 % en poids à environ 45 % en poids. Le(s) solvant(s) secondaire(s) peuvent, par exemple, constituer d'environ 5 % en poids à environ 45 % en poids, dans certains modes de réalisation, d'environ 10 % en poids à environ 40 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 15 % en poids à environ 35 % en poids de l'électrolyte.

Si on le souhaite, l'électrolyte peut être relativement neutre et avoir un pH d'environ 4,5 à environ 7,0, dans certains modes de réalisation, d'environ 5,0 à environ 6,5, et dans certains modes de réalisation, d'environ 5,5 à environ 6,0. Un ou plusieurs ajusteurs de pH (par exemple, acides, bases, etc.) peuvent être employés pour aider à obtenir le pH souhaité. Dans un mode de réalisation, un acide est employé pour abaisser le pH à la plage souhaitée. Les acides appropriés incluent, par exemple, les acides inorganiques, tels que l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide polyphosphorique, l'acide borique, l'acide boronique, etc. ; les acides organiques, incluant les acides carboxyliques, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide salicylique, l'acide sulfosalicylique, l'acide adipique, l'acide maléique, l'acide malique, l'acide oléique, l'acide gallique, l'acide tartarique, l'acide citrique, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide glycolique, l'acide oxalique, l'acide propionique, l'acide phtalique, l'acide

isophtalique, l'acide glutarique, l'acide gluconique, l'acide lactique, l'acide aspartique, l'acide glutaminique, l'acide itaconique, l'acide trifluoroacétique, l'acide barbiturique, l'acide  
5 cinnamique, l'acide benzoïque, l'acide 4-hydroxybenzoïque, l'acide aminobenzoïque, etc. ; les acides sulfoniques, tels que l'acide méthanesulfonique, l'acide benzènesulfonique, l'acide toluènesulfonique, l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide  
10 styrènesulfonique, l'acide naphthalène disulfonique, l'acide hydroxybenzènesulfonique, etc. ; les acides polymériques, tels que l'acide poly(acrylique) ou poly(méthacrylique) et les copolymères de ceux-ci (par exemple, copolymères maléiques-acryliques, sulfoniques-acryliques et styrènes-acryliques), l'acide  
15 carraghénique, la cellulose de carboxyméthyle, l'acide alginique, entre autres ; etc. Bien que la concentration totale des ajusteurs de pH puisse varier, ils sont d'ordinaire présents dans une quantité  
20 d'environ 0,01 % en poids à environ 10 % en poids, dans certains modes de réalisation, d'environ 0,05 % en poids à environ 5 % en poids, et dans certains modes de réalisation, d'environ 0,1 % en poids à environ 2 % en poids de l'électrolyte.

25 L'électrolyte peut également contenir d'autres composants qui aident à améliorer la performance électrique du condensateur. Par exemple, un dépolariseur peut être employé dans l'électrolyte pour aider à inhiber l'évolution du gaz hydrogène au niveau  
30 de la cathode du condensateur électrolytique, qui pourrait sinon causer un gonflement du condensateur qui

pourrait éventuellement tomber en panne. Lorsqu'il est employé, le dépolariseur constitue normalement d'environ 1 à environ 500 parties par million ("ppm"), dans certains modes de réalisation, d'environ 10 à 5 environ 200 ppm, et dans certains modes de réalisation, d'environ 20 à environ 150 ppm de l'électrolyte. Les dépolariseurs appropriés peuvent inclure les composés nitroaromatiques, tels que le 2-nitrophénol, le 3-nitrophénol, le 4-nitrophénol, l'acide 2-nitrobenzonique, l'acide 3-nitrobenzonique, l'acide 4-nitrobenzonique, la 2-nitroacétophénone, la 3-nitroacétophénone, la 4-nitroacétophénone, le 2-nitroanisole, le 3-nitroanisole, le 4-nitroanisole, la 2-nitrobenzaldéhyde, la 3-nitrobenzaldéhyde, la 4-nitrobenzaldéhyde, l'alcool de 2-nitrobenzyle, l'alcool de 3-nitrobenzyle, l'alcool de 4-nitrobenzyle, l'acide 2-nitrophtalique, l'acide 3-nitrophtalique, l'acide 4-nitrophtalique, etc. Les dépolariseurs nitroaromatiques adaptés à une utilisation dans la présente invention sont les acides nitrobenzoïques, les anhydrides ou sels de ceux-ci, substitués avec un ou plusieurs groupes alkyle (par exemple, méthyle, éthyle, propyle, butyle, etc). Des exemples spécifiques de ces composés nitrobenzoïques substitués par alkyle incluent, par 25 exemple, l'acide 2-méthyl-3-nitrobenzoïque ; l'acide 2-méthyl-6-nitrobenzoïque ; l'acide 3-méthyl-2-nitrobenzoïque ; l'acide 3-méthyl-4-nitrobenzoïque ; l'acide 3-méthyl-6-nitrobenzoïque ; l'acide 4-méthyl-3-nitrobenzoïque ; les anhydrides ou sels de ceux-ci, etc. 30 Sans pour autant se limiter à une théorie, on pense que les composés nitrobenzoïques substitués par alkyle

peuvent être de préférence absorbés électrochimiquement sur les sites actifs de la surface de cathode lorsque le potentiel de cathode atteint une région basse ou que la tension de cellule est élevée, et peuvent être  
5 ensuite désorbés de ceux-ci dans l'électrolyte lorsque la cathode monte ou que la tension de cellule est basse. De cette manière, les composés sont "réversibles électrochimiquement", ce qui peut améliorer une inhibition de la production de gaz hydrogène.

10 La manière particulière dont les composants sont incorporés dans le condensateur n'est pas primordiale et peut être accomplie en utilisant une variété de techniques. La figure 1, par exemple, représente un mode de réalisation d'un condensateur électrolytique  
15 qui inclut un électrolyte 44 disposé en contact électrique avec une anode 20 et une cathode 43. L'anode 20 contient une couche diélectrique (non représentée) et est en contact électrique avec un fil de connexion 42. Le fil de connexion 42 peut être formé à partir de  
20 n'importe quel matériau conducteur, tel que tantale, niobium, nickel, aluminium, hafnium, titane, etc., ainsi qu'à partir d'oxydes et/ou nitrures de ceux-ci. Dans certains modes de réalisation, le contact électrique avec l'anode 20 peut être accompli en  
25 couplant électriquement le fil de connexion 42 par résistance ou soudage au laser. La cathode 43 est formée à partir d'un substrat métallique 41, tel que décrit plus haut, et d'un revêtement de polymère conducteur 49. Dans ce mode de réalisation, le substrat  
30 de cathode 41 est sous la forme d'une "boîte métallique" de forme cylindrique auquel est fixé un

couvercle. Comme représenté, le revêtement de polymère conducteur 49 dans ce mode de réalisation est formé sur une surface intérieure du substrat 41.

Il est possible d'employer un joint liquide 23 (par exemple, verre sur métal) qui connecte et scelle l'anode 20 à la cathode 43. Une bague électriquement isolante 89 (par exemple, polytétrafluoroéthylène ("PTFE")) et/ou un support 91 peuvent également être employés pour aider à stabiliser l'anode 20 et le fil de connexion 42 et à maintenir l'espacement souhaité à l'intérieur du condensateur. Si souhaité, un séparateur (non représenté) peut également être positionné entre la cathode 43 et l'anode 20 pour empêcher un contact direct entre l'anode et la cathode, permettant cependant le passage de courant ionique de l'électrolyte 44 vers les électrodes. Des exemples de matériaux appropriés à cette fin incluent, par exemple, les matériaux de polymère poreux (par exemple, polypropylène, polyéthylène, polycarbonate, etc.), les matériaux inorganiques poreux (par exemple, matelas de laine de verre, papier-verre poreux, etc.), les matériaux en résine échangeuse d'ions, etc. Des exemples particuliers incluent les membranes polymères d'acide sulfonique perfluoronné ioniques (par exemple, Nafion™ de E.I. DuPont de Nemours & Co.), les membranes sulfonées de polymère de fluorocarbone, les membranes de polybenzimidazole (PBI) et les membranes de polyéther éther cétone (PEEK). Bien qu'empêchant un contact direct entre l'anode et la cathode, le séparateur permet le passage du courant ionique de l'électrolyte vers les électrodes.

Indépendamment de sa configuration particulière, le condensateur de la présente invention peut présenter d'excellentes propriétés électriques. Par exemple, en raison en partie de sa conductivité élevée, le condensateur de la présente invention peut obtenir d'excellentes propriétés électriques et être ainsi adapté pour être utilisé dans la batterie de condensateurs du dispositif médical implantable. Par exemple, la résistance série équivalente ("ESR - Equivalent Series Resistance") - la mesure dans laquelle le condensateur agit comme une résistance lors du chargement et du déchargement dans un circuit électronique - peut être inférieure à 1500 milliohms, dans certains modes de réalisation, inférieure à environ 1000 milliohms, et dans certains modes de réalisation, inférieure à environ 500 milliohms, mesurée avec une polarisation de 2 volts et un signal de 1 volt à une fréquence de 120 Hz. De même, la capacité peut être d'environ 1 milliFarad par centimètre carré (" $\text{mF}/\text{cm}^2$ ") ou plus, dans certains modes de réalisation, d'environ 2  $\text{mF}/\text{cm}^2$  ou plus, dans certains modes de réalisation, d'environ 5 à environ 50  $\text{mF}/\text{cm}^2$ , et dans certains modes de réalisation, d'environ 8 à environ 20  $\text{mF}/\text{cm}^2$ .

Le condensateur électrolytique de la présente invention peut être utilisé dans diverses applications, y compris, mais sans limitation, dans les dispositifs médicaux, tels que les défibrillateurs, les stimulateurs cardiaques, les défibrillateurs à synchronisation automatique, les stimulateurs neuronaux, les dispositifs d'administration de médicament

implantables, etc. ; les applications automobiles ; les applications militaires, telles que les systèmes de RADAR ; l'électronique grand public, tels que les radios, télévisions, etc. ; entre autres choses. Dans  
5 un mode de réalisation, par exemple, le condensateur peut être employé dans un dispositif médical implantable configuré pour fournir un traitement haute tension thérapeutique (par exemple, entre environ 500 Volts et environ 850 Volts, ou, de façon souhaitable,  
10 entre environ 600 Volts et environ 900 Volts) pour un patient. Le dispositif peut contenir un conteneur ou logement qui est scellé hermétiquement et biologiquement inerte. Un ou plusieurs fils de connexion sont couplés électriquement entre le  
15 dispositif et le cœur du patient via une veine. Des électrodes cardiaques sont prévues pour détecter l'activité cardiaque et/ou fournir une tension au cœur. Au moins une partie des fils de connexion (par exemple, une partie d'extrémité des fils) peut être prévue de  
20 façon adjacente ou en contact avec un ou plusieurs d'un ventricule et d'une oreillette du cœur. Le dispositif contient également une batterie de condensateurs qui contient d'ordinaire deux condensateurs ou plus connectés en série et couplés à une batterie qui est  
25 interne ou externe au dispositif et fournit de l'énergie à la batterie de condensateurs. En raison en partie de la haute conductivité, le condensateur de la présente invention peut obtenir d'excellentes propriétés électriques et être ainsi adapté à une  
30 utilisation dans la batterie de condensateurs du dispositif médical implantable.

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

#### Procédures d'essai

5 L'ensemble des procédures d'essai ont été mesurées en conjugaison avec une anode au tantale cylindrique pressée à une taille de 17,3 mm (longueur) x 7,2 mm (diamètre) et un poids de 4,4 g, et anodisée à 10 V. L'anode présentait une capacité de 6,8 mF à une  
10 fréquence de 120 Hz. L'électrolyte était une solution aqueuse 5,0 M d'acide sulfurique (gravité spécifique de 1,26 g/cm<sup>3</sup>). La capacité humide a été déterminée à partir de la formule suivante :

$$15 \quad 1/C_{\text{humide}} = 1/C_{\text{anode}} + 1/C_{\text{cathode}}$$

#### Résistance série équivalente (ESR)

La résistance série équivalente peut être mesurée en utilisant un dispositif de mesure Keithley 3330  
20 Precision LCZ avec des connexions de Kelvin présentant une polarisation CC de 2,2 volts et un signal sinusoïdal crête à crête de 0,5 volt. La fréquence opérationnelle était de 120 Hz et la température était de 23°C  $\pm$  2°C.

25

#### Capacité humide

La capacité a été mesurée à l'aide d'un dispositif de mesure Keithley 3330 Precision LCZ avec des  
30 connexions de Kelvin présentant une polarisation CC de 2,2 volts et un signal sinusoïdal crête à crête de 0,5

volt. La fréquence opérationnelle était de 120 Hz et la température était de  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

#### Essai de stockage

5            Certaines propriétés électriques (ESR et capacité) ont été déterminées après essai de stockage. Plus particulièrement, 10 échantillons ont été remplis d'une solution aqueuse 5,0 M d'acide sulfurique (gravité spécifique de  $1,26 \text{ g/cm}^3$ ) pendant 250 heures à  
10 température ambiante. Les échantillons ont été testés de la manière décrite ci-dessus.

#### Essai de température + pression

15            Certaines propriétés électriques (ESR et capacité) ont été déterminées après essai de température et de pression. Plus particulièrement, 10 échantillons ont été placés dans un autocuiseur rempli d'une solution aqueuse 5,0 M d'acide sulfurique (gravité spécifique de  $1,26 \text{ g/cm}^3$ ) pendant 100 heures à  $125^{\circ}\text{C}$ . Les  
20 échantillons ont été testés de la manière décrite ci-dessus.

#### Exemple 1

25            100 boîtes cylindriques en tantale ayant une dimension de 18,3 mm (longueur) x 9,1 mm (diamètre interne) ont tout d'abord été sablées avec un dispositif de sablage JetStream Blaster II (SCM System, Inc.). Le milieu de sablage était un grain de carbure de silicium noir ayant une taille de 63 à  $106 \mu\text{m}$ ). Le  
30 débit du milieu était de 0,5 gramme par seconde via une buse de sablage de 3,2 millimètres. Toutes les boîtes

cylindriques en tantale ont été sablées jusqu'à un niveau de contrôle de 10,7 millimètres (à partir des 18,3 millimètres potentiels) en utilisant des ferrules appropriées. Le temps de sablage était de 20 secondes.

5 Ces échantillons ont ensuite été dégraissés dans de l'eau avec des tensioactifs dans un bain ultrasonique pendant 5 minutes, rincés 3 fois dans de l'eau déionisée, et puis séchés à une température de 85°C pendant 5 minutes. Une solution de précurseur a ensuite

10 été appliquée sur une surface microrugosifiée qui contenait quatre (4) parties en poids d'éthanol (Sigma-Aldrich, Co.), 0,1 partie en poids de méthyl pyrrolidone (Sigma-Aldrich, Co.), 1 partie en poids de 3,4-éthylènedioxythiophène (H.C. Starck GmbH sous la

15 désignation Clevios™ M), et 10 parties en poids d'une solution de butanol à 40 % de fer(III)-p-toluène sulfonate (H.C. Starck GmbH sous la désignation Clevios™ C). Les boîtes en tantale ont été remplies jusqu'au niveau de contrôle avec la solution de

20 précurseur de polymérisation pendant cinq (5) minutes. Les boîtes ont ensuite été drainées sous vide pendant une durée pouvant atteindre une (1) minute, et ont ensuite été placées dans un four de séchage pendant 15 minutes à 85°C. La structure obtenue de poly(3,4-

25 éthylènedioxythiophène) a été lavée dans du méthanol pour éliminer les produits dérivés de réaction pendant cinq (5) minutes et les boîtes en tantale ont été placées dans un four de séchage pendant cinq (5) minutes à 85°C. Ce cycle de polymérisation a été répété

30 quatre (4) fois.

Exemple 2

100 boîtes cylindriques en tantale ont été préparées comme décrit dans l'exemple 1, excepté que le temps de sablage était de 15 secondes.

5

Exemple 3

100 boîtes cylindriques en tantale ont été préparées comme décrit dans l'exemple 1, excepté que le temps de sablage était de 10 secondes.

10

Exemple 4

100 boîtes cylindriques en tantale ont été préparées comme décrit dans l'exemple 1, excepté que le temps de sablage était de 5 secondes.

15

Exemple 5

100 boîtes cylindriques en tantale ont été préparées comme décrit dans l'exemple 1. Un revêtement de polymère conducteur a ensuite été formé en plongeant les boîtes dans une solution butanolique de fer (III) toluènesulfonate (Clevios™ C, H.C. Starck) pendant cinq (5) minutes et ensuite dans du 3,4-éthylènedioxythiophène (Clevios™ M, H.C. Starck) pendant cinq (5) minutes. Les boîtes ont été drainées sous vide pendant une durée pouvant atteindre une (1) minute et ont été placées dans un four de séchage pendant 45 minutes à 30°C. La structure obtenue de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) a été lavée dans du méthanol pour éliminer les produits dérivés de réaction pendant cinq (5) minutes et les boîtes en tantale ont été placées dans un four de séchage pendant cinq (5)

20

25

30

minutes à 85°C. Ce cycle de polymérisation a été répété quatre (4) fois.

Une fois formés, 10 échantillons des cathodes des exemples 1-5 ont ensuite été testés pour leur capacité et ESR de la manière décrite plus haut. Par ailleurs, la capacité et l'ESR des échantillons ont également été mesurées après "essai de stockage" et "essai de température/pression" comme décrit plus haut. Les résultats sont présentés ci-après dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1 : Essai de stockage

Exem- ple	Moyenne (avant essai)		Moyenne (après essai)					
	CAP (mF)	ESR (mΩ)	CAP (μF)	ESR (mΩ)	ΔCAP (mF)	ΔESR (mΩ)	ΔCAP [%]	ΔESR [%]
1	7,36	124	7,41	111	0,05	-13	0,7	-10,2
5	3,48	209	2,09	183	-1,39	-26	-39,9	-12,4

Tableau 2 : Essai de température/pression

Exem- ple	Moyenne (avant essai)		Moyenne (après essai)					
	CAP (mF)	ESR (mΩ)	CAP (μF)	ESR (mΩ)	ΔCAP (mF)	ΔESR (mΩ)	ΔCAP [%]	ΔESR [%]
1	7,38	123	7,42	115	0,04	-9	0,5	-7,0
2	7,37	124	7,44	108	0,07	-15	1,0	-12,4
3	7,32	125	7,38	109	0,06	-16	0,9	-12,8
4	7,37	123	7,40	113	0,03	-11	0,4	-8,6
5	3,46	219	2,04	194	-1,42	-25	-41,0	-11,4

Comme indiqué, les valeurs de capacité du revêtement polymère conducteur appliqué en séquence (exemple 5) ont fortement diminué après essai. En revanche, les valeurs de capacité du système monomère/catalyseur mixte (exemples 1-4) ont réellement subi une légère augmentation. Sans pour autant se limiter à une théorie, on pense que la performance améliorée des exemples 1 à 4 est due en partie à l'excellente adhérence au substrat de tantale présentée par le système monomère/catalyseur mixte.

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

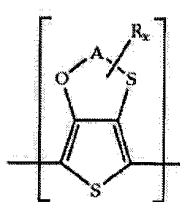
REVENDEICATIONS

1. Procédé pour former une cathode (43) d'un condensateur à électrolyte liquide (40), le procédé comprenant :

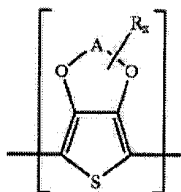
5 l'application d'une solution de précurseur sur une surface rugosifiée d'un substrat métallique, la solution de précurseur contenant un monomère de thiophène substitué et un catalyseur oxydatif, le catalyseur oxydatif étant employé dans une quantité  
10 inférieure à la quantité stœchiométrique ; et

la polymérisation du monomère de thiophène substitué pour former un revêtement qui contient un polythiophène substitué intrinsèquement conducteur.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel  
15 le polythiophène substitué présente des unités récurrentes de formule générale (I), de formule (II), ou les deux :



(I)



(II)

20

où

A est un radical alkylène en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> éventuellement substitué ;

R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>18</sub> éventuellement substitué ; un radical cycloalkyle en C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub> éventuellement substitué ; un radical aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>14</sub> éventuellement substitué , un radical aralkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>18</sub> éventuellement substitué ; un radical hydroxyalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> éventuellement substitué, ou un radical hydroxyle ; et

10 x est un entier de 0 à 8.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel A est un radical alkylène en C<sub>2</sub> à C<sub>3</sub> éventuellement substitué et x est égal à 0 ou 1.

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel  
15 le polythiophène substitué est poly(3,4-éthylènedioxythiophène).

5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le monomère comprend un 3,4-alkylènedioxythiophène.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel  
20 le monomère comprend un 3,4-éthylènedioxythiophène ou un dérivé de celui-ci.

7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur oxydatif comprend un sel de fer d'un acide inorganique, un sel de fer d'un acide organique  
25 ou une combinaison de ceux-ci.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le catalyseur oxydatif comprend un sulfonate de fer(III)-p-toluène, un sulfonate de fer(III)-o-toluène ou une combinaison de ceux-ci.

30 9. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la solution de précurseur contient moins d'environ

2 moles du catalyseur par mole du monomère.

10. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la solution de précurseur contient d'environ 0,8 à environ 1,4 mole du catalyseur par mole du monomère.

5 11. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la solution de précurseur contient un solvant protique polaire, un solvant non polaire, un solvant aprotique ou une combinaison de ceux-ci.

12. Procédé selon la revendication 1, dans lequel  
10 la solution est maintenue à une température d'environ  $-10^{\circ}\text{C}$  à environ  $15^{\circ}\text{C}$  avant polymérisation.

13. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le substrat métallique comprend du titane, du tantale ou une combinaison de ceux-ci.

15 14. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la surface du substrat métallique (41) est abrasée mécaniquement.

15. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la surface du substrat métallique (41) est gravée par  
20 procédé chimique, gravée par procédé électrochimique ou une combinaison de ceux-ci.

16. Condensateur à électrolyte liquide (40) comprenant une anode (20) oxydée anodiquement, un électrolyte liquide et une cathode (43) formée selon le  
25 procédé de la revendication 1.

17. Procédé pour former un condensateur à électrolyte liquide (40), le procédé comprenant :

l'application d'une solution de précurseur sur une surface rugosifiée d'un boîtier métallique, la solution  
30 de précurseur contenant un monomère de thiophène substitué et un catalyseur oxydatif, le catalyseur

oxydatif étant employé dans une quantité inférieure à la quantité stœchiométrique ;

la polymérisation du monomère de thiophène substitué pour former un revêtement qui contient un polythiophène substitué intrinsèquement conducteur ; et

le placement du boîtier métallique revêtu en communication électrique avec une anode (20) et un électrolyte (44), l'anode (20) étant formée à partir d'un corps d'anode poreux qui contient une couche diélectrique.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le corps d'anode inclut du tantale, du niobium ou un oxyde électriquement conducteur de ceux-ci.

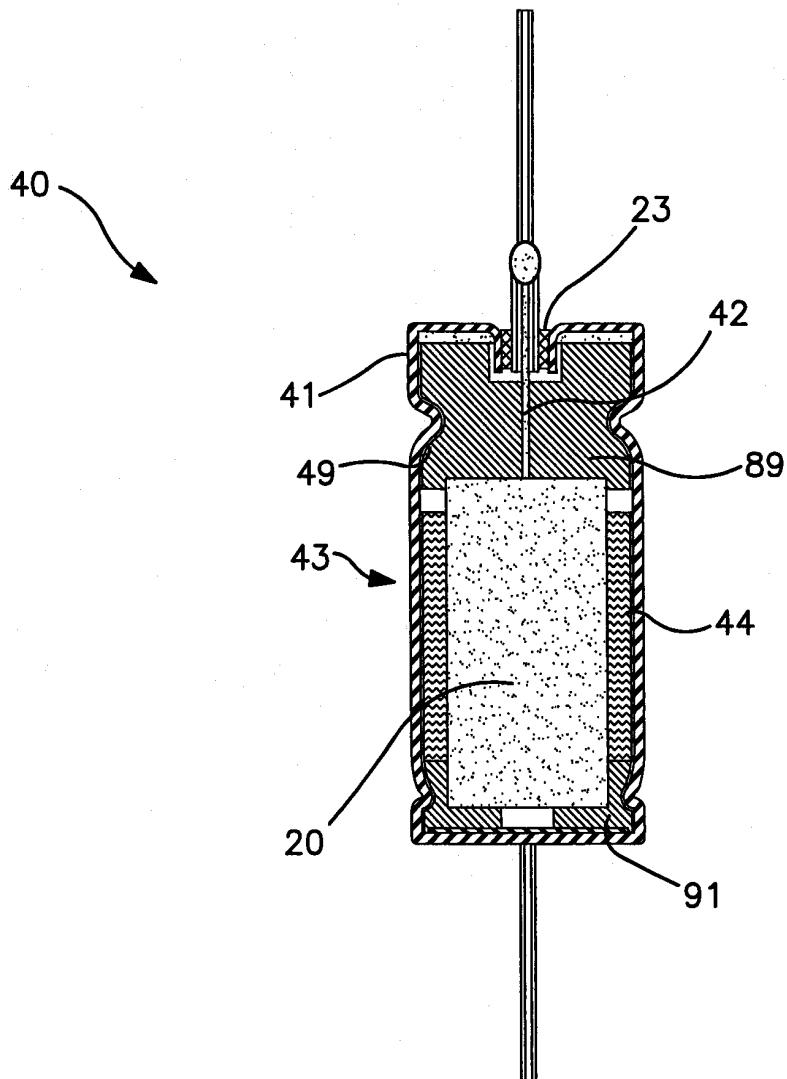
19. Procédé selon la revendication 17, dans lequel l'électrolyte liquide (44) est aqueux.

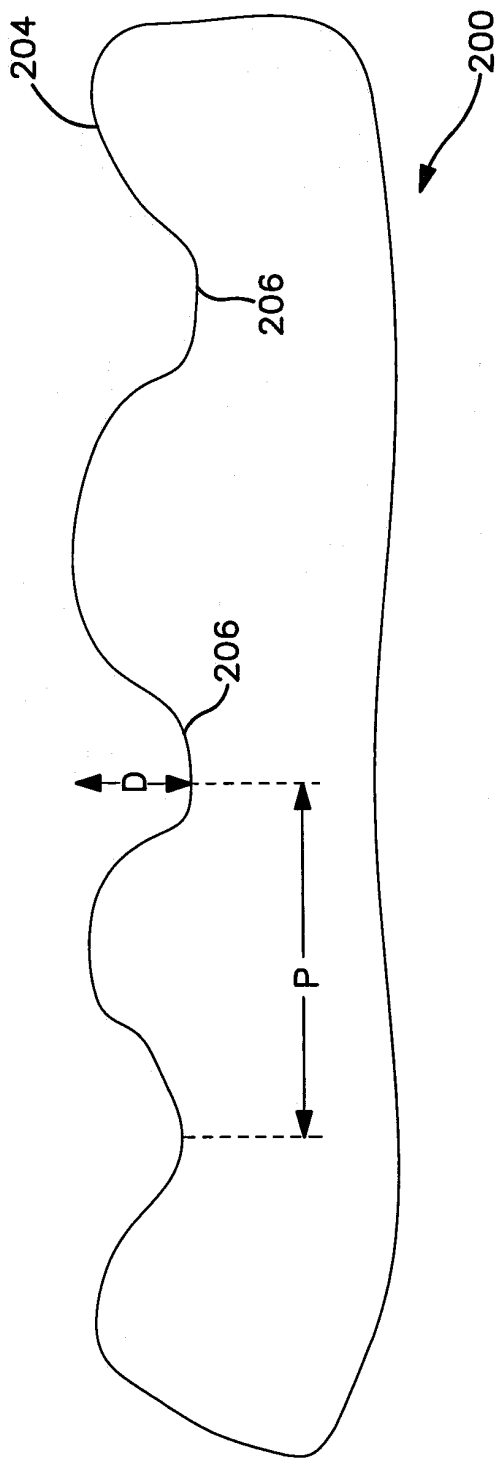
20. Procédé selon la revendication 17, dans lequel l'électrolyte liquide (44) a un pH d'environ 4,5 à environ 7,0.

21. Procédé selon la revendication 17, dans lequel l'électrolyte liquide (44) inclut de l'acide sulfurique.

22. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le boîtier est généralement cylindrique.

1/2

**FIG. 1**



**FIG. 2**