

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-294593

(P2005-294593A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

H01G 9/04

F I

H01G 9/04 307

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2004-108538 (P2004-108538)
 (22) 出願日 平成16年3月31日 (2004.3.31)

(71) 出願人 000228578
 日本ケミコン株式会社
 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
 (72) 発明者 小澤 正
 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
 日本ケミコン株式会社内
 (72) 発明者 安西 直樹
 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
 日本ケミコン株式会社内

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 高温、高湿特性の良好な電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 本発明の電解コンデンサは、陽極箔と陰極箔をセパレータを介してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子をリン酸イオンとキレート化剤を含む溶液中で電圧印加して陽極箔を再化成し、電解コンデンサ用電解液を含浸し、このコンデンサ素子をコンデンサケースに封入しているので、修復化成液中でリン酸イオンとキレート化剤と化成液中のアルミニウムイオンが結合体を形成し、この結合体が箔切断面等に付着してリンを放出しつつ化成が進み、リンを含む酸化皮膜が形成され、この皮膜が水和劣化に対する耐性が高いので、電解コンデンサの高温、耐湿特性が向上する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極箔と陰極箔をセパレータを介してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子をリン酸イオンとキレート化剤を含む溶液中で電圧印加して陽極箔を再化成し、電解コンデンサ用電解液を含浸し、このコンデンサ素子をコンデンサケースに封入してなる電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、電解コンデンサにかかり、特に高温、高湿特性の良好な電解コンデンサに関する。 10

【背景技術】

【0002】

アルミ電解コンデンサは一般的には以下のような構成を取っている。すなわち、帯状に形成された高純度のアルミニウム箔を化学的あるいは電気化学的にエッチングを行って拡面処理するとともに、拡面処理したアルミニウム箔をホウ酸アンモニウム水溶液等の化成液中にて化成処理することによりアルミニウム箔の表面に誘電体皮膜を形成させた陽極箔と、同じく高純度のアルミニウム箔を拡面処理した陰極箔をセパレータを介して巻回してコンデンサ素子が形成される。そしてこのコンデンサ素子には駆動用の電解液が含浸され、金属製の有底筒状の外装ケースに収納される。さらに外装ケースの開口端部は弾性ゴムよりなる封口体が収納され、さらに外装ケースの開口端部を絞り加工により封口を行い、その後エージングを行って、アルミ電解コンデンサを構成する。 20

【0003】

コンデンサ素子に含浸される駆動用の電解液には、使用されるアルミニウム電解コンデンサの性能によって種々のものがあり、その中で高電導度を有する電解液として、 γ -ブチロラクトンを主溶媒とし、溶質として環状アミジン化合物を四級化したカチオンであるイミダゾリニウムカチオンやイミダゾリウムカチオンを、カチオン成分とし、酸の共役塩基をアニオン成分とした塩、を溶解させたものがある（特許文献 1、特許文献 2）。

【0004】

近年、車載分野において、電解コンデンサが高温のエンジンルームで用いられるようになり、また半導体と同様の耐湿性が求められるようになってきている。このような高温化への対応としては、溶媒にスルホラン、スルホランの誘導体を用いたものが提案されている（特許文献 3、特許文献 4）。 30

【特許文献 1】特開平 8 - 3 2 1 4 4 0 号公報報

【特許文献 2】特開平 8 - 3 2 1 4 4 1 号公報

【特許文献 3】特開平 1 1 - 1 2 6 7 3 2 号公報報

【特許文献 4】特開平 1 1 - 2 1 9 8 6 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、エンジンルームの高温化はさらに進み、長寿命化の要求も高まり、耐湿寿命試験においては電解コンデンサ内部の水分と外部から侵入する水分によって、特性が劣化して高温、高湿、長寿命の要求を満足できないという問題点があった。 40

【0006】

そこで、本発明は、このような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、高温、高湿特性の良好な電解コンデンサを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の電解コンデンサは、陽極箔と陰極箔をセパレータを介してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子をリン酸イオンとキレート化剤を含む溶液中で電圧印加して陽 50

極箔を再化成し、電解コンデンサ用電解液を含浸し、このコンデンサ素子をコンデンサケースに封入してなることを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、本発明の課題の解決にあたって、従来にない高温、高湿下での問題点を以下のように考察した。すなわち、従来の電解コンデンサの製造方法は以下のである。切断した陽極箔と陰極箔をセパレータを介して巻回して形成したコンデンサ素子に電解液を含浸し、コンデンサケースに封入後、エージングを行って形成される。ここで、電極箔の切断面、および素子巻回等のコンデンサ素子形成工程で損傷を受けた電極箔の亀裂部分（以下、箔切断面等）は、エージング工程で電圧印加され、酸化皮膜が形成されて修復される。すなわち、箔切断面等に形成された酸化皮膜は電解液によって化成された酸化皮膜である。ここで、この電解液によって化成された酸化皮膜は化成液で化成された酸化皮膜より水和劣化に対して脆弱であると考え、前述したような従来にない高温、高湿下では、この電解液によって化成された酸化皮膜の部分の水和劣化が進行して特性が劣化することが考えられた。

10

【 0 0 0 9 】

そこで、この箔切断等を素子形成工程後に化成液中で化成（以下、修復化成）を行ったところ、良好な結果が得られることが判明した。また、この修復化成を施すと、コンデンサケース封入後のエージングを行わなくても良好な特性が維持されることも判明した。

【 0 0 1 0 】

ここで修復化成の化成液にリン酸イオンとキレート化剤を含有させると、リン酸イオンとキレート化剤と化成液中のアルミニウムイオンが結合体を形成し、この結合体が箔切断面等に付着してリンを放出しつつ化成が進み、リンを含む酸化皮膜が形成され、この皮膜が水和劣化に対する耐性が高いので、電解コンデンサの高温、耐湿特性が向上すると思われる。

20

【 0 0 1 1 】

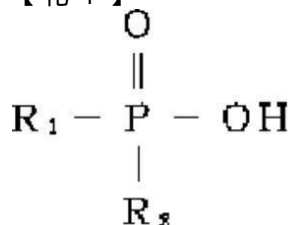
また、電解液中の水分が 5 w t % 以下であると、水和劣化がさらに抑制されて高温、耐湿特性はさらに向上する。

【 0 0 1 2 】

リン酸イオンは、以下のようなリン化合物を化成液に添加して含有させることができる。リン化合物としては、一般式（化 1）で示されるリン化合物又はこれらの塩もしくはこれらの縮合体又はこれらの縮合体の塩を挙げることができる。

30

【 化 1 】



40

（式中、 R_1 、 R_2 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{R}_3$ 、 $-\text{OR}_4$ ； R_3 、 R_4 は、アルキル基、アリール基、フェニル基、エーテル基）

【 0 0 1 3 】

これらのリン酸生成性化合物としては、以下のものを挙げることができる。正リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらの塩、これらの塩としては、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩である。正リン酸及びこの塩は、水溶液中で分解してリン酸イオンを生じる。また、亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらの塩は、水溶液中で分解して、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオンを生じ、その後酸化してリン酸イオンとなる。

【 0 0 1 4 】

50

また、リン酸 エチル、リン酸 ジエチル、リン酸 ブチル、リン酸 ジブチル等のリン酸化合物、1 - ヒドロキシエチリデン - 1 , 1 - ジホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、フェニルホスホン酸等のホスホン酸化合物等が挙げられる。また、メチルホスフィン酸、ホスフィン酸ブチル等のホスフィン酸化合物が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

さらに、以下のような、縮合リン酸 又はこれらの塩をあげることができる。ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸 等の直鎖状の縮合リン酸、メタリン酸、ヘキサメタリン酸 等の環状の縮合リン酸、又はこのような鎖状、環状の縮合リン酸 が結合したものである。そして、これらの縮合リン酸 の塩として、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩等を用いることができる。

10

【 0 0 1 6 】

これらも、水 溶液中でリン酸 イオンを生ずるか、もしくは、亜リン酸 イオン、次亜リン酸 イオンを生じ、その後に酸化してリン酸イオンとなる、リン酸 生成性化合物である。

【 0 0 1 7 】

なお、これらの中でも、容易にリン酸 イオンを生ずる正リン酸 またはその塩、縮合リン酸、またはリン酸 化合物が好ましい。さらに、添加量に対して、比較的速やかに、多くのリン酸 イオンを生ずる正リン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸 等の直鎖状の縮合リン酸、またはその塩が好ましい。なお、これらの化合物以外でも、水 溶液中でリン酸イオンを生ずる物質であれば、本発明の効果を得ることができる。

20

【 0 0 1 8 】

キレート化剤としては、以下のものが挙げられる。すなわち、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、リンゴ酸、乳酸、グリコール酸、 α - ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシマロン酸、 α - メチルリンゴ酸、ジヒドロキシ酒石酸等の α - ヒドロキシカルボン酸類、 γ - レゾルシル酸、 β - レゾルシル酸、トリヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸、ジヒドロキシフタル酸、フェノールトリカルボン酸、アウリントリカルボン酸、エリオクロムシアニン R 等の芳香族ヒドロキシカルボン酸類、スルホサリチル酸等のスルホカルボン酸類、ジシアンジアミド等のグアニジン類、ガラクトース、グルコース等の糖類、リグノスルホン酸塩等のリグニン類、そして、エチレンジアミン四酢酸 (E D T A)、ニトリロ三酢酸 (N T A)、グリコールエーテルジアミン四酢酸 (G E D T A)、ジエチレントリアミン五酢酸 (D T P A)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸 (H E D T A)、トリエチレントトラミン六酢酸 (T T H A) 等のアミノポリカルボン酸類またはこれらの塩である。そして、これらの塩としては、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等を用いることができる。

30

【 0 0 1 9 】

用いる電解液としては以下のものを挙げることができる。電解液の溶質としては、以下のようなカルボン酸のアンモニウム塩、4 級アンモニウム塩、またはアミン塩を用いることができる。アジピン酸、ギ酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の直鎖脂肪族ジカルボン酸、安息香酸、トルイル酸等の芳香族モノカルボン酸、または以下のような側鎖を有するジカルボン酸 またはその誘導体を用いることができる。1 , 6 - デカンジカルボン酸、5 , 6 - デカンジカルボン酸、1 , 10 - デカンジカルボン酸、1 , 7 - オクタンジカルボン酸、2 , 4 , 7 , 6 - テトラメチル - 1 , 10 - デカンジカルボン酸、2 , 4 , 7 , 9 - テトラメチル - 1 , 6 - デカンジカルボン酸、2 , 4 , 7 , 6 - テトラメチル - 5 , 6 - デカンジカルボン酸、7 - メチル - 7 - メトキシカルボニル - 1 , 9 - デカンジカルボン酸等を、その誘導体としては、7 , 9 - ジメチル - 7 , 9 - ジメトキシカルボニル - 1 , 11 - ドデカンジカルボン酸、7 , 8 - ジメチル - 7 , 8 - ジメトキシカルボニル - 1 , 14 - テトラデカンジカルボン酸、等を挙げることができる。

40

【 0 0 2 0 】

第 4 級アンモニウム塩を構成する第 4 級アンモニウムとしてはテトラアルキルアンモニ

50

ウム（テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム等）、ピリジウム（1-メチルピリジウム、1-エチルピリジウム、1,3-ジエチルピリジウム等）が挙げられる。また、アミン塩を構成するアミンとしては、一級アミン（メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン等）、二級アミン（ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、エチルメチルアミン、ジフェニルアミン、ジエタノールアミン等）、三級アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、1,8-ジアザビシクロ〔5,4,0〕-ウンデセン-7、トリエタノールアミン等）があげられる。

【0021】

10

さらに、四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分とする塩を用いることができる。この塩のアニオン成分となる酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、安息香酸、トルイル酸、エナント酸、マロン酸等を挙げることができる。

【0022】

カチオン成分となる四級化環状アミジニウムイオンは、N, N, N'-置換アミジン基をもつ環状化合物を四級化したカチオンであり、N, N, N'-置換アミジン基をもつ環状化合物としては、以下の化合物が挙げられる。イミダゾール単環化合物（1-メチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1,2,4-トリメチルイミダゾール等のイミダゾール同族体、1-メチル-2-オキシメチルイミダゾール、1-メチル-2-オキシエチルイミダゾール等のオキシアルキル誘導体、1-メチル-4(5)-ニトロイミダゾール等のニトロ誘導体、1,2-ジメチル-5(4)-アミノイミダゾール等のアミノ誘導体等）、ベンゾイミダゾール化合物（1-メチルベンゾイミダゾール、1-メチル-2-ベンゾイミダゾール、1-メチル-5(6)-ニトロベンゾイミダゾール等）、2-イミダゾリン環を有する化合物（1-メチルイミダゾリン、1,2-ジメチルイミダゾリン、1,2,4-トリメチルイミダゾリン、1-メチル-2-フェニルイミダゾリン、1-エチル-2-メチル-イミダゾリン、1,4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチル-2-エトキシメチルイミダゾリン等）、テトラヒドロピリミジン環を有する化合物（1-メチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,2-ジメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,5-ジアザビシクロ〔4,3,0〕ノネン-5等）等である。

20

30

【0023】

このような四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分とする塩を用いると、電解液の高電導度化を図ることができるので、好適である。

【0024】

本発明の電解液の溶媒としては、プロトン性極性溶媒、非プロトン性溶媒、及びこれらの混合物を用いることができる。プロトン性極性溶媒としては、一価アルコール類（エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類およびオキシアルコール化合物類（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メトキシプロピレングリコール、ジメトキシプロパノール等）などが挙げられる。また、非プロトン性の極性溶媒としては、アミド系（N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックアミド等）、ラクトン類（ γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -バレロラクトン等）、スルホラン系（3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン等）、環状アミド系（N-メチル-2-ピロリドン、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、イソブチレンカーボネイト等）、ニトリル系（アセトニトリル等）、オキシド系

40

50

(ジメチルスルホキシド等)、2-イミダゾリジノン系〔1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン(1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ(n-プロピル)-2-イミダゾリジノン等)、1, 3, 4-トリアルキル-2-イミダゾリジノン(1, 3, 4-トリメチル-2-イミダゾリジノン等)〕などが代表として、挙げられる。

【発明の効果】

【0025】

本発明の電解コンデンサは、陽極箔と陰極箔をセパレータを介してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子をリン酸イオンとキレート化剤を含む溶液中で電圧印加して陽極箔を再化成し、電解コンデンサ用電解液を含浸し、このコンデンサ素子をコンデンサケー

10

【0026】

次に本発明の電解コンデンサの実施例を示す。

【0027】

陽極電極箔と陰極電極箔をセパレータ1を介して巻回してコンデンサ素子を形成する。ここで陽極電極箔、陰極電極箔には陽極引出し用のリード線、陰極引出し用のリード線がそれぞれ接続されている。

20

【0028】

これらのリード線は、電極箔に当接する接続部とこの接続部と一体に形成した丸棒部、および丸棒部の先端に固着した外部接続部からなる。また、接続部および丸棒部は99%のアルミニウム、外部接続部ははんだメッキを施した銅メッキ鉄鋼線からなる。このリード線は、接続部においてそれぞれステッチや超音波溶接等の手段により両極電極箔に電氣的に接続されている。

【0029】

陽極電極箔は、純度99.9%のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして拡面処理した後、化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものを用いる。また、陰極電極箔3は、純度99.7%のアルミニウム箔をエッチングしたものを用いる。そして、陰極電極箔の表面を窒化チタンで被覆した。また、リード線の丸棒部の表面を酸化アルミニウムで被覆した。

30

【0030】

用いた陽極箔の化成電圧は、24Vである。このコンデンサ素子を0.2wt%のリン酸二水素アンモニウム、0.1wt%DTPA水溶液中で22V電圧印加して修復化成を行った。比較例では修復化成を行わなかった。

【0031】

そして、前記のように構成したコンデンサ素子に、アルミニウム電解コンデンサの駆動用の電解液を含浸する。用いた電解液の組成は、実施例1としてγ-ブチロラクトン75部、フタル酸1?エチル?2, 3?ジメチルイミダゾリニウム25部、水4部、実施例2として-ブチロラクトン30部、スルホラン45部、フタル酸1?エチル?2, 3?ジメチルイミダゾリニウム25部、水4部である。

40

【0032】

次いで、このコンデンサ素子を有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケースに収納し、外装ケースの開口部に封口体を装着するとともに、外装ケースの端部に絞り加工を施して外装ケースを密封して、16W-470μFの電解コンデンサを形成した。また、比較例は、この外装ケースに密封した電解コンデンサに18V電圧印加してエージングを行った。

【0033】

以上の電解コンデンサの高温耐湿特性を評価するために、85 / 85%RHの耐湿

50

試験を行った。結果を（表１）に示す。

【００３４】

（表１）

	初期特性			1000時間			3000時間		
	Cap (μ F)	$\tan \delta$	LC (μ A)	Δ Cap (%)	$\tan \delta$	LC (μ A)	Δ Cap (%)	$\tan \delta$	LC (μ A)
実施例1	455	0.048	1.65	-0.8	0.067	4.33	-0.4	0.109	11.8
実施例2	454	0.059	2.15	-0.9	0.076	3.83	-0.4	0.097	14.1
比較例	454	0.047	2.01	0.2	0.083	18.3	ケース膨れ		

Cap: 静電容量 $\tan \delta$: 損失角の正接 LC: 漏れ電流

10

【００３５】

以上のように、比較例は３０００時間でケース膨れが発生しているが、実施例は良好な特性を保持している。すなわち、リン酸イオンとキレート化剤を含む修復化成液中で修復化成した実施例１、２はエージングを行わなくても良好な特性を示し、修復化成を行わない比較例１はエージングを行ってもケース膨れが発生している。以上のように、本発明のリン酸イオンとキレート化剤を含む化成液中の修復化成による、高温、高湿特性向上効果が明らかである。