(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114730665 B
(45)授权公告日 2024.12.20

(21)申请号 202080078401.2
(22)申请日 2020.11.12
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114730665 A
(43)申请公布日 2022.07.08
(30)优先权数据
2019-207008 2019.11.15 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.05.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/042303 2020.11.12
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/095815 JA 2021.05.20
(73)专利权人 富山药品工业株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 秋本启太 石田晃浩 佐野信
原部实成 永山裕贵 浦本昌英
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
H01G 9/022(2006.01)
H01G 9/15(2006.01)
H01G 9/145(2006.01)
(56)对比文件
CN 104471661 A,2015.03.25
JP 2004304060 A,2004.10.28
审查员 刘玲

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

电解电容器用电解液和电解电容器

(57)摘要

提供一种在回流焊接时也能够抑制外壳容器膨胀的电解电容器用电解液。一种电解电容器用电解液,其特征在于,其在外壳容器内具有电容器元件和浸渗于该电容器元件的电解液,所述电容器元件具有在表面具有电介质氧化覆膜层的阳极箔、阴极箔和固体电解质层,该电解液包含具有羟基的有机羧酸、硼化合物和溶剂,前述硼化合物的含量相对于前述具有羟基的有机羧酸1摩尔为0.6摩尔以上,前述溶剂含有质子性有机溶剂,所述电解液在将电解电容器暴露于250℃以上的高温的情况下,也能够抑制外壳容器内的压力上升。

CN 114730665 B

1.一种电解电容器用电解液,其特征在于,其在外壳容器内具有电容器元件和浸渗于该电容器元件的电解液,所述电容器元件具有在表面具有电介质氧化覆膜层的阳极箔、阴极箔和固体电解质层,

该电解液包含具有羟基的有机羧酸、硼化合物和溶剂,所述硼化合物为硼酸或硼酸酯类,所述具有羟基的有机羧酸为具有羟基的芳香族羧酸,所述硼化合物的含量相对于所述具有羟基的有机羧酸1摩尔为0.6摩尔以上,所述溶剂含有质子性有机溶剂,所述电解液在将电解电容器暴露于250℃以上的高温的情况下,也能够抑制外壳容器内的压力上升。

2.根据权利要求1所述的电解液,其还含有氨或伯胺、仲胺、叔胺、季胺。

3.根据权利要求1或2所述的电解液,其中,所述质子性有机溶剂为选自由乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、苄醇和甘油组成的组中的至少1种。

4.根据权利要求1或2所述的电解液,其中,所述硼化合物的含量相对于所述具有羟基的有机羧酸1摩尔为0.7～2摩尔。

5.根据权利要求1或2所述的电解液,其含有相对于电解液为65质量%以上的所述质子性有机溶剂。

6.根据权利要求1或2所述的电解液,其水分含量为1质量%以下。

7.根据权利要求1或2所述的电解液,其pH为2～6。

8.根据权利要求1或2所述的电解液,其还含有硝基化合物。

9.根据权利要求1或2所述的电解液,其中,所述具有羟基的有机羧酸与所述硼化合物形成了复合化合物。

10.根据权利要求1或2所述的电解液,其中,所述固体电解质层为聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺或它们的衍生物的层。

11.根据权利要求1或2所述的电解液,其中,将所述电解电容器暴露于250℃以上的高温的情况为电解电容器的回流焊工序。

12.一种电解电容器,其使用权利要求1～11中任一项所述的电解液。

13.一种回流焊接方法,其使用权利要求12所述的电解电容器。

电解电容器用电解液和电解电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及在暴露于回流焊工序等中的高温气氛时也能够抑制外壳容器膨胀的电解电容器用电解液、以及使用了该电解液的电解电容器。

背景技术

[0002] 近年来,在视听(AV)设备、车载用电气设备等中,对于高可靠化的期望日益提高,其中使用的电解电容器也需要提高小型、大容量、在高频区域内的等效串联电阻(以下也称为ESR)等性能。

[0003] 尤其是,随着电子设备的高频化,对于电解电容器而言,还要求在高频区域内的ESR特性优异的大容量的电解电容器。最近,为了降低这种高频区域内的ESR,研究了具备电导率比以往的驱动用电解液更高的导电性聚合物等固体电解质作为电解质且具备电解液的固体电解电容器,并将其制品化。

[0004] 具体而言,专利文献1、2中公开了使用由聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺等导电性聚合物构成的固体电解质的固体电解电容器。此处的固体电解电容器中,使用以邻苯二甲酸、马来酸、己二酸、水杨酸等有机酸与硼酸、磷酸、氟硼酸等无机酸的复合化合物、典型而言为硼二水杨酸、硼二甘醇酸、硼化二草酸等的铵盐或胺盐作为溶质,且以γ-丁内酯、γ-戊内酯、乙二醇等各种有机溶剂作为溶剂的电解液。该固体电解电容器具有大容量,且漏电流也小,因此,作为具有高特性的电解电容器而备受关注。

[0005] 此外,专利文献3中公开了一种使用电解液的电解电容器,所述电解液包含二羧酸或羟基羧酸的硼络合物的胺盐作为电解质,包含γ-丁内酯等作为非质子性有机溶剂,包含具有磺酸基的芳香族羧酸或其盐和乙二醇等质子性有机溶剂作为添加剂。

[0006] 另一方面,对于这些电解电容器而言,要求在使用组装有其的电子设备时的耐热性,且在将其安装于基板时要求进一步的耐热性。具体而言,为了进行电解电容器的表面安装而使用回流焊工序,但近年来,尤其是为了保护环境而要求无铅,在回流焊工序中,需要250℃以上的高耐热性。

[0007] 在这种高温下的回流焊工序中,观察到如下现象:因电解电容器中的电解液产生气体而导致外壳容器内的压力上升,引发外壳容器的膨胀,例如电解电容器的高度尺寸值增大。在该情况下,除了向设备中搭载安装于基板的电解电容器时产生发生故障之外,电解电容器自身的特性有时也降低,其可靠性也有可能受损(参照专利文献4、5)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2015-165550号公报

[0011] 专利文献2:日本特许第5052746号公报

[0012] 专利文献3:日本特许4863626号公报

[0013] 专利文献4:日本特开2004-186523号公报

[0014] 专利文献5:日本特许2007-59611号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 本发明的目的在于,提供在暴露于回流焊工序那样的250℃以上的高温时也能够抑制由外壳容器的膨胀导致的尺寸变化的、耐热性优异且以多元醇等质子性有机溶剂作为电解液的电解电容器用电解液,以及使用了该电解液的电解电容器。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明人等为了实现上述目的而反复各种研究,结果得到以下的见解。

[0019] 明确了:在以往的电解电容器中,其中在专利文献1、2所公开的以具有羟基的有机羧酸与硼酸的复合化合物即硼二水杨酸作为溶质、尤其是以能够得到优异ESR特性的乙二醇、丙二醇等多元醇等质子性有机溶剂作为溶剂的电解电容器中,可观察到回流焊工序等中的高温下的耐热性不充分的现象。

[0020] 另一方面,针对电解电容器的电解液中的硼酸相对于有机羧酸1摩尔的含量与上述耐热性的关系进行调查的结果,专利文献1、2、3中公开的电解电容器的电解液中的硼酸相对于有机羧酸1摩尔的含量至多为0.5~0.55摩尔。根据本发明人的研究可知:在这种硼酸相对于有机羧酸1摩尔的含量小的情况下,会发生上述耐热性不充分的现象。

[0021] 进而发现:作为电解电容器中的电解液,通过使用在多元醇等质子性有机溶剂中含有具有羟基的有机羧酸和硼化合物作为溶质,且该硼化合物相对于具有羟基的有机羧酸1摩尔的含量增加至0.6摩尔以上、进一步优选为0.7摩尔以上、特别优选为0.9摩尔以上的电解液,从而能够解决上述耐热性的问题。

[0022] 另一方面,关于溶剂,在使用溶剂以γ-丁内酯等非质子性有机溶剂为主体的电解液的电解电容器的情况下,观察不到外壳容器的膨胀等耐热性的问题。此外,以非质子性有机溶剂作为溶剂的电解液的情况下,随着硼酸相对于有机羧酸的含量变大,例如硼酸相对于有机羧酸1摩尔的含量超过0.5摩尔时,作为溶质成分的硼酸、有机羧酸或它们的复合化合物的溶解性变小。但已明确:在质子性有机溶剂的情况下,也可保持这些溶质成分的溶解性,能够将所得电解液所具有的电阻也保持得较小。

[0023] 本发明基于上述见解,具有下述方式。

[0024] (1)一种电解电容器用电解液,其特征在于,其在外壳容器内具有电容器元件和浸渗于该电容器元件的电解液,所述电容器元件具有在表面具有电介质氧化覆膜层的阳极箔、阴极箔和固体电解质层,

[0025] 该电解液包含具有羟基的有机羧酸、硼化合物和溶剂,前述硼化合物的含量相对于前述具有羟基的有机羧酸1摩尔为0.6摩尔以上,前述溶剂含有质子性有机溶剂,所述电解液在将电解电容器暴露于250℃以上的高温的情况下,也能够抑制外壳容器内的压力上升。

[0026] (2)根据前述(1)的电解液,其中,前述硼化合物为硼酸。

[0027] (3)根据前述(1)或(2)的电解液,其中,前述具有羟基的有机羧酸为具有羟基的芳香族羧酸。

[0028] (4)根据前述(1)~(3)中任一项的电解液,其还含有氨或伯胺、仲胺、叔胺、季胺。

[0029] (5)根据前述(1)~(4)中任一项的电解液,其中,前述质子性有机溶剂为乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、苄醇或甘油。

[0030] (6)根据前述(1)～(5)中任一项的电解液,其中,前述硼化合物的含量相对于前述具有羟基的有机羧酸的1摩尔为0.7～2摩尔。

[0031] (7)根据前述(1)～(6)中任一项的电解液,其含有相对于电解液为65质量%以上的前述质子性有机溶剂。

[0032] (8)根据前述(1)～(7)中任一项的电解液,其水分含量为1质量%以下。

[0033] (9)根据前述(1)～(8)中任一项的电解液,其pH为2～6。

[0034] (10)根据前述(1)～(9)中任一项的电解液,其还含有硝基化合物。

[0035] (11)根据前述(1)～(10)中任一项的电解液,其中,前述具有羟基的有机羧酸与前述硼化合物形成了复合化合物。

[0036] (12)根据前述(1)～(11)中任一项的电解液,其中,前述固体电解质层为聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺或它们的衍生物的层。

[0037] (13)根据前述(1)～(12)中任一项的电解液,其中,将前述电解电容器暴露于250℃以上的高温的情况为电解电容器的回流焊工序。

[0038] (14)一种电解电容器,其使用前述(1)～(13)中任一项的电解液。

[0039] (15)一种回流焊接方法,其使用前述(14)的电解电容器。

[0040] 发明的效果

[0041] 根据本发明,可获得将以多元醇等质子性有机溶剂作为电解液的电解电容器暴露于回流焊工序等中的250℃以上、进而260℃以上的高温的情况下也能够抑制外壳容器内的压力上升、抑制外壳容器的膨胀的电解电容器用电解液,以及使用了该电解液的电解电容器。

[0042] 此外,使用本发明的电解液得到的电解电容器在250℃以上的高温的回流焊工序中,由外壳容器的膨胀导致的尺寸变化、特性变化也受到抑制,此外,在高温的使用环境中,特性的变化也小,具有高可靠性。

[0043] 针对在使用本发明的电解液得到的电解电容器中能够抑制外壳容器内的压力上升、改善耐热性的机理,考虑如下。通过使以质子性有机溶剂作为溶剂的电解液中含有的硼化合物的含量相对于具有羟基的有机羧酸1摩尔为0.6摩尔以上、进而为该含量以上,从而能够抑制由具有羟基的有机羧酸、其与硼化合物的复合化合物或它们的盐的分解导致的二氧化碳等的产生。可以认为:随着硼化合物的含量相对于有机羧酸1摩尔增大至0.7摩尔以上、进而增大至0.9摩尔以上,能够可靠地防止由该分解导致的二氧化碳等的产生。

具体实施方式

[0044] 以下,针对本发明的实施方式进行记载。需要说明的是,本说明书中记载数值范围的情况下,下限值与上限值分别具有的单位相同时,有时省略下限的单位。

[0045] <电解电容器>

[0046] 本发明的电解液被用于具有电容器元件和浸渗于该电容器元件的电解液的固体电解电容器,所述电容器元件具有在表面具有电介质氧化覆膜层的阳极和阴极、固体电解质。固体电解电容器可通过已知的方法来获得。

[0047] 本发明中使用的固体电解质是掺杂有掺杂成分的导电性聚合物。作为导电性聚合物,可以使用聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺或它们的衍生物。

[0048] 本发明中使用的固体电解质层可通过在上述掺杂成分的存在下将导电性聚合物的单体进行化学氧化聚合或电解氧化聚合而得到。或者,可通过使将利用化学氧化聚合而形成为微粒状的导电性聚合物分散至水等溶剂而得到的分散液或溶解而成的溶液与阳极或阴极接触来获得。此外,上述化学氧化聚合或电解氧化聚合中,可以将上述掺杂成分和导电性聚合物的单体的一部分或全部置换成具有能够发生化学氧化掺杂的官能团的单体。

[0049] 具体而言,导电性聚合物的单体可列举出3,4-亚乙基二氧噻吩、甲基-3,4-亚乙基二氧噻吩、乙基-3,4-亚乙基二氧噻吩、丙基-3,4-亚乙基二氧噻吩、3,4-亚丙基二氧噻吩、甲基-3,4-亚丙基二氧噻吩、乙基-3,4-亚丙基二氧噻吩、丙基-3,4-亚丙基二氧噻吩、3,4-亚乙基二氧呋喃、甲基-3,4-亚乙基二氧呋喃、乙基-3,4-亚乙基二氧呋喃、丙基-3,4-亚乙基二氧呋喃、3,4-亚丙基二氧呋喃、甲基-3,4-亚丙基二氧呋喃、乙基-3,4-亚丙基二氧呋喃、丙基-3,4-亚丙基二氧呋喃、3,4-亚乙基二硫噻吩、甲基-3,4-亚乙基二硫噻吩、乙基-3,4-亚乙基二硫噻吩、丙基-3,4-亚乙基二硫噻吩、3,4-亚丙基二硫噻吩、甲基-3,4-亚丙基二硫噻吩、乙基-3,4-亚丙基二硫噻吩、丙基-3,4-亚丙基二硫噻吩等。

[0050] 上述之中,特别优选在电解电容器的ESR低的方面优异的3,4-亚乙基二氧噻吩、甲基-3,4-亚乙基二氧噻吩或乙基-3,4-亚乙基二氧噻吩。

[0051] 作为上述掺杂成分,只要具有能够在高分子中发生化学氧化掺杂的官能团即可,优选为硫酸酯基、磷酸酯基、磷酸基、羧基、磺基等。这些之中,从掺杂效果的观点出发,更优选为硫酸酯基、羧基、磺基,特别优选为磺基。

[0052] 作为掺杂成分,具体而言,可列举出聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚烯丙基磺酸、聚丙烯酸乙基磺酸、聚丙烯酸丁基磺酸、聚丙烯酸类磺酸、聚甲基丙烯酸类磺酸、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基磺酸)、聚异戊二烯磺酸、聚乙烯基羧酸、聚苯乙烯羧酸、聚烯丙基羧酸、聚丙烯酸类磺酸、聚甲基丙烯酸类羧酸、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基羧酸)、聚异戊二烯羧酸、对甲苯磺酸、二甲苯磺酸、甲基萘磺酸、丁基萘磺酸或它们的金属盐等。它们可以是单独的聚合物,也可以是2种以上的共聚物。这些之中,特别优选为聚苯乙烯磺酸。

[0053] 作为具有上述能够发生化学氧化掺杂的官能团的单体的例子,可列举出6-(2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噁英-2-基)己烷-1-磺酸、6-(2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噁英-2-基)己烷-1-磺酸钠、6-(2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噁英-2-基)己烷-1-磺酸锂、6-(2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噁英-2-基)己烷-1-磺酸钾、8-(2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噁英-2-基)辛烷-1-磺酸、8-(2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噁英-2-基)辛烷-1-磺酸钠、8-(2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噁英-2-基)辛烷-1-磺酸钾、3-[(2,3-二氢噻吩并[3,4-b]-[1,4]二噁英-2-基)甲氧基]-1-甲基-1-丙磺酸钠、3-[(2,3-二氢噻吩并[3,4-b]-[1,4]二噁英-2-基)甲氧基]-1-乙基-1-丙磺酸钠、3-[(2,3-二氢噻吩并[3,4-b]-[1,4]二噁英-2-基)甲氧基]-1-丙基-1-丙磺酸钠、3-[(2,3-二氢噻吩并[3,4-b]-[1,4]二噁英-2-基)甲氧基]-1-甲基-1-丙磺酸钠、3-[(2,3-二氢噻吩并[3,4-b]-[1,4]二噁英-2-基)甲氧基]-1-甲基-1-丙磺酸钾、3-[(2,3-二氢噻吩并[3,4-b]-[1,4]二噁英-2-基)甲氧基]-1-甲基-1-丙磺酸、3-[(2,3-二氢噻吩并[3,4-b]-[1,4]二噁英-2-基)甲氧基]-1-甲基-1-丙磺酸铵、3-[(2,3-二氢噻吩并[3,4-b]-[1,4]二噁英-2-基)甲氧基]-1-甲基-1-丙磺酸三乙基铵等。

[0054] 作为上述分散介质,可以使用水或有机溶剂。作为有机溶剂,可以使用醇类、酮类、

酯类、醚类、溶纤剂类、芳香族烃类、脂肪族烃类等。

[0055] 可以使本发明的导电性聚合物分散液或溶液中含有高沸点有机溶剂。高沸点有机溶剂之中,特别优选沸点为150℃以上的高沸点有机溶剂。作为该高沸点有机溶剂的具体例,可列举出N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、γ-丁内酯、环丁砜、二甲基砜、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇等。这些之中,尤其是从能够形成含有表面均匀的导电性聚合物的固体电解质层的观点出发,更优选为乙二醇或γ-丁内酯。

[0056] 导电性聚合物分散液或溶液中的有机溶剂的含量优选为1～20质量%,特别优选为5～15质量%。有机溶剂的含量小于1质量%时,形成含有表面均匀的导电性聚合物的固体电解质层的效果略差,超过20质量%时,存在干燥工序耗费时间的难处。

[0057] 此外,为了调整成膜性、膜强度,可以使导电性聚合物分散液或溶液中含有粘结剂树脂、表面活性剂、碱化合物。导电性聚合物分散液是导电性聚合物分散于分散介质而得到的,也可以使一部分导电性聚合物溶解于分散介质。

[0058] 作为电解电容器中使用的阳极和阴极,优选为阀作用金属,具体而言,可列举出选自由铝、钽、铌和钛组成的组中的1种,其中,优选为铝。阀作用金属通常以烧结体或箔的形状来使用。电解电容器根据所使用的阳极和阴极的形状而可以制成芯片型或卷绕型。

[0059] 本发明的电解电容器中,固体电解质可通过在导电性聚合物的分散液或溶液中浸渍电容器元件等手段而使其接触,并将溶剂干燥来形成,也可以通过将电容器元件浸渍于导电性聚合物的单体溶液,接着利用化学聚合、电解聚合来形成。

[0060] <电解液>

[0061] 本发明中的电解液含有电解质和有机溶剂,电解质包含具有羟基的有机羧酸和硼化合物。

[0062] 作为具有羟基的有机羧酸,适合的是:具有优选1～4个、更优选1或2个、特别优选1个环结构,且具有优选1～4个、更优选1或2个、特别优选1个羟基。

[0063] 作为具有羟基的有机羧酸的优选具体例,可列举出乙醇酸、乳酸、3-羟基丙酸、扁桃酸、水杨酸、3-甲基水杨酸、4-甲基水杨酸、5-甲基水杨酸、6-甲基水杨酸、3-硝基水杨酸、4-硝基水杨酸、5-硝基水杨酸、3,5-二硝基水杨酸、3-磺基水杨酸、4-磺基水杨酸、5-磺基水杨酸、4-羟基水杨酸、5-羟基水杨酸、3-甲氧基水杨酸、4-甲氧基水杨酸、5-甲氧基水杨酸、亚甲基二水杨酸、1-羟基-2-萘甲酸、2-羟基-1-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸、3-羟基-7-甲基-2-萘甲酸、4,4'-亚甲基双(3-羟基-2-萘甲酸)等。上述之中,优选为芳香族羧酸,特别优选为水杨酸。

[0064] 作为本发明的电解液中含有的硼化合物,可列举出硼酸或硼酸酯类(硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯、硼酸三苯酯等)等。特别优选为特性优异的硼酸。

[0065] 本发明的电解液中,硼化合物相对于具有羟基的有机羧酸的含有比例是重要的,相对于具有羟基的有机羧酸1摩尔,含有0.6摩尔以上的硼化合物,优选含有0.65摩尔以上、更优选含有0.7摩尔以上、进一步优选含有0.9摩尔以上。以硼化合物的含有比例为上述范围的方式含有时,在暴露于250℃以上的高温时,能够得到充分抑制外壳容器膨胀的效果。

[0066] 另一方面,硼化合物的含有比例大时,为了引起100℃以上等高温条件下的电容器的ESR特性等的劣化,硼化合物的含有比例相对于具有羟基的有机羧酸1摩尔优选为5摩尔以下,更优选含有3.5摩尔以下,进一步优选含有2.0摩尔以下,特别优选含有1.5摩尔以下。

[0067] 本发明的电解液中含有的硼化合物在电解液中可以与具有羟基的有机羧酸分别单独地存在,此外,两者的一部分或全部可以以具有羟基的有机羧酸与硼化合物的复合化合物的形式存在。

[0068] 本发明的电解液中,在包含具有羟基的有机羧酸和硼化合物的基础上,优选含有氨、伯胺、仲胺、叔胺、季胺、或者脒化合物。作为该伯胺、仲胺、叔胺、季胺,优选为叔胺。

[0069] 作为叔胺,可列举出三烷基胺类(三甲基胺、二甲基乙基胺、甲基二乙基胺、三乙基胺、二甲基正丙基胺、二甲基异丙基胺、甲基乙基正丙基胺、甲基乙基异丙基胺、二乙基正丙基胺、二乙基异丙基胺、三正丙基胺、三异丙基胺、三正丁基胺、三叔丁基胺等)、含苯基的胺(二甲基苯基胺、甲基乙基苯基胺、二乙基苯基胺等)。

[0070] 作为叔胺,其中,优选为三烷基胺,进一步优选包含选自由三甲基胺、二甲基乙基胺、甲基二乙基胺和三乙基胺组成的组中的1种以上。

[0071] 本发明的电解液中含有氨、伯胺、仲胺、叔胺、季胺、或者脒化合物时,它们中的一部分或全部在具有羟基的有机羧酸和/或硼化合物或复合化合物之间的结构未必明确,可以认为其形成了某种复合化合物。

[0072] 本发明的电解液中使用的有机溶剂为质子性有机溶剂,溶剂可以单独使用1种,也可以使用2种以上。本发明中,必须使用质子性有机溶剂,使用γ-丁内酯等非质子性有机溶剂作为溶剂时,无论本发明的硼化合物的添加量如何,在回流焊接时,外壳容器的膨胀均小,因此会违背本发明的目的。此外,本发明的电解液的特征在于,以硼化合物相对于具有羟基的有机羧酸1摩尔的含有比例为0.6摩尔以上的方式含有,使用作为非质子性有机溶剂的γ-丁内酯等时,如比较例6所示那样,硼酸相对于作为具有羟基的有机羧酸的水杨酸1摩尔的含有比例为1摩尔时,作为溶质的水杨酸和/或硼酸不会充分溶解。

[0073] 本发明的电解液中的质子性有机溶剂优选为65质量%以上,更优选为70质量%以上,特别优选为80质量%以上,最优选为85质量%以上。

[0074] 作为质子性有机溶剂,可列举出一元醇类(甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、环己醇、苄醇等)、多元醇类和烷氧基醇化合物类(乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、甘油、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲氧基丙二醇、二甲氧基丙醇等)、聚亚烷基二醇类(聚乙二醇、聚丙二醇等)等。其中,优选具有150℃以上的沸点的溶剂是适合的,作为它们的例子,可列举出一元醇类(己醇、环己醇、苄醇等)、多元醇类和烷氧基醇化合物类(乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、甘油、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲氧基丙二醇、二甲氧基丙醇等)、聚亚烷基二醇类(聚乙二醇、聚丙二醇等)等。

[0075] 上述之中,从电容器的容量表现高的理由出发,电解液中使用的有机溶剂优选为选自由乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、苄醇和甘油组成的组中的至少一种。特别优选为乙二醇、二乙二醇或聚乙二醇。

[0076] 本发明的电解液可以含有非质子性溶剂。但是,例如后述比较例中观察到的那样,使用作为非质子性溶剂的γ-丁内酯等时,从本发明的电解液的溶质、即具有羟基的有机羧酸和/或硼化合物相对于γ-丁内酯的溶解性小、在回流焊接时防止外壳容器的膨胀的观点出发,其贡献小。因此,本发明的电解液中的非质子性溶剂即便在含有的情况下,也优选为全部溶剂中的80质量%以下、优选为40质量%以下、更优选为20质量%以下、特别优选为10质量%以下。

[0077] 作为非质子性溶剂,可列举出γ-丁内酯、γ-戊内酯、酰胺系(N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-乙基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-乙基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、六甲基磷酰胺等)、环丁砜系(环丁砜、3-甲基环丁砜、2,4-二甲基环丁砜等)、链状砜系(二甲基砜、乙基甲基砜、乙基异丙基砜)、环状酰胺系(N-甲基-2-吡咯烷酮等)、碳酸酯类(碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚异丁酯等)、腈系(乙腈等)、亚砜系(二甲基亚砜等)、2-咪唑烷酮系〔1,3-二烷基-2-咪唑烷酮(1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、1,3-二乙基-2-咪唑烷酮、1,3-二(正丙基)-2-咪唑烷酮等)、1,3,4-三烷基-2-咪唑烷酮(1,3,4-三甲基-2-咪唑烷酮等)〕等。

[0078] 本发明的电解液中的具有羟基的有机羧酸的含量优选为0.1～40质量%,更优选为1～20质量%,特别优选为3～10质量%。该含量小于0.1质量%时,难以得到充分的电特性,另一方面,超过40质量%时,高温环境下的低ESR的维持率降低。

[0079] 此外,硼化合物的含量相对于前述具有羟基的有机羧酸的1摩尔为0.6摩尔以上,优选为0.65摩尔以上,更优选为0.7～2.0摩尔的比率,特别优选为0.9～1.5摩尔。该含量相对于上述有机羧酸1摩尔为小于0.6摩尔的比率时,难以充分获得回流焊时的充分的抑制膨胀的效果。

[0080] 本发明的电解液通过以分别达到上述含量的方式向上述有机溶剂中同时或断续地添加具有羟基的有机羧酸、硼化合物、优选进一步添加氨或伯胺、仲胺、叔胺、季胺来制造。添加它们时,可以边根据需要进行搅拌边另行根据需要进行加温来进行。这些搅拌、加温可以在适当的条件下进行,例如,加温可以在35～120℃下进行。

[0081] 本发明的电解液可通过预先使具有羟基的有机羧酸与硼化合物发生反应,并对上述有机溶剂添加其反应物来制造,进而,也可通过预先使具有羟基的有机羧酸与硼化合物与氨或伯胺、仲胺、叔胺、季胺发生反应,并对上述有机溶剂添加其反应物来制造。

[0082] 本发明的电解液中,其中包含的水分量优选为1质量%以下时,在回流焊工序的情况等例如施加有250℃以上的热时也能够抑制内压上升的方面能够得到优异的特性。含有水分量更优选为1质量%以下,特别优选为0.5质量%以下。含有水分量的调整可通过去除所使用的有机溶剂等电解液原料、所制备的电解液中的含有水分来进行。含有水分的去除可通过例如将电解液加热、减压馏去、基于脱水剂的处理或它们的组合来进行。

[0083] 进而明确了:本发明的电解液所具备的pH优选为2～6时,在能够维持低ESR的方面能够得到优异的特性。其理由尚不确定,pH更优选为2.5～5.5,特别优选为3～5。

[0084] 本发明的电解液中,出于改善电解电容器的寿命性能、电阻性能等特性的目的,可以添加上述之外的物质。该添加物质没有特别限定。可列举出例如以下的物质。

[0085] 可列举出磷系化合物(磷酸酯等)、多糖类(甘露糖醇、山梨糖醇等)、硼酸与多糖类(甘露糖醇、山梨糖醇等)的络合物、硼酸与多元醇(乙二醇、甘油等)的络合物、硝基化合物(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、对硝基苄醇等)。

[0086] 此外,可以向电解液中添加抗氧化剂,作为其抗氧化剂,可列举出酚化合物(邻苯二酚、氢醌、联苯三酚等)、胺化合物、偶氮化合物、硅烷化合物、醌化合物、羧酸化合物等。

[0087] <固体电解电容器的耐热性>

[0088] 本发明的固体电解电容器按照已知的方法,将通过使形成有固体电解质层的电容

器元件浸渍于本发明的电解液而向电容器元件内的空隙部填充了本发明的电解液而得的电容器元件插入至外壳容器中,并在开口端部安装封口材料等,进行紧固加工来制造。

[0089] 作为在本发明的固体电解电容器的制造中使用的外壳容器的材料,可优选广泛使用铝、铝合金、其它金属等。外壳容器的壁厚优选为0.2～0.7mm、更优选为0.2～0.4mm。此外,作为外壳容器的封口材料,可优选广泛使用丁基橡胶、丁二烯橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、EPM、EPDM或它们的混合物等。

[0090] 如此操作而得到的本发明的固体电解电容器具有优异的耐热性,在250℃以上、进而260℃以上的高温的无铅回流焊工序中,也可抑制由外壳容器的膨胀导致的尺寸变化、特性变化,因此,能够在面安装过程中抑制尺寸变化。此外,近年来,在车载用途等中的达到高温的使用环境中,特性变化小,具有高可靠性。

[0091] 并且,本发明的固体电解电容器具有高频区域内的低ESR特性、高容量特性等优异特性,具有上述高耐热性,因此,这些特性不会因热而降低。

[0092] 实施例

[0093] 以下,通过实施例,更具体地说明本发明,但本发明不限定于这些实施例,可以在本发明范围内进行各种变更。

[0094] (导电性聚合物分散液的制备)

[0095] 将作为掺杂成分的聚苯乙烯磺酸(重均分子量:50,000)的20质量%水溶液12.2g混合于水187.5g,并搅拌10分钟。接着,投入作为单体的3,4-亚乙基二氧噻吩2.04g,进一步搅拌15分钟,制备单体溶液。所得单体溶液呈现淡黄色。

[0096] 上述单体溶液中包含的聚苯乙烯磺酸的量相对于单体溶液中包含的3,4-亚乙基二氧噻吩100质量份为119质量份。边搅拌单体溶液,边滴加作为氧化剂的硫酸铁(III)0.012g和过硫酸铵4.46g,在室温下搅拌15小时,进行化学氧化聚合。此时,单体溶液从淡黄色变为深蓝色。接着,相对于所得的反应液,投入两性离子交换树脂(ORGANO公司、商品名:MB-1、离子交换形式:-H、-OH)50.1g,搅拌2小时。由此,反应溶液的pH从1.15变为1.83。如此,制备含有1.3质量%的掺杂有聚苯乙烯磺酸的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)的导电性聚合物分散液。

[0097] (电容器元件的制作)

[0098] 将铝阳极箔与铝阴极箔隔着由纤维素纤维形成的分隔件(厚度0.05mm)进行卷绕,制作电容器元件,所述铝阳极箔是在对表面进行蚀刻处理后再进行化学转化处理而形成氧化覆膜层而得到的,且安装有引线端子,所述铝阴极箔是对表面进行蚀刻处理而得到的,且安装有引线端子。

[0099] (实施例1)

[0100] 将上述得到的电容器元件浸渍于上述导电性聚合物分散液,将电容器元件提起后,使溶剂蒸发,由此形成包含导电性聚合物的固体电解质层。

[0101] 接着,边将表1记载量的水杨酸、硼酸、二甲基乙基胺、乙二醇的各成分以90～95℃进行搅拌边混合,制造电解液,将该电解液浸渗至该电容器元件。接着,将电容器元件插入至有底圆筒状的金属铝壳体(壳体原材料的厚度:0.3mm)中,在开口端部安装封口橡胶,进行卷边加工,由此进行密封。其后,在105℃的条件下实施老化处理,制作铝电解电容器。

[0102] 该电解电容器的额定电压为35V,密封后的电解电容器的外形尺寸是具有10mm直

径、10mm高度的圆筒形。

[0103] (实施例2～10、比较例1～5)

[0104] 使用边将表1所示量的各成分以90～95℃进行搅拌边混合而得到的电解液,除此之外,与实施例1同样地实施,由此制作实施例2～10和比较例1～5的电解电容器。

[0105] (比较例6)

[0106] 边将表1所示量的各成分以90～95℃进行搅拌边混合而使其溶解,但冷却至25℃时析出白色的固体,因此无法制作电解液。

[0107] 需要说明的是,表1中示出实施例1～10、比较例1～5各自的电解电容器中使用的电解液的含有水分量(质量%)和pH。含有水分量使用微量水分测定装置CA-200(三菱化学分析公司制),并利用卡尔费休电量滴定法来测定。pH使用东亚DKK公司制的pH计HM-30R来测定。

[0108] (电容器的加热试验)

[0109] 将上述制作的电解电容器以峰温度达到260℃的方式用台式回流焊炉(SHINAPEX公司制;STR-2000)进行加热。台式回流焊炉内的加热中,首先,以平均2.1℃/秒的升温速度加热至180℃,在该温度下保持60秒钟,接着,以平均2.1℃/秒的升温速度上升至260℃,在该温度下保持1秒钟,其后,以平均4.2℃/秒的降温速度恢复至室温。

[0110] 通过该加热试验,利用下式求出圆筒形电解电容器的高度方向上的尺寸的伸长率ΔL(mm),将其示于表1。下式中,“高度尺寸”为圆筒形电容器的两底面的中心部之间的距离,使用游标卡尺进行测定。

[0111] ΔL＝(回流焊试验后的高度尺寸)-(回流焊试验前的高度尺寸)

[0112] [表1]

[0113]

	成分	质量份	摩尔比	水分(%)	pH	⊿L(mm)
比较例1	水杨酸 硼酸 二甲基乙基胺 乙二醇	7.6 1.7 2.0 88.7	水杨酸:硼酸=1:0.5	0.3	3.3	0.87
实施例1	水杨酸 硼酸 二甲基乙基胺 乙二醇	7.6 2.1 2.0 88.6	水杨酸:硼酸=1:0.63	0.3	3.3	0.47
实施例2	水杨酸 硼酸 二甲基乙基胺 乙二醇	7.6 2.6 2.0 88.6	水杨酸:硼酸=1:0.75	0.3	3.4	0.26
实施例3	水杨酸 硼酸 二甲基乙基胺 乙二醇	7.6 3.4 2.0 88.4	水杨酸:硼酸=1:1	0.3	3.3	0.18
实施例4	水杨酸 硼酸 二甲基乙基胺 乙二醇	7.6 5.1 2.0 88.4	水杨酸:硼酸=1:1.5	0.3	3.2	0.15
实施例5	水杨酸 硼酸 二甲基乙基胺 乙二醇	7.6 8.5 2.0 88.4	水杨酸:硼酸=1:2	0.3	3.1	0.18
实施例6	水杨酸 硼酸 二甲基乙基胺 对硝基苯酚 乙二醇	7.6 3.4 2.0 1.0 87.4	水杨酸:硼酸=1:1	0.3	3.2	0.21
比较例2	5-甲基水杨酸 硼酸 二甲基乙基胺 乙二醇	7.8 1.6 1.9 88.7	5-甲基水杨酸:硼酸=1:0.5	0.3	3.3	0.80
实施例7	5-甲基水杨酸 硼酸 二甲基乙基胺 乙二醇	6.5 0.9 3.3 88.7	5-甲基水杨酸:硼酸=1:1	0.3	3.3	0.15
比较例3	5-磺基水杨酸 硼酸 二甲基乙基胺 乙二醇	6.5 1.8 3.3 88.7	5-磺基水杨酸:硼酸=1:0.5	0.3	3.2	0.79
实施例8	5-磺基水杨酸 硼酸 二甲基乙基胺 乙二醇	8.3 2.4 1.4 88.5	5-磺基水杨酸:硼酸=1:1	0.3	3.3	0.15
比较例4	水杨酸 硼酸 二甲基乙基胺 二乙二醇	7.6 1.7 2.0 88.7	水杨酸:硼酸=1:0.5	0.3	3.3	0.68
实施例9	水杨酸 硼酸 二甲基乙基胺 二乙二醇	7.6 3.4 2.0 88.4	水杨酸:硼酸=1:1	0.3	3.3	0.10
比较例5	水杨酸 硼酸 氨 乙二醇	9.0 2.0 0.6 88.7	水杨酸:硼酸=1:0.5	0.3	3.1	0.88
实施例10	水杨酸 硼酸 氨 乙二醇	9.0 4.0 0.6 88.4	水杨酸:硼酸=1:1	0.3	3.3	0.15
比较例6	水杨酸 硼酸 二甲基乙基胺 γ一丁内酯	7.6 3.4 2.0 88.4	水杨酸:硼酸=1:1	-	-	-

[0114] 由表1所示可知:使用包含相对于具有羟基的有机羧酸1摩尔为0.6摩尔以上的量的硼酸的电解液而得到的实施例1～10的电解电容器与比较例1～5的电解电容器相比ΔL(㎜)小,在260℃的高温下也抑制了外壳容器的膨胀。

[0115] 产业上的可利用性

[0116] 本发明可作为在视听设备、手机、笔记本电脑等各种民生用设备用电源、车载用电气设备、产业设备等中常用的电解电容器中的电解液而广泛使用。

[0117] 需要说明的是,将2019年11月15日申请的日本专利申请2019-207008号的说明书、权利要求书、附图和摘要的全部内容援引至此,作为本发明说明书的公开内容而引入。