



(10) 申请公布号 CN 118679540 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 20

(21) 申请号 202380020658.6

(22) 申请日 2023.05.29

(30) 优先权数据

PCT/JP2022/022431 2022.06.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/019881 2023.05.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/234244 JA 2023.12.07

(71) 申请人 路碧康株式会社

地址 日本

申请人 阳光东洋轻金属株式会社

(72) 发明人 中岛洋平 金子努 樱井美成

野泽隆

(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 9/035 (2006.01)

H01G 9/052 (2006.01)

H01G 9/145 (2006.01)

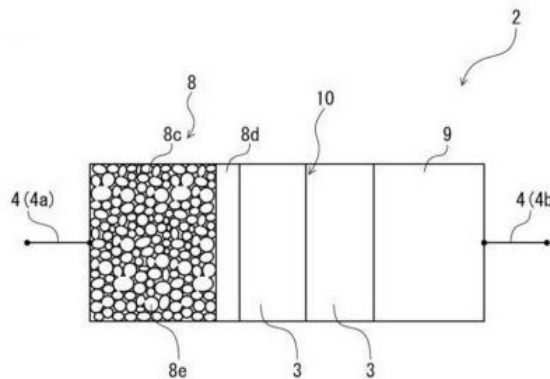
权利要求书1页 说明书16页 附图9页

(54) 发明名称

电解电容器和电解电容器的制造方法

(57) 摘要

课题在于,在应用了至少在其表面具有金属烧结体的烧结箔作为电极箔的电解电容器中,能稳定地体现烧结箔特有的相对大的静电容量的电解电容器和其制造方法。作为解决方案,本发明的电解电容器(1)具备:电容器元件(2),其具有形成有电介质层的阳极箔(8)、阴极箔(9)和配设于前述阳极箔(8)与前述阴极箔(9)之间的分隔件(10);以及,电解液(3),其浸渗于前述电容器元件(2)内,前述阳极箔(8)或前述阴极箔(9)是含有金属粉末的组合物的烧结体形成为箔状而成的(由箔状烧结体(8c)形成),或是由前述烧结体形成的烧结体覆膜(8b)形成于基材的表面而成的,前述电解液(3)的25[°C]下的粘度 $\mu$ [cP]为400[cP]以下。



1. 一种电解电容器,其特征在于,具备:

电容器元件,其具有形成有电介质层的阳极箔、阴极箔和配设于所述阳极箔与所述阴极箔之间的分隔件;以及,

电解液,其浸渗于所述电容器元件内,

所述阳极箔或所述阴极箔是含有金属粉末的组合物的烧结体形成为箔状而成的,或是由所述烧结体形成的烧结体覆膜形成于基材的表面而成的,

所述电解液的25°C下的粘度 $\mu$ [cP]为400cP以下。

2. 根据权利要求1所述的电解电容器,其特征在于,

所述金属粉末的粉末粒或该金属粉末的烧结粒的粒径 $D$ [ $\mu\text{m}$ ]为5.0 $\mu\text{m}$ 以下,

其中,粒径 $D$ 是指根据激光衍射/散射法测定的所述粉末粒、或根据基于扫描型电子显微镜的观察而测定的所述烧结粒的体积基准的粒径分布中的累积50%的中位直径。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的电解电容器,其特征在于,

所述电解液的25°C下的粘度 $\mu$ [cP]还满足以下的式(1),

$$\mu \leq 9.438D + 227 \cdot \cdot \cdot (1)$$

其中, $D$ 是指所述金属粉末的粉末粒或该金属粉末的烧结粒的粒径 $D$ [ $\mu\text{m}$ ],该粒径 $D$ 是指根据激光衍射/散射法测定的所述粉末粒、或根据基于扫描型电子显微镜的观察而测定的所述烧结粒的体积基准的粒径分布中的累积50%的中位直径。

4. 一种电解电容器的制造方法,其特征在于,所述电解电容器具备:

电容器元件,其具有形成有电介质层的阳极箔、阴极箔和配设于所述阳极箔与所述阴极箔之间的分隔件;以及,

电解液,其浸渗于所述电容器元件内,

所述制造方法如下:

将含有金属粉末的组合物的烧结体形成为箔状而构成所述阳极箔和所述阴极箔中的至少一者,或在基材的表面形成由所述烧结体形成的烧结体覆膜而构成所述阳极箔和所述阴极箔中的至少一者,

将所述电解液的25°C下的粘度 $\mu$ [cP]调整为400cP以下。

5. 根据权利要求4所述的电解电容器的制造方法,其特征在于,

将所述金属粉末的粉末粒或该金属粉末的烧结粒的粒径 $D$ [ $\mu\text{m}$ ]调整为5.0 $\mu\text{m}$ 以下,

其中,粒径 $D$ 是指根据激光衍射/散射法测定的所述粉末粒、或根据基于扫描型电子显微镜的观察而测定的所述烧结粒的体积基准的粒径分布中的累积50%的中位直径。

6. 根据权利要求4或权利要求5所述的电解电容器的制造方法,其特征在于,

调整所述电解液的25°C下的粘度 $\mu$ [cP]使其还满足以下的式(1),

$$\mu \leq 9.438D + 227 \cdot \cdot \cdot (1)$$

其中, $D$ 是指所述金属粉末的粉末粒或该金属粉末的烧结粒的粒径 $D$ [ $\mu\text{m}$ ],该粒径 $D$ 是指根据激光衍射/散射法测定的所述粉末粒、或根据基于扫描型电子显微镜的观察而测定的所述烧结粒的体积基准的粒径分布中的累积50%的中位直径。

## 电解电容器和电解电容器的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电解电容器和电解电容器的制造方法。

### 背景技术

[0002] 已知有在形成有作为电介质层的氧化覆膜等的阳极箔与阴极箔之间配设有分隔件的电容器元件内浸渗有电解液的电解电容器。

[0003] 以往,电解电容器中,为了实现高容量化,电极箔中使用有通过扩面处理而增大了比表面积的金箔。扩面处理通常进行如下操作:通过电化学的蚀刻处理在金属箔的表面形成大量的孔(以下,将实施了蚀刻处理的金属箔有时记作“蚀刻箔”)。然而,基于蚀刻处理的比表面积的增大存在限度,逐渐变得不满足提高的高容量化需求。另外,蚀刻处理中存在如下缺点:使用环境负荷、经济负担相对大的盐酸等试剂;通过使金属箔以电化学方式溶解从而有时导致箔强度的降低。

[0004] 鉴于这些,专利文献1(日本特开2008-98279号公报)中记载了如下扩面处理法:通过形成烧结体覆膜,由此增大比表面积,所述烧结体覆膜是在基材(该文献中为铝箔)的表面涂布含有金属粉末(该文献中为铝粉末)的组合物,加热并烧结而得到的(以下,将至少在其表面具有金属烧结体的箔有时记作“烧结箔”)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2008-98279号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 根据专利文献1中示例的烧结箔,与以往的蚀刻箔相比,可以降低环境负荷、经济负担。另外,可以防止制造工序中的箔强度的降低,进而,通过调整金属粉末的粉末粒或其烧结粒的粒径、烧结体覆膜的厚度等,从而可以实现相对大的静电容量。然而,根据电解液的性状而静电容量不稳定,有时无法充分体现。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明是鉴于上述情况而作出的,其目的在于,提供:应用了至少在其表面具有金属烧结体的烧结箔作为电极箔的电解电容器中,能稳定地体现烧结箔特有的相对大的静电容量的电解电容器和其制造方法。

[0012] 本发明通过以下记载的解决方案作为一实施方式解决了前述课题。

[0013] 本发明的电解电容器的特征在于,具备:电容器元件,其具有形成有电介质层的阳极箔、阴极箔和配设于前述阳极箔与前述阴极箔之间的分隔件;以及,电解液,其浸渗于前述电容器元件内,前述阳极箔或前述阴极箔是含有金属粉末的组合物形成的烧结体形成成为箔状而成的,或是由前述烧结体形成的烧结体覆膜形成于基材的表面而成的,前述电解液的25[°C]下的粘度 $\mu$ [cP]为400[cP]以下。

[0014] 另外,本发明的电解电容器的制造方法的特征在于,所述电解电容器具备:电容器元件,其具有形成有电介质层的阳极箔、阴极箔额配设于前述阳极箔与前述阴极箔之间的分隔件;以及,电解液,其浸渗于前述电容器元件内,所述制造方法如下:将含有金属粉末的组合物的烧结体形成为箔状而构成前述阳极箔和前述阴极箔中的至少一者,或在基材的表面形成由前述烧结体形成的烧结体覆膜构成构成前述阳极箔和前述阴极箔中的至少一者,将前述电解液的25[°C]下的粘度 $\mu$ [cP]调整为400[cP]以下。

[0015] 由此,与烧结箔的关系使电解液的性状(粘度 $\mu$ )构成为适当的状态,从而可以稳定地体现烧结箔特有的相对大的静电容量。

[0016] 本发明的电解电容器优选前述金属粉末的粉末粒或该金属粉末的烧结粒的粒径D[ $\mu\text{m}$ ]为5.0[ $\mu\text{m}$ ]以下。另外,本发明的电解电容器的制造方法优选将前述金属粉末的粉末粒或该金属粉末的烧结粒的粒径D[ $\mu\text{m}$ ]调整为5.0[ $\mu\text{m}$ ]以下。其中,粒径D是指根据激光衍射/散射法测定的前述粉末粒、或根据基于扫描型电子显微镜的观察而测定的前述烧结粒的体积基准的粒径分布中的累积50[%]的中位直径。需要说明的是,烧结粒的粒径分布中,由个数基准的粒径分布计算体积基准的粒径分布。

[0017] 由此,根据微细的烧结粒而增大比表面积,从而可以实现更大的静电容量。另外,可以稳定地体现这样的大的静电容量。

[0018] 另外,本发明的电解电容器更优选前述电解液的25[°C]下的粘度 $\mu$ [cP]还满足以下的式(1)。

$$[0019] \quad \mu \leq 9.438D + 227 \dots (1)$$

[0020] 另外,本发明的电解电容器的制造方法更优选调整前述电解液的25[°C]下的粘度 $\mu$ [cP]使其还满足以下的式(1)。

$$[0021] \quad \mu \leq 9.438D + 227 \dots (1)$$

[0022] 其中,上述的式(1)中的D是指前述金属粉末的粉末粒或该金属粉末的烧结粒的粒径D[ $\mu\text{m}$ ],该粒径D是指根据激光衍射/散射法测定的前述粉末粒、或根据基于扫描型电子显微镜的观察而测定的前述烧结粒的体积基准的粒径分布中的累积50[%]的中位直径。需要说明的是,烧结粒的粒径分布中,由个数基准的粒径分布计算体积基准的粒径分布。

[0023] 由此,例如对于电解电容器的使用所导致的经时劣化(粘度 $\mu$ 上升)等,也可以历经长期稳定地体现烧结箔所特有的大的静电容量而基本不降低。

[0024] 发明的效果

[0025] 根据本发明,应用了烧结箔的电解电容器中,可以稳定地体现烧结箔特有的相对大的静电容量。

## 附图说明

[0026] 图1为示出本实施方式的电解电容器的例子的示意图(主视剖视图)。

[0027] 图2A为对本实施方式的电解电容器中的电容器元件的例子进行说明的说明图。图2B为对本发明的实施方式的电解电容器中的电容器元件的另一例子进行说明的说明图。

[0028] 图3为对本实施方式的电解电容器的制造方法的例子进行说明的说明图。图3A为图2A所示的电容器元件的整体图。图3B为更详细示出图3A所示的电容器元件的一部分部分图。

[0029] 图4为将表1的容量体现率(A)图表化而得到的图。

[0030] 图5A为将表2的粘度 $10[\%]$ 上升时的容量体现率变化(C)图表化而得到的图。图5B为图5A的散布图中表示了近似直线的图表。

[0031] 图6A为表示烧结箔的烧结粒(粉末粒)的粒径D与准粘度临界值的关系的散布图中表示了近似直线的图表。图6B为表示烧结箔的烧结粒(粉末粒)的粒径D与粘度临界值的关系的散布图中表示了近似直线的图表。

[0032] 图7A为将表3的电解液保持量图表化而得到的图。图7B为将表4的相对于稳定保持量的电解液保持率图表化而得到的图。

[0033] 图8A为将表5的静电容量图表化而得到的图。图8B为将表6的相对于稳定容量的静电容量减少率图表化而得到的图。

[0034] 图9A为算出表6中的各自的粒径D的值与粘度 $\mu$ 的值的关式： $(1/(D\mu^2))$ 的值、在横轴取值、在纵轴取该D值和 $\mu$ 值所对应的减少率R的值、将两轴作为对数标度而标绘的图表。图9B为表示了图9A中算出的回归直线的图表。

### 具体实施方式

[0035] 以下,参照附图对用于实施本发明的方式详细进行说明。图1为示出本实施方式的电解电容器1的例子的示意图(主视剖视图)。图2A为对本实施方式的电解电容器1中的电容器元件2的例子进行说明的说明图。图2B为对该电容器元件2的另一例子进行说明的说明图。图2A和图2B均示意性示出电容器元件2的基本构成的例子。以下,作为一实施方式,以卷绕型的电解电容器1为例子进行说明,但不限定于该方式,例如也可以为层叠型、硬币型等。另外,作为一实施方式,以具有由以铝或铝合金为主材料的电极材料形成、且以氧化覆膜8d为电介质层的阳极箔8的铝电解电容器1为例子进行说明,但不限定于该方式,例如也可以将铝以外的阀金属或其合金作为主材料。

[0036] 本实施方式的电解电容器1如图1所示,电容器元件2被收纳于外壳材料6内。外壳材料6的开口部由密封材料5密封,且外壳材料6的开口边缘压紧连接于密封材料5并被密封,从而构成。引线端子4(阳极端子4a和阴极端子4b)通过设置于密封材料5的两个部位的贯通孔,引线11被引出到电解电容器1外。需要说明的是,在外壳材料6上设有属于压力阀的防爆阀7作为安全阀,电解电容器1的内压达到一定以上时工作(开阀),使得释放电解电容器1内的气体并防爆。防爆阀7的数量和位置无限定,可以设置于密封材料5,也可以设置于外壳材料6和密封材料5这两者。

[0037] 然后,如图2A所示,本实施方式的电容器元件2具备阳极箔8、阴极箔9和配设于阳极箔8与阴极箔9之间的分隔件10。需要说明的是,在阳极箔8和阴极箔9上分别安装有阳极端子4a和阴极端子4b。

[0038] 电极箔(阳极箔8和阴极箔9)由将铝、钽等阀金属或其合金作为主材料的电极材料形成,进一步任意具有支撑电极材料的基材8a。基材8a的主材料没有特别限定,基材8a也可以使用铝、钽等阀金属或其合金。需要说明的是,此处将材料作为“主材料”如后述是指允许含有微量的杂质。

[0039] 本实施方式的电极材料将铝或铝合金成为主材料。对于铝或铝合金中的铝,从防止源自杂质的不良情况的观点出发,优选纯度为 $99.80[\text{质量}\%]$ 以上,从进一步抑制对高温

负荷的漏电流的增大的观点出发,优选纯度为99.99[质量%]以上。另外,铝合金例如可以使用包含硅、铁、铜、锰、镁、铬、锌、钛、钒、镓、镍、硼、锆等元素中的一种或两种以上的合金。该情况下,这些元素的含量分别优选为100[质量ppm]以下、特别优选为50[质量ppm]以下。

[0040] 对于本实施方式的电极箔8、9,阳极箔8作为烧结箔而构成,阴极箔9作为蚀刻箔而构成,均在表面具有扩面结构。阳极箔8的烧结箔是至少在其表面具有金属烧结体的箔。另一方面,作为阴极箔9的一例,对作为电极材料的铝箔实施蚀刻处理而构成,但阴极箔9也可以作为烧结箔而构成。需要说明的是,蚀刻处理只要通过直流电解法或交流电解法等进行即可。作为一例,直流电解法中,在80[°C]的盐酸和硫酸的混合水溶液(盐酸:1[mo1/L]、硫酸:3[mo1/L])中,在直流电流500[ma/cm<sup>2</sup>]下进行1[分钟]处理,接着,在75[°C]的硝酸水溶液(硝酸:1[mo1/L])中,在直流电流100[ma/cm<sup>2</sup>]下进行5[分钟]处理,从而可以进行蚀刻处理。

[0041] 与此相对,烧结箔作为一例可以通过如下方法而形成:在作为基材8a的铝箔的表面涂布至少含有铝粉末的组合物,进行加热并烧结。由此,如图2A所示,可以形成在铝箔表面形成有由含有铝粉末的组合物形成的烧结体覆膜8b的烧结箔。其中,作为电极材料的烧结体覆膜8b只要形成于作为基材8a的铝箔的至少与阴极箔9对置的单面即可,未必如图2A所示形成于铝箔的两面(即,如图3B所示,铝箔整个表面)。因此,权利要求书的“基材表面”有时是指基材8a的单面。另外,基材8a和烧结体覆膜8b的材料(主材料)未必一致。作为一例,可以在作为基材8a的铝箔表面形成由含有铝合金粉末的组合物形成的烧结体覆膜8b。

[0042] 另外,烧结箔作为另一例也可以通过如下方法而形成:不具有基材8a,而至少将含有铝粉末的组合物加热并烧结,在其前后形成箔状。由此,如图2B所示,可以形成由含有铝粉末的组合物形成的烧结体形成箔状的箔状烧结体8c形成的烧结箔。

[0043] 如图2A和图2B所示,烧结体覆膜8b和箔状烧结体8c是铝或铝合金粉末的粉末粒彼此相互维持孔隙且烧结而得到的。即,是各烧结粒8e具有孔隙且连接形成三维网状结构的多孔烧结体。该烧结箔根据粉末粒或烧结粒8e的粒径D、烧结体覆膜8b的厚度或孔隙率等而在其表面具有高于蚀刻箔的比表面积的扩面结构。其结果,本实施方式的电解电容器1可以实现高于应用了蚀刻箔的电解电容器的大的静电容量。其中,也可以对图2A和图2B的烧结箔实施蚀刻处理,进一步进行扩面化。

[0044] 需要说明的是,作为一例,通常铝粉末的粉末粒或其烧结粒8e的粒径D越小,比表面积越增大,烧结箔的静电容量越大。由此,铝粉末的粉末粒或该铝粉末的烧结粒8e的粒径D例如优选5.0[μm]以下、更优选3.0[μm]以下。

[0045] 此处,本申请中所谓粒径D是如以下定义的单位[μm]的值(无论本定义记载的有无,全部“粒径D”的记载中均相同的)。粉末粒的粒径D[μm]是指根据激光衍射/散射法测定的粉末粒的体积基准的粒径分布中的频率的累积为50[%]的中位直径(中值粒径(D<sub>50</sub>))。另外,烧结粒8e的粒径D[μm]是指根据基于扫描型电子显微镜的观察而测定烧结体覆膜8b或箔状烧结体8c的表面或截面的烧结粒8e的体积基准的粒径分布中的频率的累积为50[%]的中位直径(中值粒径(D<sub>50</sub>))。观察到的烧结粒8e测定其直径作为粒径。其中,烧结粒8e有时成为烧结的粉末粒熔融而形状一部分崩坏的状态、或者烧结的粉末粒彼此一部分连接的状态。该情况下,将具有大致圆形状的部位近似地视为一粒的烧结粒8e,测定其最大直径作为

粒径。另一方面,排除大致圆形状难以辨别的部位。测定规定数量的烧结粒8e的粒径,由它们的个数基准的粒径分布计算体积基准的粒径分布。然后,得到该粒径分布中的频率的累积为50[%]的中位直径(中值粒径( $D_{50}$ ))作为烧结粒8e的粒径 $D[\mu\text{m}]$ 。需要说明的是,烧结前后金属粉末的粒径 $D$ 几乎无变化,由上述方法求出的粉末粒的粒径 $D[\mu\text{m}]$ 与该粉末粒的烧结粒8e的粒径 $D[\mu\text{m}]$ 基本相同。亦即,本申请中将粒径 $D$ 规定为“金属粉末的粉末粒或该金属粉末的烧结粒8e的粒径 $D$ ”意图在于可以将烧结前的粉末粒和烧结后的烧结粒8e中的任意者作为试样进行粒径 $D$ 的测定。

[0046] 在形成烧结箔时,含有铝或铝合金粉末的组合物中,根据需要可以含有粘结剂、溶剂、烧结助剂、表面活性剂等添加物。这些添加物可以适宜使用公制品、市售品。作为一例,粘结剂中可以使用羧基改性聚烯烃树脂、氯乙烯树脂、乙酸乙烯酯树脂、氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚树脂、乙烯醇树脂、缩丁醛树脂、氟乙烯树脂、丙烯酸类树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、脲树脂、酚醛树脂、丙烯腈树脂、硝基纤维素树脂、石蜡、聚乙烯蜡等合成树脂、蜡(wax)、焦油(tar)、胶(glue)、漆(lacquer)、松脂(pine resin)、蜜蜡(beeswax)等天然树脂等。另外,作为一例,除水之外,溶剂还可以使用乙醇、甲苯、酮类、酯类等有机溶剂。这些添加物中,通过含有例如粘结剂和/或溶剂,从而含有铝或铝合金粉末的组合物具有成型性和形状保持性,可以使烧结体覆膜8b和箔状烧结体8c形成为最佳的厚度。通过调整这些添加物的种类、含量,从而可以调整烧结体覆膜8b和箔状烧结体8c的孔隙率、该添加物的残留程度。由此,可以调整电解电容器1的静电容量。

[0047] 组合物的烧结条件无限定,作为一例,可以在 $560[^\circ\text{C}]$ 以上且 $660[^\circ\text{C}]$ 以下、5[小时]至24[小时]左右的范围内设定。烧结气氛可以为真空、氩气等非活性气体气氛、大气气氛、氧化气氛、还原气氛等,均可。压力环境也可以为常压下、减压下和加压下,均可。

[0048] 另外,组合物中含有有机粘结剂等有机添加物的情况下,作为一例,先于烧结,可以预先在 $100[^\circ\text{C}]$ 以上且 $600[^\circ\text{C}]$ 以下进行5[小时]以上的加热。通过这样的预处理(有时称为“脱脂处理”)和烧结处理,从而可以使有机添加物蒸发而几乎不残留。

[0049] 通过化学转化处理,在作为以上的烧结箔所构成的阳极箔8表面形成作为电介质层的氧化覆膜8d。作为化学转化处理的一例,可以通过以对象金属为阳极、以浸渍于化学转化液槽的状态施加电压而形成氧化覆膜8d的阳极氧化处理来进行,或也可以通过使对象金属单纯地浸渍于化学转化液槽的处理来进行。作为一例,阳极氧化处理中,在 $30[^\circ\text{C}]$ 以上且 $100[^\circ\text{C}]$ 以下的硼酸水溶液(硼酸: $0.01[\text{mol/L}]$ 以上且 $5[\text{mol/L}]$ 以下)中,在直流电流 $10[\text{mA}/\text{cm}^2]$ 以上且 $400[\text{mA}/\text{cm}^2]$ 下进行5[分钟]以上处理,从而可以形成氧化覆膜8d。另一方面,本实施方式的有极性的电解电容器1中,基本上未对阴极箔9进行化学转化处理,但通过空气中的氧在阴极箔9表面形成自然氧化覆膜(未图示)。

[0050] 另外,配设于阳极箔8与阴极箔9之间的用于分隔它们的分隔件10的构成没有特别限定,作为一例,可以应用马尼拉麻纸浆等天然的纤维素纤维所形成的纸、由尼龙等合成纤维形成的布、片、薄膜等。另外,也可以应用天然纤维与合成纤维的混抄品、混纺品等。需要说明的是,图2中示意性示出电容器元件2的基本构成的例子,示出一张分隔件10,但实际上对其数量无限定,作为一例,如图3B所示,也可以设置两张(第1分隔件10a和第2分隔件10b)。

[0051] 另外,在电容器元件2内浸渗有电解液3。电解液3包含于两电极箔8、9之间的孔隙,

另外,根据分隔件10的构成、材料,电解液3的一部分也浸渗于分隔件10内。电解液3与形成于阳极箔8的电介质层(氧化覆膜8d)接触,以作为实质上成为阳极箔8的对电极的真正的阴极发挥功能的方式构成。其中,电解液3只要为能发挥该功能的范围即可,可以在两电极箔8、9之间不完全充满,也可以在两电极箔8、9之间存在有未充满电解液3的区域。

[0052] 电解液3是具有流动性的液态成分。电解液3含有溶剂和作为电解质的溶质,还含有规定的添加剂。溶剂中,可以应用仅由有机溶剂构成的溶剂、或以有机溶剂为主溶剂、在其中添加了规定量的水的水-有机溶剂系的溶剂等。需要说明的是,根据水-有机溶剂系的溶剂,可以增大电解质的溶解能力和离子的迁移率,可以降低电解液3的电阻率。另外,降低溶剂的凝固点,由此,可以确保低温下的电特性。另一方面,根据仅由有机溶剂构成的溶剂,由于电解液3中不含有水,因此,防止高温下的电极箔8、9与水的水合反应,由此,可以防止电容器元件2的内压上升。

[0053] 对于有机溶剂的一例,作为质子性溶剂,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等一元醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇等二元醇、丙三醇等三元醇等、它们的衍生物等。另外,作为非质子性溶剂,可以举出 $\gamma$ -丁内酯等内酯化合物、环丁砜、甲基环丁砜、二甲基环丁砜、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、吡咯烷、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、四氢呋喃、乙腈、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、硝基苯等、它们的衍生物等。它们之中,可以单独使用一种,也可以混合两种以上而使用。例如可以同时使用质子性溶剂和非质子性溶剂。

[0054] 另外,作为电解质的溶质中,可以应用有机酸、无机酸、有机酸与无机酸的复合化合物、或它们的衍生物、或它们的盐。它们之中,可以单独使用一种,也可以混合两种以上而使用。例如可以同时使用有机酸和无机酸。

[0055] 对于有机酸和其衍生物的一例,作为一元羧酸,可以举出甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、苯甲酸、辛酸等、它们的衍生物。另外,作为二羧酸,可以举出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、富马酸、马来酸、苯二甲酸、壬二酸、癸二酸、1,6-癸烷二羧酸、5,6-癸烷二羧酸、1,10-癸烷二羧酸等、它们的衍生物。另外,作为羟基羧酸,可以举出柠檬酸、水杨酸等、它们的衍生物。另外,作为无机酸和其衍生物的一例,可以举出磷酸、硼酸、氨基磺酸等、它们的衍生物。另外,作为有机酸与无机酸的复合化合物和其衍生物,示例二羧酸或羟基羧酸的硼络合物等,作为一例,可以举出二草酸硼、二丙二酸硼、二琥珀酸硼、二己二酸硼、二马来酸硼、二苯二甲酸硼、二乙醇酸硼、二柠檬酸硼、二水杨酸硼等、它们的衍生物。

[0056] 另外,对于有机酸、无机酸、有机酸与无机酸的复合化合物、和它们的衍生物的盐,作为一例,可以举出铵盐、烷基铵盐、胺盐、脒盐、钠盐、钾盐等。

[0057] 电解质可以在能确保期望的电导率、且可以溶解于溶剂的范围内,添加符合种类的最佳的量即可。作为一例,有机酸或其衍生物或它们的盐中,只要以电解液3总质量的3[质量%]~30[质量%]左右的范围添加即可。另外,无机酸或其衍生物或它们的盐中,只要以电解液3总质量的0.1[质量%]~15[质量%]左右的范围添加即可。另外,混合上述有机酸系的成分与无机酸系的成分而使用的情况下,也可以以电解液3总质量的0.1[质量%]~15[质量%]左右的范围添加。

[0058] 另外,电解液3除溶剂和溶质以外还可以适宜含有规定的添加物。这些添加物是指:包含具有能成为溶剂、溶质的功能的物质,但将基于除此以外的功能的作用效果作为主

要目的,与主溶剂、主溶质分开通常较少量添加者。作为添加物的例子,可以举出螯合物、糖、葡萄糖酸、硝基化合物等。

[0059] 此处,本实施方式的电解液3的粘度 $\mu$ 设定为400[cP]以下、更优选设定为300[cP]。此处,本申请中所谓粘度 $\mu$ 是利用振动式粘度计在25[°C]的电解液3中测定的粘度 $\mu$ ,且单位[cP]的值(以下,无论本定义记载的有无,全部“粘度 $\mu$ ”的记载中均相同)。通过与烧结箔的关系将电解液3的粘度 $\mu$ 构成为适当的状态,从而可以稳定地体现烧结箔特有的相对大的静电容量。

[0060] 如前述,烧结箔中,铝粉末的粉末粒或其烧结粒8e的粒径D越小,越能增大该烧结箔的静电容量而优选,但具有该粒径D越小,则以与电解液3的性状的关系而静电容量越容易变得不稳定的性质。与此相对,本实施方式中,通过调整电解液3的粘度 $\mu$ ,从而无论烧结粒8e的大小(即,对于由较小的烧结粒8e构成的烧结箔),也变得稳定地体现静电容量。其结果,根据后述的实施例(试验1),对于烧结粒8e为例如5.0[ $\mu\text{m}$ ]或3.0[ $\mu\text{m}$ ]的烧结箔,将粘度 $\mu$ 设定为400[cP]以下,从而可以以超过80[%]的体现率来体现箔容量(箔的静电容量)。另外,通过将粘度 $\mu$ 设定为300[cP]以下,从而可以以超过90[%]的体现率来体现箔容量(箔的静电容量)。因此,对于本实施方式的烧结箔,使铝粉末的粉末粒或其烧结粒8e的粒径D小至例如5.0[ $\mu\text{m}$ ]以下、更优选3.0[ $\mu\text{m}$ ]以下,可以充分增大静电容量,另外,可以稳定地体现这样的大的静电容量。

[0061] 需要说明的是,电解液3的粘度 $\mu$ 通过调整前述电解液成分(溶剂成分和溶质成分)的组合(例如物质的选择、它们的混合比的调整)、浓度等,从而可以调整为期望的粘度 $\mu$ 。

[0062] 另外,电解液3的粘度 $\mu$ 例如设定为400[cP]以下是指:电解电容器1的制造工序中,将浸渗于电容器元件2内的电解液3设定为该粘度 $\mu$ 。电解液3的粘度 $\mu$ 有刚刚浸渗后吸收电容器元件2中的水分稍降低、或水分经时地蒸散而稍上升的可能性。然而,考虑这样的可能性,认为经过之后的制造工序而完成的电解电容器1如果为未使用状态,则电解液3的粘度 $\mu$ 也与浸渗时的该粘度基本不改变。因此,例如,“将电解液3的粘度 $\mu$ 设定为400[cP]以下”作为相同含义的构成可以限定为“电解电容器1中的电解液3的粘度 $\mu$ 为400[cP]以下”。需要说明的是,电解液3的粘度 $\mu$ 测定时,还考虑一部分成分挥发而粘度 $\mu$ 稍发生变化的可能性,但该变化极其微小而不是问题。

[0063] 另一方面,电解电容器1的使用推进时,水分的蒸散推进,从而电解液3的粘度 $\mu$ 上升。其结果,由于电解液3的性状(粘度 $\mu$ )与烧结粒8e的结构(粒径D)的平衡破坏等而静电容量有时降低。因此,为了实现电解电容器1的相对于使用后的经时劣化的静电容量的稳定性,电解液3的粘度 $\mu$ 优选以与铝粉末的粉末粒或其烧结粒8e的粒径D的关系如以下更严格地设定。即,电解液3的25[°C]下的粘度 $\mu$ 优选满足以下的不等式(1),更优选还满足以下的不等式(2)。

$$[0064] \quad \mu \leq 9.438D + 227 \dots (1)$$

$$[0065] \quad \mu \leq 6.726D + 162 \dots (2)$$

[0066] 其中,上述的不等式(1)和不等式(2)中的D是指金属粉末(此处为铝粉末)的粉末粒或该金属粉末(此处为该铝粉末)的烧结粒8e的粒径D[ $\mu\text{m}$ ],该粒径D是指根据激光衍射/散射法测定的该粉末粒、或根据基于扫描型电子显微镜的观察而测定的该烧结粒8e的体积基准的粒径分布中的累积50[%]的中位直径。需要说明的是,烧结粒8e的粒径分布中,由个

数基准的粒径分布计算体积基准的粒径分布。

[0067] 根据后述的实施例(试验1)的分析,应用了烧结箔的电解电容器1中,可知,无论烧结粒8e(粉末粒)的大小,电解液3的粘度 $\mu$ 如果进行规定的上升,则均存在有静电容量几乎无变化的更低粘度的区域(稳定区域)、以及静电容量大幅降低的更高粘度的区域(不稳定区域)。因此,将该稳定区域与该不稳定区域的边界值的粘度 $\mu$ 值限定为“粘度临界值”,另外,将位于不稳定区域、但位于粘度临界值附近而静电容量的降低较小的区域的粘度 $\mu$ 值限定为“准粘度临界值”。具体而言,基于容量体现率变化的近似直线,将粘度临界值限定为该变化为0[%]时的粘度 $\mu$ 值,将准粘度临界值限定为允许该变化的-1[%]时的粘度 $\mu$ 值。将电解液3的粘度 $\mu$ 设定为粘度临界值以下(不等式(2))或准粘度临界值以下(不等式(1)),从而对于电解电容器1的使用所导致的经时劣化(粘度 $\mu$ 上升),也变得可以稳定地体现静电容量。

[0068] 上述不等式(1)相当于能将电解液3的粘度 $\mu$ 设定为准粘度临界值以下的参数,另外,上述不等式(2)相当于能将电解液3的粘度 $\mu$ 设定为粘度临界值以下的参数。对于由粒径D不同的烧结粒8e构成的烧结箔,算出各自粘度临界值和准粘度临界值,在图表上标绘粒径D[ $\mu\text{m}$ ]与粘度临界值[cP]或准粘度临界值[cP]的关系,基于算出的近似直线的不等式为上述不等式(1)和不等式(2)。由此,根据构成烧结箔的烧结粒8e或粉末粒的粒径D,应作为目标的电解液3的粘度 $\mu$ 范围变得清楚。通过实现该粘度 $\mu$ 范围,从而如果满足准粘度临界值(不等式(1)),则对于电解电容器1的使用所导致的经时劣化(粘度 $\mu$ 上升),也可以历经长期稳定地体现烧结箔所特有的大的静电容量而基本不降低,如果进一步满足粘度临界值(不等式(2)),则可以历经更长期稳定地体现静电容量。其结果,可以实现电解电容器1的长寿命化。

[0069] 根据不等式(1),粒径D=9.0[ $\mu\text{m}$ ]时成为 $\mu \leq 312$ [cP]、粒径D=5.0[ $\mu\text{m}$ ]时成为 $\mu \leq 274$ [cP]、粒径D=3.0[ $\mu\text{m}$ ]时成为 $\mu \leq 255$ [cP]。另外,根据不等式(2),粒径D=9.0[ $\mu\text{m}$ ]时成为 $\mu \leq 223$ [cP]、粒径D=5.0[ $\mu\text{m}$ ]时成为 $\mu \leq 196$ [cP]、粒径D=3.0[ $\mu\text{m}$ ]时成为 $\mu \leq 182$ [cP]。均满足前述电解液3的粘度 $\mu$ 为400[cP]以下的条件。

[0070] 需要说明的是,本实施方式中,电解液3的粘度 $\mu$ 的下限不特别设定。其中,在确保电解液3对于电容器元件2的恒定的保持性的观点上,作为一例,电解液3的粘度 $\mu$ 优选2[cP]以上、更优选10[cP]以上、进一步更优选30[cP]以上。

[0071] 具备以上的构成的本实施方式的电解电容器1中,将电极箔8、9中的至少阳极箔8构成为由规定的粒径D的烧结粒8e构成的烧结箔,或将电解液3构成为规定的性状,除此构成以外的电容器元件2的基本制作和电解电容器1的组装可以依据现有例而进行。作为本实施方式的卷绕型的电解电容器1的一例,以在通过化学转化处理形成有氧化覆膜8d(图3B中,省略图示)的烧结箔上由压紧连接等接合有引线端子4(阳极端子4a)的阳极箔8与在蚀刻箔上由压紧连接等接合有引线端子4(阴极端子4b)的阴极箔9之间夹持有分隔件10(第1分隔件10a和第2分隔件10b)的状态,如图3A和图3B所示,将它们卷绕形成大致圆柱形状。对得到的卷绕体根据需要再次进行化学转化处理后,使其浸渍于本实施方式组成的电解液3槽,从而在两电极箔8、9之间的孔隙中导入(浸渗)电解液3,可以制造电容器元件2。需要说明的是,在引线端子4上适时地连接引线11(图3A中,省略引线端子4和引线11的图示)。另外,电解液3的导入根据需要也可以在减压下进行。

[0072] 接着,将电容器元件2收纳于外壳材料6内,将密封材料5配置与外壳材料6的开口部并密封。此时,使引线端子4(阳极端子4a和阴极端子4b)通过设置于密封材料5的两个部位的贯通孔并引出。接着,将外壳材料6的开口边缘压紧连接于密封材料5并密封。由此,可以制造电解电容器1。之后,根据需要,在高温条件下施加电压规定时间,也可以进行修复箔的裁切时、卷绕时产生的氧化覆膜8d的缺陷部位的熟化处理。

[0073] 实施例

[0074] [试验1]

[0075] 烧结使粉末粒的粒径D为3.0[ $\mu\text{m}$ ]、5.0[ $\mu\text{m}$ ]、或9.0[ $\mu\text{m}$ ]的铝粉未来制造烧结箔。以下,分别将由3.0[ $\mu\text{m}$ ]的烧结粒(粉末粒)构成的烧结箔表示为“3.0[ $\mu\text{m}$ ]箔”、由5.0[ $\mu\text{m}$ ]的烧结粒(粉末粒)构成的烧结箔表示为“5.0[ $\mu\text{m}$ ]箔”、由9.0[ $\mu\text{m}$ ]的烧结粒(粉末粒)构成的烧结箔表示为“9.0[ $\mu\text{m}$ ]箔”。粉末粒的粒径D是根据激光衍射/散射法测定的体积基准的粒径分布中的累积50[%]的中位直径。

[0076] 首先用涂抹器,在铝箔的两面涂布将具有各粒径D的铝粉末60[质量份]与丙烯酸类粘结剂40[质量份]混合并分散于甲苯的涂液,形成覆膜并干燥。接着,将该铝箔在氩气氛中、在655[ $^{\circ}\text{C}$ ]下加热7[小时]进行烧结。接着,此处设想用于额定电压400[V]或者450[V]以上的中高电压用的电解电容器,对该烧结箔进行规定的阳极氧化处理,形成具有650[V]以上的覆膜耐电压的氧化覆膜。

[0077] 之后,按照基于一般社团法人电子信息技术产业协会(Japan Electronics and Information Technology Industries Association)((旧)日本电子机械工业会(Electronic Industries Association of Japan))的JEITA标准:EIAJ RC-2364A“铝电解电容器用电极板的试验方法”(1999年3月更正)([https://www.jeita.or.jp/japanese/standard/book/RC-2364A/#target/page\\_no=1](https://www.jeita.or.jp/japanese/standard/book/RC-2364A/#target/page_no=1))的记载,切成规定尺寸的试验片。

[0078] 对于如此制作的评价用烧结箔,依据上述标准(EIAJ RC-2364A)的记载,将相当于中高压用阳极化学转化板(电压区分:额定覆膜耐电压170[V]以上)用的静电容量的测定液“C”的五硼酸铵水溶液作为测定液(1),测定电解电容器的属于通常多用的频率的范围的120[Hz]下的箔容量(静电容量)[ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ]。将该箔清洗并干燥后,将调整为表1所示的各粘度 $\mu$ 的规定的成分所形成的各电解液代替测定液(1)作为测定液(2),同样地测定120[Hz]下的箔容量(静电容量)[ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ]。粘度 $\mu$ 如前述是利用振动式粘度计、在25[ $^{\circ}\text{C}$ ]的电解液中测得的粘度 $\mu$ [cP]。具体而言,使用株式会社Sekonic制的振动式粘度计(商品名:Viscometer VM-1A)。另外,箔容量[ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ]是由测得的箔容量值[ $\mu\text{F}$ ]算出的每单位面积(1 $\text{cm}^2$ )的箔容量值[ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ]。

[0079] 如下述式所示,测定液(2)中的箔容量值[ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ]除以测定液(1)中的箔容量值[ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ],算出容量体现率(A)。

[0080] 容量体现率(A) = 测定液(2)中的箔容量值[ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ]/测定液(1)中的箔容量值[ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ]

[0081] 容量体现率(A)表示烧结箔的与电解液的性状(粘度 $\mu$ )的关系中的静电容量的稳定性(或不稳定性),值越接近于1([%]单位换算中为100[%]),表示静电容量越稳定地体现。将容量体现率(A)换算为[%]单位,示于表1和图4(其中,表1的(A)值[%]为将小数点后第二位四舍五入而得到的值)。

[0082] [表1]

测定液(2) 的粘度 $\mu$ [cP]	测定液(1)的箔容量 [ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ]			测定液(2)的箔容量 [ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ]			容量体现率(A) [%]		
	3.0[ $\mu\text{m}$ ]箔	5.0[ $\mu\text{m}$ ]箔	9.0[ $\mu\text{m}$ ]箔	3.0[ $\mu\text{m}$ ]箔	5.0[ $\mu\text{m}$ ]箔	9.0[ $\mu\text{m}$ ]箔	3.0[ $\mu\text{m}$ ]箔	5.0[ $\mu\text{m}$ ]箔	9.0[ $\mu\text{m}$ ]箔
52	0.8552	0.5828	0.4350	0.8466	0.5752	0.4326	99.0%	98.7%	99.4%
63	0.8512	0.5802	0.4392	0.8422	0.5706	0.4316	98.9%	98.3%	98.3%
94	0.8530	0.5788	0.4444	0.8370	0.5690	0.4352	98.1%	98.3%	97.9%
200	0.8506	0.5790	0.4376	0.8166	0.5632	0.4256	96.0%	97.3%	97.3%
280	0.8550	0.5852	0.4382	0.8000	0.5594	0.4212	93.6%	95.6%	96.1%
340	0.8520	0.5810	0.4374	0.7654	0.5374	0.4096	89.8%	92.5%	93.6%
540	0.8532	0.5780	0.4410	0.6832	0.4936	0.3824	80.1%	85.4%	86.7%
600	0.8584	0.5806	0.4408	0.6354	0.4618	0.3624	74.0%	79.5%	82.2%
670	0.8532	0.5842	0.4408	0.5772	0.4350	0.3440	67.7%	74.5%	78.0%

[0083]

[0084] 如表1所示,可知,烧结粒(粉末粒)的粒径D越小,烧结箔的静电容量越大。另一方面,如表1和图4所示,电解液的粘度 $\mu$ 如果高则容量体现率(A)变低,例如,粘度 $\mu$ 为670[cP]时,3.0[ $\mu\text{m}$ ]箔中为67.7[%]、5.0[ $\mu\text{m}$ ]箔中为74.5[%]、9.0[ $\mu\text{m}$ ]箔中为78.0[%]。由此可知,具有烧结粒(粉末粒)的粒径D越小、与电解液的粘度 $\mu$ 的关系中静电容量越容易变得相对不稳定的性质。与此相对,电解液的粘度 $\mu$ 为恒定以下的低设定时,无论烧结粒(粉末粒)的粒径D,容量体现率(A)均变得接近于100[%],静电容量稳定地体现。具体而言,电解液的粘度 $\mu$ 为400[cP]以下时,静电容量的降低被确实地抑制为低于-20[%](容量体现率(A)高于80[%]),进一步电解液的粘度 $\mu$ 为300[cP]以下时,静电容量的降低被抑制为低于-10[%](容量体现率(A)高于90[%])。

[0085] 因此,应用了烧结箔的电解电容器中,电解液的粘度 $\mu$ 构成为400[cP]以下、更适合地构成为300[cP]以下时,可以稳定地体现箔容量而优选。进而,烧结粒(粉末粒)的粒径D由5.0[ $\mu\text{m}$ ]以下构成、更适合地由3.0[ $\mu\text{m}$ ]以下构成时,改善箔容量本身、能够实现更大的静电容量,且可以稳定地体现该容量而更优选。

[0086] 接着,作为每单位粘度(1[cP])的容量体现率变化(B),算出各粘度 $\mu$ 值下的容量体现率(A)值的微分系数。算出微分系数时,应用下述的不等间隔的二阶精度中心差分的公式。

$$[0087] \quad f'(x_i) = (s^2 f_{i+1} + (t^2 - s^2) f_i - t^2 f_{i-1}) / st(s+t)$$

$$[0088] \quad f_i \equiv f(x_i)$$

$$[0089] \quad t \equiv (x_{i+1} - x_i)$$

$$[0090] \quad s \equiv (x_i - x_{i-1})$$

[0091] 接着,为了评价电解液的粘度 $\mu$ 进行规定的上升时的容量体现率变化(C),作为任意的变动量(上升量),此处设想10[%]的上升,如下述式所示,在每单位粘度的容量体现率变化(B)(容量体现率(A)的微分系数)上乘以粘度变动率(此处为各粘度 $\mu$ 值的10[%]),算出粘度10[%]上升时的容量体现率变化(C)。

[0092] 粘度10[%]上升时的容量体现率变化(C) = “每单位粘度的容量体现率变化(B)(容量体现率(A)的微分系数)” × (粘度 $\mu$ 值 × 0.1)

[0093] 将粘度10[%]上升时的容量体现率变化(C)换算为[%]单位,示于表2和图5A(其中,表2的(C)值[%]是将小数点后第三位四舍五入而得到的值)。

[0094] [表2]

测定液(2) 的粘度 $\mu$ [cP]	粘度10[%]上升时的 容量体现率变化(C)		
	3.0[ $\mu\text{m}$ ]箔	5.0[ $\mu\text{m}$ ]箔	9.0[ $\mu\text{m}$ ]箔
52	—	—	—
63	-0.07%	-0.15%	-0.52%
94	-0.23%	-0.03%	-0.09%
200	-0.52%	-0.32%	-0.22%
280	-1.36%	-1.08%	-0.83%
340	-2.01%	-1.63%	-1.35%
540	-4.80%	-4.50%	-3.55%
600	-5.78%	-5.16%	-4.07%
670	—	—	—

[0095] 如表2和图5A所示,可知,容量体现率变化(C)中,无论烧结粒(粉末粒)的粒径D,即,由任意粒径D的烧结粒构成的烧结箔中,均存在有静电容量几乎无变化的粘度 $\mu$ 区域(稳定区域)和静电容量相对大降低的粘度 $\mu$ 区域(不稳定区域)。进而,由图5A可以确认:该稳定区域与该不稳定区域的边界值(将其表示为“粘度临界值”)存在于大致200[cP]附近。

[0097] 因此,对于位于不稳定区域的280[cP]、340[cP]、540[cP]和600[cP]这4个点,根据最小二乘法,算出3.0[ $\mu\text{m}$ ]箔、5.0[ $\mu\text{m}$ ]箔、9.0[ $\mu\text{m}$ ]箔各自的近似直线式。算出近似直线式时,将该三个烧结箔的残差的平方和的总和进行最小化,算出各近似直线式 $f(x)$ 、 $g(x)$ 、 $h(x)$ 各自的纵轴截距和横轴交点。需要说明的是,此时,纵轴截距的值在全部的近似直线式中视为同一值,附带限制条件。图5B是在图5A的散布图中表示算出的近似直线的图表。

[0098] 算出的纵轴截距的值为2.48[%](将小数点后第三位四舍五入)。另外,横轴交点的值如下:3.0[ $\mu\text{m}$ ]箔中为182.6[cP]、5.0[ $\mu\text{m}$ ]箔中为195.1[cP]、9.0[ $\mu\text{m}$ ]箔中为222.7[cP](各自将小数点后第二位四舍五入)。该横轴交点表示近似直线中容量体现率变化(C)称为0[%]时的粘度 $\mu$ 值[cP],将其限定为前述“粘度临界值”。进而,算出近似直线中容量体现率变化(C)成为-1[%]时的粘度 $\mu$ 值[cP],将其限定为“准粘度临界值”。准粘度临界值如下:3.0[ $\mu\text{m}$ ]箔中为256.2[cP]、5.0[ $\mu\text{m}$ ]箔中为273.8[cP]、9.0[ $\mu\text{m}$ ]箔中为312.5[cP](各自将小数点后第二位进行四舍五入)。

[0099] 将如此得到的各烧结箔的准粘度临界值以与各烧结粒(粉末粒)的粒径D[ $\mu\text{m}$ ]的关系标绘在图表上,根据最小二乘法,得到以下的近似直线式(1)。图6A中示出图表。

$$[0100] \quad y=9.4383x+227.35 \cdots (1)$$

$$[0101] \quad \approx 9.438x+227$$

[0102] 另外,将如此得到的各烧结箔的粘度临界值同样地以与各烧结粒(粉末粒)的粒径D[ $\mu\text{m}$ ]的关系标绘在图表上,根据最小二乘法,得到以下的近似直线式(2)。图6B中示出图表。

$$[0103] \quad y=6.7263x+162.03 \cdots (2)$$

$$[0104] \quad \approx 6.726x+162$$

[0105] 如前述,粘度临界值表示粘度 $\mu$ 进行规定的上升时,静电容量几乎无变化的粘度 $\mu$ 区域(稳定区域)与静电容量相对大降低的粘度 $\mu$ 区域(不稳定区域)的边界的粘度 $\mu$ 值,近似直线中限定为容量体现率变化(C)成为0[%]时的粘度 $\mu$ 值。另一方面,准粘度临界值限定为近似直线中容量体现率变化(C)成为允许的-1[%]时的粘度 $\mu$ 值,其不位于稳定区域,但位

于粘度临界值附近,表示静电容量的降低较小的区域的粘度 $\mu$ 值。

[0106] 因此,应用了烧结箔的电解电容器中,基于近似直线式(1),将电解液的粘度 $\mu$ [cP]设定为满足以烧结粒(粉末粒)的粒径D为变量的不等式(1)“ $\mu \leq 9.438D + 227$ ”的状态(即,准粘度临界值以下),从而粘度 $\mu$ 被设定为粘度临界值的附近或稳定区域。其结果,例如使用电解电容器水分的蒸散经时地推进而粘度 $\mu$ 上升,也可以历经长期稳定地体现烧结箔所特有的大静电容量而不基本降低,可以实现电解电容器的长寿命化。进而,基于近似直线式(2),将电解液的粘度 $\mu$ [cP]设定为满足以烧结粒(粉末粒)的粒径D为变量的不等式(2)“ $\mu \leq 6.726D + 162$ ”的状态(即,粘度临界值以下),从而粘度 $\mu$ 确实地被设定为稳定区域。其结果,可以历经更长期稳定地体现静电容量,可以进一步改善寿命特性。

[0107] 进而,作为不等式(1)和不等式(2)中的粘度 $\mu$ 的理论上的最小值,设为D=0时,分别从不等式(1)导出“ $\mu \leq 227$ ”、从不等式(2)导出“ $\mu \leq 162$ ”。由此,只要电解液的粘度 $\mu$ 为至少227[cP]以下、更优选至少为162[cP]以下,无论烧结粒(粉末粒)的粒径D如何,对于电解液的规定粘度 $\mu$ 的上升,均可以确保静电容量的稳定性。

[0108] 需要说明的是,是否满足上述不等式的应用时,粒径D[ $\mu\text{m}$ ]值以直至小数点后第一位的值(测定直至第二位以下时,进行四舍五入进行直至第一位)代入。另外,粘度 $\mu$ 值[cP]将解的小数点后第一位进行四舍五入以整数值算出。

[0109] [试验2]

[0110] 如前述,本发明中,电解液的粘度 $\mu$ 的下限不特别设定,但作为更适合的发明方案,对于粘度 $\mu$ 的下限进行了验证。根据与试验1同样的方法,准备3.0[ $\mu\text{m}$ ]箔、5.0[ $\mu\text{m}$ ]箔和9.0[ $\mu\text{m}$ ]箔。即,用涂抹器,在厚度30[ $\mu\text{m}$ ]的铝箔的两面涂布将具有各粒径D的铝粉末60[质量份]与丙烯酸类粘结剂40[质量份]混合、分散于甲苯的涂液,形成覆膜并干燥。接着,将该铝箔在200[ $^{\circ}\text{C}$ ]~450[ $^{\circ}\text{C}$ ]下、在大气气氛下进行脱脂处理5[小时]后,在氩气气氛下、在655[ $^{\circ}\text{C}$ ]下进行加热7[小时]而烧结。如此,制造在厚度30[ $\mu\text{m}$ ]的基材的两面分别形成有50[ $\mu\text{m}$ ]的烧结体覆膜的总厚度130[ $\mu\text{m}$ ]的铝烧结箔。接着,在该烧结箔上,与试验1同样地,形成具有650[V]以上的覆膜耐电压的氧化覆膜。之后,将各烧结箔作为评价用烧结箔,切成17[mm]×50[mm]的尺寸的试验片,测定各自的重量(重量A)。

[0111] 接着,使烧结箔浸渍于调整为表3所示的各粘度 $\mu$ 的规定的成分所形成的各电解液,从而使电解液浸渗于烧结箔。接着,对从电解液中取出的烧结箔,施加以1000[rpm]进行5[分钟]离心分离的脱液处理,测定刚刚脱液处理后的重量(重量B)。然后,算出从重量B[mg]中减去了重量A[mg]的重量增加量[mg]作为烧结箔的电解液保持量[mg]。需要说明的是,粘度 $\mu$ 如前述是利用振动式粘度计、在25[ $^{\circ}\text{C}$ ]的电解液中测得的粘度 $\mu$ [cP]。具体而言,使用株式会社Sekonic制的振动式粘度计(商品名:Viscometer VM-1A)。将烧结箔的电解液保持量示于表3和图7A。

[0112] [表3]

电解液保持量 [mg]	烧结粒(粉末粒)的粒径D			
	电解液的粘度 $\mu$	3.0 $\mu\text{m}$	5.0 $\mu\text{m}$	9.0 $\mu\text{m}$
[0113]	1.3 cP	5.2	11.8	5.5
	2.1 cP	15.9	20.4	21.9
	3.7 cP	20.4	30.0	28.0
	6.4 cP	25.6	34.7	34.3
	8.7 cP	27.0	35.6	37.1
	11.0 cP	28.5	36.5	38.1

[0114] 如表3和图7A所示,可知,无论烧结粒(粉末粒)的粒径D,即,由任意粒径D的烧结粒构成的烧结箔中,电解液的粘度 $\mu$ 例如低于50[cP]那样的低粘度区域中,随着粘度 $\mu$ 逐渐极度降低,电解液保持量均缓慢地降低。亦即,在确保对电极箔的保持性、即对将烧结箔应用于电极箔的电容器元件的电解液的恒定的保持性的观点上,优选电解液具有恒定以上的粘度 $\mu$ 。另一方面,如表3和图7A所示,可知,由任意粒径D的烧结粒构成的烧结箔中,电解液的粘度 $\mu$ 例如低于50[cP]那样的低粘度区域中,随着极低的粘度 $\mu$ 逐渐上升,电解液保持量也缓慢地增加,收束成规定的保持量,进入到几乎无变化的稳定区域。因此,为了验证基于电解液保持量的稳定性的观点的适合的粘度 $\mu$ 的下限,将作为供于本试验的3.0[ $\mu\text{m}$ ]箔的稳定区域中的电解液保持量的例子的31[mg]、作为5.0[ $\mu\text{m}$ ]箔的稳定区域中的电解液保持量的例子的40[mg]、作为9.0[ $\mu\text{m}$ ]箔的稳定区域中的电解液保持量的例子的42[mg]各自作为稳定保持量,将表3的各测定值换算为对于该稳定保持量(保持率:100[%])的保持率[%]。将结果示于表4和图7B。

[0115] [表4]

保持率[%]	烧结粒(粉末粒)的粒径D			
	电解液的粘度 $\mu$	3.0 $\mu\text{m}$	5.0 $\mu\text{m}$	9.0 $\mu\text{m}$
[0116]	1.3 cP	16.77%	29.50%	13.10%
	2.1 cP	51.29%	51.00%	52.14%
	3.7 cP	65.81%	75.00%	66.67%
	6.4 cP	82.58%	86.75%	81.67%
	8.7 cP	87.10%	89.00%	88.33%
	11.0 cP	91.94%	91.25%	90.71%

[0117] 具体而言,表4和图7B的保持率[%]表示用下述式算出的值(将小数点后第三位进行四舍五入)。

[0118] 保持率[%] = (对象的粒径D(烧结箔)和对象的粘度 $\mu$ (电解液)下的电解液保持量[mg]/对象的粒径D(烧结箔)下的稳定保持量[mg])  $\times$  100

[0119] 例如,3.0[ $\mu\text{m}$ ]箔的1.3[cP]下的保持率[%]为

[0120] 保持率[%] =  $(5.2/31) \times 100 = 16.77$

[0121] 如表4和图7B所示,由任意粒径D的烧结粒构成的烧结箔中,电解液的粘度 $\mu$ 为2[cP]以上时,也确保超过保持率50[%]的相对稳定的电解液的保持性。另外,电解液的粘度 $\mu$ 为10[cP]以上时,确保超过保持率85[%]的进一步稳定的电解液的保持性。因此,可以说如果使电解液的粘度 $\mu$ 设为例如30[cP]以上,则可以确保极稳定的电解液的保持性。这表明,应用了烧结箔的电解电容器中,在确保对电容器元件的电解液的恒定的保持性的观点

上,电解液的粘度 $\mu$ 优选2[cP]以上、更优选10[cP]以上、进一步更优选30[cP]以上。

[0122] [试验3]

[0123] 如前述,本发明中,电解液的粘度 $\mu$ 的下限不特别设定,作为更适合的发明方案,对于粘度 $\mu$ 的下限,进一步从另一观点进行了验证。根据与试验1和试验2同样的方法,准备3.0[ $\mu\text{m}$ ]箔、5.0[ $\mu\text{m}$ ]箔和9.0[ $\mu\text{m}$ ]箔。即,使用具有各粒径D的铝粉末,制造在厚度30[ $\mu\text{m}$ ]的基材的两面分别形成有50[ $\mu\text{m}$ ]的烧结体覆膜的总厚度130[ $\mu\text{m}$ ]的铝烧结箔后,接着,在该烧结箔上形成具有650[V]以上的覆膜耐电压的氧化覆膜。另外,还准备厚度为20[ $\mu\text{m}$ ]的阴极箔用铝蚀刻箔。

[0124] 接着,准备好的电极箔中,将烧结箔作为阳极箔使用、蚀刻箔作为阴极箔使用,形成电容器元件进行卷绕。接着,使以4[%]浓度包含硼酸的化学转化液浸渗于电容器元件,进行在阳极箔与阴极箔之间施加电压直至470[V]的再化学转化处理。接着,对于电容器元件,重复进行规定的清洗液的真空浸渗处理与基于离心分离的脱液处理,从而对电容器元件进行清洗。接着,对于电容器元件,重复进行电解液的真空浸渗处理与基于离心分离的脱液处理,从而将电容器元件一同清洗。之后,进行电解液的真空浸渗处理,从而使调整为表5所示的各粘度 $\mu$ 的规定的成分所形成的各电解液浸渗于电容器元件。接着,对电容器元件,施加以1000[rpm]进行3[秒]离心分离的脱液处理后,收纳于外壳材料内,将密封材料配置于外壳材料的开口部并密封。对于如此制造的卷绕型的电解电容器,作为用于评价对高频的应对可能性、对高的水平下的EMI(Electro Magnetic Interference)对策的应对可能性的高频静电容量,作为电解电容器,测定比通常多用的频率还高频的100[kHz]下的静电容量[ $\mu\text{F}$ ]。需要说明的是,粘度 $\mu$ 如前述是利用振动式粘度计、在25[ $^{\circ}\text{C}$ ]的电解液中测得的粘度 $\mu$ [cP]。具体而言,使用株式会社Sekonic制的振动式粘度计(商品名:Viscometer VM-1A)。将应用了评价用烧结箔的电解电容器的高频静电容量示于表5和图8A。

[0125] [表5]

静电容量(100kHz)[ $\mu\text{F}$ ]	烧结粒(粉末粒)的粒径D			
	电解液的粘度 $\mu$	3.0 $\mu\text{m}$	5.0 $\mu\text{m}$	9.0 $\mu\text{m}$
1.3 cP		12.37	15.11	12.47
2.1 cP		16.78	17.06	13.40
3.7 cP		18.43	17.74	13.70
6.4 cP		18.91	18.02	13.86
8.7 cP		19.04	18.09	13.88
11.0 cP		19.09	18.11	13.89

[0127] 如表5和图8A所示,可知,无论烧结粒(粉末粒)的粒径D,即,由任意粒径D的烧结粒构成的烧结箔中,电解液的粘度 $\mu$ 例如低于50[cP]那样的低粘度区域中,随着粘度 $\mu$ 逐渐极其降低,静电容量也缓慢地降低。另一方面,如表5和图8A所示,可知,由任意粒径D的烧结粒构成的烧结箔中,电解液的粘度 $\mu$ 例如低于50[cP]那样的低粘度区域中,随着极低的粘度 $\mu$ 逐渐上升,静电容量也缓慢地增加,收束为规定的容量,进入到几乎无变化的稳定区域。因此,将作为供于本试验的3.0[ $\mu\text{m}$ ]箔的稳定区域中的静电容量的例子的19.17[ $\mu\text{F}$ ]、作为5.0[ $\mu\text{m}$ ]箔的稳定区域中的静电容量的例子的18.16[ $\mu\text{F}$ ]、作为9.0[ $\mu\text{m}$ ]箔的稳定区域中的静电容量的例子的13.91[ $\mu\text{F}$ ]各自作为稳定容量,表5的各测定值换算为对于该稳定容量(比率:1)的减少率R。将结果示于表6和图8B。

[0128] [表6]

减少率R	烧结粒(粉末粒)的粒径D		
	3.0 $\mu\text{m}$	5.0 $\mu\text{m}$	9.0 $\mu\text{m}$
电解液的粘度 $\mu$			
1.3 cP	0.3547	0.1680	0.1035
2.1 cP	0.1247	0.0606	0.0367
3.7 cP	0.0386	0.0231	0.0151
6.4 cP	0.0136	0.0077	0.0036
8.7 cP	0.0068	0.0039	0.0022
11.0 cP	0.0042	0.0028	0.0014

[0130] 具体而言,表6和图8B的减少率R表示由下述式算出的值(将小数点后第五位进行四舍五入)。

[0131] 减少率 $R=1-(\text{对象的粒径}D(\text{烧结箔})\text{和对象的粘度}\mu(\text{电解液})\text{下的静电容量}[\mu\text{F}]/\text{对象的粒径}D(\text{烧结箔})\text{下的稳定容量}[\mu\text{F}])$

[0132] 例如,3.0 $[\mu\text{m}]$ 箔的1.3[cP]下的减少率R为

[0133] 减少率 $R=1-(12.37/19.17)=0.3547$

[0134] 需要说明的是,再由上述式算出的减少率R上乘以100,也可以由[%]单位把握减少率R。以下,为了便于了解,有时用[%]单位表示减少率R。

[0135] 如表6和图8B所示,粘度 $\mu$ 最低的1.3[cP]下,3.0 $[\mu\text{m}]$ 箔中的减少率R也为35.47[%]、5.0 $[\mu\text{m}]$ 箔中的减少率R也为16.80[%]、9.0 $[\mu\text{m}]$ 箔中的减少率R也为10.35[%]。即,由任意粒径D的烧结粒构成的烧结箔中,作为减少率R,也停留在35[%]左右以下,整体上在低粘度区域中静电容量也相对稳定。因此,根据本结果,本发明中,应无需设定电解液的粘度 $\mu$ 的下限。另一方面,要求对高水平下的EMI对策的应对等那样的使用环境下的、粘度 $\mu$ 例如低于50[cP]那样的低粘度区域中,在确保更充分且稳定的静电容量的观点上,优选电解液具有恒定以上的粘度 $\mu$ 。

[0136] 因此,为了验证基于该观点的适合的粘度 $\mu$ 的下限,使用表6,算出各自的粒径D的值与粘度 $\mu$ 的关系式: $(1/(D\mu^2))$ 的值,在横轴取值,在纵轴取该D值和 $\mu$ 值所对应的减少率R的值,标绘两轴作为对数标度。将结果示于图9A。

[0137] 例如,图9A的右端的标绘如下:3.0 $[\mu\text{m}]$ 箔的1.3[cP]下的减少率R的标绘中,横轴的值 $(1/(D\mu^2))=1/(3.0 \times (1.3)^2)=0.1972$ ,纵轴的值 $0.3547$ 。

[0138] 如图9A所示,无论烧结粒(粉末粒)的粒径D,即,由任意粒径D的烧结粒构成的烧结箔中,减少率R的分布也与斜率1的直线基本重叠,跟粒径D的值与粘度 $\mu$ 的关系式: $(1/(\text{粒径}D \times \text{粘度}\mu^2))$ 基本成比例。因此,将回归式设为“ $R=A/(D\mu^2)$ ”,对于其两边取对数而得到的“ $\log R=\log(A/(D\mu^2))$ ”,推定基于最小二乘法的比例常数A。由此,使目标函数:“ $S=\sum[\log R_i - \log(A/(D_i\mu_i^2))]^2$ ”(将符号i设为1至N的变量,将符号N设为数据数)为最小的A值成为“ $A=(\prod(R_i D_i \mu_i^2))^{1/N}$ ”,比例常数A的推定值可以作为“(减少率R $\times$ 粒径D $\times$ 粘度 $\mu^2$ )的几何平均”算出。需要说明的是,变形“ $R=A/(D\mu^2)$ ”时,成为“ $A=RD\mu^2$ ”,基于其将 $(RD\mu^2)$ 的几何平均作为比例常数A的推定值的情况下,也与上述同样地,比例常数A的推定值可以作为“(减少率R $\times$ 粒径D $\times$ 粘度 $\mu^2$ )的几何平均”算出。实际计算该几何平均时,算出比例常数A的推定值为1.552(将小数点后第四位进行四舍五入)。

[0139] 其结果,回归式:“ $R=A/(D\mu^2)$ ”用以下式(3)表示。

[0140]  $R=1.552/(D\mu^2) \cdots (3)$

[0141] 图9B中示出重叠了图9A所示的减少率R的分布中算出的回归直线：“ $R=1.552/(D\mu^2)$ ” (式(3))的图表。

[0142] 根据式(3),例如如果为满足不等式：“ $1.552/(D\mu^2) \leq 0.5$ ”的粒径D和粘度 $\mu$ ,则对于稳定容量的减少率R被抑制为0.5左右(50[%]左右)以下。另外,例如,如果为满足不等式：“ $1.552/(D\mu^2) \leq 0.35$ ”的粒径D和粘度 $\mu$ ,则对于稳定容量的减少率R被抑制为0.35左右(35[%]左右)以下。另外,例如,如果为满足不等式：“ $1.552/(D\mu^2) \leq 0.1$ ”的粒径D和粘度 $\mu$ ,则对于稳定容量的减少率R被抑制为0.1左右(10[%]左右)以下。另外,例如,如果为满足不等式：“ $1.552/(D\mu^2) \leq 0.05$ ”的粒径D和粘度 $\mu$ ,则对于稳定容量的减少率R被抑制为0.05左右(5[%]左右)以下。另外,例如,如果为满足不等式：“ $1.552/(D\mu^2) \leq 0.01$ ”的粒径D和粘度 $\mu$ ,则对于稳定容量的减少率R被抑制为0.01左右(1[%]左右)以下。

[0143] 由以上,要求对高水平下的EMI对策的应对等那样的使用环境下的、粘度 $\mu$ 例如低于50[cP]那样的低粘度区域中,在确保更充分且稳定的静电容量的观点上,优选满足不等式：“ $1.552/(D\mu^2) \leq 0.5$ ”,更优选满足不等式：“ $1.552/(D\mu^2) \leq 0.35$ ”,更优选满足不等式：“ $1.552/(D\mu^2) \leq 0.1$ ”,更优选满足不等式：“ $1.552/(D\mu^2) \leq 0.05$ ”,更优选满足不等式：“ $1.552/(D\mu^2) \leq 0.01$ ”。需要说明的是,该参数在应用了烧结箔的电解电容器中,对例如设想了10[kHz]~100[kHz]那样的较高频下的使用环境时的、烧结粒(粉末粒)的粒径D、和电解液的粘度 $\mu$ 的设定是特别有效的。

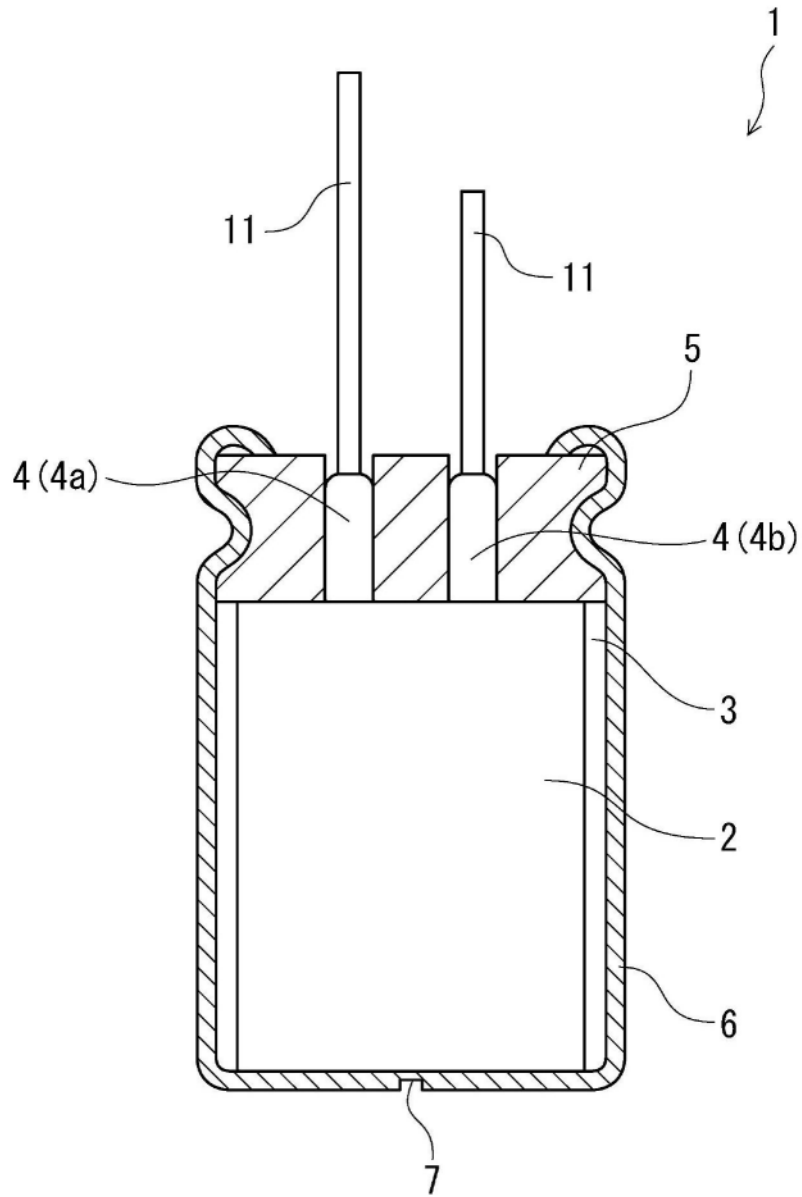


图1

图 2 A

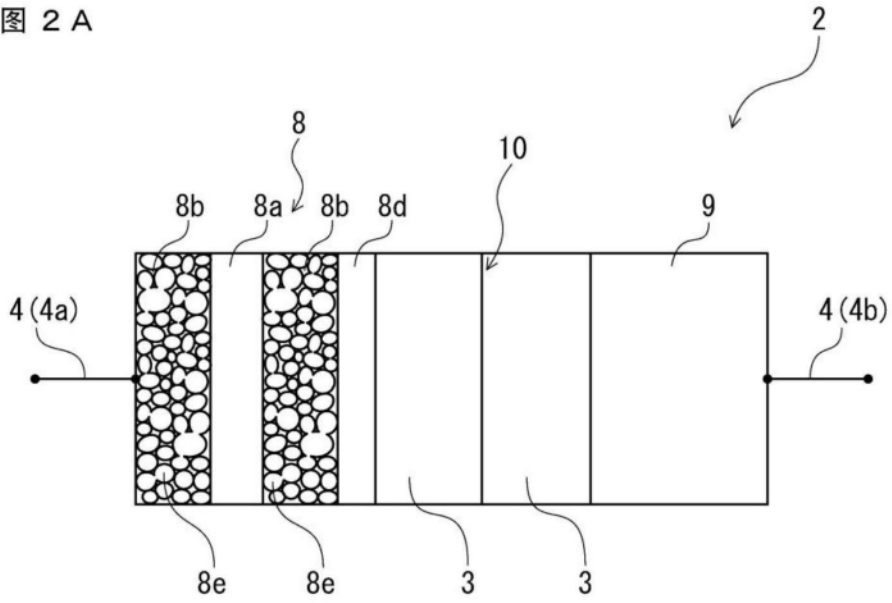


图 2 B

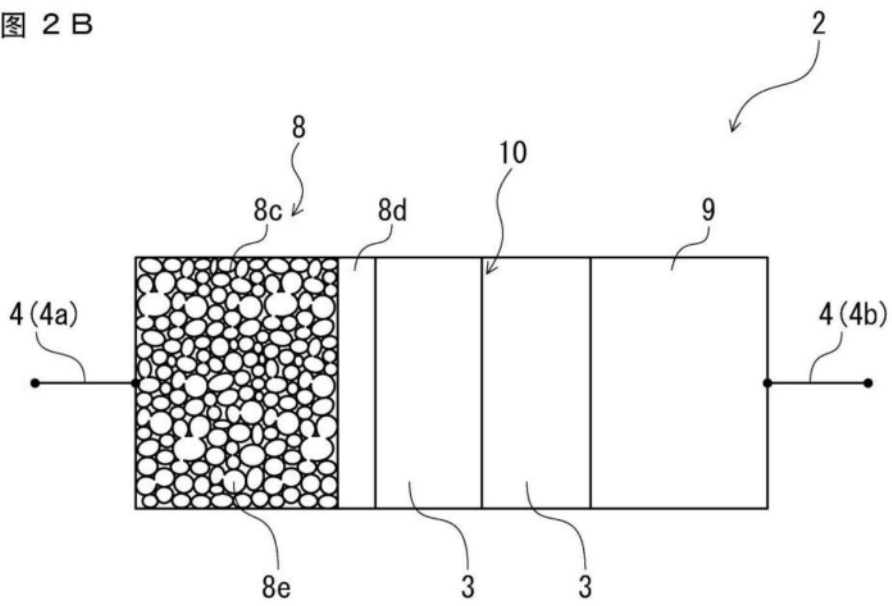


图2

图 3 A

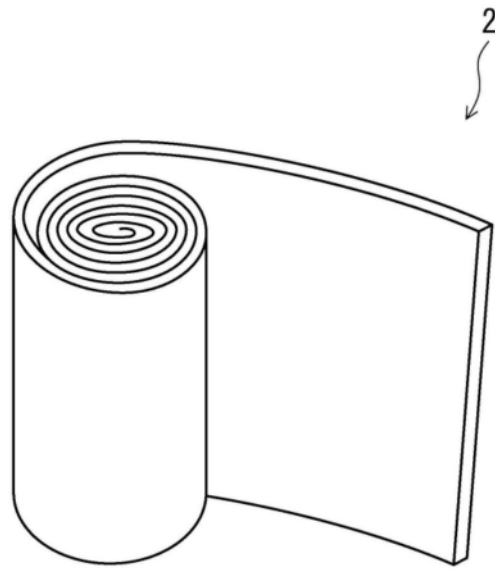


图 3 B

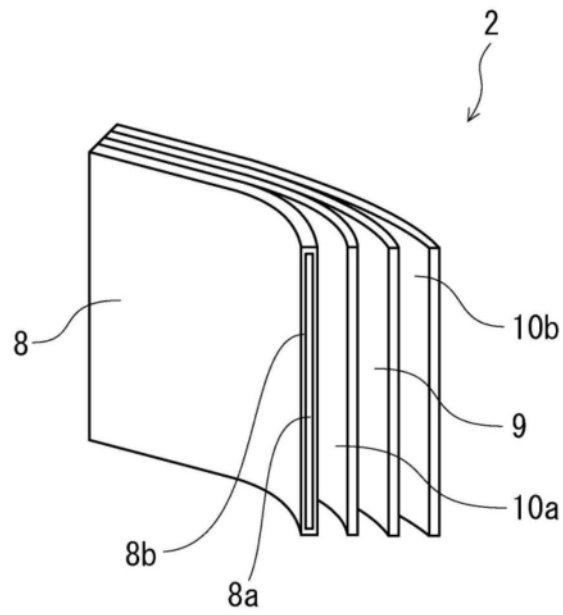


图3

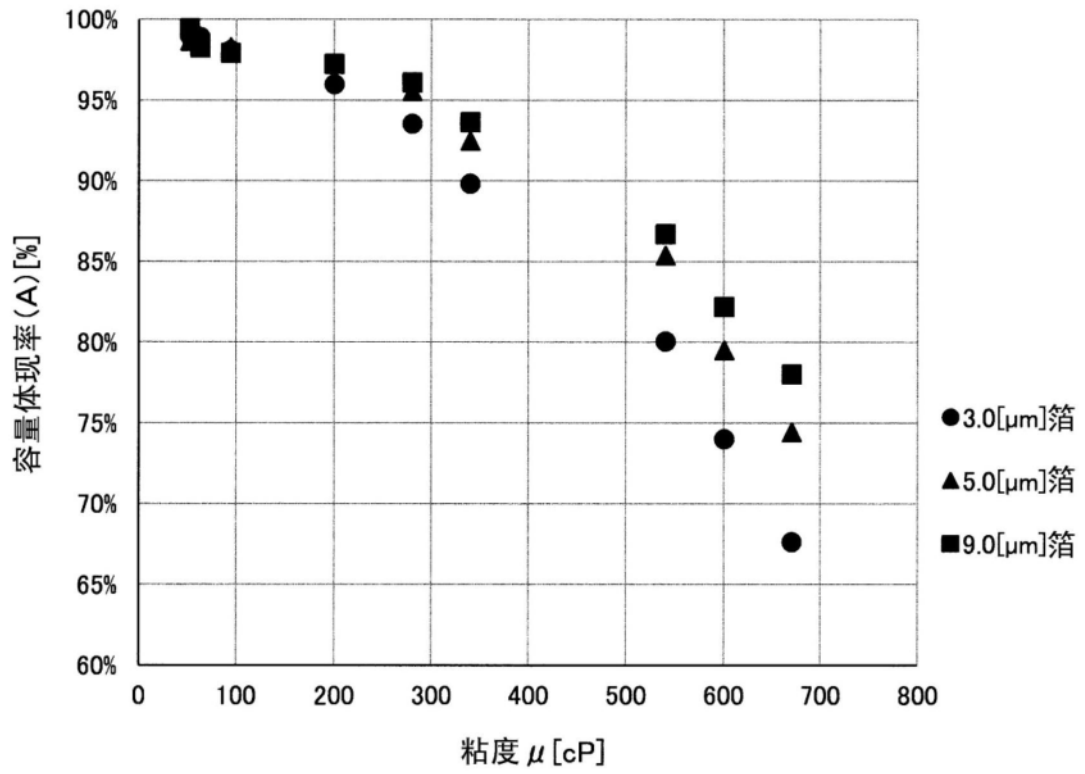


图4

图 5 A

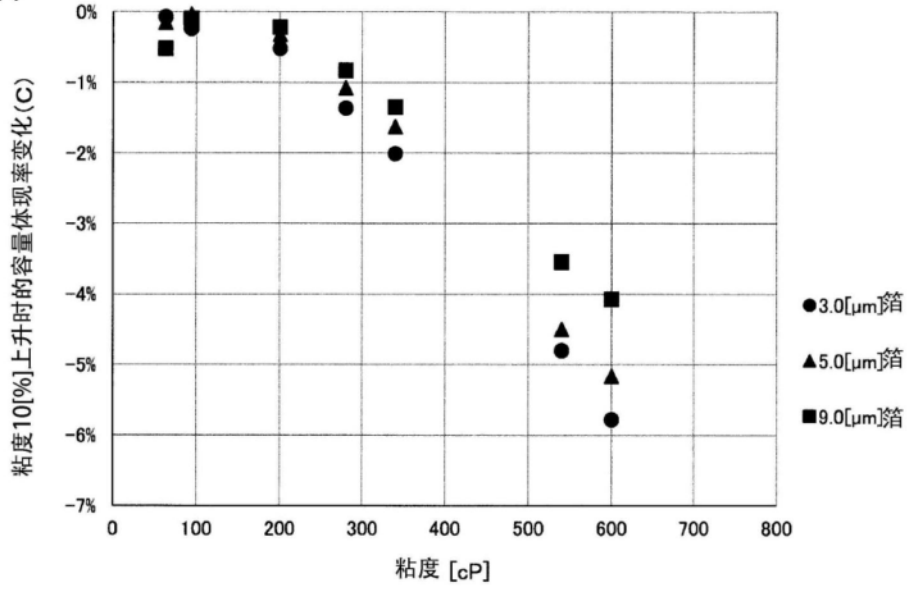


图 5 B

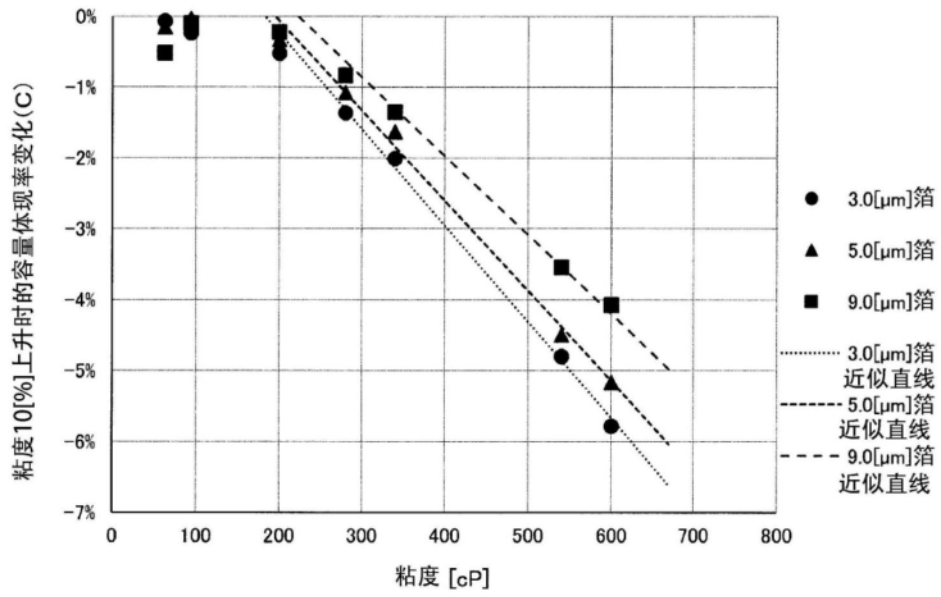


图5

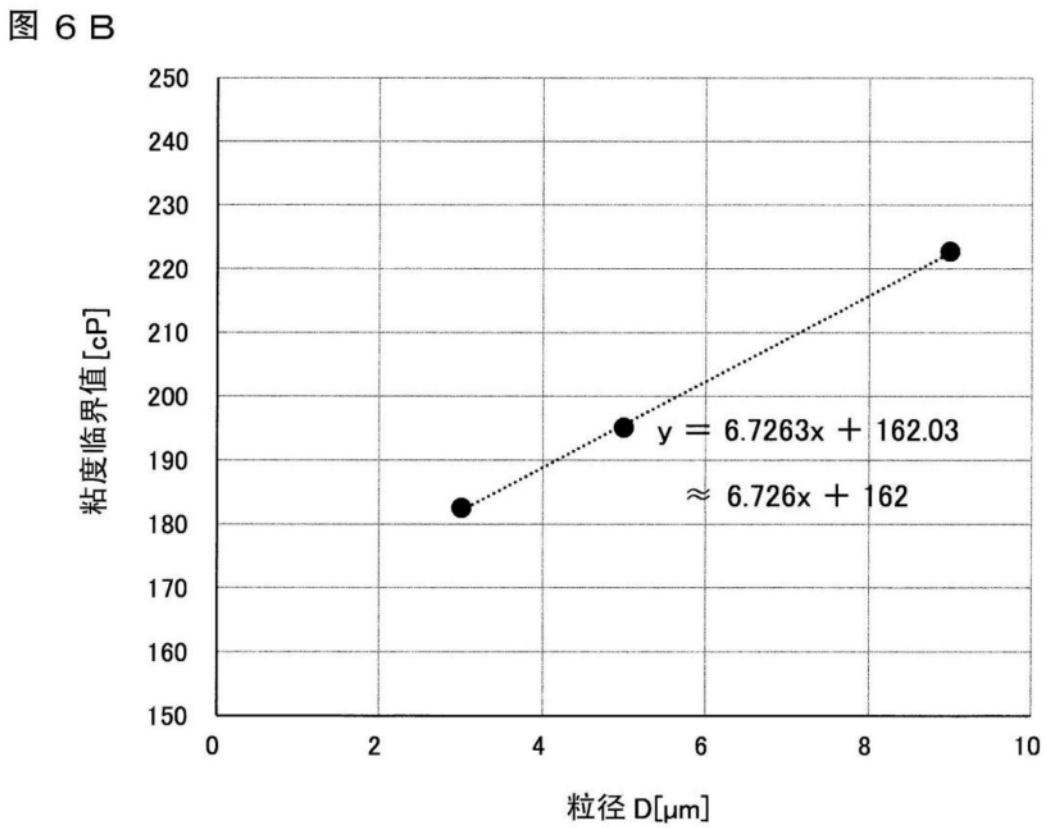
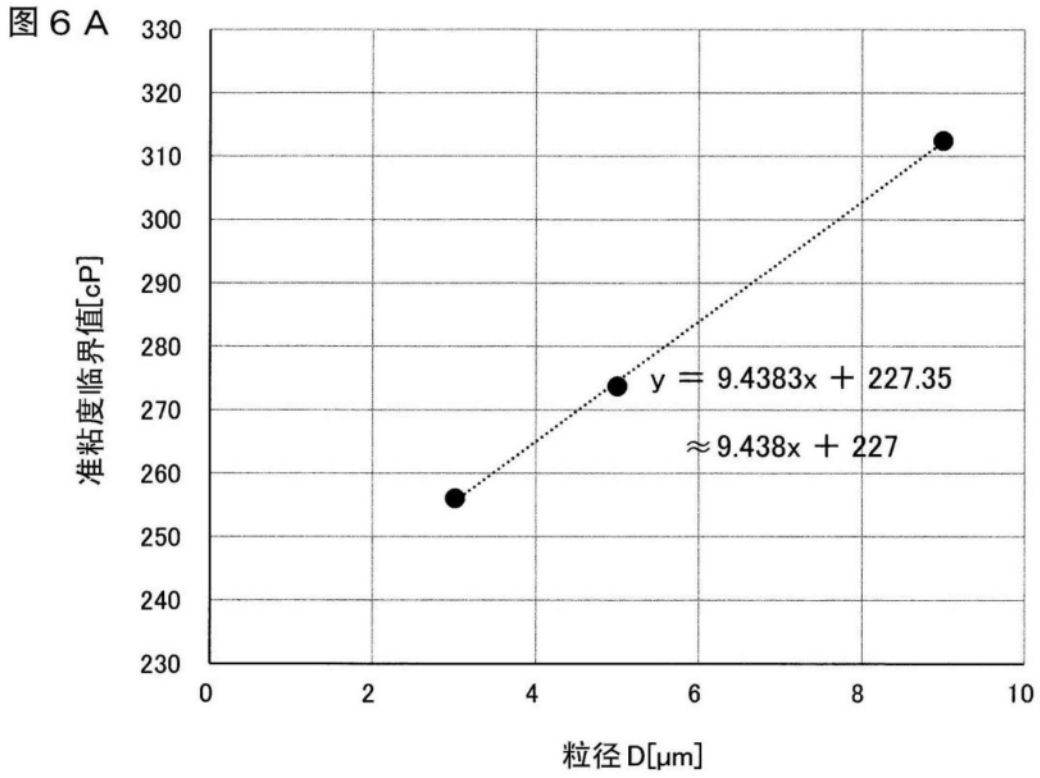


图6

图 7 A

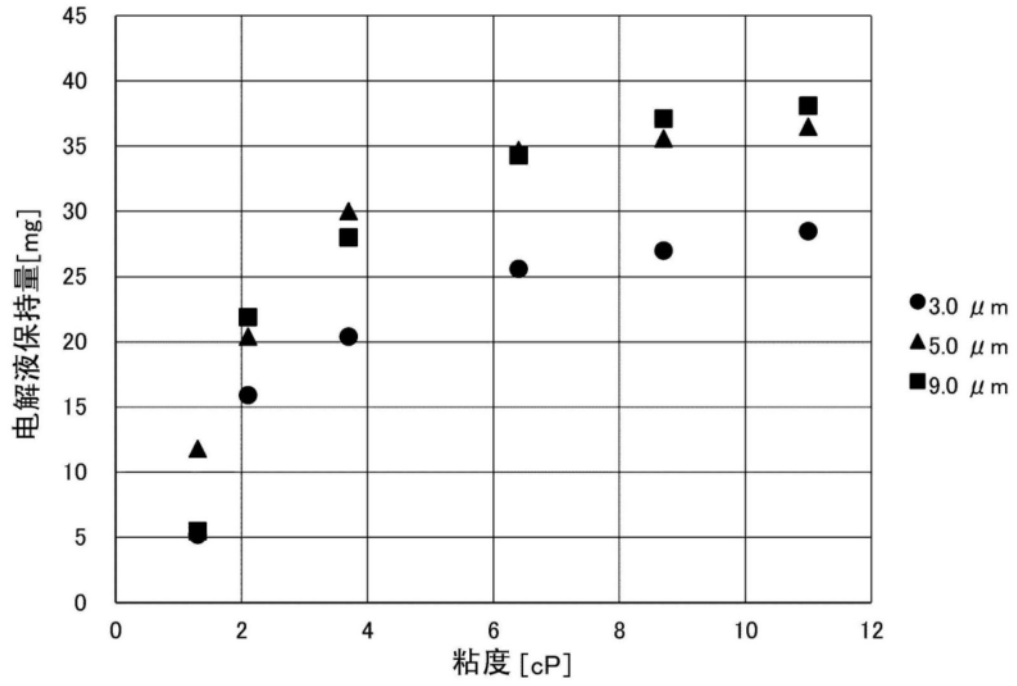


图 7 B

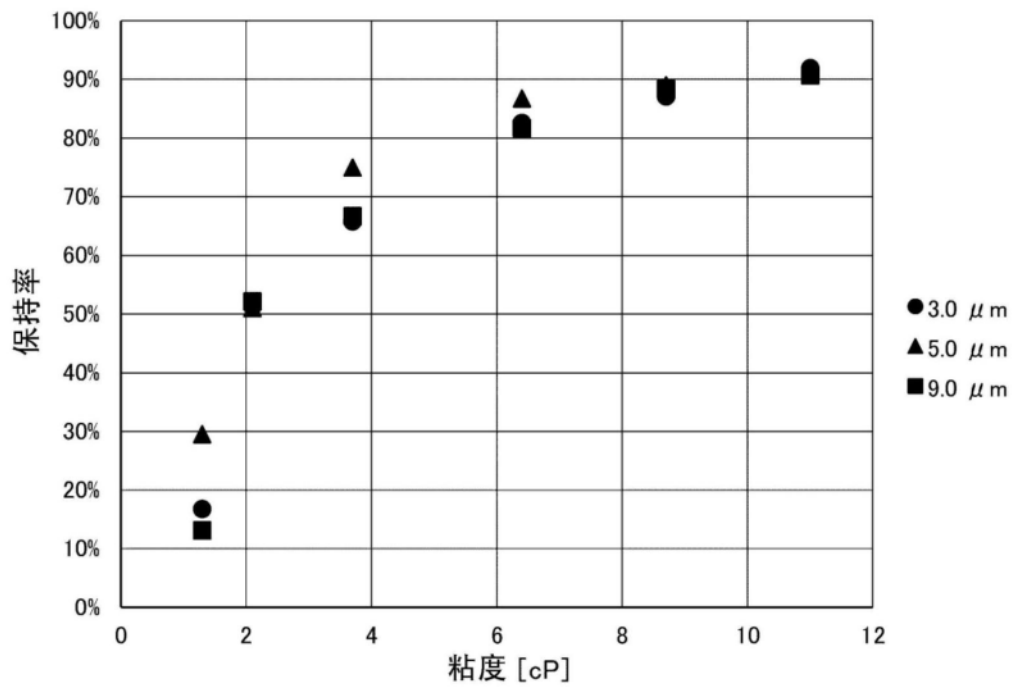


图7

图 8 A

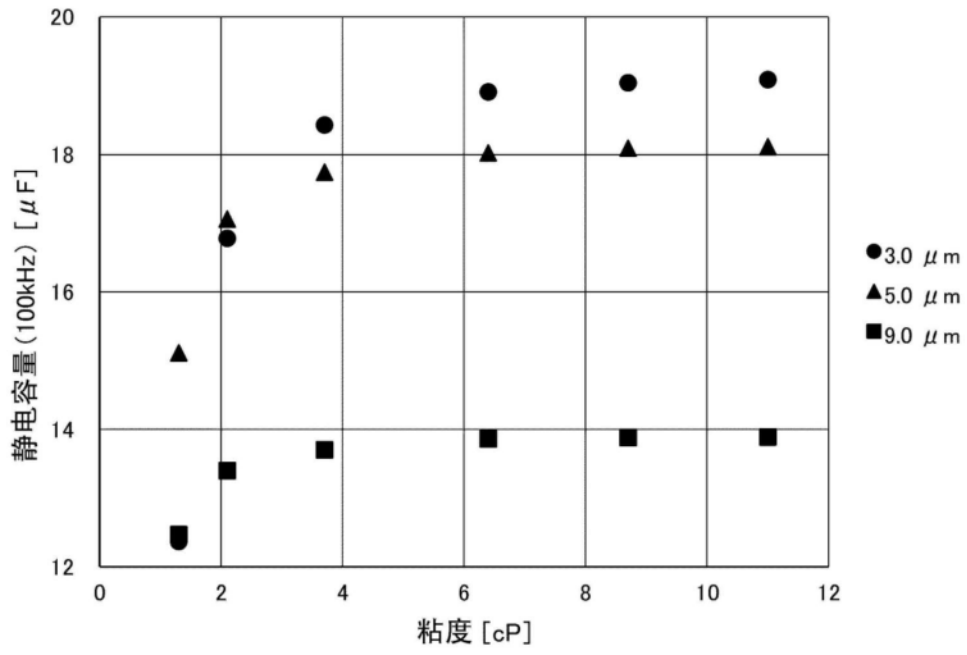


图 8 B

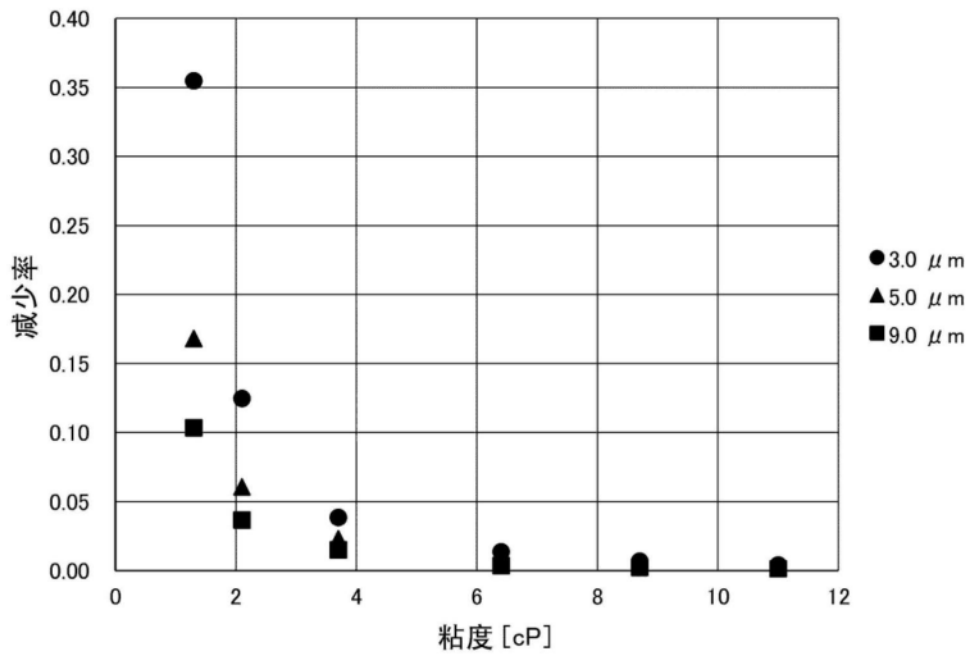


图8

图 9 A

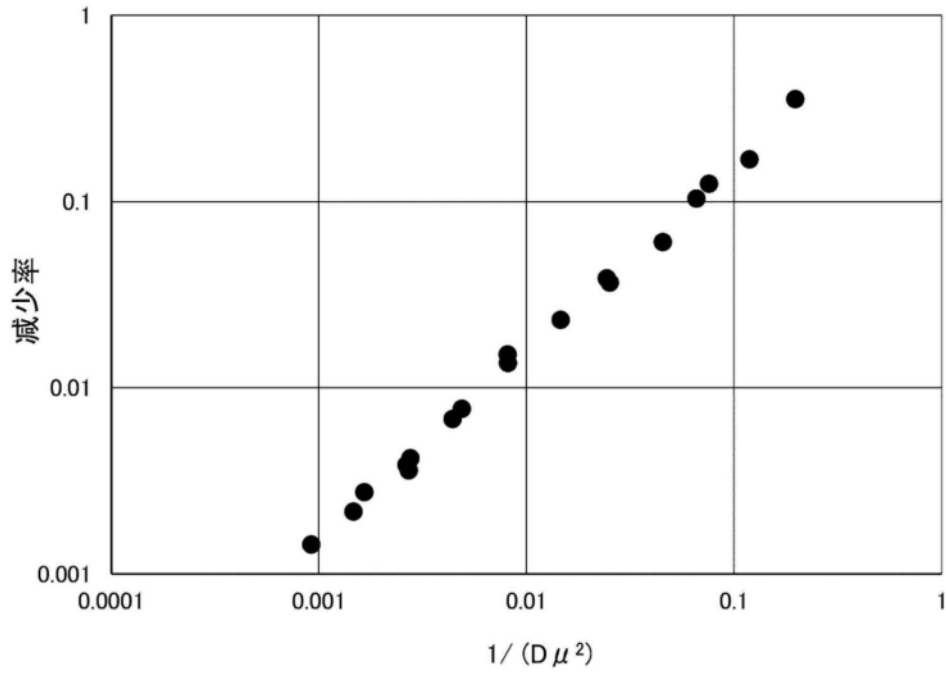


图 9 B

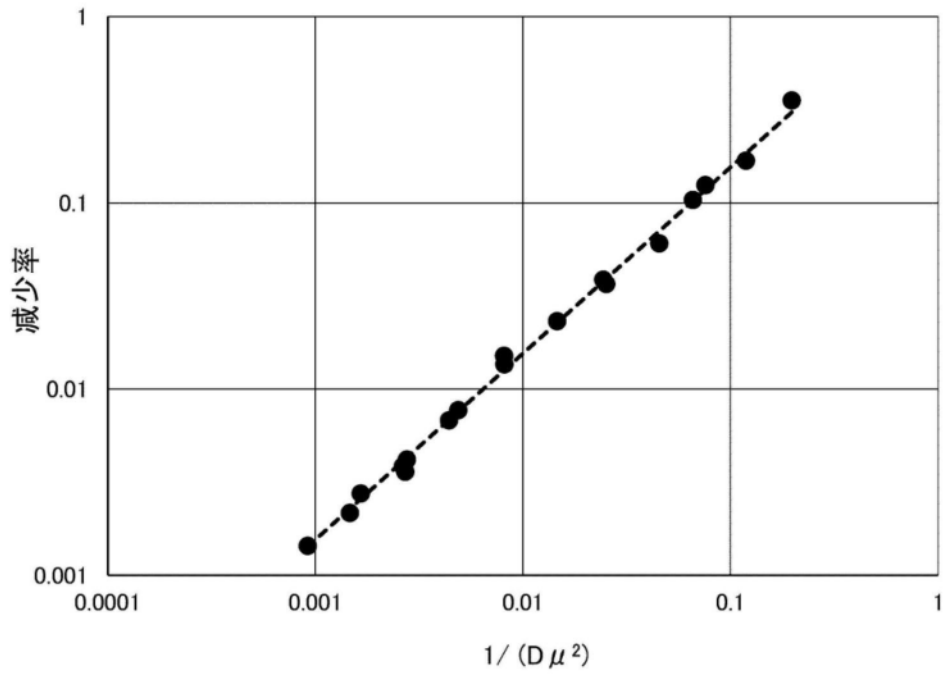


图9