



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116670793 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 29

(21) 申请号 202180086708.1

(22) 申请日 2021.12.28

(30) 优先权数据

2020-218306 2020.12.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/048820 2021.12.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/145451 JA 2022.07.07

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 小林丈博 有马博之 西村泰洋

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 张毅群

(51) Int.Cl.

H01G 9/028 (2006.01)

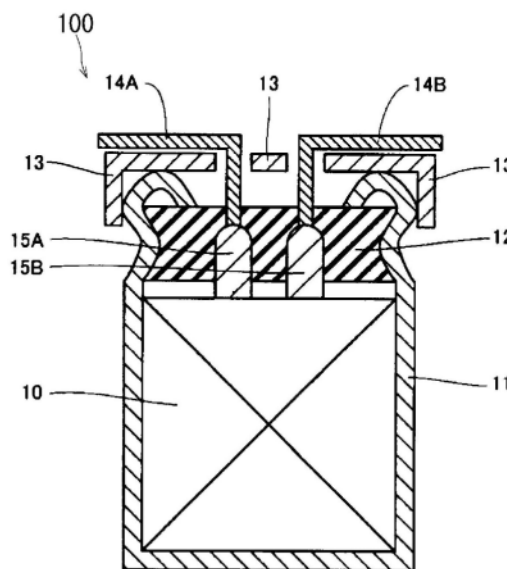
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

电解电容器

(57) 摘要

所公开的电解电容器(100)包含电容器元件(10)。电容器元件(10)包含阳极体、形成于上述阳极体的表面的电介质层、阴极体、以及配置在上述电介质层与上述阴极体之间的电解质层和间隔件。电解质层包含非水溶剂、导电性粒子和导电性高分子。存在于电解质层中的电介质层侧的第1部分的导电性粒子的量与电解质层中的阴极体侧的第2部分中的导电性粒子的量不同。



1. 一种电解电容器,其包含电容器元件,  
所述电容器元件包含阳极体、形成于所述阳极体的表面的电介质层、阴极体、以及配置在所述电介质层与所述阴极体之间的电解质层和间隔件,  
所述电解质层包含非水溶剂、导电性粒子和导电性高分子,  
在所述电解质层中的所述电介质层侧的第1部分中存在的所述导电性粒子的量与所述电解质层中的所述阴极体侧的第2部分中的所述导电性粒子的量不同。
2. 根据权利要求1所述的电解电容器,其中,所述电解质层包含所述导电性高分子的掺杂剂。
3. 根据权利要求2所述的电解电容器,其中,所述掺杂剂为含有酸性基团的高分子掺杂剂,  
所述电解质层包含电解液,所述电解液包含所述非水溶剂和溶解于所述非水溶剂的碱成分。
4. 根据权利要求3所述的电解电容器,其中,所述电解液中的所述碱成分的含有率为0.1质量%以上且20质量%以下。
5. 根据权利要求2~4中任一项所述的电解电容器,其中,所述电解质层中所含的所述导电性粒子的质量大于所述电解质层中所含的所述导电性高分子和所述掺杂剂的合计质量。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的电解电容器,其中,所述第1部分中的所述导电性粒子的含有率C1处于所述第2部分中的所述导电性粒子的含有率C2的0倍~0.5倍的范围,所述含有率C1和所述含有率C2的单位为体积%。
7. 根据权利要求1~5中任一项所述的电解电容器,其中,所述导电性粒子偏重存在于所述第2部分。
8. 根据权利要求6或7所述的电解电容器,其中,所述阴极体为金属箔,所述导电性粒子为金属粒子。

## 电解电容器

### 技术领域

[0001] 本公开涉及电解电容器。

### 背景技术

[0002] 对于电子设备中使用的电容器,要求大容量且在高频区域中的等效串联电阻(ESR)的值低。如果ESR较大,则会产生各种问题。例如,在脉动电流流动时产生与ESR成比例的发热,由于发热而导致导电性高分子的特性降低。

[0003] 使用聚吡咯、聚噻吩、聚呋喃、聚苯胺等导电性高分子的电解电容器有希望作为大容量且低ESR的电容器。专利文献1(国际公开第2012/117994号)中,作为用于形成固体电解质层的导电性高分子溶液,公开了“含有导电性高分子、相对于上述导电性高分子作为掺杂剂发挥功能的聚磺酸或其盐、聚酸与碳材料的混合物、以及溶剂的导电性高分子溶液”(专利文献1的权利要求1)。另外,专利文献1公开了使用该导电性高分子溶液制造的固体电解电容器。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2012/117994号

### 发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 目前,要求在长时间内ESR的上升率低的电解电容器。在这样的状况下,本公开的目的之一在于提供在长时间内ESR的上升率低的电解电容器。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本公开的一个方面涉及一种电解电容器。该电解电容器包含电容器元件,上述电容器元件包含阳极体、形成于上述阳极体的表面的电介质层、阴极体、以及配置在上述电介质层与上述阴极体之间的电解质层和间隔件,上述电解质层包含非水溶剂、导电性粒子和导电性高分子,在上述电解质层中的上述电介质层侧的第1部分中存在的上述导电性粒子的量与上述电解质层中的上述阴极体侧的第2部分中的上述导电性粒子的量不同。

[0011] 发明效果

[0012] 根据本公开,能够得到在长时间内ESR的上升率低的电解电容器。

[0013] 在所附的请求保护的范围内记述了本发明的新的特征,但关于本发明的构成和内容这两者,通过与本发明的其他目的和特征一起,对照附图的以下的详细的说明能够更好地理解。

### 附图说明

[0014] 图1是示意性地表示本公开的电解电容器的一个例子的截面图。

[0015] 图2是示意性地表示图1所示的电解电容器的一部分的图。

## 具体实施方式

[0016] 以下,举例说明本公开的实施方式,但本公开并不限于以下说明的例子。在以下的说明中,有时例示出具体的数值、材料,但只要能够得到本公开的效果,则也可以应用其他的数值、材料。在本说明书中,在称为“数值A~数值B”的情况下,该范围包括数值A和数值B。

[0017] (电解电容器)

[0018] 本实施方式的电解电容器包含电容器元件。电容器元件包含阳极体、形成于阳极体的表面的电介质层、阴极体、以及配置在电介质层与阴极体之间的电解质层和间隔件。电解质层包含非水溶剂、导电性粒子和导电性高分子。在电解质层中的电介质层侧(阳极体侧)的第1部分中存在的导电性粒子的量与电解质层中的阴极体侧的第2部分中的导电性粒子的量不同。

[0019] 导电性粒子实质上不存在由热导致的劣化。因此,通过在电解质层中添加导电性粒子,能够长期抑制ESR的上升。另一方面,如果提高导电性粒子的含有率,则有时难以将导电性高分子配置在阳极体与阴极体之间。在本实施方式的电解电容器中,由于存在导电性粒子的量少的部分,所以能够从该部分容易地导入导电性高分子。因此,在本实施方式的电解电容器中,能够提高阳极体与阴极体之间的导电性高分子和导电性粒子的填充率。其结果是,能够得到在长时间内ESR的上升率低的电解电容器。

[0020] 存在于第1部分和第2部分的导电性粒子的量的大小例如可以通过以下的方法进行评价。首先,以100倍以上的倍率拍摄第1部分和第2部分,使用能够确定粒子的形状的设备(光学显微镜、电子显微镜等)进行拍摄。在图像中,分别针对第1部分和第2部分在不同的10个部位拍摄规定大小的区域。然后,通过对所得到的图像进行图像处理,对图像内存在的粒子数进行计数。对10张图像各自所含的粒子数进行算术平均,将该算术平均作为该部分的粒子量。由此,判定存在于第1部分和第2部分的导电性粒子的量的大小。或者,通过对上述图像进行图像处理而求出图像内的粒子的面积,根据该面积求出当量圆直径。然后,求出以该当量圆直径为直径的粒子的体积。通过使用如此求出的粒子的体积,可以求出第1部分中的导电性粒子的含有率C1(体积%)与第2部分中的导电性粒子的含有率C2(体积%)之比。

[0021] 或者,作为其他方法,也可以利用能量色散型X射线分析(EDX)、电子探针显微分析仪(EPMA)等能够鉴定元素种类的测定器测定第1部分和第2部分,算出来自间隔件的元素以外的元素分布,由此评价存在于第1部分和第2部分的导电性粒子的量的大小。通过使用光学·电子显微镜,能够算出图像内的粒子量,根据元素分析中的强度,能够算出元素量。

[0022] 第1部分是存在于比电解质层的中央的面(到电介质层的距离与到阴极体的距离相同的面)更靠近电介质层侧的电解质层的全部或一部分。第2部分是存在于比电解质层的中央的面更靠近阴极体侧的电解质层的全部或一部分。在一个例子中,第1部分是存在于比电解质层的中央的面更靠近电介质层侧的电解质层的全部,第2部分是存在于比电解质层的中央的面更靠近阴极体侧的电解质层的全部。

[0023] 第1部分可以是电解质层中的与电介质层接触的第1表面,第2部分可以是电解质层中的与阴极体接触的第2表面。或者,第1部分和第2部分可以分别在距第1和第2表面一定的深度的范围内。例如,在将间隔件的平均厚度设为平均厚度T( $\mu\text{m}$ )时,该一定的深度可以

处于 $0.05T \sim 0.5T$ 的范围(例如 $0.05T \sim 0.2T$ 的范围、 $0.05T \sim 0.1T$ 的范围)。或者,在将任意位置处的电解质层的厚度设为厚度 $S(\mu\text{m})$ 时,该一定的深度可以处于 $0.05S \sim 0.5S$ 的范围(例如 $0.05S \sim 0.2S$ 的范围、 $0.05S \sim 0.1S$ 的范围)。该一定的深度为 $0.5S$ 的部分位于电解质层的中央的面。电解质层的厚度 $S$ 可以处于 $10\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 的范围(例如 $20\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 的范围)。需要说明的是,间隔件通常以与电介质层和阴极体接触的状态配置于它们之间。因此,可以将间隔件的厚度视为电解质层的厚度。

[0024] 在本实施方式的电解电容器的一个例子中,存在于电解质层中的电介质层侧的导电性粒子的量与存在于电解质层中的阴极体侧的导电性粒子的量不同。例如,前者可以比后者多,前者也可以比后者少。

[0025] 电容器元件可以包含:在表面具有电介质层的箔状的阳极体、箔状的阴极体、以及配置在阳极体(更详细而言为电介质层)与阴极体之间的间隔件和电解质层。电容器元件可以是卷绕型,也可以是层叠型。在卷绕型的电容器元件的一个例子中,以在阳极体与阴极体之间配置间隔件的方式卷绕箔状的阳极体、箔状的阴极体和间隔件。在层叠型的电容器元件的一个例子中,以在阳极体与阴极体之间配置间隔件的方式将箔状的阳极体、箔状的阴极体和间隔件折叠成锯齿状。

[0026] 本实施方式的电解电容器可以满足以下的(1)和/或(2)的条件。通过使用这样的构成,能够得到后述的效果。

[0027] (1)电解质层包含导电性高分子的掺杂剂。通过使用掺杂剂,能够提高电解质层的电导率。关于导电性高分子和掺杂剂的例子,在后面叙述。

[0028] (2)掺杂剂是含有酸性基团的高分子掺杂剂,电解质层包含电解液,所述电解液包含非水溶剂和溶解于非水溶剂的碱成分。在该情况下,电解液中的碱成分的含有率可以为 $0.1\text{质量}\%$ 以上且 $20\text{质量}\%$ 以下。

[0029] 电解质层中所含的导电性粒子的质量可以大于电解质层中所含的导电性高分子和掺杂剂的合计的质量。根据该构成,能够特别抑制ESR的上升。或者,电解质层中所含的导电性粒子的质量也可以为电解质层中所含的导电性高分子和掺杂剂的合计的质量以下。根据该构成,能够降低初始的ESR。电解质层中的导电性高分子和掺杂剂的合计的含有率 $M(\text{质量}\%)$ 与电解质层中的导电性粒子的含有率 $N(\text{质量}\%)$ 可以满足 $M < N$ 。另外,可以为 $0.1 < N$ ,也可以为 $0.05 < M$ 。

[0030] 本实施方式的电解电容器可以满足以下的(3)和/或(4)的条件,还可以满足以下的(5)的条件。

[0031] (3)第1部分中的导电性粒子的含有率 $C1(\text{体积}\%)$ 处于第2部分中的导电性粒子的含有率 $C2(\text{体积}\%)$ 的 $0 \sim 0.5$ 倍的范围(例如 $0 \sim 0.3$ 倍的范围、 $0.1 \sim 0.3$ 倍的范围)。根据该构成,使导电性高分子从第2部分浸渗变得特别容易。需要说明的是,第1部分和第2部分例如是上述的部分。

[0032] (4)导电性粒子偏重存在于第2部分。根据该构成,使导电性高分子从第2部分浸渗变得特别容易。

[0033] (5)阴极体为金属箔,导电性粒子为金属粒子。在阴极体为金属箔的情况下,有时导电性高分子与阴极体之间的接触电阻变高。根据(5)的构成,能够降低阴极体与导电性粒子的接触电阻,因此能够特别降低ESR。

[0034] 导电性粒子可以是导电性的无机粒子。导电性粒子可以是导电性碳材料的粒子。例如,导电性粒子可以包含选自炭黑的粒子、碳纳米管的粒子、石墨的粒子和石墨烯的粒子中的至少1种粒子。从能够多样地控制平均粒径、粒子彼此的结构、表面性状的方面出发,优选这些粒子。导电性粒子可以仅由这些粒子中的1种粒子构成,也可以由这些粒子中的多种粒子构成。

[0035] 导电性粒子可以具有球状或鳞片状的形状。具有鳞片状的形状的导电性粒子的种类没有特别限制,可以是包含导电性碳材料的鳞片状的粒子。例如,石墨、石墨烯等容易形成鳞片状的形态,容易获得鳞片状的粒子。通过使用鳞片状的粒子,可以得到提高电解质层的电导率、提高电解质和间隔件与导电性粒子的亲和性、能够抑制导电性粒子在电解质和间隔件内的偏重存在等效果。

[0036] 鳞片状的碳粒子的平均长径比可以为2以上,也可以为3以上。碳粒子的平均长径比可以如下求出。首先,使用扫描电子显微镜(SEM)得到碳粒子的图像。在所得到的SEM图像中选择任意的多个(例如10个)碳粒子。接下来,对于所选择的碳粒子,测量最大直径D1,进而测量与最大直径D1正交的方向上的最大直径D2。对于各碳粒子,求出D1相对于D2之比D1/D2作为长径比,通过对它们进行算术平均而求出平均长径比。

[0037] 导电性粒子可以具有晶须状(棒状)的形状。通过使用晶须状的粒子,能够得到提高电解质层的电导率、提高电解质和间隔件与导电性粒子的亲和性、抑制导电性粒子在电解质、间隔件内的偏重存在等效果。

[0038] 具有晶须状的形状的导电性粒子的种类没有特别限制,可以是包含导电性碳材料的粒子,也可以是包含其他无机材料的粒子。例如,具有晶须状的形状的导电性粒子可以是碳纳米管、碳纳米纤维。或者,该导电性粒子也可以是用导电性金属(例如导电性的合金)覆盖晶须状的无机粒子(例如玻璃纤维等)而成的粒子。

[0039] 除了本公开的电解电容器中的特征部分以外,本公开的电解电容器的构成构件没有特别限定,可以使用公知的构成构件。以下对本公开的电解电容器的构成构件的例子进行说明。

[0040] (电解质层)

[0041] 电解质层配置在电介质层与阴极体之间并与它们接触。即,电介质层与阴极体之间的区域为电解质层的区域。如上所述,电解质层包含非水溶剂、导电性粒子和导电性高分子。

[0042] (导电性高分子)

[0043] 以下对电解质层中所含的导电性高分子进行说明。需要说明的是,在本说明书中,也可以将导电性高分子替换为导电性聚合物。

[0044] 导电性高分子的例子包括聚吡咯、聚噻吩、聚呋喃、聚苯胺、聚乙炔和它们的衍生物等。该衍生物包括以聚吡咯、聚噻吩、聚呋喃、聚苯胺和聚乙炔为基本骨架的聚合物。例如,聚噻吩的衍生物包括聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)等。这些导电性高分子可以单独使用,也可以组合使用多种。另外,导电性高分子也可以是2种以上的单体的共聚物。导电性高分子的重均分子量没有特别限定,例如可以处于1000~100000的范围。导电性高分子的优选的一个例子为聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)。

[0045] 优选在导电性高分子中掺杂有掺杂剂。从抑制由导电性高分子的脱掺杂的观点出

发,作为掺杂剂,优选使用高分子掺杂剂。高分子掺杂剂的例子包括聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚烯丙基磺酸、聚丙烯基磺酸、聚甲基丙烯基磺酸、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)、聚异戊二烯磺酸、聚丙烯酸等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。它们可以以盐的形态包含在电解质层中。掺杂剂的优选的一个例子为聚苯乙烯磺酸(PSS)。如上述的例子那样,典型地,导电性高分子与掺杂剂为不同的分子。但是,导电性高分子也可以是包含作为掺杂剂发挥功能的原子团(例如磺酸基)的自掺杂型的导电性高分子。

[0046] 掺杂剂的重均分子量没有特别限定。从容易形成均质的电解质层的观点出发,可以将掺杂剂的重均分子量设为1000~100000的范围。

[0047] 在本公开的电解电容器中,掺杂剂可以为聚苯乙烯磺酸,导电性高分子可以为聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)。即,电解质层可以包含掺杂有聚苯乙烯磺酸的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)。

[0048] (液态成分)

[0049] 本公开的电解电容器的电解质层包含非水溶剂。电解质层可以包含电解液(非水电解液),所述电解液(非水电解液)包含非水溶剂和溶解于非水溶剂的碱成分。即,本公开的电解电容器的电解质层可以包含液态成分。以下,有时将电解质层中所含的液态成分(非水溶剂或电解液)称为“液态成分(L)”。需要说明的是,在本说明书中,液态成分(L)可以是在室温(25℃)下为液体状的成分,也可以是在电解电容器的使用时的温度下为液体状的成分。具有包含液态成分(L)的电解质层的电解电容器有时被称为混合电容器。

[0050] 电解质层中所含的非水溶剂可以为有机溶剂,也可以为离子液体。非水溶剂的例子包括乙二醇、丙二醇等多元醇类、环丁砜(SL)等环状砜类、 $\gamma$ -丁内酯( $\gamma$ BL)等内酯类、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺类、乙酸甲酯等酯类、碳酸亚丙酯等碳酸酯化合物、1,4-二氧六环等醚类、甲乙酮等酮类、甲醛等。

[0051] 另外,作为非水溶剂,可以使用高分子系溶剂。高分子系溶剂的例子包括聚亚烷基二醇、聚亚烷基二醇的衍生物、多元醇中的羟基中的至少1个被聚亚烷基二醇(包括衍生物)取代而成的化合物等。具体而言,高分子系溶剂的例子包括聚乙二醇(PEG)、聚乙二醇甘油醚、聚乙二醇二甘油醚、聚乙二醇山梨糖醇醚、聚丙二醇、聚丙二醇甘油醚、聚丙二醇二甘油醚、聚丙二醇山梨糖醇醚、聚丁二醇等。高分子系溶剂的例子还包括乙二醇-丙二醇的共聚物、乙二醇-丁二醇的共聚物、丙二醇-丁二醇的共聚物等。非水溶剂可以单独使用一种,也可以混合使用两种以上。

[0052] 如上所述,电解质层可以包含非水溶剂和溶解于非水溶剂的碱成分(碱)。另外,电解质层可以包含非水溶剂、以及溶解于非水溶剂的碱成分和/或酸成分(酸)。

[0053] 作为酸成分,可以使用多元羧酸和单羧酸。作为上述多元羧酸的例子,可举出脂肪族多元羧酸([饱和多元羧酸,例如草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,6-癸烷二甲酸、5,6-癸烷二甲酸];[不饱和多元羧酸,例如马来酸、富马酸、衣康酸])、芳香族多元羧酸(例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四酸)、脂环式多元羧酸(例如环己烷-1,2-二甲酸、环己烯-1,2-二甲酸等)。

[0054] 作为上述单羧酸的例子,可举出脂肪族单羧酸(碳原子数1~30)([饱和单羧酸,例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、月桂酸、肉豆蔻酸、硬脂酸、山萘酸];[不饱和单羧酸,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸])、芳香族单羧酸(例如苯甲酸、肉

桂酸、萘甲酸)、羟基羧酸(例如水杨酸、扁桃酸、雷琐酸)。

[0055] 其中,马来酸、邻苯二甲酸、苯甲酸、均苯四酸、雷琐酸是热稳定的,优选使用。

[0056] 作为酸成分,可以使用无机酸。作为代表性无机酸的例子,可举出磷酸、亚磷酸、次磷酸、烷基磷酸酯、硼酸、氟硼酸、四氟硼酸、六氟磷酸、苯磺酸、萘磺酸等。另外,作为酸成分,可以使用有机酸与无机酸的复合化合物。作为这样的复合化合物的例子,可举出硼二甘醇酸、硼二草酸、硼二水杨酸等。

[0057] 碱成分可以是具有烷基取代脒基的化合物,例如可以为咪唑化合物、苯并咪唑化合物、脂环式脒化合物(嘧啶化合物、咪唑啉化合物)等。具体而言,优选1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳-7-烯、1,5-二氮杂双环[4,3,0]壬-5-烯、1,2-二甲基咪唑啉鎓、1,2,4-三甲基咪唑啉、1-甲基-2-乙基-咪唑啉、1,4-二甲基-2-乙基咪唑啉、1-甲基-2-庚基咪唑啉、1-甲基-2-(3'-庚基)咪唑啉、1-甲基-2-十二烷基咪唑啉、1,2-二甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶、1-甲基咪唑、1-甲基苯并咪唑。通过使用它们,能够得到阻抗性能优异的电容器。

[0058] 作为碱成分,可以使用具有烷基取代脒基的化合物的季盐。作为这样的碱成分的例子,可举出被碳原子数1~11的烷基或芳基烷基季化的咪唑化合物、苯并咪唑化合物、脂环式脒化合物(嘧啶化合物、咪唑啉化合物)。具体而言,优选1-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳-7-烯、1-甲基-1,5-二氮杂双环[4,3,0]壬-5-烯、1,2,3-三甲基咪唑啉鎓、1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓、1,2-二甲基-3-乙基-咪唑啉鎓、1,3,4-三甲基-2-乙基咪唑啉鎓、1,3-二甲基-2-庚基咪唑啉鎓、1,3-二甲基-2-(3'-庚基)咪唑啉鎓、1,3-二甲基-2-十二烷基咪唑啉鎓、1,2,3-三甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶鎓、1,3-二甲基咪唑鎓、1-甲基-3-乙基咪唑鎓、1,3-二甲基苯并咪唑鎓。通过使用它们,能够得到阻抗性能优异的电容器。

[0059] 另外,作为碱成分,可以使用叔胺。作为叔胺的例子,可举出三烷基胺类(三甲胺、二甲基乙胺、甲基二乙胺、三乙胺、二甲基正丙胺、二甲基异丙胺、甲基乙基正丙胺、甲基乙基异丙胺、二乙基正丙胺、二乙基异丙胺、三正丙胺、三异丙胺、三正丁胺、三叔丁胺等)、含苯基的胺(二甲基苯胺、甲基乙基苯胺、二乙基苯胺等)。其中,从电解质层的导电性变高的方面出发,优选三烷基胺类,更优选包含选自三甲胺、二甲基乙胺、甲基二乙胺、三乙胺中的至少1种。另外,作为碱成分,可以使用二烷基胺类等仲胺、单烷基胺等伯胺、氨。

[0060] 液态成分(L)可以含有酸成分与碱成分的盐。盐可以为无机盐和/或有机盐。有机盐是指阴离子和阳离子中的至少一者包含有机物的盐。作为有机盐,例如可以使用马来酸三甲胺、硼二水杨酸三乙胺、邻苯二甲酸乙基二甲胺、邻苯二甲酸单1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓、邻苯二甲酸单1,3-二甲基-2-乙基咪唑啉鎓等。

[0061] 为了抑制掺杂剂的脱掺杂,可以将液态成分(L)的pH设为小于7,也可以设为5以下(例如2~4.5的范围)。

[0062] 在电解电容器中,ESR低是重要的。通过使用包含掺杂有掺杂剂的导电性高分子的电解质层,能够实现低ESR。但是,本申请发明人等发现,在使用包含掺杂有掺杂剂的导电性高分子和非水溶剂(液态成分(L))的电解质层的情况下,虽然初始的ESR低,但ESR随时间上升的劣化现象大。对其原因进行了研究,结果得知,在包含液态成分(L)的电解质层中,有时掺杂剂容易脱掺杂。认为该脱掺杂导致ESR随着时间而上升。因此,与包含不含液态成分(L)的固体电解质的固体电解电容器相比,在包含液态成分(L)的电解电容器中,抑制ESR的经时上升变得重要。

[0063] 导电性高分子的导电性高,因此对ESR的降低是有效的。但是,导电性高分子的导电性因经时劣化而降低,因此ESR上升。特别是在电解质层包含液态成分(L)的情况下,ESR的上升变大。另一方面,认为导电性粒子的导电性几乎没有经时劣化。因此,通过添加导电性粒子,能够抑制ESR的经时上升。

[0064] 在本公开的电解电容器中,掺杂剂可以为含有酸性基团的掺杂剂,也可以为含有酸性基团的高分子掺杂剂。经过研究,本申请发明人等新发现,在使用了含有酸性基团的掺杂剂的情况下,随着pH的上升,有可能显著地发生脱掺杂。因此,在使用含有酸性基团的掺杂剂的情况下,抑制ESR的经时上升变得特别重要。

[0065] 在本公开的电解电容器中,掺杂剂可以为含有酸性基团的高分子掺杂剂,且电解质层可以包含电解液,所述电解液包含非水溶剂和溶解于非水溶剂的碱成分。在该情况下,容易因碱成分而发生脱掺杂,因此抑制ESR的经时上升变得特别重要。如上所述,本公开的电解电容器由于包含导电性粒子,所以能够抑制ESR的经时上升。

[0066] 酸性基团的例子包括磺酸基、羧基等。含有酸性基团的高分子掺杂剂是至少一部分结构单元含有酸性基团的高分子(聚合物)。这样的高分子掺杂剂的例子包括上述的高分子掺杂剂。

[0067] 在本公开的电解电容器中,电解液中的碱成分的量可以为0.1质量%以上且20质量%以下。在碱成分量为0.1质量%以上的情况下,使用导电性粒子变得特别重要。另外,通过使碱成分量为20质量%以下,容易使碱成分溶解于电解液。

[0068] 电解质层中的液态成分(L)的含有率可以处于10~99.85质量%的范围(例如30~95质量%的范围)。电解质层中的导电性高分子和掺杂剂的合计的含有率可以处于0.05~20质量%的范围(例如1~10质量%的范围)。电解质层中的导电性粒子的含有率可以处于0.1~80质量%的范围(例如1~30质量%的范围)。这些含有率只要能够获得本公开的效果,则也可以在此处记载的范围外。

[0069] (导电性粒子)

[0070] 以下对电解质层中所含的导电性粒子进行说明。该导电性粒子是包含导电性材料的粒子。需要说明的是,该导电性粒子与上述的导电性高分子不同。该导电性粒子典型地由不为高分子(聚合物)的材料形成。

[0071] 电解质层中所含的导电性粒子可以仅为1种导电性粒子,也可以包含多种导电性粒子。导电性粒子是具有导电性的粒子,至少在表面存在导电性材料。导电性粒子可以是包含导电性材料的粒子。导电性材料可以为选自金属、导电性碳材料、导电性氧化物和金属镀覆材料中的至少一种。金属的例子包括金、银、铜、镍、锡等。导电性碳材料的例子包括炭黑、碳纳米管、石墨和石墨烯等。导电性氧化物的例子包括氧化锡、氧化铟、氧化锌等。或者,导电性材料也可以是导电性的镍-磷(Ni-P)材料、导电性的铟-锡(In-Sn)材料、导电性的锡-银(Sn-Ag)等。导电性粒子可以是将玻璃珠、云母粉、玻璃纤维和碳纤维等的表面用上述导电性材料被覆(例如利用金属的镀覆的被覆)而成的粒子。导电性粒子也可以是金属粒子、导电性碳材料的粒子、或导电性氧化物的粒子。

[0072] 导电性粒子的平均粒径可以处于0.2 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ 的范围(例如2 $\mu\text{m}$ ~20 $\mu\text{m}$ 的范围)。在本说明书中,粒子的平均粒径是在体积基准的粒度分布中累积体积成为50%的中值粒径( $D_{50}$ )。中值粒径例如使用激光衍射/散射式粒度分布测定装置求出。

[0073] (阳极体)

[0074] 阳极体可以使用在表面形成有电介质层的金属箔。构成金属箔的金属的种类没有特别限定。从容易形成电介质层的方面出发,构成金属箔的金属的例子包括铝、钽、铌、钛等具有阀作用的金属、以及具有阀作用的金属的合金。优选的一个例子为铝和铝合金。通常,阳极体的表面进行了粗糙化(多孔质化)。阳极体的电介质层形成于多孔质部分(经粗糙化的表面)。电解质层与阳极体的电介质层接触。

[0075] 形成于阳极体的表面的电介质层可以通过公知的方法形成。例如,可以通过利用化学转化处理将成为阳极体金属箔的表面氧化而形成。

[0076] (阴极体)

[0077] 阴极体可以使用金属箔。构成金属箔的金属的种类没有特别限定。构成金属箔的金属的例子包括铝、钽、铌、钛等具有阀作用的金属、以及具有阀作用的金属的合金。优选的一个例子为铝和铝合金。在阴极体的表面可以设置化学转化被膜,也可以设置与构成阴极体的金属不同的金属(异种金属)、非金属的被膜。作为异种金属、非金属,可以举出例如钛之类的金属、碳之类的非金属等。

[0078] (间隔件)

[0079] 间隔件可以使用能够浸渗电解质的片状物,例如可以使用具有绝缘性且能够浸渗电解质的片状物。间隔件可以为织造布,也可以为无纺布,还可以为多孔质膜。间隔件的材料例子包括纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯硫醚、维尼纶、尼龙、芳香族聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、人造丝和玻璃等。

[0080] 间隔件的单位面积重量可以处于 $10\sim 50\text{g}/\text{m}^2$ 的范围(例如 $10\sim 30\text{g}/\text{m}^2$ 的范围)。在此,单位面积重量是按照JIS P 8124测定的值。

[0081] 间隔件可以是将2片间隔件贴合而构成的间隔件。例如,可以是将电介质层侧的第1间隔件与阴极体侧的第2间隔件贴合而构成的间隔件。在该情况下,第1间隔件的透气度 $G_1$ 与第2间隔件的透气度 $G_2$ 可以不同。

[0082] 间隔件的平均厚度 $T$ 可以处于 $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 的范围(例如 $20\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的范围)。间隔件的平均厚度可以利用依据JIS P 8118的恒压厚度测定器进行测定。

[0083] (电解电容器的制造方法的例子)

[0084] 以下对本公开的电解电容器的制造方法的例子进行说明。本公开的电解电容器也可以通过以下说明的方法以外的方法来制造。需要说明的是,对本公开的电解电容器进行了说明的事项可以应用于以下的制造方法,因此有时省略重复的说明。例如,电容器元件的构成要素等如上所述,因此有时省略重复的说明。另外,对以下的制造方法进行了说明的事项也可以应用于上述的电解电容器。

[0085] 本公开的制造方法包括工序(i)、工序(ii)和工序(iii)。以下对它们进行说明。

[0086] (工序(i))

[0087] 工序(i)为准备包含在表面具有电介质层的阳极体的电容器元件前体的工序(i)。工序(i)可以是利用公知的方法形成电容器元件前体的工序。

[0088] 工序(i)是形成电容器元件前体的工序,所述电容器元件前体包含在表面具有电介质层的箔状的阳极体、箔状的阴极体、以及配置在阳极体与阴极体之间的间隔件。在该情况下,如上所述,电容器元件前体可以为卷绕型,也可以为层叠型。即,电容器元件前体可以

为卷绕体。

[0089] 在工序(i)中使用的间隔件上预先附着导电性粒子。例如,使分散有导电性粒子的分散液(以下,有时称为“分散液A”)与间隔件接触后,使间隔件干燥,由此使导电性粒子附着于间隔件。分散液A的分散介质没有特别限定,可以为水、有机溶剂和它们的混合液。通过仅在间隔件的单面涂敷分散液A(例如利用喷涂的涂敷),能够使导电性粒子偏重存在。或者,在将包含导电性粒子的分散液A涂敷于间隔件时,可以使用导电性粒子的含有率不同的多种分散液A。具体而言,也可以通过在想要使导电性粒子偏重存在的面上使用更高浓度的分散液A(导电性粒子的含有率更高的分散液),从而使导电性粒子偏重存在。另外,也可以通过将由透气度不同的2片间隔件形成的间隔件浸渍于分散液A,从而使导电性粒子偏重存在。另外,也可以使导电性粒子附着于2片间隔件中的1片间隔件而进行重叠。或者,也可以通过使导电性粒子的附着量不同的2片间隔件重叠,从而使导电性粒子偏重存在。

[0090] 需要说明的是,在使用分散液A使导电性粒子偏重存在的情况下,导电性粒子优选具有在间隔件内的移动受到限制的粒径。通过使用具有在间隔件内的移动受到限制的粒径的导电性粒子,容易使导电性粒子偏重存在。这样的粒径根据间隔件的种类进行选择即可。

[0091] 在包含导电性高分子的分散液包含导电性高分子的粒子的情况下,导电性粒子的平均粒径可以大于导电性高分子的粒子的平均粒径。根据该构成,有时容易实现导电性高分子的粒子分散于间隔件整体且导电性粒子偏重存在的状态。

[0092] (工序(ii))

[0093] 工序(ii)是通过浸渗处理以与电介质层邻接的方式形成包含导电性高分子和导电性粒子的高分子层的工序。导电性高分子可以掺杂有掺杂剂。以下,对在导电性高分子中掺杂有掺杂剂的一个例子进行说明。

[0094] 工序(ii)的浸渗处理可以是使包含掺杂有掺杂剂的导电性高分子的分散液(以下,有时称为“分散液B”)浸渗至电容器元件前体的浸渗处理(x)。例如,通过在该分散液B中浸渍电容器元件前体,能够使分散液B浸渗。通过将浸渗至电容器元件前体的分散液B的分散介质除去(干燥),能够配置包含掺杂有掺杂剂的导电性高分子和导电性粒子的高分子层,以使其与电介质层邻接。需要说明的是,浸渗处理(x)可以进行多次。在该情况下,可以在进行第2次以后的浸渗处理(x)之前进行将浸渗的分散液的分散介质除去的干燥工序。需要说明的是,浸渗处理(x)中使用的分散液B可以包含微量的导电性粒子。

[0095] 分散液的分散介质没有特别限定,可以使用公知的分散介质。例如,作为分散介质,可以使用包含水的水性液体,也可以使用水。

[0096] 通过调整预先附着于间隔件的导电性粒子的质量(含有率)和分散液中的导电性高分子的质量(含有率),能够调整它们在所形成的电解质层中的比率。间隔件中的导电性粒子偏重存在,存在导电性粒子少的部分。因此,容易经由导电性粒子少的部分而浸渗导电性高分子和掺杂剂。其结果是,能够提高包含导电性粒子的电解质层中的导电性高分子和掺杂剂的含有率。

[0097] (工序(iii))

[0098] 工序(iii)是使非水溶剂浸渗至工序(ii)中形成的层的工序。由此,形成包含掺杂有掺杂剂的导电性高分子、导电性粒子和非水溶剂的电解质层。工序(iii)可以是使包含非水溶剂的电解质液浸渗至工序(ii)中形成的高分子层的工序。即,工序(iii)可以是使液态成

分(L)浸渗至工序(ii)中形成的高分子层的工序。

[0099] 工序(iii)中的浸渗的方法没有特别限定,可以使用公知的方法。例如,将经过了工序(ii)的电容器元件前体浸渍于非水溶剂(或电解液)即可。工序(iii)所使用的非水溶剂(或电解液)可以应用上述的非水溶剂(或电解液)。

[0100] 在本公开的制造方法中,掺杂剂可以为含有酸性基团的高分子掺杂剂,工序(iii)可以为使包含非水溶剂和溶解于非水溶剂的碱成分的电解液浸渗至高分子层的工序。

[0101] 通过工序(iii),能够得到电容器元件。在工序(iii)之后,使用工序(iii)中得到的构成要素来制作电解电容器即可。该工序没有特别限定,可以使用公知的方法。

[0102] 需要说明的是,工序(i)中使用的分散液A可以包含导电性高分子。通过使用包含导电性高分子的分散液A,从而在工序(i)中,能够在间隔件上形成导电性高分子层。在该情况下,工序(ii)可以进行也可以不进行。

[0103] 一个例子的制造方法包括:形成电容器元件的元件形成工序,所述电容器元件包含在表面具有电介质层的箔状的阳极体、箔状的阴极体、以及配置在阳极体与阴极体之间的间隔件;以及使液态成分(L)浸渗至所形成的电容器元件的浸渗工序。元件形成工序包括将导电性粒子和导电性高分子配置于间隔件的工序。在元件形成工序中,导电性粒子以偏重存在的方式进行配置。导电性粒子和导电性高分子可以通过上述的工序(i)、或工序(i)和(ii)进行配置。

[0104] 以下,参照附图对本公开的电解电容器的例子进行具体说明,但本公开的电解电容器不受以下的图限定。在以下说明的一个例子的电解电容器的构成要素中,能够应用上述的构成要素。另外,以下说明的一个例子的电解电容器的构成要素可以基于上述记载进行变更。另外,也可以将以下说明的事项应用于上述的实施方式。需要说明的是,有时对相同的部分标注相同的符号并省略重复的说明。

[0105] (实施方式1)

[0106] 在实施方式1中,对本公开的电解电容器的一个例子进行说明。该电解电容器为包含电容器元件的电解电容器。图1示意地示出实施方式1的电解电容器100的一个例子的截面。图2示出将图1所示的电解电容器100中所含的电容器元件10的一部分展开的示意图。

[0107] 如图1所示,电解电容器100包含:电容器元件10、容纳电容器元件10的有底壳体11、堵塞有底壳体11的开口的密封构件12、覆盖密封构件12的座板13、从密封构件12导出并贯通座板13的引线14A和14B、以及将引线14A和14B与电容器元件10的电极连接的引线片15A和15B。电容器元件10容纳于有底壳体11。有底壳体11的开口端附近向内侧进行了拉深加工,有底壳体11的开口端以铆接密封构件12的方式进行了卷曲加工。

[0108] 参照图2,电容器元件10包含:在表面具有电介质层的箔状的阳极体21、箔状的阴极体22、以及配置在它们之间的间隔件23和电解质层(未图示)。阳极体21和阴极体22以在它们之间配置有间隔件23的状态进行卷绕。卷绕体的最外周通过止卷带24进行固定。需要说明的是,图2示出了将卷绕体的最外周固定前的一部分展开的状态。

[0109] 实施例

[0110] 以下,通过实施例更详细地说明本公开的实施方式。在以下的实施例中,制作多个电解电容器并进行评价。

[0111] [电容器A1的制作]

[0112] 电容器A1是额定电压为35V、额定静电容量为270 $\mu$ F的卷绕型的电解电容器。按照以下的步骤制作电容器A1。

[0113] (阴极体和阳极体的准备)

[0114] 阴极体使用厚度70 $\mu$ m的Al箔(铝箔)。在表面形成有电介质层的阳极体按照以下的步骤制作。首先,准备厚度120 $\mu$ m的Al箔。对该Al箔进行直流蚀刻处理,使表面粗糙化。接下来,对Al箔实施化学转化处理。具体而言,使Al箔浸渍于己二酸铵水溶液,一边对Al箔施加50V的电压,一边在70 $^{\circ}$ C下进行30分钟化学转化处理,由此在Al箔的表面形成电介质层(厚度:约70nm)。这样,得到了在表面形成有电介质层的阳极体。然后,将该阳极体裁切成规定的尺寸,由此准备电容器A1的阳极体。

[0115] (PEDOT:PSS分散液的制备)

[0116] 通过以下的方法,制备掺杂有掺杂剂的导电性高分子的分散液。首先,通过将3,4-亚乙基二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸(掺杂剂)溶解于离子交换水,制备它们的混合溶液。一边搅拌所得到的混合溶液,一边添加溶解于离子交换水的硫酸铁(III)(氧化剂),进行聚合反应。反应后,对所得到的反应液进行透析,除去未反应单体和过量的氧化剂。由此,得到包含掺杂有聚苯乙烯磺酸(相对于聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)为约5质量%)的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)的分散液。以下,有时将掺杂有聚苯乙烯磺酸的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)称为“PEDOT:PSS”。

[0117] (向PEDOT:PSS分散液中的导电性粒子的添加)

[0118] 向包含2质量%的上述PEDOT:PSS的分散液中添加镍金属粒子(球状,平均粒径:2 $\mu$ m)。由此,制备包含PEDOT:PSS和导电性粒子的处理液A(分散液)。在处理液A中,设为(PEDOT:PSS的质量):(导电性粒子的质量)=40:60(在电容器A2~A4、C2和C3中使用的处理液中也同样)。

[0119] (导电性高分子层的形成)

[0120] 作为间隔件,准备无纺布(厚度50 $\mu$ m)。无纺布由合成纤维50质量%(聚酯纤维25质量%、芳族聚酰胺纤维25质量%)和纤维素50质量%构成,包含聚丙烯酰胺作为纸力增强剂。无纺布的密度为0.35g/cm<sup>3</sup>。

[0121] 从上述间隔件的一个主面涂布上述处理液A,在60 $^{\circ}$ C下干燥30分钟,接着在150 $^{\circ}$ C下干燥30分钟。由此,除去所涂布的处理液A中所含的分散介质(水)。由此,使含有导电性粒子的导电性高分子层偏重存在地形成于间隔件的一个主面。

[0122] (卷绕体的制作)

[0123] 将连接有引线的阳极引线片和阴极引线片分别连接至上述的阳极体和阴极体。然后,在阳极体与阴极体之间夹持上述间隔件地进行卷绕,将外侧表面用止卷带固定。此时,间隔件配置在阳极体与阴极体之间,以使得含有导电性粒子的导电性高分子层配置于阴极体侧。即,配置间隔件,以使得导电性粒子偏重存在于阴极体侧。如此制作了卷绕体。使制作的卷绕体浸渍于己二酸铵溶液,一边对阳极体施加50V的电压,一边在70 $^{\circ}$ C下再次进行60分钟化学转化处理。通过该化学转化处理,主要在阳极体的端面形成电介质层。然后,通过实施方式中说明的方法的一部分等制作电解电容器。

[0124] (电解液的浸渗)

[0125] 在室温、大气压下使电解液浸渗至形成有导电性高分子层的卷绕体。作为电解液,

使用将聚乙二醇、 $\gamma$ -丁内酯、环丁砜和邻苯二甲酸单(乙基二甲胺)(溶质)以聚乙二醇: $\gamma$ -丁内酯:环丁砜:邻苯二甲酸单(乙基二甲胺)=30:30:20:20的质量比混合而成的溶液。这样,得到了包含电解质层的电容器元件。将该电容器元件密封,完成电解电容器。然后,一边施加额定电压,一边在130℃下进行2小时老化处理。这样,得到了电容器A1。

[0126] [电容器A2的制作]

[0127] 电容器A2除了改变间隔件的配置的方法以外,以与电容器A1同样的材料和条件进行制作。在电容器A2的卷绕体中,间隔件以含有导电性粒子的导电性高分子层配置于阳极体侧(电介质层侧)的方式配置在阳极体与阴极体之间。即,以导电性粒子偏重存在于阳极体侧(电介质层侧)的方式配置间隔件。

[0128] [电容器A3的制作]

[0129] 电容器A3除了改变处理液A中使用的导电性粒子以外,以与电容器A1同样的材料和条件进行制作。电容器A3的制作中使用的处理液A中,作为导电性粒子,使用石墨烯粒子(鳞片状,平均粒径:0.4 $\mu$ m)代替镍金属粒子。电容器A3中,间隔件以含有导电性粒子的导电性高分子层配置于阴极体侧的方式配置在阳极体与阴极体之间。即,以导电性粒子偏重存在于阴极体侧的方式配置间隔件。

[0130] [电容器A4的制作]

[0131] 电容器A4除了改变间隔件的配置的方法以外,以与电容器A3同样的材料和条件进行制作。在电容器A4的卷绕体中,间隔件以含有导电性粒子的导电性高分子层配置于阳极体侧(电介质层侧)的方式配置在阳极体与阴极体之间。即,以导电性粒子偏重存在于阳极体侧(电介质层侧)的方式配置间隔件。

[0132] [电容器C1(比较例)的制作]

[0133] 电容器C1除了改变导电性高分子层的形成方法以外,以与电容器A1同样的材料和条件进行制作。电容器C1的导电性高分子层除了使用不含导电性粒子的处理液A以外,通过与电容器A1的导电性高分子层同样的方法形成。因此,电容器C1的导电性高分子层包含PEDOT:PSS,但不包含导电性粒子。

[0134] [电容器C2(比较例)的制作]

[0135] 电容器C2除了在间隔件上均匀地形成导电性高分子层以外,以与电容器A1同样的材料和条件进行制作。即,在电容器C2中,导电性粒子(镍粒子)分散在整个间隔件中,没有偏重存在。

[0136] [电容器C3(比较例)的制作]

[0137] 电容器C3除了在间隔件上均匀地形成导电性高分子层以外,以与电容器A3同样的材料和条件进行制作。即,在电容器C3中,导电性粒子(石墨烯粒子)分散在整个间隔件中,没有偏重存在。

[0138] (ESR的测定)

[0139] 对于如上所述制作的电解电容器,测定等效串联电阻(ESR)。ESR在20℃的环境下使用4端子测定用的LCR计进行测定。关于ESR,测定了电解电容器的制作后的初始值和将电解电容器高温放置(145℃下放置150小时和500小时)后的值。然后,通过下式求出ESR的初始值的相对值。ESR的初始值的相对值是将电容器C1的ESR的初始值设为100%时的相对值。另外,作为长期特性的指标,对于各个电容器,通过下式求出ESR变化率。

[0140] ESR的初始值的相对值(%) = 100 × (各电容器的ESR的初始值) / (电容器C1的ESR的初始值)

[0141] ESR变化率(%) = 100 × (各电容器的高温放置后的ESR的值) / (各电容器的ESR的初始值) - 100

[0142] 将上述电解电容器的ESR的评价结果示于表1。

[0143] [表1]

	ESR的初始值的相对值[%]	ESR变化率[%]	
		150 小时后	500 小时后
A1	10	10	10
A2	23	15	30
A3	12	14	22
A4	14	13	26
C1	100	132	188
C2	55	69	86
C3	22	25	27

[0144] 如表1所示,使导电性粒子偏重存在的电容器A1~A4的初始的ESR和高温放置后的ESR均低。使导电性粒子偏重存在于阴极体侧的电容器A1和A3的ESR特别低。

[0145] 产业上的可利用性

[0146] 本公开能够用于电解电容器及其制造方法。

[0147] 对本发明目前优选的实施方式进行了说明,但不这样的公开进行限定性解释。通过阅读上述公开,各种变形和改变对于本发明所属技术领域的本领域技术人员而言无疑是显而易见的。因此,所附的请求保护的应解释为在不脱离本发明的真正的精神和范围的情况下包含所有的变形和改变。

[0148] 附图标记说明

[0149] 10电容器元件

[0150] 21阳极体

[0151] 22阴极体

[0152] 23间隔件

[0153] 100电解电容器。

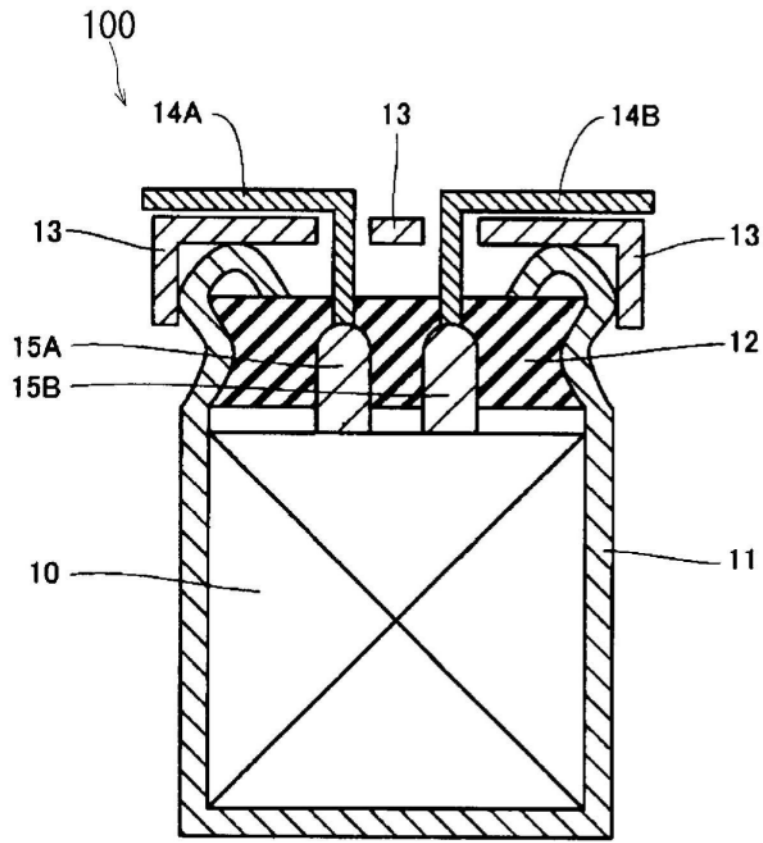


图1

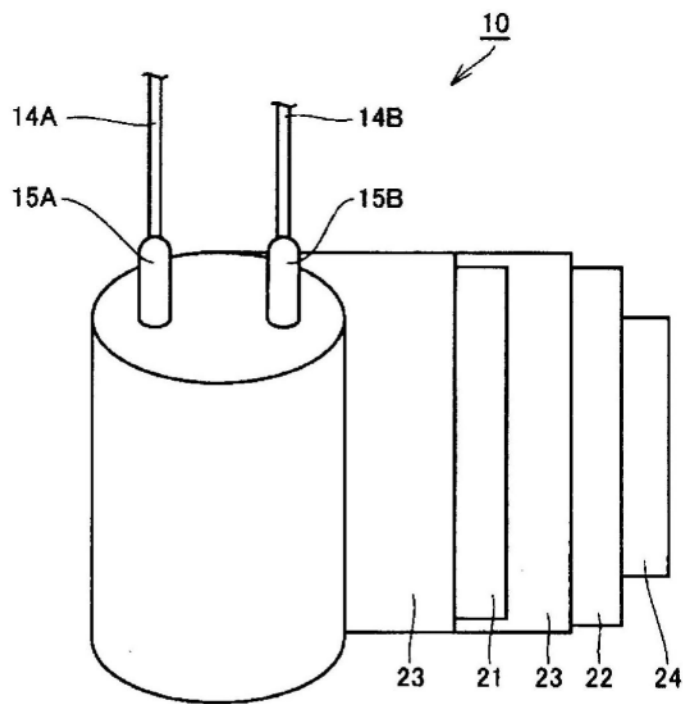


图2