(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118765428 A
(43)申请公布日 2024.10.11

(21)申请号 202380023914.7
(22)申请日 2023.02.20
(30)优先权数据
2022-030096 2022.02.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/005924 2023.02.20
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/162915 JA 2023.08.31
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本
(72)发明人 小林丈博
(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 9/035(2006.01)
H01G 9/02(2006.01)
H01G 9/028(2006.01)
H01G 9/055(2006.01)

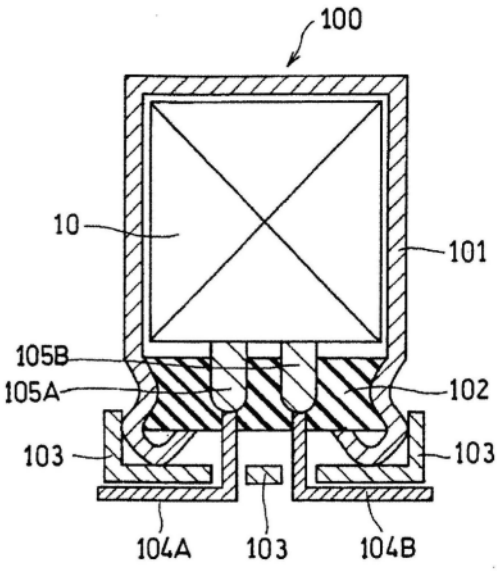
权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

电解电容器

(57)摘要

电解电容器包含电容器元件和液态成分。上述电容器元件包含表面具有电介质层的阳极箔以及与上述电介质层的至少一部分接触的导电性高分子成分。上述导电性高分子成分包含自掺杂型导电性高分子。上述液态成分包含:选自碳原子数4以上的亚烷基二醇和包含碳原子数为3以上的氧亚烷基的重复结构的聚亚烷基二醇中的至少一种溶剂。



CN 118765428 A

1.一种电解电容器,其包含电容器元件和液态成分,

所述电容器元件包含表面具有电介质层的阳极箔以及与所述电介质层的至少一部分接触的导电性高分子成分,

所述导电性高分子成分包含自掺杂型导电性高分子,

所述液态成分包含:选自碳原子数4以上的亚烷基二醇和包含碳原子数为3以上的氧亚烷基的重复结构的聚亚烷基二醇中的至少一种溶剂。

2.根据权利要求1所述的电解电容器,其中,所述具有电介质层的阳极箔的体积基准的细孔径的最频值为0.1μm以上且0.3μm以下。

3.根据权利要求1或2所述的电解电容器,其中,所述亚烷基二醇的碳原子数为6以下。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的电解电容器,其中,所述亚烷基二醇具有2个羟基各自键合的碳原子间介隔有至少1个碳原子的结构。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的电解电容器,其中,所述聚亚烷基二醇包含氧基C_{3-4}亚烷基的重复结构。

6.根据权利要求1~5中任一项所述的电解电容器,其中,所述聚亚烷基二醇的重均分子量为400以上。

7.根据权利要求1~6中任一项所述的电解电容器,其中,所述液态成分中的所述溶剂的含有率为30质量%以上且100质量%以下。

8.根据权利要求1~7中任一项所述的电解电容器,其中,所述自掺杂型导电性高分子具有共轭系高分子的骨架,并且每1分子所述共轭系高分子具有1个以上且3个以下的阴离子性基团。

9.根据权利要求1~8中任一项所述的电解电容器,其中,所述自掺杂型导电性高分子具有包含与噻吩化合物对应的单体单元的共轭系高分子的骨架、和导入到所述骨架中的阴离子性基团。

10.根据权利要求9所述的电解电容器,其中,所述阴离子性基团经由连接基团而被导入到所述骨架中,

所述连接基团包含碳原子数2以上的亚烷基。

11.根据权利要求1~10中任一项所述的电解电容器,其中,所述自掺杂型导电性高分子至少包含磺基。

12.根据权利要求1~11中任一项所述的电解电容器,其中,所述阳极箔包含铝。

13.根据权利要求1~12中任一项所述的电解电容器,其中,所述电容器元件包含阴极箔和介于所述阳极箔与所述阴极箔之间的隔膜,

所述导电性高分子成分浸渗于所述隔膜。

电解电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及电解电容器。

背景技术

[0002] 电解电容器中所含的电容器元件例如包含阳极体、形成于阳极体的表面的电介质层、和覆盖电介质层的至少一部分的阴极部。阴极部包含覆盖电介质层的至少一部分的导电性高分子。导电性高分子也被称为固体电解质。例如,专利文献1提出了使用如下导电性高分子溶液来形成固体电解电容器的固体电解质层,所述导电性高分子溶液含有导电性高分子、作为掺杂剂发挥功能的聚磺酸或其盐、多酸与碳材料的混合物、以及溶剂。

[0003] 作为小型且大容量而且ESR(等效串联电阻)低的电容器,将具有固体电解质层的电容器元件和电解液等液态成分容纳于壳体的电解电容器也被认为是有前景的。例如,专利文献2提出了一种电解电容器,其具备电容器元件、浸渗于电容器元件中的电解液、和将电容器元件与电解液一起密封的外装体,电解液包含作为聚亚烷基二醇和聚亚烷基二醇的衍生物中的至少一者的难挥发性溶剂。

[0004] 另外,固体电解质有时也使用自掺杂型的导电性高分子。例如,专利文献3提出了一种电容器,其中,阳极体至少局部用固体电解质涂覆过,所述固体电解质包含经异质掺杂(日文:異質ドープ)的导电性聚合物、不与经异质掺杂的导电性聚合物共价键合的抗衡离子和自掺杂的导电性聚合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2012/117994号(权利要求1、13和16)

[0008] 专利文献2:国际公开第2011/099261号(权利要求1)

[0009] 专利文献3:日本特开2021-36603号公报(权利要求14)

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 对于电解电容器,要求初始的ESR低、以及ESR的经时变化(ΔESR)小。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明的第1方面涉及一种电解电容器,其包含电容器元件和液态成分,

[0014] 上述电容器元件包含表面具有电介质层的阳极箔以及与上述电介质层的至少一部分接触的导电性高分子成分,

[0015] 上述导电性高分子成分包含自掺杂型导电性高分子,

[0016] 上述液态成分包含:选自碳原子数4以上的亚烷基二醇和包含碳原子数为3以上的氧亚烷基的重复结构的聚亚烷基二醇中的至少一种溶剂。

[0017] 发明效果

[0018] 在电解电容器中,能够将初始的ESR和ESR的经时变化抑制得低。

附图说明

[0019] 图1是本发明的一个实施方式的电解电容器的截面示意图。

[0020] 图2是将图1的电解电容器的电容器元件的一部分展开后的示意图。

具体实施方式

[0021] 在所附的技术方案中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,与本发明的其他目的和特征一起,通过对照附图的以下的详细的说明而能够更好地理解。

[0022] 在电解电容器中,例如使用导电性高的导电性高分子成分(共轭系高分子和掺杂剂等)时,在将初始的ESR抑制得低的方面是有利的。另外,如果将导电性高分子成分与电解液组合,则导电性高分子成分的劣化得以减轻,因此从抑制电解电容器的ESR的增加的方面出发是有利的。但是,在导电性高分子成分包含共轭系高分子和掺杂剂的情况下,在反复使用电解电容器的过程中发生脱掺杂、或发生脱掺杂后的共轭系高分子的分解。因此,难以抑制导电性高分子成分的导电性的经时降低。因此,难以抑制ESR的经时增加。

[0023] 另一方面,自掺杂型导电性高分子具有共轭系高分子的骨架、和通过共价键直接或间接地键合于该骨架的作为掺杂剂发挥功能的官能团(阴离子性基团等)。因此,如果使用自掺杂型导电性高分子,则能够得到高导电性,并且难以发生使用共轭系高分子和掺杂剂时那样的脱掺杂,因此也难以发生导电性的经时降低。因此,期待能够将初始的ESR和ESR的经时变化抑制得低。在固体电解电容器中,通过使用自掺杂型导电性高分子,能够将初始的ESR和ESR的经时变化抑制得低。

[0024] 这样,自掺杂型导电性高分子是具有优异性能的材料。但是,在将自掺杂型的导电性高分子与电解液等液态成分组合的情况下,与固体电解电容器的情况不同,有时无法将初始的ESR抑制得低,ESR的经时变化增加。因此,以往,在使用液态成分的情况下,即便使用自掺杂型导电性高分子,也难以得到具有实用水平的性能的电解电容器。据认为将自掺杂型导电性高分子与液态成分组合时的ESR的初始的增加和经时的增加是由于自掺杂型导电性高分子溶解于液态成分而引起的。在包含共轭系高分子和掺杂剂的导电性高分子成分中,由于掺杂剂分子的存在,所以共轭系高分子的取向性提高,能够得到高结晶性,因此导电性高分子成分变得刚性。这样的刚性的导电性高分子成分即使与液态成分接触,也不容易溶出。但是,在自掺杂型导电性高分子中,高分子链比较柔软,阴离子性基团等官能团的位置无规,而且高分子链的取向性低,结晶性低。因此,据认为自掺杂型导电性高分子容易与液态成分亲和,容易溶出到液态成分中。

[0025] 鉴于上述情况,(1)电解电容器包含电容器元件和液态成分。上述电容器元件包含表面具有电介质层的阳极箔以及与上述电介质层的至少一部分接触的导电性高分子成分。上述导电性高分子成分包含自掺杂型导电性高分子。上述液态成分包含:选自碳原子数4以上的亚烷基二醇和包含碳原子数为3以上的氧亚烷基的重复结构的聚亚烷基二醇中的至少一种溶剂。

[0026] 这样,在本发明的电解电容器中,将包含自掺杂型导电性高分子的导电性高分子成分、与含有选自碳原子数4以上的亚烷基二醇和包含碳原子数为3以上的氧亚烷基的重复结构的聚亚烷基二醇中的至少一种溶剂(以下,称为第1溶剂。)的液态成分组合。通过使用

包含第1溶剂的液态成分,从而尽管将自掺杂型导电性高分子与液态成分组合,也能够抑制自掺杂型导电性高分子向液态成分的溶出。因此,导电性高分子成分中的导电性通路得以维持,能够得到高导电性。另外,利用第1溶剂能够使导电性高分子成分充分溶胀,因此能够确保高导电性。其结果是,能够将初始的ESR和ESR的经时变化(更具体而言,反复使用电解电容器时的ESR的增加)抑制得低。

[0027] (2)在上述(1)中,上述具有电介质层的阳极箔的体积基准的细孔径的最频值可以为0.1μm以上且0.3μm以下。

[0028] (3)在上述(1)或(2)中,上述亚烷基二醇的碳原子数可以为6以下。

[0029] (4)在上述(1)~(3)的任一项中,上述亚烷基二醇具有2个羟基各自键合的碳原子间介隔有至少1个碳原子的结构。

[0030] (5)在上述(1)~(4)的任一项中,上述聚亚烷基二醇可以包含氧基C_{3-4}亚烷基的重复结构。

[0031] (6)在上述(1)~(5)的任一项中,上述聚亚烷基二醇的重均分子量可以为400以上。

[0032] (7)在上述(1)~(6)的任一项中,上述液态成分中的上述溶剂的含有率可以为30质量%以上且100质量%以下。

[0033] (8)在上述(1)~(7)的任一项中,上述自掺杂型导电性高分子可以具有共轭系高分子的骨架,并且每1分子上述共轭系高分子具有1个以上且3个以下的阴离子性基团。

[0034] (9)在上述(1)~(8)的任一项中,上述自掺杂型导电性高分子可以具有包含与噻吩化合物对应的单体单元的共轭系高分子的骨架、和导入到上述骨架中的阴离子性基团。

[0035] (10)在上述(9)中,上述阴离子性基团可以经由连接基团而被导入到上述骨架中。上述连接基团可以包含碳原子数2以上的亚烷基。

[0036] (11)在上述(1)~(10)的任一项中,上述自掺杂型导电性高分子可以至少包含磺基。

[0037] (12)在上述(1)~(11)的任一项中,上述阳极箔可以包含铝。

[0038] (13)在上述(1)~(12)的任一项中,上述电容器元件可以包含阴极箔、以及介于上述阳极箔与上述阴极箔之间的隔膜。上述导电性高分子成分可以浸渗于上述隔膜。

[0039] 包括上述(1)~(13)在内,以下更详细地对本发明的电解电容器进行说明。在技术上不矛盾的范围内,也可以将上述(1)~

[0040] (13)中的至少1个与以下记载的要素中的至少1个进行组合。

[0041] (电容器元件)

[0042] 电解电容器中所含的电容器元件至少包含:表面具有电介质层的阳极箔以及与电介质层的至少一部分接触的导电性高分子成分。

[0043] (阳极箔)

[0044] 阳极箔可以包含:阀作用金属、包含阀作用金属的合金、以及包含阀作用金属的化合物等。这些材料可以单独使用一种或组合使用两种以上。作为阀作用金属,例如优选使用铝、钽、铌、钛。

[0045] 其中,铝廉价且轻量,能够得到高导电性,因此经常用于电容器元件的阳极箔。但是,包含铝的阳极箔在使用液态成分的情况下,容易因导电性高分子成分中所含的阴离子

性基团或液态成分中所含的酸成分等而导致腐蚀。在本发明中,即使在使用包含铝的阳极箔的情况下,也能够抑制阳极箔的溶出,抑制腐蚀。据认为这是因为,通过使用自掺杂型导电性高分子,并且液态成分包含第1溶剂,从而自掺杂型导电性高分子在液态成分中的溶解受到抑制,液态成分的酸性度提高受到抑制,并且液态成分对阳极箔的亲和性过度提高受到抑制。包含铝的阳极箔可以包含铝金属,也可以包含铝合金,还可以包含这两者。

[0046] 阳极箔可以具有在表层具有细孔的多孔质部。具有多孔质部的阳极箔例如通过蚀刻等将包含阀作用金属的基材(箔状或板状的基材等)的表面粗糙化从而得到。粗糙化例如可以通过电解蚀刻或化学蚀刻等来进行。

[0047] (电介质层)

[0048] 电介质层通过利用化学转化处理等对阳极箔的表面的阀作用金属进行阳极氧化而形成。电介质层以覆盖阳极箔的至少一部分的方式形成即可。

[0049] 电介质层包含阀作用金属的氧化物。例如,使用钽作为阀作用金属时的电介质层包含Ta_2O_5,使用铝作为阀作用金属时的电介质层包含Al_2O_3。需要说明的是,电介质层不限于此,只要作为电介质发挥功能即可。

[0050] 电介质层通常形成于阳极箔的表面。在电介质层形成于阳极箔的多孔质部的表面的情况下,电介质层沿着多孔质部的孔、阳极箔表面的凹陷(凹坑)的内壁面形成。

[0051] 具有电介质层的阳极箔的体积基准的细孔径的最频值例如可以为0.1μm以上且0.5μm以下。细孔径的最频值也可以为0.1μm以上且0.3μm以下。在这样的情况下,自掺杂型导电性高分子容易侵入到形成于具有电介质层的阳极箔的细孔内,能够得到高容量。另外,自掺杂型导电性高分子变得更难以溶解,从而能够降低容量的经时变化。此外,通过维持自掺杂型导电性高分子的粒子彼此的连接点,从而维持高的导电性,因此能够进一步降低ESR的经时变化。

[0052] 具有电介质层的阳极箔的体积基准的细孔径的最频值是在使用水银孔率计测定的体积基准的细孔径分布中,对细孔径10μm以下的细孔测定细孔径时的最频值(众数直径)。在使用水银孔率计的细孔径分布的测定中,从电容器元件中取出阳极箔,使用溶剂(乙醇)将附着的导电性高分子成分除去,将由此得到的阳极箔切割成规定的尺寸(纵5mm×横5mm),使用所得到的样品。

[0053] (导电性高分子成分)

[0054] 导电性高分子成分包含自掺杂型导电性高分子。导电性高分子成分与电介质层的至少一部分接触。与电介质层的表面接触的导电性高分子成分可以构成层(有时称为导电性高分子层。)。导电性高分子成分构成电解电容器中的阴极体的至少一部分。导电性高分子成分可以根据需要包含其他共轭系高分子(非自掺杂型的共轭系高分子等)和掺杂剂中的至少一者。导电性高分子成分可以根据需要包含添加剂。

[0055] 自掺杂型导电性高分子通常包含阴离子性基团。作为阴离子性基团,可举出磺基、羧基、磷酸基、膦酸基等。在电解电容器的导电性高分子成分中,自掺杂型导电性高分子的阴离子性基团可以以阴离子、游离、酯和盐等任意形态被包含,也可以以与导电性高分子成分中所含的成分相互作用或复合化的形态被包含。在本说明书中,包括它们的所有形态在内简称为阴离子性基团。

[0056] 自掺杂型导电性高分子可以包含一种阴离子性基团,也可以包含两种以上。从容

易确保自掺杂型导电性高分子的更高的导电性的观点出发,自掺杂型导电性高分子可以至少包含磺基。然而,包含磺基的自掺杂型导电性高分子由于磺基的作用而容易溶解于液态成分,容易腐蚀阳极箔(包含铝的阳极箔等)等。但是,在本发明中,即使在自掺杂型导电性高分子包含磺基的情况下,通过使用包含第1溶剂的液态成分,也能够抑制自掺杂型导电性高分子在液态成分中的溶解。另外,能够抑制阳极箔的腐蚀。

[0057] 自掺杂型导电性高分子包含共轭系高分子的骨架和导入到该骨架中的阴离子性基团。可以说自掺杂型导电性高分的骨架由共轭系高分子构成。自掺杂型导电性高分子中所含的阴离子性基团的数量例如在构成自掺杂型导电性高分子的骨架的共轭系高分子每1分子中例如为1个以上且3个以下,可以为2个,也可以为1个。

[0058] 作为构成自掺杂型导电性高分子的骨架的共轭系高分子,例如可举出以聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚呋喃、聚乙炔、聚亚苯基、聚亚苯基亚乙烯、多并苯和聚噻吩亚乙烯基为基本骨架的高分子。上述高分子只要包含构成基本骨架的至少一种单体单元即可。上述高分子中也包括均聚物、两种以上的单体的共聚物、以及它们的衍生物(具有取代基的取代物等)。例如,聚噻吩中包括聚(3,4-乙烯二氧噻吩)等。自掺杂型导电性高分子在这些共轭系高分子的骨架中具有阴离子性基团。阴离子性基团可以直接导入到共轭系高分子的骨架中,也可以经由连接基团导入。作为连接基团,优选包含亚烷基的多价基团(二价基团)等。作为连接基团,例如可举出亚烷基等脂肪族多价基团(二价基团等)、-R^1-X-R^2-基(X为氧元素或硫元素,R^1和R^2相同或不同,为亚烷基。)。连接基团中所含的各亚烷基的碳原子数例如为1以上且10以下,可以为1以上且6以下。亚烷基可以为直链状,也可以为支链状。从容易取得由液态成分带来的高溶胀性与抑制向液态成分的溶出的平衡的观点出发,连接基团优选至少包含碳原子数2以上的亚烷基。这样的亚烷基的碳原子数可以为2以上(或3以上)且10以下,也可以为2以上(或3以上)且6以下。例如,R^1可以是碳原子数1以上且6以下的亚烷基,R^2可以为碳原子数2以上(或3以上)且10以下的亚烷基。但是,连接基团并不仅限定于这些。

[0059] 构成自掺杂型导电性高分子的骨架的共轭系高分子可以为聚吡咯、聚噻吩或聚苯胺。从容易得到高导电性和稳定性的观点出发,作为自掺杂型导电性高分子,优选具有包含与噻吩化合物对应的单体单元的共轭系高分子的骨架和导入到该骨架中的阴离子性基团的高分子。

[0060] 作为噻吩化合物,可举出具有噻吩环且能够形成对应的单体单元的重复结构的化合物。噻吩化合物可以在噻吩环的2位和5位连接而形成单体单元的重复结构。

[0061] 噻吩化合物例如可以在噻吩环的3位和4位中的至少一者具有取代基。3位的取代基与4位的取代基可以连接而形成与噻吩环稠合的环。作为噻吩化合物,例如可举出可以在3位和4位中的至少一者具有取代基的噻吩、亚烷基二氧噻吩化合物(乙烯二氧噻吩化合物等C_{2-4}亚烷基二氧噻吩化合物等)。亚烷基二氧噻吩化合物中也包括在亚烷基的部分具有取代基的化合物。

[0062] 作为取代基,优选烷基(甲基、乙基等C_{1-4}烷基等)、烷氧基(甲氧基、乙氧基等C_{1-4}烷氧基等)、羟基、羟基烷基(羟基甲基等羟基C_{1-4}烷基等)等,但不限于这些。在噻吩化合物具有2个以上的取代基的情况下,各个取代基可以相同,也可以不同。噻吩环(亚烷基二氧噻吩环中,噻吩环和亚烷基中的至少一者)可以具有上述阴离子性基团或含有阴离子性基团的基团(例如,磺基烷基等)作为取代基。

[0063] 自掺杂型导电性高分子可以具有至少包含与3,4-乙烯二氧噻吩化合物(3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT)等)对应的单体单元的共轭系高分子(PEDOT等)的骨架。至少包含与EDOT对应的单体单元的共轭系高分子的骨架可以仅包含与EDOT对应的单体单元,也可以在包含该单体单元的基础上还包含与EDOT以外的噻吩化合物对应的单体单元。

[0064] 自掺杂型导电性高分子的重均分子量(Mw)没有特别限定,例如为1,000以上且1,000,000以下,可以为1,000以上且100,000以下,也可以为5,000以上且50,000以下。可以根据所使用的自掺杂型导电性高分子的Mw来调节第1溶剂的种类或混合比率等,从而调节自掺杂型导电性高分子的溶出抑制与高导电性的平衡。

[0065] 需要说明的是,本说明书中,重均分子量(Mw)是利用凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算的值。需要说明的是,GPC通常使用聚苯乙烯凝胶柱和作为流动相的水/甲醇(体积比8/2)进行测定。

[0066] 导电性高分子成分中所含的自掺杂型导电性高分子的比率例如为50质量%以上,可以为75质量%以上,也可以为90质量%以上。导电性高分子成分中所含的自掺杂型导电性高分子的比率为100质量%以下。在自掺杂型导电性高分子在导电性高分子成分中所占的比率像这样比较高的情况下,更容易确保导电性高分子成分的高导电性和高稳定性。也可以仅由自掺杂型导电性高分子构成导电性高分子成分。

[0067] 作为导电性高分子成分中所含的其他导电性高分子(非自掺杂型的导电性高分子等),例如可举出共轭系高分子(非自掺杂型的共轭系高分子(例如,不具有阴离子性基团的共轭系高分子)等)和掺杂剂。作为共轭系高分子,可举出作为构成自掺杂型导电性高分子的主骨架的共轭系高分子而例示的共轭系高分子等。在共轭系高分子与构成自掺杂型导电性高分子的主骨架的共轭系高分子具有类似的骨架的情况下,容易得到高亲和性。例如,可以将包含噻吩化合物的单体单元的非自掺杂型的共轭系高分子与具有包含噻吩化合物的单体单元的主骨架的自掺杂型导电性高分子组合。作为与非自掺杂型的共轭系高分子的单体单元对应的噻吩化合物,可举出针对自掺杂型导电性高分子进行了说明的噻吩化合物。

[0068] 作为掺杂剂,可举出选自阴离子和聚阴离子(聚合物阴离子等)中的至少一种。作为阴离子,例如可举出硫酸根离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硼酸根离子、有机磺酸根离子、羧酸根离子等。作为生成磺酸根离子的掺杂剂,例如可举出对甲苯磺酸和萘磺酸等。从容易得到更高的稳定性的观点出发,可以使用聚合物阴离子。作为具有磺基的聚合物阴离子,例如可举出高分子型的聚磺酸。作为聚合物阴离子的具体例,可举出聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸(PSS(也包括共聚物和具有取代基的取代物等))、聚烯丙基磺酸、聚丙烯酸磺酸、聚甲基丙烯酸磺酸、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)、聚异戊二烯磺酸、聚酯磺酸(芳香族聚酯磺酸等)、苯酚磺酸酚醛树脂。然而,掺杂剂并不限定于这些具体例。

[0069] 形成为层状的导电性高分子成分(导电性高分子层)可以为单层,也可以由多个层构成。在导电性高分子层由多层构成的情况下,各层中所含的导电性高分子成分的组成(自掺杂型导电性高分子的种类和量、共轭系高分子的种类和量、掺杂剂的种类和量、添加剂的种类和量等)可以相同,也可以不同。

[0070] 导电性高分子成分(或导电性高分子层)例如使用包含自掺杂型导电性高分子的处理液(也称为液态组合物)来形成。例如,将具有电介质层的阳极箔、或包含具有电介质层的阳极箔和阴极体的电容器元件的前体(例如,具有电介质层的阳极箔和阴极箔隔着隔膜

卷绕而成的卷绕体)浸渍于液态组合物后,使其干燥,由此形成与电介质层接触的状态的导电性高分子成分(或导电性高分子层)。

[0071] 自掺杂型导电性高分子可以溶解于液态组合物,也可以分散成粒子状。液态组合物还可以包含其他成分(例如,其他共轭系高分子、掺杂剂、添加剂等)。

[0072] 液态组合物例如可以通过在液态介质中使自掺杂型导电性高分子的前体聚合(例如,氧化聚合)而得到。作为前体,可举出选自构成自掺杂型导电性高分子的单体、几个单体连接而成的低聚物和预聚物中的至少一种等。根据需要,在制备液态组合物时,可以使其他共轭系高分子和掺杂剂中的至少一者共存。

[0073] 作为液态介质,例如可举出水、有机液态介质。液态介质例如是在室温(20℃以上且35℃以下的温度)下为液态的介质。作为有机液态介质,例如可举出一元醇(甲醇、乙醇、丙醇等)、多元醇(乙二醇、甘油等)、或非质子性极性溶剂(N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、乙腈、丙酮、苯甲腈等)。液态组合物可以包含一种液态介质,也可以包含两种以上。

[0074] 在液态组合物包含粒子状的自掺杂型导电性高分子的情况下,从容易填充到多孔质部的孔内的观点出发,自掺杂型导电性高分子的粒子的平均粒径可以为100nm以下,也可以为50nm以下。平均粒径的下限没有特别限定,例如为0.5nm以上或5nm以上。需要说明的是,此处所说的平均粒径是指体积基准的粒度分布中的中值粒径(D50)。自掺杂型导电性高分子的平均粒径例如可以根据基于动态光散射法(DLS)的粒径分布求出。具体而言,使用包含自掺杂型导电性高分子的粒子的水分散液(例如,液态分散体),通过动态光散射法式粒度分布测定装置(HORIBA公司制,LB-550),以体积基准测定粒子的粒度分布,将其中值粒径(D50)作为平均粒径。

[0075] (阴极体)

[0076] 阴极体可以使用金属箔(阴极箔)。金属的种类没有特别限定,例如可以使用铝、钽、铌等阀作用金属或包含阀作用金属的合金。根据需要,可以对金属箔的表面进行粗糙化。可以在金属箔的表面设置化学转化被膜,也可以设置与构成金属箔的金属不同的金属(异种金属)、非金属的被膜。作为异种金属、非金属,例如可以举出钛之类的金属、碳的之类的非金属等。

[0077] (隔膜)

[0078] 可以在阴极箔与阳极箔之间配置隔膜。作为隔膜,没有特别限制,例如可以使用包含纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、维尼纶、聚酰胺(例如,脂肪族聚酰胺、芳族聚酰胺等芳香族聚酰胺)的纤维的无纺布等。

[0079] 在电容器元件包含隔膜的情况下,导电性高分子成分可以浸渗于隔膜。导电性高分子成分可以介隔于阳极箔与阴极箔之间,与电介质层的至少一部分和阴极箔的至少一部分接触。在本发明中,通过自掺杂型导电性高分子与液态成分的组合,能够得到导电性高分子成分的高导电性,因此,在这些方式中,也可以将初始的ESR和ESR的经时变化抑制得低。

[0080] (其他)

[0081] 电解电容器可以为卷绕型,也可以为芯片型或层叠型中的任一种。电解电容器具有至少1个电容器元件即可,也可以具有多个电容器元件。例如,电解电容器可以具备2个以上的电容器元件的层叠体,也可以具备2个以上的卷绕型的电容器元件。电容器元件的构成或数量根据电解电容器的类型或用途等进行选择即可。

[0082] (液态成分)

[0083] 液态成分通常包含非水溶剂。液态成分包含:选自碳原子数4以上的亚烷基二醇和包含碳原子数为3以上的氧亚烷基的重复结构的聚亚烷基二醇中的至少一种溶剂(第1溶剂)。通过液态成分包含第1溶剂,能够得到利用液态成分使导电性高分子成分溶胀的效果,并且抑制自掺杂型导电性高分子在液态成分中的溶解。由于能够确保导电性高分子成分的高导电性,所以能够将初始的ESR和ESR的经时变化抑制得低。

[0084] 聚亚烷基二醇还包括具有2种以上氧亚烷基单元的共聚物、对亚烷基二醇加成了碳原子数3以上的环氧烷而成的加成物(其中,亚烷基二醇的亚烷基部位与环氧烷的亚烷基部位的结构不同)等。第1溶剂中所含的亚烷基部位可以为直链状,也可以为支链状。

[0085] 作为碳原子数4以上的亚烷基二醇,例如可举出丁二醇(1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇等)、戊二醇(1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、2,4-戊二醇、1,5-戊二醇等)、己二醇(3-甲基-2,4-戊二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、1,4-己二醇、1,6-己二醇等)、二羟基辛烷(2-乙基-1,3-己二醇、1,2-二羟基辛烷、1,8-二羟基辛烷等)、二羟基壬烷(2-甲基-1,8-二羟基辛烷、1,9-壬二醇等)、二羟基癸烷等。亚烷基二醇的碳原子数可以为4以上且10以下,也可以为4以上且8以下。从容易调节与导电性高分子成分的亲和性、并且容易使导电性高分子成分溶胀、容易得到更高的容量的观点出发,亚烷基二醇的碳原子数可以为4以上且6以下。亚烷基二醇的2个羟基各自可以与亚烷基部位中所含的伯碳原子、仲碳原子和叔碳原子中的任一者键合。亚烷基二醇中,可以在键合有各羟基的碳原子间介隔有至少1个碳原子。在该情况下,偶极间力项δp变大,导电性高分子成分的溶胀效果进一步提高,由此能够进一步提高导电性。

[0086] 上述聚亚烷基二醇包含碳原子数3以上的氧亚烷基(氧C_{3-4}亚烷基等)的重复结构即可,也可以包含碳原子数3以上的氧亚烷基(氧C_{3-4}亚烷基等)的重复结构和氧亚乙基的重复结构。氧亚烷基的碳原子数可以为6以下,也可以为4以下。碳原子数为3以上的氧亚烷基单元(氧C_{3-4}亚烷基单元等)在构成聚亚烷基二醇的单体单元整体中所占的比率可以为50摩尔%以上,也可以为70摩尔%以上或90摩尔%以上。作为这样的聚亚烷基二醇,可举出PPG、聚四亚甲基二醇、聚丁二醇(聚C_{3-4}亚烷基二醇等)、聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物(例如,包含单体单元整体的50摩尔%以上的氧亚丙基单元的共聚物)、乙二醇的环氧丙烷加成物、碳原子数4以上的亚烷基二醇的环氧丙烷加成物、C_{2-3}亚烷基二醇的环氧丁烷加成物、碳原子数5以上的亚烷基二醇的环氧丁烷加成物等。环氧烷所加成的亚烷基二醇的碳原子数例如为10以下,可以为8以下或6以下。聚亚烷基二醇中的氧亚烷基单元的重复数例如为2以上且600以下,可以为2以上且10以下,也可以大于10且为600以下(例如,100以上且600以下)。环氧烷加成物中的环氧烷单元的个数可以为1以上,环氧烷单元的个数的合计可以为2以上。环氧烷加成物中的环氧烷单元的重复数的合计可以为2以上且50以下,也可以为2以上且20以下。

[0087] 聚亚烷基二醇的Mw例如为1000以下,可以为150以上(或200以上)且1000以下,也可以为150以上(或200以上)且700以下。在聚亚烷基二醇的Mw为这样的范围的情况下,抑制自掺杂型导电性高分子在液态成分中的溶解的效果提高。此外,使导电性高分子成分溶胀的效果提高,能够进一步提高电介质层的被膜修复性和导电性高分子成分的导电性。

[0088] 液态成分可以包含第1溶剂和第1溶剂以外的非水溶剂(以下,称为第2溶剂)。作为

第2溶剂,可举出选自第1溶剂以外的醇系溶剂、砜化合物、内酯化合物和碳酸酯化合物中的至少一种等。从抑制自掺杂型导电性高分子的溶解的效果和使导电性高分子成分溶胀的效果提高的观点出发,第1溶剂在液态成分中所含的非水溶剂中所占的比率优选为50质量%以上,更优选为75质量%以上或90质量%以上。第1溶剂在非水溶剂中所占的比率为100质量%以下。也可以仅由第1溶剂构成非水溶剂。

[0089] 液态成分中的第1溶剂的含有率例如为30质量%以上,可以为50质量%以上或55质量%以上。在第1溶剂的含有率为这样的范围的情况下,抑制自掺杂型导电性高分子在液态成分中的溶解的效果和使导电性高分子成分溶胀的效果进一步提高。液态成分中的第1溶剂的含有率可以为100质量%以下,考虑到溶质和添加剂等的浓度,例如可以为85质量%以下或75质量%以下。这些下限值和上限值可以任意组合。液态成分中的第1溶剂的含有率例如可以为30质量%以上且100质量%以下,也可以为50质量%以上(或55质量%以上)且100质量%以下。在这些范围内,也可以将上限值变更为上述范围。

[0090] 作为第2溶剂的醇系溶剂包含一元醇和多元醇。从容易得到电介质层的高修复性的观点出发,醇系溶剂可以至少包含多元醇。作为多元醇,可举出第1溶剂以外的二醇化合物、甘油化合物、糖醇化合物等。

[0091] 作为二醇化合物,除了第1溶剂以外,可举出亚烷基二醇、聚亚烷基二醇、多元醇的环氧烷加成物等。作为亚烷基二醇,可举出乙二醇(EG)、丙二醇(PG)、三亚甲基二醇(C_{2-3}亚烷基二醇等)等。亚烷基二醇可以为直链状和支链状中的任一种。作为聚亚烷基二醇,可举出二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇(PEG)等。作为多元醇的环氧烷加成物,例如可举出多元醇的C_{2-4}环氧烷加成物(环氧乙烷加成物、环氧丙烷加成物等),还包含多元醇的聚C_{2-4}环氧烷加成物(聚环氧乙烷加成物等)。作为环氧烷加成的多元醇,除了三羟甲基丙烷等以外,还可举出糖醇(甘油、赤藓糖醇、甘露醇、季戊四醇等)等。聚亚烷基二醇中的氧亚烷基单元的重复数、环氧烷加成物中的加成部分的环氧烷单元的个数、或加成部分的环氧烷单元的重复数的合计分别可以从针对第1溶剂记载的上述范围中选择。

[0092] 作为甘油化合物,可举出甘油、聚甘油(二甘油、三甘油等)。聚甘油中的甘油单元的重复数例如为2以上且20以下,可以为2以上且10以下。作为糖醇化合物,可举出糖醇(赤藓糖醇、甘露醇、季戊四醇等)。

[0093] 作为砜化合物,可举出环丁砜(SL)、二甲基亚砜和二乙基亚砜等。作为内酯化合物,可举出γ-丁内酯(GBL)、γ-戊内酯等。作为碳酸酯化合物,可举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和氟代碳酸亚乙酯等。

[0094] 在液态成分包含第1溶剂和第2溶剂的情况下,与使用醇系的第2溶剂的情况相比,使用包含选自砜化合物和内酯化合物中的至少一种的第2溶剂在抑制ESR的经时变化方面是有利的。

[0095] 非水溶剂中的各溶剂的定性和定量分析可以使用液态成分并利用GC-MS分析来进行。GC-MS分析可以在下述条件下进行。

[0096] 装置:GCMS-QP2010(株式会社岛津制作所制)

[0097] 样品量:1μL

[0098] 柱:DB-WAX(长度30m,内径0.25mm,吸附剂的膜厚0.25μm,耐热上限温度260℃)

[0099] 升温流程:50℃保持1分钟→以10℃/分钟升温至250℃→250℃保持20分钟

[0100] 离子束源温度设定:200℃

[0101] 接口温度:250℃

[0102] (溶质)

[0103] 液态成分可以包含溶质。作为溶质,可举出酸成分、碱成分等。

[0104] 作为酸成分,例如可举出具有羰氧键的酸(羧酸、氧代碳酸、米氏酸等)、具有羰氧键的酸或酚化合物的配位化合物、酚化合物(苦味酸、对硝基苯酚、邻苯三酚、邻苯二酚等)、含硫的酸(硫酸、磺酸(芳香族磺酸等)、氧代芳香族磺酸(苯酚-2-磺酸等)等)、具有磺酰亚胺键的化合物、含硼的酸(硼酸、卤代硼酸(四氟硼酸等)、或它们的偏酯等)、含磷的酸(磷酸、卤代磷酸(六氟磷酸等)、膦酸、次膦酸、或它们的偏酯等)、含氮的酸(硝酸、亚硝酸等)、对硝基苯。作为上述羧酸,可举出脂肪族羧酸、芳香族羧酸(也包括磺基芳香族羧酸(对磺基苯甲酸、3-磺基邻苯二甲酸、5-磺基水杨酸等))等。从稳定性高的方面出发,优选芳香族羧酸(特别是芳香族羟基酸(苯甲酸、水杨酸等)、芳香族多元羧酸(邻苯二甲酸、均苯四酸等))。作为具有磺酰亚胺键的化合物,可举出糖精、1,2-苯二磺酰亚胺、环六氟丙烷-1,3-双(磺酰基)酰亚胺、4-甲基-N-[(4-甲基苯基)磺酰基]苯磺酰胺、二苯磺酰亚胺、三氟甲磺酰苯胺、N-[(4-甲基苯基)磺酰基]乙酰胺、苯磺酰苯胺、N,N'-二苯基硫酰胺等。作为上述配位化合物,例如可举出选自硼、铝和硅中的至少一种中心原子与在该中心原子上具有羰氧键的酸键合而成的配位化合物。作为配位化合物的具体例,可举出硼二水杨酸、硼二草酸、硼二甘醇酸、硼二没食子酸、硼二邻苯二酚、硼二连苯三酚。液态成分可以包含一种酸成分,也可以包含两种以上。酸成分中,优选芳香族羧酸(邻苯二甲酸、水杨酸、苯甲酸等)、上述配位化合物(硼二水杨酸、硼二草酸、硼二甘醇酸等),其中,优选邻苯二甲酸、水杨酸、硼二水杨酸等。

[0105] 酸成分在液态成分中可以以游离的形态被包含,也可以以阴离子的形态被包含,还可以以盐的形态被包含。有时包括它们的全部形态在内称为酸成分。

[0106] 液态成分可以与酸成分一起包含碱成分。通过碱成分,从而酸成分的至少一部分被中和。因此,能够提高酸成分的浓度,并且抑制由酸成分导致的电极的腐蚀。

[0107] 作为碱成分,例如可举出氨、胺(具体而言,伯胺、仲胺、叔胺)、季铵化合物和脒鎓化合物。液态成分可以包含一种碱成分,也可以包含两种以上。

[0108] 胺可以为脂肪族、芳香族和杂环式中的任一种。作为胺,例如可举出三甲胺、二乙胺、乙基二甲胺、三乙胺、乙二胺、苯胺、吡咯烷、咪唑(1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓等)、4-二甲基氨基吡啶。作为季铵化合物,例如可举出脒化合物(也包括咪唑化合物)。

[0109] 液态成分可以以游离的形态包含碱成分,也可以以阳离子的形态包含碱成分,还可以以盐的形态包含碱成分。有时包括它们的所有形态在内称为碱成分。

[0110] 酸成分的总量相对于碱成分的摩尔比(=酸成分/碱成分)例如可以为0.5以上(或1以上)且50以下,也可以为1.1以上(或1.5以上)且20以下。

[0111] 从容易进一步抑制自掺杂型的导电性高分子的溶解的观点出发,液态成分的pH可以为1以上且4以下,也可以为1以上且3.5以下。

[0112] 从确保液态成分中的溶质的高解离性、容易得到电介质层的高被膜修复性的观点出发,液态成分中的溶质的浓度可以为0.1质量%以上且25质量%以下,也可以为0.5质量%以上且25质量%以下(或15质量%以下)。需要说明的是,酸成分的浓度不是换算成阴

离子或盐,而是换算成游离酸来求出。同样地,碱成分的浓度不是换算成阳离子或盐,而是换算成游离碱来求出。

[0113] (其他)

[0114] 在电容器元件中,阴极引线端子的一个端部与阴极体电连接。阳极引线端子的一个端部与阳极体电连接。各引线端子例如可以通过焊接等与电极(金属箔等)接合,也可以经由导电性粘接剂与电极接合。

[0115] 电解电容器通过将电容器元件和液态成分容纳于壳体或外装体而制作。例如,可以将电容器元件和液态成分收纳于有底壳体,用密封体将有底壳体的开口封口,由此形成电解电容器。此时,阳极引线端子的另一端部和阴极引线端子的另一端部分别从壳体或外装体引出。从壳体或外装体露出的各端子的另一端部用于与应搭载电解电容器的基板的焊接连接等。

[0116] 以下,基于实施方式更具体地说明本发明的电解电容器。然而,本发明的电解电容器并不限定于以下的实施方式。

[0117] 图1是本实施方式的电解电容器的截面示意图,图2是将该电解电容器的电容器元件的一部分展开后的示意图。

[0118] 电解电容器例如具备电容器元件10、容纳电容器元件10和未图示的液态成分的有底壳体101、堵塞有底壳体101的开口的密封构件102、覆盖密封构件102的座板103、从密封构件102导出并贯通座板103的引线104A、104B、以及将引线与电容器元件10的电极连接的引线接头105A、105B。有底壳体101的开口端附近向内侧进行了拉深加工,开口端进行了卷曲加工以凿紧于密封构件102。

[0119] 电容器元件10例如是如图2所示的卷绕体。卷绕体具备与引线接头105A连接的阳极箔11、与引线接头105B连接的阴极箔12和隔膜13。阳极箔11和阴极箔12隔着隔膜13进行卷绕。卷绕体的最外周由止卷带14进行固定。需要说明的是,图2示出了固定卷绕体的最外周之前的、卷绕体的一部分被展开的状态。

[0120] 在电容器元件10中,在阳极箔11的至少一部分的表面形成有未图示的电介质层。在阳极箔11与阴极箔12之间介隔有隔膜13和未图示的导电性高分子成分。导电性高分子成分与电介质层的至少一部分接触。另外,导电性高分子成分与阴极箔12的至少一部分接触。并且,导电性高分子成分和隔膜中浸渗有液态成分。

[0121] [实施例]

[0122] 以下,基于实施例和比较例具体地说明本发明,但本发明并不限定于以下的实施例。

[0123] 《电解电容器E1～E10和C1～C4的制作》

[0124] 制作额定电压35V、额定静电电容150μF的卷绕型的电解电容器(直径8mm×L(长度)10mm)。以下,对电解电容器的具体的制造方法进行说明。

[0125] (阳极箔的准备)

[0126] 对厚度100μm的铝箔进行蚀刻处理,使铝箔的表面粗糙化。然后,通过化学转化处理在铝箔的表面形成电介质层。化学转化处理通过将铝箔浸渍于己二酸铵溶液并对其施加60V的电压来进行。然后,裁切铝箔,从而准备了阳极箔。

[0127] (阴极箔的准备)

[0128] 对厚度50μm的铝箔进行蚀刻处理,使铝箔的表面粗糙化。然后,裁切铝箔,从而准备了阴极箔。

[0129] (卷绕体的制作)

[0130] 在阳极箔和阴极箔上连接阳极引线接头和阴极引线接头,一边卷入引线接头一边隔着隔膜卷绕阳极箔和阴极箔。在从卷绕体突出的各引线接头的端部分别连接阳极引线和阴极引线。对所制作的卷绕体再次进行化学转化处理,在阳极箔的被切断的端部形成电介质层。接下来,将卷绕体的外侧表面的端部用止卷带固定而制作卷绕体。

[0131] (液态组合物的准备)

[0132] 准备包含自掺杂型的聚噻吩系高分子的水分散液(液态组合物)。液态组合物中的聚噻吩系高分子的浓度为4质量%。聚噻吩系高分子的粒子是粒径小于1nm的非常小的粒子。作为自掺杂型的聚噻吩系高分子,使用在PEDOT骨架上具有经由包含丁烯基的连接基团而键合的磺基的PEDOT(Mw:约10,000)。

[0133] 需要说明的是,在比较例4中,使用包含掺杂有PSS的PEDOT的水分散液(浓度4质量%)来代替包含自掺杂型的聚噻吩系高分子的水分散液。

[0134] (固体电解质的形成)

[0135] 在减压气氛(40kPa)中,将卷绕体在容纳于规定容器的液态混合物中浸渍5分钟,然后,从液态混合物中提起卷绕体。接下来,使浸渗有液态混合物的卷绕体在150℃的干燥炉内干燥20分钟,由此将包含自掺杂型的聚噻吩系高分子的导电性高分子成分(固体电解质)配置在具有电介质层的阳极箔与阴极箔之间。导电性高分子成分与电介质层的至少一部分和阴极箔的至少一部分接触,并浸渗于隔膜。由此形成了电容器元件。

[0136] (液态成分(电解液)的制备)

[0137] 将表1所示的溶剂和溶质混合,以使得各成分在液态成分中的含有率成为表1所示的值。作为溶质,使用邻苯二甲酸三乙胺(盐)。需要说明的是,溶剂和溶质的合计为100质量%。如此制备了液态成分(电解液)。

[0138] (电解电容器的组装)

[0139] 在减压气氛(40kPa)中,将形成有导电性高分子成分(固体电解质)的上述卷绕体在液态成分中浸渍5分钟。由此,得到了浸渗有液态成分的电容器元件。将所得到的电容器元件容纳于壳体,使用封口体将壳体的开口部密封。由此,完成了如图1所示的电解电容器。然后,一边对电解电容器施加额定电压,一边在130℃下进行2小时老化处理。作为封口体,使用包含丁基橡胶的弹性构件。

[0140] [评价:ESR和静电电容的测定]

[0141] 在20℃的环境下,使用4端子测定用的LCR计,测定各电解电容器的频率100kHz下的ESR(mΩ),并且测定频率120Hz下的静电电容(μF)。并且,求出20个电解电容器中的ESR的平均值(初始的ESR)和静电电容Cap的平均值(初始的Cap)。

[0142] 接下来,将电解电容器容纳于145℃气氛的恒温槽中,在施加额定电压的状态下保持500小时,由此进行加速试验。然后,按照与初始的ESR和Cap的情况同样的步骤,在20℃环境下测定ESR和Cap,求出20个固体电解电容器的平均值(加速试验后的ESR和Cap)。测定加速试验后的ESR,求出相对于初始ESR的变化差分值(ΔESR=加速试验后的ESR-初始ESR)。另外,求出加速试验后的Cap相对于初始的Cap的比率(=加速试验后的Cap/初始的Cap×

100(%))作为Cap变化率。Cap变化率是Cap的经时变化的指标。初始ESR、加速试验后的ESR和Cap变化率分别以将比较例1的值设为100时的比率表示。

[0143] [评价:具有电介质层的阳极箔的细孔径的最频值]

[0144] 对于从任意选择的1个电容器元件中取出的具有电介质层的阳极箔,按照已叙述的步骤求出体积基准的细孔径的最频值。

[0145] 将评价结果示于表1。表中,E1～E10为实施例,C1～C4为比较例。

[0146] [表1]

[0147]

	导电性高分子成分	液态成分						细孔径的最频值(μm)	初始ESR	加速试验后的ΔESR	加速试验后的Cap变化率
		第1溶剂	质量%	第2溶剂	质量%	溶质	质量%				
C1	自掺杂型	—	—	乙二醇	75	邻苯二甲酸三乙胺	25	0.2	1745	1210	100
C2	自掺杂型	—	—	二乙二醇	75		25	0.2	100	100	100
C3	自掺杂型	—	—	γ-丁内酯	75		25	0.15	55	4	94
E1	自掺杂型	PEG	75	—	—	邻苯二甲酸三乙胺	25	0.2	22	7	100
E2	自掺杂型	PPG	75	—	—		25	0.03	16	4	91
E3	自掺杂型	PPG	75	—	—		25	0.1	16	4	97
E4	自掺杂型	PPG	75	—	—		25	0.2	16	4	100
E5	自掺杂型	PPG	75	—	—		25	0.3	16	4	95
E6	自掺杂型	PPG	75	—	—		25	0.8	16	4	94
E7	自掺杂型	PPG	30	乙二醇	45		25	0.2	38	17	100
E8	自掺杂型	PPG	55	乙二醇	20		25	0.2	30	10	100
E9	自掺杂型	PPG	30	γ-丁内酯	45		25	0.2	27	4	100
E10	自掺杂型	PPG	55	γ-丁内酯	20		25	0.2	20	4	100
C4	PEDOT	PPG	75			邻苯二甲酸三乙胺	25	0.15	73	20	88

PEG:聚乙二醇(Mw=200)
PPG:聚丙二醇(Mw=400)

[0148] 如表1所示,在不使用第1溶剂而使用作为第2溶剂的乙二醇或二乙二醇的情况下,初始的ESR和加速试验后的ESR(即ΔESR)均为非常大的值(C1、C2)。据认为这是因为,初始

阶段起导电性高分子成分溶出至液态成分中,导电性高分子成分的导电性变低,而且在加速试验时导电性高分子成分也持续溶解于液态成分中,从而导电性降低。另外,对于不使用第1溶剂而使用了作为第2溶剂的γ-丁内酯的C3而言,虽然ΔESR被抑制得低,但初始的ESR变高。据认为这是因为,导电性高分子成分不易因液态成分而溶胀,从而初始阶段的导电性高分子成分的导电性变低。

[0149] 与此相对,在使用了包含第1溶剂的液态成分的实施例中,初始的ESR和加速试验后的ESR(ΔESR)均被抑制得低(E1~E10)。据认为这是因为,导电性高分子成分因液态成分而充分溶胀,能够得到高导电性,并且抑制了加速试验时的导电性高分子成分向液态成分中的溶出。另一方面,即使在使用包含第1溶剂的液态成分的情况下,在导电性高分子成分不包含自掺杂型导电性高分子的C4中,虽然初始的ESR和ΔESR与C1、C2相比被抑制得低,但与E1~E10相比,ΔESR、容量变化率不充分。据认为与E1~E10相比,C4中ΔESR大、容量变化率低的原因在于,因加速试验而发生脱掺杂,由此发生导电性高分子的劣化,固体电解质层的导电性降低。

[0150] 另外,在实施例中,在具有电介质层的阳极箔的体积基准的细孔径的最频值为0.1μm以上且0.3μm以下的情况下,存在加速试验后也能够得到比较高的容量的趋势。据认为这是因为导电性高分子成分容易侵入电介质层表面的微细的凹部,而且抑制了加速试验时的导电性高分子成分的溶出。

[0151] 对本发明目前优选的实施方式进行了说明,但不对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,所附的请求保护的范围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括所有的变形和改变。

[0152] 产业上的可利用性

[0153] 本发明的电解电容器可以用作混合型电解电容器。电解电容器的ESR的经时变化小,可靠性优异。因此,特别适合于要求高可靠性的用途。但是,电解电容器的用途并不仅限定于这些。

[0154] 附图标记说明

[0155] 100:电解电容器

[0156] 101:有底壳体

[0157] 102:密封体

[0158] 103:座板

[0159] 104A、104B:引线

[0160] 10SA、105B:引线接头

[0161] 10:电容器元件

[0162] 11:阳极箔

[0163] 12:阴极箔

[0164] 13:隔膜

[0165] 14:止卷带

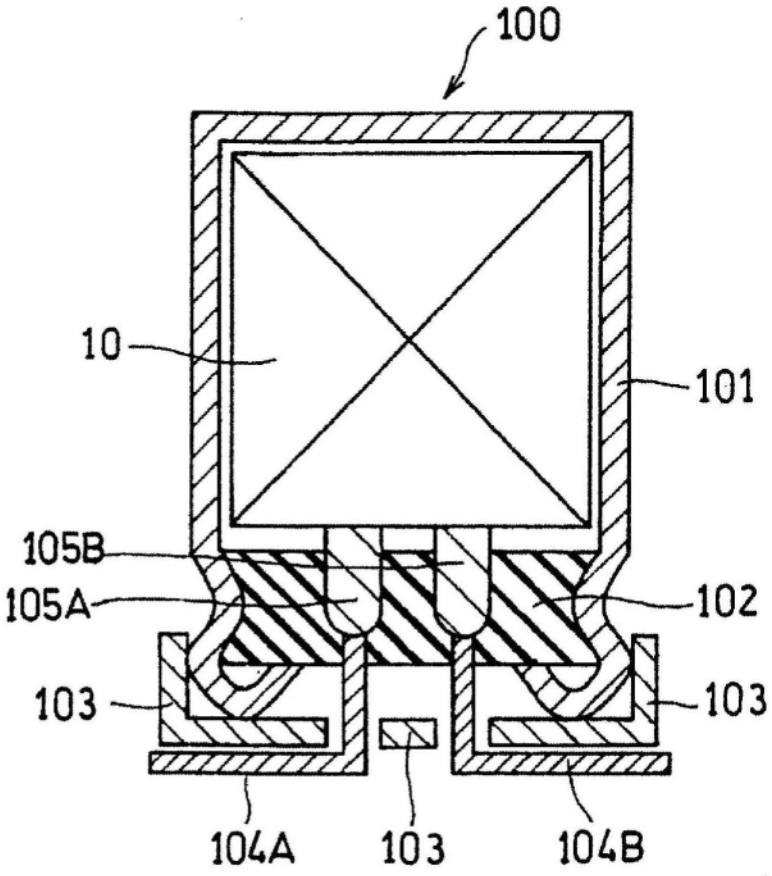

100
10
101
105B
105A
102
103
103
104A
103
104B

图1

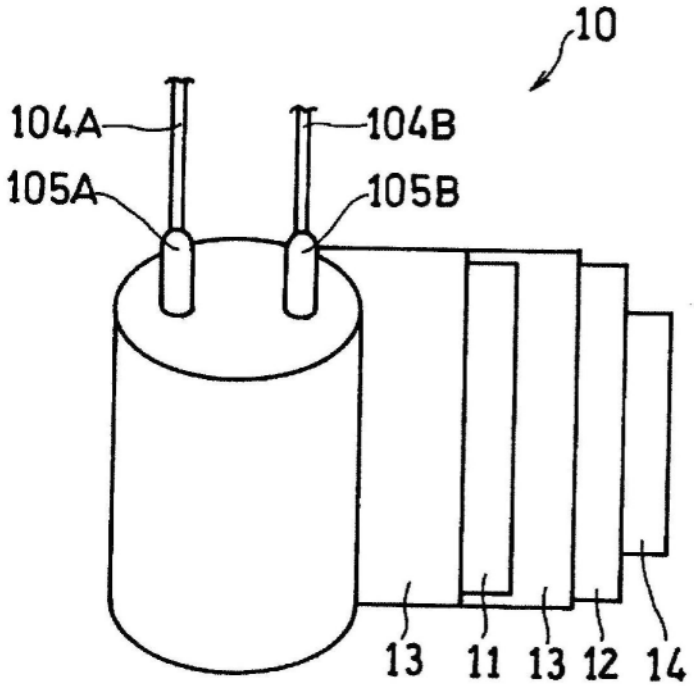

10
104A
104B
105A
105B
13
11
13
12
14

图2