

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
H01G 9/00(45) 공고일자 1990년 10월 22일
(11) 공고번호 특 1990-0007898

(21) 출원번호	특 1983-0004411	(65) 공개번호	특 1984-0005902
(22) 출원일자	1983년 09월 20일	(43) 공개일자	1984년 11월 19일
(30) 우선권주장	8203708 1982년 09월 24일 네덜란드(NL)		
(71) 출원인	엔.브이.필립스 글로아이람펜파브리켄 아이.엠.레르너 네델란드왕국, 아인드호펜, 그로네보드세베그 1		

(72) 발명자
티네케반 호이스덴
네델란드왕국, 아인드호펜, 그로네보드세베그 1
(74) 대리인
이병호

심사관 : 심서래 (책자공보 제2081호)

(54) 전해 커패시터

요약

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

전해 커패시터

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 높은 비전도 계수의 비수성 전해질을 가지는 전해 커패시터에 관한 것이다.

대영제국 특허출원 제992,463호는 양극 산화에 의한 유전 산화물층을 갖는 애노드, 캐소드, 스페이서와 대체된 암모늄 베이스의 염류와 쌍극성 유기 용매에 용해된 유기산으로 구성되어있는 액체 전해질을 구비하는 전해 커패시터를 공개한다.

이러한 형태의 액체 전해질은 매우 낮은 온도범위, 즉 -55°C 내지 $+125^{\circ}\text{C}$ 에서 사용하기 적합한 커패시터를 만들게 된다. 커패시턴스와 직렬저항의 변화는 두개의 극 값에 의해 공진 한계내로 유지된다.

공지된 액체의 단점은 “형성작용” 즉 형성전류가 유전 산화물층을 형성시키는 효율과 산화물층의 밀집도가 최적이 아니라는 것이다. 이에따라 가스의 과잉 방출이 생기고 누설전류가 너무 크게된다. 결과로서, 공지된 액체는 높은 전압인가에도 낮은 전압인가에도 적당하지 못하므로, 이때 문제의 전압범위에 필요한 특정 전도 레벨은 용해된 이온성 재료의 농도 선택에 따라 항상 조정되어야 한다. 특히 고 용량성 애노드와 캐소드를 가진 저전압 커패시터(100V로 동작하는 전압)에 대해 액체 전해질은 적어도 $5\text{ms}/\text{cm}$ 의 높은 특정 전도도를 가져야 한다. 이 액체는 공지된 액체가 아니라 고전압 커패시터에 대해 액체는 더낮은 특정 전도도를 가지며 대응하는 저전압 액체에 대해서보다 용매내에 더 낮은 농도의 이온성 재료를 사용하므로써 더낮은 특정 전도도가 얻어지게 된다.

본 발명은 그러한 액체 전해질을 공급하는 것이다.

본 발명에 의하면, 양극산화에 의한 유전 산화물층을 갖는 애노드, 캐소스, 스페이서와 대체된 암모늄 베이스의 염류와 쌍극성 유기용매에 용해된 유기산으로 구성된 액체 전해질을 구비하는 전해 커패시터는 4차암모늄 베이스와 이가 유기 카복실산($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$)의 염류가 물 중량비로 최소 2% 최대 10%인 이가 유기용매와 물의 혼합물내에 용해되는 것을 특징으로 한다.액체내의 이가 카복실산은 $4 \leq n \leq 8$ 로 정해진다.

고전압범위(400V와 더 높은 동작전압)내에 사용하기위해 액체 전해질은 더낮은 특정 전도성을 가질 수도 있다. 그러나, 동작전압의 범위에 대해 동일 형의 액체 전해질을 용해된 염류의 농도 차만으로 사용될 수 있다.

상기 실시예에 따라 더 양호한 형성작용은 액체 전해질에 용해된 염류가 스토이치오메트릭 몰비 2 : 1인 베이스와 산으로 구성되어 있을때 전해 커패시터 내에서 실현될수 있다.

용매에 관하여, 카본아이드는 높은 특정 전도성을 가지고 있다. 사용함에 따라, 제2용매가 부가될수도 있는데, 예를들면 다른 아미드, 에틸렌 글리콜, γ -부티로락톤 또는 N-에틸 피롤리돈이 있다.

커패시터의 강복 전압을 고려하면 물 무게의 4%인 액체가 최적이다.

강복 전압이 500V로 증가함에 따라 불산 및 대체된 인산염은 본 발명에 의한 커패시터에 사용된 액체 전해질에 부가하는 것이 좋다.

실제로 아주 쉽게 사용될수 있는 전해 액체용 용매는 N, N-디메틸아세트 암이드와 N-모노메틸아세트 암이드를 4 : 1의 물비로 혼합한 것이다. 이러한 혼합으로 고려될 대부분의 염류, 아젤라산의 테트라-에틸암모늄의 용해도는 매우 높으며 어셈블리의 전도성은 용해된 염류의 농도 뿐만 아니라 염류의 선택과 용매의 선택에 따라 높아진다. 예를들어, 디메틸아세트 암이드의 중량비 83%와 N-메틸아세트 암이드의 중량비 17%와 물의 중량비 약 2%로 구성되어 있는 용매내에서 염류의 중량비는 17%이고 전도도는 7.6ms/cm가 된다.

특정 전도성을 갖는 몇개의 액체 전해질은 아래의 표이에 기록되어 있으며 부분적으로 고전압 커패시터에 적합하고 부분적으로 저전압 커패시터에 적합하다.

다음의 약어가 표에 사용된다.

DMA=N, N-디메틸아세트 암이드

NMA=N-메틸아세트 암이드

DMF=N, N-디메틸포름 암이드

TEA=테트라 에틸 암모늄

[표 1]

용매	H ₂ O 함유량 wt%	염류	염류 함유량 wt%	전도도 (ms/cm) at 250°
DMA	4.5	TEA-알로네이트	3.7	2.4
DMA	4.5	TEA-아디페이트	3.8	2.8
DMA	2.0	TEA-아디페이트	17.0	5.1
DMA	2.0	TEA-아젤레이트	17.0	4.5
DMA 83wt% NMA 17%	2.0	TEA-아젤레이트	17.0	7.6
DMA //	1.5	TEA-아젤레이트	23.0	9.4
DMA 83wt% NMA 17%	1.5	TEA-아셀레이트	10.0	6.3
DMA 83wt% NMA 17%	1.5	TEA-수버레이트	10.0	5.3
DMA 83wt% NMA 17%	1.5	TEA-세바시네이트	10.0	5.2
DMA 83wt% NMA 17%	4.0	TEA-세바시네이트	1.8	1.22
DMA 83wt% NMA 17%	4.0	TEA-세바시네이트	0.68	0.85
DMA 83wt% NMA 17%	4.0	TEA-아젤레이트	1.8	1.67

본 발명을 설명하기 위해 몇가지 실시예가 설명될 것이다.

다음 전해질에 액체가 사용된다.

[표 2]

전해질	용매	용매 함유량 wt. %	염류	염류 함유량 wt. %	부가물	부가 함유량 wt. %	H ₂ O 함유량 %
1	DMA 글리콜	63.7 21.2	암모늄- 펜타보레이트	10.1	봉산	5.0	
2	DMA 글리콜	72.6 11.8	암모늄- 펜타보레이트	4.1	피크리산	7.5	4.0
3	DMA NMA	76.3 16.0	TEA- 아셀레이트	3.0	봉산	0.7	4.0
4	DMA NMA	76.2 16.0	TEA- 아젤레이트	3.0	봉산 부틸인산염	0.7 0.1	4.0
5	DMA NMA	76.5 16.1	TEA- 세마시네이트	2.7	봉산 부틸인산염	0.7 0.5	4.0
6	DMA NMA	77.6 16.5	TEA- 세마시네이트	1.2	봉산	0.7	4.0
7	DMA NMA	77.2 16.4	TEA- 세마시네이트	1.2	봉산 부틸인산염	0.7 0.5	4.0
8	DMA NMA	77.7 16.4	TEA- 세마시네이트	0.68	봉산 부틸인산염	0.7 0.5	4.0
9	DMA NMA	66.0 13.8	TEA- 아셀레이트	17.0	봉산 부틸인산염	0.7 0.5	2.0
10	DMA NMA	70.1 14.7	TEA- 아젤레이트	10.0	봉산 부틸인산염	0.7 0.5	4.0

DMA=N, N-디메틸아세트아미드

NMA=N-메틸아세트아미드

글리콜 =테트라에틸암모늄/TEA =테트라에틸암모늄

번호(1과2)는 25°C에서 1.07ms/cm 전도도를 갖는 고전압 전해 커패시터와 25°C에서 4.05ms/cm의 전도도를 갖는 저전압 커패시터를 가지는 저전압 커패시터 각각에 대한 보통 전해질의 실시예이며, 다음 실험에 있어서 기준으로 사용된다. 표 3에 있어서, 정전압으로 형성시키는 동안 전류변화로부터 계산된 본 발명에 따른 두 액체의 형성효율은 두개의 기준 액체(1)(2)의 형성 효율과 비교된다. 25°C에서 이는 사실상 동일레벨이다. 그러나, 85°C에서 본 발명에 의한 커패시터에 사용된 액체는 훨씬 양호하다.

강복전압은 또한 고전압 전해 커패시터(≤450V)와 저전압 전해 커패시터(≤150V)에 사용하도록 충분히 높다.

[표 3]

전해질 액체 번호	형성 효율 (%)		강복전압 (V)
	25°C	85°C	
1	83	64	460
6	81	83	470
2	89	69	85
9	100	92	180

표 4는 부가물로서 봉산과 부틸 인산염을 85°C에서의 강복전압으로 전해질(5)에 실시한것을 나타낸다.

[표 4]

부가물	wt. %	강복 전압(85°C에서)
없음	—	160
봉산	0.7	350
봉산	0.7	410
부틸인산염	0.5	

본 발명(3)에 의한 커패시터에 사용된 전해질의 저항과 기준 액체의 저항은 상이한 온도로 표 5에 기록된다. 25°C에서, 3의 저항은 1의 저항보다 계수 2.3만큼 더 낮으나 -55°C에서 3의 저항은 1의 저항보다 계수 22만큼 더 낮다.

[표 5]

액체 전해질 번호	저항 $\epsilon(\Omega\text{cm})$ ($^{\circ}\text{C}$ 에서)					
	85	25	20	-25	-40	-55
1	290	935	1002	8410	30700	187000
2	170	413	428	1540	3150	8660

표 6은 본 발명에 의한 두 액체의 안정도를 125°C에서 나타낸다. 종래의 액체 전해질(번호 (1)(2))은 125°C에서 안정하지 않는다. 왜냐하면 글리콜이 봉산과 에스테르화하기 때문이다.

본 발명에 의한 액체 전해질(3)(4)의 1000시간후 저항은 부틸인산염 첨가와 관계없이 11과 2%로 각각 약간 증가했다.

[표 6]

액체 전해질 번호	125°C로 X시간후 저항(925°C) Ωcm				
	0(시간)	100(시간)	250(시간)	500(시간)	1000(시간)
3	413	441	452	433	457
4	426	413	402	405	435

제7도는 전압을 인가하지 않고 85°C와 105°C로 100시간 동안 테스트한후 본 발명에 의한 일련의 전해 커패시터의 안정도를 초기값에 대한 %로, 종래의 액체로 사용한 전해 커패시터의 안정도와 비교하여 도시한다. 첫번째 3개의 값은 고저압 커패시터에 인가하고 나머지 2개의 값은 저전압 커패시터에 인가한다.

[표 7]

액체 전해질 번호	85°C와 0V로 100시간후 ΔZ 100kHz(%)	125°C와 0V로 100시간후 ΔZ 100kHz(%)
1	-40.2	-66.3
3	-5.6	
6	-22.3	-24.3
2	-13.0	-14.8
9	-7.0	-7.4

최종적으로, 전해 커패시터에 있어서 다수의 액체 전해질(표 2 참고)은 수명동안에 테스트되었다. 이러한 커패시터는 알루미늄으로된 애노드 박막과 캐소드 박막으로 구성되어 있으며 이 애노드 박막과 캐소드 박막은 접촉러그를 구비하고 다공성 종이 분리기를 가진 룰(roll)내에 함께 형성되었다. 애노드 박막은 애칭된 다음 동작전압 이상으로 약 20%인 전압까지 양극산화로 형성된다. 캐소드 박막은 애칭되어 캐소드 커패시터스가 형성된 애노드 박막의 커패시턴스보다 훨씬 더 높게된다. 결과적인 룰은 액체 전해질로 주입되어 봉입물내에 공급된다. 커패시터는 사후 형성된다.

550V로 형성된 애노드 박막을 본 실시예에 따라 고전압 전해 커패시터에 사용된다. 커패시터는 직경이 15mm이고 길이가 30mm이며 85°C에서 385V로 사후 형성된다.

표(8)는 0 시간과 85°C와 385V로 1000시간후, 와 105°C와 385V로 500시간후 다수의 물리량 형태로 수명테스트의 결과를 각각 기록한다. 물리량의 값은 10커패시터에서 측정된 평균값이며 385V의 동작전압과 25°C에서 1분후에 측정된 100Hz에서의 커패시턴스(C), 100Hz에서의 동일한 직렬저항(esr), 100Hz에서의 임피던스(Z)와 누설전류(Le)를 나타낸다.

[표 8]

액체 전해질 번호	0시간				T°C 385V에서의 수명				
	C μF	esr mΩ	Z mΩ	LC μA	ΔC %	Δesr %	ΔZ %	LC μA	T °C
1	20.4	2916	1350	71	1.3	-52	-72	5	85
				55		-61	-80	12	105
6	20.3	1973	740	120	1.3	-5.1	-24.5	5	85
				76	1.0	-14.4	32.0	15	105
7	20.1	1837	642	30	1.3	-9.3	-28.7	3	85
8	20.2	2701	1017	238	0.8	-19.8	-24.6	4	85

본 발명에 의한 액체 전해질(6)(7)은 종래의 액체 전해질(1)보다 훨씬 더 낮은 레벨과 esr과 임피던스 변화를 가진다. 액체 전해질(8)은 400V와 85°C에서 또한 사용된다.

120V로 형성된 박막은 저전압 전해 커패시터에 사용된다. 커패시터는 또한 직경 15mm 길이 30mm이며 100V와 85°C에서 사후 형성되었다.

표 9에 있어서 결과는 85°C 100V와 125°C 63V로 0시간과 100시간후에 확인된 물리량 형태인 수명 테스트에 관한 기록이다. 이 경우 누설전류 측정용 동작전압은 각각 100V와 63V이다.

[표 9]

액체 전해질 번호	0시간					T°C와 V _b 에서의 수명				
	C μF	esr mΩ	Z mΩ	LC μA	ΔC %	Δesr %	ΔZ %	LC μA	T °C	V _b V
9	283	206	70.8	200	-1.7	9.2	-2.6	19	85	100
10	302	193	104	141	-2.7	16.7	-0.2	22	85	100
9	283	206	70.8	25	-3.6	18.0	23.1	7	125	63

본 발명에 의한 이러한 액체 전해질은 종래의 액체(번호 2)와 비교될수 없다. 왜냐하면 85°C, 100V와 125°C, 63V에서 부적당하기 때문이다.

본 발명을 더 상세히 하면, 스페이서를 만든 종이의 선택은 효율적 때문에 중요하다. 특히 임피던스(Z)에 대해 중요하며, 본 발명에 의한 커패시터 액체에 의해 이루어진다.

특히 상업적으로 사용하기위한 전해 커패시터용 스페이서로서, 마닐라 섬유로 만들어진 마닐라 종이와 셀룰로즈 섬유로 만든 셀룰로즈 종이가 있다. 상이한 기공도로 상호 구별되는 이러한 형태의 종이는 “셀러와 호슈” 메서즈 블러레에 의해 얻어진 것이다.

아래의 표(10)에 있어서, 저전압용과 고전압용인 몇개의 액체와 결합하여 두가지 형의 각종이가 갖는 두가지 특성이 상호 비교된다. 상호 비교하기 위한 베이스는 저항계수×종이 두께이다. 이 결과는

마닐라 종이에 대해 I 1200

마닐라 종이에 대해 II 320

셀룰로즈 종이에 대해 I 240

셀룰로즈 종이에 대해 II 3200이다.

[표 10]

액체 전해질 번호	e25°C (Ω · cm)	I 마닐라 II		I 셀룰로즈 II 형성전압		
		Z (mΩ)	Z (mΩ)	Z (mΩ)	Z (mΩ)	foil (V)
1	910	1179	418	322	692	120
1	935	1350	—	—	—	550
7	895	546	264	329	557	120
7	950	642	—	—	—	550
2	250	—	—	86	—	120
9	145	—	—	71	—	120
9	145	97	54	69	109	120

이 표로부터 본 발명에 의한 액체 선택의 결과 개선점은 마닐라 종이로 구성되어 있는 스페이서가 가장 양호하다는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

양극산화에 의한 유전 산화물층을 갖는 애노드와, 캐소드와, 스페이서 및 액체 전해질을 포함하고 대체된 암모늄 베이스의 염류와, 쌍극성 유기용매에 용해된 유기산을 포함하며, 4차 암모늄 베이스의 염류와, 이가 유기카복실산($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$)이 물중량비로 최소 2% 최대 10%를 포함하는 이가 유기용매와 물의 혼합물에 용해되는 것을 특징으로 하는 전해 커패시터.

청구항 2

제1항에 있어서, 이가 카복실산이 $4 \leq n \leq 8$ 인 것을 특징으로 하는 전해 커패시터.

청구항 3

제1항에 있어서, 액체 전해질에 용해된 염류가 스토이치오메트릭 몰비 2 : 1로 베이스와 산을 구비하는 것을 특징으로 하는 전해 커패시터.

청구항 4

제1항에 있어서, 액체 전해질이 물중량비로 최소 2% 최대 10%를 구비하는 것을 특징으로 하는 전해 커패시터.

청구항 5

제1항에 있어서, 액체 전해질이 봉산을 구비하는 것을 특징으로 하는 전해 커패시터.

청구항 6

제1항에 있어서, 액체 전해질이 용해된 인산염을 구비하는 것을 특징으로 하는 전해 커패시터.

청구항 7

제1항에 있어서, 스페이서가 마닐라 송이로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 전해 커패시터.

청구항 8

제1항에 있어서, 액체 전해질내의 용매가 N-디메틸-아세트 아미드와 N-모노메틸 아세트 아미드를 몰비 4 : 1로 포함하는 것을 특징으로 하는 전해 커패시터.