



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101454854 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200780019757. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 03. 31

H01G 9/055(2006. 01)

H01G 9/04(2006. 01)

(30) 优先权数据

101097/2006 2006. 03. 31 JP

101098/2006 2006. 03. 31 JP

101099/2006 2006. 03. 31 JP

(56) 对比文件

CN 1113613 A, 1995. 12. 20, 全文.

JP 平 1-208827 A, 1989. 08. 22, 全文.

US 4763229 A, 1988. 08. 09, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 11. 28

审查员 杨万里

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/057315 2007. 03. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02007/116845 JA 2007. 10. 18

(73) 专利权人 日本贵弥功株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 篠原正彦 影山刚史 牧野猛

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 樊卫民 郭国清

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

电解电容器用电极材料

(57) 摘要

本发明提供一种具有以往没有的高电容的电解电容器用电极材料。本发明的电解电容器用电极材料中,设有表面具有氧化膜、孔隙度为 20 ~ 60%、比表面积为 $30 \times 10^3 \sim 400 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的阀金属粒子层,所述阀金属粒子以其粒径具有至少在 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 范围内的规定分布的方式混合并形成基材的表面,而且,阀金属为铝,表面具有氧化膜的阀金属粒子层的 Al/O 组成比为 2.0 ~ 5.5,具有高电容。

1. 一种电解电容器用电极材料,其中,设有表面具有氧化膜、孔隙度为 20 ~ 60%、比表面积为 $30 \times 10^3 \sim 400 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的阀金属粒子层,所述阀金属粒子以其粒径至少在 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 范围内分布的方式混合并形成基材的表面。

2. 如权利要求 1 所述的电解电容器用电极材料,其中,阀金属为铝,并且表面具有氧化膜的阀金属粒子层的 Al/O 组成比为 2.0 ~ 5.5。

3. 一种电解电容器用电极材料,其中,设有表面具有氧化膜、孔隙度为 20 ~ 60%、比表面积为 $20 \times 10^3 \sim 70 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的阀金属粒子层,所述阀金属粒子包含粒径为 $0.2 \mu\text{m}$ 以上的粒子,并形成基材的表面。

4. 如权利要求 3 所述的电解电容器用电极材料,其中,阀金属为铝,并且表面具有氧化膜的阀金属粒子层的 Al/O 组成比为 2.0 ~ 125。

5. 一种电解电容器用电极材料,其中,设有表面具有氧化膜、孔隙度为 20 ~ 60%、比表面积为 $30 \times 10^3 \sim 400 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的阀金属粒子层,所述阀金属粒子以其粒径至少在 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 范围内分布的方式混合并形成厚度为 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ 的基材的表面。

6. 一种电解电容器用电极材料,其中,设有表面具有氧化膜、孔隙度为 20 ~ 60%、比表面积为 $30 \times 10^3 \sim 400 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的阀金属粒子层,所述阀金属粒子以其粒径至少在 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 范围分布的方式混合,并形成由不同于所述阀金属的金属构成的基材的表面。

7. 如权利要求 6 所述的电解电容器用电极材料,其中,不同于所述阀金属的金属为铜或银。

8. 一种电解电容器用电极材料,其中,设有表面具有氧化膜、孔隙度为 20 ~ 60%、比表面积为 $20 \times 10^3 \sim 70 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的阀金属粒子层,所述阀金属粒子包含粒径为 $0.2 \mu\text{m}$ 以上的粒子,并形成厚度为 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ 的基材的表面。

9. 一种电解电容器用电极材料,其中,设有表面具有氧化膜、孔隙度为 20 ~ 60%、比表面积为 $20 \times 10^3 \sim 70 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的阀金属粒子层,所述阀金属粒子包含粒径为 $0.2 \mu\text{m}$ 以上的粒子,并形成由不同于所述阀金属的金属构成的基材的表面。

10. 如权利要求 9 所述的电解电容器用电极材料,其中,不同于所述阀金属的金属为铜或银。

电解电容器用电极材料

技术领域

[0001] 本发明涉及电解电容器用电极材料,更具体而言,涉及具有以往没有的高电容特性的电解电容器用电极材料。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子设备的小型化、高可靠性化,对电解电容器小型化、高容量化的要求也日益迫切。

[0003] 对电解电容器而言,通常是用化学或电化学方法对带状的高纯度铝箔进行蚀刻处理,使铝箔表面扩大,并且将该铝箔在己二酸铵水溶液等化成液中进行化成处理,使其表面形成氧化膜层而构成阳极电极箔,由只进行蚀刻处理的高纯度铝箔构成阴极电极箔,将该阳极电极箔和阴极电极箔隔着由马尼拉纸等构成的隔板卷绕,从而形成电解电容器元件。然后,将该电解电容器元件在浸渗了电解电容器驱动用电解液后,装入由铝等构成的有底筒状的外装壳内。在外装壳的开口部安装由弹性橡胶构成的封口体,通过拉深加工将外装壳密封。

[0004] 对于这种铝电解电容器,为提高其电容,进行了使蚀刻箔有效表面积增大的蚀刻技术的开发,以增大蚀刻箔的有效表面积,提高每单位面积的电容。作为这种蚀刻技术,进行了蚀刻液的组成和蚀刻时施加的电流波形的开发(专利文献 1、2)。

[0005] 另外,公开了通过压下蚀刻层使电容进一步提高的技术(专利文献 3)。

[0006] 近年来,随着电子信息设备的数字化进程,对这种使用电极箔的电解电容器产生了小型、大容量、并且在高频区域阻抗低的要求。特别是在个人计算机和手机等通信设备中,随着搭载的 CPU 的运算速度的增大,迫切要求进一步增大电容器的电容。

[0007] 目前,作为通信设备中使用的电容器,为了应对小型化的要求,广泛使用层压陶瓷电容器等。但是,这些电容器不能适应近年来大容量化的要求。因此,电解电容器作为等效串联电阻值(ESR 值)低、电容大、并且能够充分实现小型化的电容器逐渐被使用。

[0008] 此外,对于电解电容器用电极箔,尝试将电极箔的未蚀刻的部分即残芯部加厚来进一步降低 ESR(专利文献 4、5)。

[0009] 专利文献 1:日本特开 2005-203529 号公报

[0010] 专利文献 2:日本特开 2005-203530 号公报

[0011] 专利文献 3:特开平 10-189398 号公报

[0012] 专利文献 4:日本特开 2003-59768 号公报

[0013] 专利文献 5:日本特开 2003-59776 号公报

发明内容

[0014] 使用这种电极箔的电解电容器被用于车载用途。在车载用途中,车辆的搭载空间有限,因而所使用的电子部件的空间有限。但是,车载用电子控制设备正在实现多功能化,特别是安全气囊的数量从驾驶席增加至副驾驶席、侧面、窗帘式,因而要求用作其运转能量

源的电解电容器具有越来越大的电容。

[0015] 但是,如上所述,搭载电解电容器的空间有限,因而需要与以往的电解电容器尺寸相同但容量大的电解电容器,为了给从驾驶席到帘式的所有气囊提供能量,需要很高的电容,以往蚀刻技术制造的电极箔无法支持。

[0016] 因此,本发明第一个目的在于,提供一种以往的蚀刻箔无法实现的电容大的电解电容器用电极材料。

[0017] 另外,大容量化的要求提高,专利文献 4、5 中所述的以往的电极箔不能满足该要求。

[0018] 因此,本发明的第二个目的在于,提供一种以往的蚀刻箔无法实现的电容大且 ESR 低的电解电容器用电极材料。

[0019] 本发明的第一电解电容器用电极材料,设有表面具有氧化膜、孔隙度为 20 ~ 60%、比表面积为 $30 \times 10^3 \sim 400 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的阀金属粒子层,所述阀金属粒子以其粒径具有至少在 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 范围内的规定分布的方式混合,并形成基材的表面,该电极材料具有以往电极箔的数倍的电容。

[0020] 而且,所述阀金属粒子的初级粒子以其粒径具有至少在 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 范围内的规定分布的方式混合,通过粒径小的粒子可提高电容,通过粒径大的粒子可确保孔隙,因此,能够抑制电解电容器制成后由于与电解液反应而生成的氧化膜所引起的堵塞。

[0021] 另外,本发明的第一电解电容器用电极材料中,阀金属为铝,表面具有氧化膜的阀金属粒子层的 Al/O 组成比为 2.0 ~ 5.5,因此,电容能够具有稳定性,并且通过该组成比的氧含有率,阀金属粒子之间的接合性提高。

[0022] 本发明的第二电解电容器用电极材料,设有表面具有氧化膜、孔隙度为 20 ~ 60%、比表面积为 $20 \times 10^3 \sim 70 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的阀金属粒子层,所述阀金属粒子包含粒径为 $0.2 \mu\text{m}$ 以上的粒子,并形成基材的表面,该电极材料具有以往的电极箔无法实现的电容。

[0023] 另外,由于所述电极材料在阀金属粒子层中含有粒径为 $0.2 \mu\text{m}$ 以上的所述阀金属粒子,所以,阀金属粒子间能够留有大的孔隙。因此,通过阳极化成形成阳极氧化膜时,可抑制孔隙被氧化膜填埋,能够得到高的电容。

[0024] 另外,本发明的第二电解电容器用电极材料中,阀金属为铝,表面具有氧化膜的阀金属粒子层的 Al/O 组成比为 2.0 ~ 125,因此,电容能够具有稳定性,并且通过该组成比的氧含有率,阀金属粒子之间的接合性提高。

[0025] 本发明的第三电解电容器用电极材料,设有表面具有氧化膜、孔隙度为 20 ~ 60%、比表面积为 $30 \times 10^3 \sim 400 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的阀金属粒子层,所述阀金属粒子以其粒径具有至少在 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 范围内的规定分布的方式混合,形成厚度为 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ 的基材的表面,该电极材料具有以往电极箔的数倍的电容,且电极材料的电阻也低。

[0026] 本发明的第四电解电容器用电极材料,设有表面具有氧化膜、孔隙度为 20 ~ 60%、比表面积为 $30 \times 10^3 \sim 400 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的阀金属粒子层,所述阀金属粒子以其粒径具有至少在 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 范围的规定分布的方式混合,并形成由不同于所述阀金属的金属构成的基材的表面。该电极材料具有以往电极箔的数倍的电容,且电极材料的电阻也低。

[0027] 而且,以上的电极材料中,所述阀金属粒子的初级粒子以其粒径具有至少在 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 范围内的规定分布的方式混合。通过粒径小的粒子提高电容,通过粒径大

的粒子可确保孔隙,因此,能够抑制电解电容器制成后由于与电解液反应而生成的氧化膜引起的堵塞。

[0028] 另外,本发明的电解电容器用电极材料中,阀金属为铝,表面具有氧化膜的阀金属粒子层的Al/O组成比为2.0~5.5,因此,电容能够具有稳定性,并且通过该组成比的氧含有率,阀金属粒子之间的接合性提高。

[0029] 本发明的第五电解电容器用电极材料,设有表面具有氧化膜、孔隙度为20~60%、比表面积为 $20 \times 10^3 \sim 70 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的阀金属粒子层,所述阀金属粒子包含粒径为0.2 μm 以上的粒子,并形成厚度为50~200 μm 的基材的表面,该电极材料具有以往的电极箔无法实现的电容,且电极材料的电阻也低。

[0030] 本发明的第六电解电容器用电极材料,设有表面具有氧化膜、孔隙度为20~60%、比表面积为 $20 \times 10^3 \sim 70 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 的阀金属粒子层,所述阀金属粒子包含粒径为0.2 μm 以上的粒子,并形成由不同于所述阀金属的金属构成的基材的表面,该电极材料具有以往的电极箔无法实现的电容,且电极材料的电阻也低。

[0031] 而且,由于以上的电极材料在阀金属粒子层中含有粒径为0.2 μm 以上的表面具有氧化膜的阀金属粒子,所以阀金属粒子间能够留有大的孔隙。因此,在通过阳极化成形成阳极氧化膜时,可抑制孔隙被氧化膜填埋,能够得到高的电容。

[0032] 另外,本发明的电解电容器用电极材料中,阀金属为铝,表面具有氧化膜的金属粒子层的Al/O组成比为2.0~125,因此,电容能够具有稳定性,并且通过该组成比的氧含有率,阀金属粒子之间的接合性提高。

[0033] 本发明的第四、第六电极材料中,使用不同于所述阀金属的金属作为基材,但如果使用铜或银作为该金属,则电极材料的电阻降低,因而使用本电极材料的电解电容器的ESR降低。

[0034] 发明效果

[0035] 本发明的电极材料具有蚀刻技术制造的电极箔无法实现的电容特性。

[0036] 如上所述,本发明的电解电容器用电极材料具有高的电容,因此,通过将该电解电容器用电极材料用作阴极、或将该电解电容器用电极材料进行阳极氧化而用作阳极,能够实现具有以往没有的高电容的电解电容器。

[0037] 另外,本发明的电极材料具有蚀刻技术制造的电极箔无法实现的电容特性,由于基材厚且比蚀刻箔的残芯平坦,因而电极材料的电阻也低。

[0038] 如上所述,本发明的电解电容器用电极材料具有高的电容,且电极材料的电阻也低,因此,通过将该电解电容器用电极材料用作阴极、或将该电解电容器用电极材料进行阳极氧化而用作阳极,能够实现具有以往没有的高电容和低ESR特性的电解电容器。

具体实施方式

[0039] 下面,对三个实施方式进行说明。

[0040] 本发明使用的第一电解电容器用电极材料是具备表面具有氧化膜的阀金属粒子层的电极材料,其中,阀金属粒子层的孔隙度为20~60%,优选为25~55%,进一步优选为30~50%。并且,比表面积为 $30 \times 10^3 \sim 400 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$,优选为 $70 \times 10^3 \sim 400 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$,进一步优选为 $90 \times 10^3 \sim 400 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 。

[0041] 在本发明的电极材料上形成具有电容的膜,由形成同样的膜的素箔的电容和面积算出比表面积。另外,孔隙度可通过压汞法测定。

[0042] 另外,所述电极材料中,所述贵金属粒子的初级粒子以其粒径具有至少在 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 范围内的规定分布的方式混合。通过这种小的粒子能得到高的电容,通过大的粒子能确保孔隙,因此,能够抑制电解电容器制成后由于与电解液的反应而生成的氧化膜引起的堵塞。因此,通过增大粒径小的粒子的数量,能够得到电容大的电极材料,通过增大粒径大的粒子的数量,能够提高电容的稳定性。

[0043] 另外,本发明使用的第一电解电容器用电极材料中,贵金属为铝,表面具有氧化膜的贵金属粒子层的Al/O组成比为 $2.0 \sim 5.5$ 。Al/O组成比可通过GDS分析测定并算出。

[0044] 基材可使用各种金属或根据情况使用树脂片,但优选铝。铝的纯度优选为 $99\text{wt}\% \sim 99.999\text{wt}\%$ 。基材的厚度优选为 $15 \sim 200 \mu\text{m}$ 。

[0045] 以上的电极材料通过通常的蒸镀法能够得到。为了形成表面具有氧化膜的贵金属粒子层,在含有氧气的惰性气体氛围内进行蒸镀。作为惰性气体,可使用氩气、氮气等。惰性气体的压力优选为 $0.05 \sim 0.8\text{Pa}$,氧分压优选为惰性气体压力的 $1/10$ 以下。

[0046] 本发明的电解电容器用电极材料优选作为阴极使用,也可实施阴极化成。并且,还可以通过实施超低压下的阳极化成而作为电解电容器用阳极材料来使用。化成方法可使用与通常的电解电容器用铝箔的化成方法相同的化成方法。

[0047] 第一实施例

[0048] 下面,通过第一实施例进一步具体地说明本发明。

[0049] (实施例 1)

[0050] 在压力为 0.1Pa 的氮气和压力为氮气压力的 $1/10$ 以下的氧气氛围内,在 $25 \mu\text{m}$ 、 $99.9\text{wt}\%$ 的铝片上蒸镀铝,制成本发明的电极材料。

[0051] (比较例 1)

[0052] 使用盐酸、硫酸、硝酸的混合液作为电解液,对 $99.9\text{wt}\%$ 的铝片施加频率 50Hz 以下、电流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 以下的交流电流,以使芯厚为 $25 \mu\text{m}$ 的方式进行蚀刻处理,制成蚀刻箔。

[0053] (比较例 2)

[0054] 将比较例 1 的蚀刻箔轧制成压下箔。

[0055] 表 1 表示这些电极材料、蚀刻箔、压下箔的金属粒子层或蚀刻层的孔隙度、比表面积、电容。

[0056] 表 1

[0057]

	孔隙度 (%)	比表面积 (cm^2/cm^3)	电容 (mF/cm^3)
实施例	45	2.1×10^5	1350
比较例 1	65	2.5×10^4	180
比较例 2	45	4.2×10^4	300

[0058] 如上所示,作为压下箔的比较例 2 与作为以往蚀刻箔的比较例 1 相比,电容提高了 60% 。但是,同时可知本发明的电解电容器用电极材料显示出 7.5 倍于蚀刻箔、 4.5 倍于压下箔的电容,因而是具有以往的蚀刻箔、压下箔无法实现的电容特性的电极材料。

[0059] 第二实施方式

[0060] 本发明的第二电解电容器用极材料是具备表面具有氧化膜的阀金属粒子层的极材料,其中,阀金属粒子层的孔隙度为 20 ~ 60%,优选为 22 ~ 58%,进一步优选为 25 ~ 55%。并且,比表面积为 $20 \times 10^3 \sim 70 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$,优选为 $30 \times 10^3 \sim 60 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$,进一步优选为 $35 \times 10^3 \sim 55 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 。

[0061] 在本发明的极材料上形成具有电容的膜,由形成同样的膜的素箔的电容和面积算出比表面积。另外,孔隙度可通过压汞法测定。

[0062] 另外,由于所述极材料在阀金属粒子层中含有粒径 0.2 μm 以上的表面具有氧化膜的阀金属粒子,所以阀金属粒子间能够留有大的孔隙。因此,在通过阳极化成形成阳极氧化膜时,可抑制氧化膜将孔隙填埋,能够得到高的电容。

[0063] 另外,本发明的第二电解电容器用极材料中,阀金属为铝,表面具有氧化膜的阀金属粒子层的 Al/O 组成比为 2.0 ~ 125。Al/O 组成比可通过 GDS 分析测定并算出。

[0064] 基材可使用各种金属,或根据情况使用树脂片,但优选铝。铝的纯度优选为 99wt% ~ 99.999wt%。基材的厚度优选为 15 ~ 200 μm 。

[0065] 以上的极材料通过通常的蒸镀法能够得到。为了形成表面具有氧化膜的阀金属粒子层,在含有氧气的惰性气体氛围内进行蒸镀。作为惰性气体,可使用氩气、氮气等。惰性气体的压力优选为 0.05 ~ 0.8Pa,氧分压优选为惰性气体压力的 1/10 以下。

[0066] 本发明的第二电解电容器用极材料优选通过实施阳极化成而作为电解电容器用阳极材料使用。化成方法可使用与通常的电解电容器用铝箔的化成方法相同的化成方法。

[0067] 第二实施例

[0068] 下面,通过第二实施例进一步具体地说明本发明。

[0069] (实施例 2)

[0070] 在压力为 0.3Pa 的氮气和压力为氮气压力的 1/10 以下的氧气氛围内,在 25 μm 、99.9wt% 的铝片上蒸镀铝,制成本发明的极材料。然后,在己二酸铵水溶液中通过施加 20V 的电压进行阳极化成。

[0071] (比较例 3)

[0072] 使用盐酸、硫酸、硝酸的混合液作为电解液,对 99.9wt% 的铝片施加频率 20Hz 以下、电流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 以下的交流电流,以使芯厚为 25 μm 的方式进行蚀刻处理,制成蚀刻箔。然后,与实施例同样地进行阳极化成。

[0073] (比较例 4)

[0074] 将比较例 3 的蚀刻箔轧制成压下箔。然后,与实施例同样地进行阳极化成。

[0075] 表 2 表示这些极材料的金属粒子层或蚀刻层的孔隙度、比表面积、电容。

[0076] 表 2

[0077]

	孔隙度 (%)	比表面积 (cm^2/cm^3)	电容 (mF/cm^3)
实施例 2	45	5.0×10^4	30
比较例 3	65	2.2×10^4	13
比较例 4	45	3.1×10^4	18

[0078] 如上所示,作为压下箔的比较例 2 与作为以往蚀刻箔的比较例 1 相比,电容提高了 40%。但是,同时可知本发明的电解电容器用极材料显示出 2.3 倍于蚀刻箔、1.6 倍于压下箔的电容,因而是具有以往的蚀刻箔、压下箔无法实现的电容特性的极材料。

[0079] 第三实施方式

[0080] 本发明的第三、第四电解电容器用极材料是具备表面具有氧化膜的阀金属粒子层的极材料,其中,阀金属粒子层的孔隙度为 20 ~ 60%,优选为 25 ~ 55%,进一步优选为 30 ~ 50%。并且,比表面积为 $30 \times 10^3 \sim 400 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$,优选为 $70 \times 10^3 \sim 400 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$,进一步优选为 $90 \times 10^3 \sim 400 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 。

[0081] 在本发明的极材料上形成具有电容的膜,由形成同样的膜的素箔的电容和面积算出比表面积。另外,孔隙度可通过压汞法测定。

[0082] 另外,所述极材料中,所述阀金属粒子的初级粒子以其粒径具有至少在 0.005 ~ 0.1 μm 范围内的规定分布的方式混合。通过这种小的粒子能得到高的电容,通过大的粒子能确保孔隙,因此,能够抑制电解电容器制成后由于与电解液反应而生成的氧化膜引起的堵塞。因此,通过增大粒径小的粒子的数量,能够得到电容大的极材料,通过增大粒径大的粒子的数量,能够提高电容的稳定性。

[0083] 另外,所述极材料中,阀金属为铝,表面具有氧化膜的阀金属粒子层的 Al/O 组成比为 2.0 ~ 5.5。Al/O 组成比可通过 GDS 分析测定并算出。

[0084] 所述极材料优选作为阴极使用,也可实施阴极化成。并且,还可以通过实施超低压下的阳极化成而作为电解电容器用阳极材料使用。化成方法可使用与通常的电解电容器用铝箔的化成方法相同的化成方法。

[0085] 本发明的第五、第六电解电容器用极材料是具备表面具有氧化膜的阀金属粒子层的极材料,其中,阀金属粒子层的孔隙度为 20 ~ 60%,优选为 22 ~ 58%,进一步优选为 25 ~ 55%。并且,比表面积为 $20 \times 10^3 \sim 70 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$,优选为 $30 \times 10^3 \sim 60 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$,进一步优选为 $35 \times 10^3 \sim 55 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ 。

[0086] 另外,由于所述极材料在阀金属粒子层中含有粒径 0.2 μm 以上的表面具有氧化膜的阀金属粒子,所以阀金属粒子间能够留有大的孔隙。因此,在通过阳极化成形成阳极氧化膜时,可抑制氧化膜将孔隙填埋,能够得到高的电容。

[0087] 另外,所述极材料中,阀金属为铝,表面具有氧化膜的阀金属粒子层的 Al/O 组成比为 2.0 ~ 125,因此,电容能够具有稳定性,并且通过该组成比的氧含有率,阀金属粒子之间的接合性提高。

[0088] 所述极材料优选通过实施阳极化成而作为电解电容器用阳极材料使用。化成方法可使用与通常的电解电容器用铝箔的化成方法相同的化成方法。

[0089] 本发明的第三、第五极材料中,使用厚度为 50 ~ 200 μm 的基材,但优选为 50 ~ 170 μm ,进一步优选为 60 ~ 150 μm 。基材可使用各种金属,但优选铝。铝的纯度优选为 99wt% ~ 99.999wt%。

[0090] 本发明的第四、第六极材料中,使用不同于所述阀金属的金属作为基材,但如果使用铜或银作为该金属,则极材料的电阻降低,因而使用本极材料的电解电容器的 ESR 降低。

[0091] 上述极材料通过通常的蒸镀法能够得到。为了形成表面具有氧化膜的阀金属粒子层,在含有氧气的惰性气体氛围内进行蒸镀。作为惰性气体,可使用氩气、氮气等。惰性

气体的压力优选为 0.05 ~ 0.8Pa, 氧分压优选为惰性气体压力的 1/10 以下。

[0092] 第三实施例

[0093] 下面, 通过第三实施例进一步具体地说明本发明。

[0094] (实施例 3-1)

[0095] 在压力为 0.1Pa 的氮气和压力为氮气压力的 1/10 以下的氧气氛围内, 在 102 μm 、99.9wt% 的铝片上蒸镀铝, 制成本发明的电极材料。

[0096] (实施例 3-2)

[0097] 在压力为 0.3Pa 的氮气和压力为氮气压力的 1/10 以下的氧气氛围内, 在 100 μm 、99.9wt% 的铝片上蒸镀铝, 制成本发明的电极材料。然后, 在己二酸铵水溶液中通过施加 20V 的电压进行阳极化成。

[0098] (实施例 4-1)

[0099] 在压力为 0.1Pa 的氮气和压力为氮气压力的 1/10 以下的氧气氛围内, 在 61 μm 、99.9wt% 的铜片上蒸镀铝, 制成本发明的电极材料。

[0100] (实施例 4-2)

[0101] 在压力为 0.3Pa 的氮气和压力为氮气压力的 1/10 以下的氧气氛围内, 在 60 μm 、99.9wt% 的铜片上蒸镀铝, 制成本发明的电极材料。然后, 在己二酸铵水溶液中通过施加 20V 的电压进行阳极化成。

[0102] (比较例 5)

[0103] 使用盐酸、硫酸、硝酸的混合液作为电解液, 对 99.9wt% 的铝片施加频率 50Hz 以下、电流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 以下的交流电流, 以使芯厚为 30 μm 的方式进行蚀刻处理, 制成蚀刻箔。

[0104] (比较例 6)

[0105] 使用盐酸、硫酸、硝酸的混合液作为电解液, 对 99.9wt% 的铝片施加频率 20Hz 以下、电流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 以下的交流电流, 以使芯厚为 30 μm 的方式进行蚀刻处理, 制成蚀刻箔。然后, 与实施例同样地进行阳极化成。

[0106] 表 3 表示这些电极材料、蚀刻箔的金属粒子层或蚀刻层的孔隙度、比表面积、电容和电阻。另外, 对电阻而言, 是测定电极材料的每单位面积的电阻值, 即正方形的电极材料的端面间的电阻值。

[0107] 表 3

[0108]

	残芯厚 (μm)	孔隙度 (%)	比表面积 (cm^2/cm^3)	电容 (mF/cm^3)	每单位面积的电阻 ($\text{m}\Omega$)
实施例 3-1	102	46	2.0×10^5	1340	0.30
实施例 3-2	100	44	5.1×10^4	29	0.29
实施例 4-1	61	44	2.2×10^5	1330	0.32
实施例 4-2	60	45	5.2×10^4	31	0.30
比较例 5	30	64	2.6×10^4	185	1.02
比较例 6	31	63	2.1×10^4	14	0.98

[0109] 由上述可知, 作为本发明的电极材料和化成后电极材料的实施例 3-1 ~ 4-2 的电容与作为以往蚀刻箔和化成箔的比较例 5、6 相比, 具有 2 ~ 7 倍的电容, 且电阻也低, 因而是适用于高频区域内使用的电容器的以往没有的电解电容器用电极材料。