



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111128552 B

(45) 授权公告日 2023.03.14

(21) 申请号 201911027753.0

(22) 申请日 2019.10.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111128552 A

(43) 申请公布日 2020.05.08

(30) 优先权数据
2018-206120 2018.10.31 JP

(73) 专利权人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本国大阪府

(72) 发明人 高谷和宏

(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 蒋亭

(51) Int.Cl.

H01G 9/00 (2006.01)

H01G 9/035 (2006.01)

H01G 9/07 (2006.01)

H01G 9/14 (2006.01)

H01G 9/145 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108292565 A, 2018.07.17

CN 108292565 A, 2018.07.17

CN 106068543 A, 2016.11.02

US 2012256117 A1, 2012.10.11

CN 107533923 A, 2018.01.02

CN 106971862 A, 2017.07.21

CN 1677590 A, 2005.10.05

审查员 谭剑权

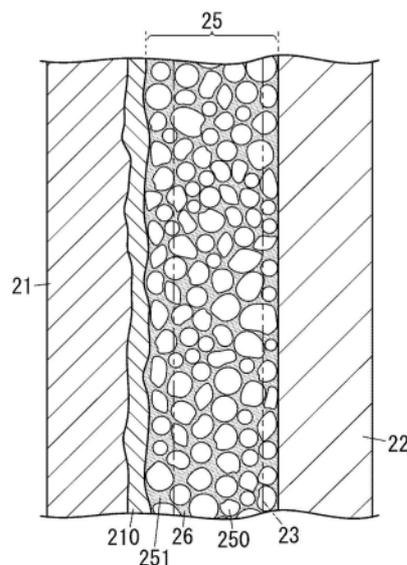
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

电解电容器及电解电容器的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种电解电容器,其具有利用聚丙烯酸系化合物可以获得耐电压性提高、等效串联电阻的变化小的电解电容器的优点。电解电容器具有包含在表面形成有电介质层的阳极体、阴极体、和设于阳极体与阴极体之间的间隔件的电容器元件。在电容器元件中浸渗有电解液。在电介质层上存在导电性高分子和聚丙烯酸系化合物。



1. 一种电解电容器，
具有包含在表面形成有电介质层的阳极体、阴极体、和设于所述阳极体与阴极体之间的间隔件的电容器元件，
在所述电容器元件中浸渗有电解液，
在所述电介质层上存在导电性高分子和聚丙烯酸系化合物，
所述聚丙烯酸系化合物包含丙烯酸单元和甲基丙烯酸单元，
在所述聚丙烯酸系化合物中，相对于所述甲基丙烯酸单元的所述丙烯酸单元的摩尔比为0.3以上且5.0以下。
2. 根据权利要求1所述的电解电容器，其中，
在所述电介质层上的层中，混合存在所述导电性高分子、所述聚丙烯酸系化合物和所述电解液。
3. 根据权利要求1或2所述的电解电容器，其中，
所述电解液中，作为溶剂包含多元醇系溶剂。
4. 根据权利要求3所述的电解电容器，其中，
所述多元醇系溶剂包含选自乙二醇、甘油、二甘醇、三甘醇和丙二醇中的至少1种。
5. 根据权利要求1或2所述的电解电容器，其中，
所述导电性高分子包含聚阴离子。
6. 根据权利要求1或2所述的电解电容器，其中，
在所述聚丙烯酸系化合物中，相对于所述甲基丙烯酸单元的所述丙烯酸单元的摩尔比为大于1.0且5.0以下。
7. 根据权利要求1或2所述的电解电容器，其中，
所述聚丙烯酸系化合物的重均分子量为5000以上且100000以下。
8. 根据权利要求1或2所述的电解电容器，其中，
所述聚丙烯酸系化合物的含有率相对于所述电解液的溶剂100重量份为0.05重量份以上且5重量份以下。
9. 根据权利要求1或2所述的电解电容器，其中，
所述聚丙烯酸系化合物的含有率相对于所述导电性高分子100重量份为2重量份以上且85重量份以下。
10. 一种电解电容器的制造方法，该制造方法具备：
形成包含在表面形成有电介质层的阳极体、阴极体、和设于所述阳极体与阴极体之间的间隔件的电容器元件的工序；
通过将包含导电性高分子和聚丙烯酸系化合物的高分子分散体向所述电容器元件浸渗，而将所述导电性高分子和所述聚丙烯酸系化合物配置于所述电介质层上的工序；以及
向将所述导电性高分子和所述聚丙烯酸系化合物配置于所述电介质层上的所述电容器元件浸渗电解液的工序，
其中所述聚丙烯酸系化合物包含丙烯酸单元和甲基丙烯酸单元，
在所述聚丙烯酸系化合物中，相对于所述甲基丙烯酸单元的所述丙烯酸单元的摩尔比为0.3以上且5.0以下。

电解电容器及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及电解电容器的制造方法。更具体而言,本发明涉及具有包含阳极体、阴极体、和设于阳极体与阴极体之间的间隔件的电容器元件的电解电容器及电解电容器的制造方法。

背景技术

[0002] 专利文献1中,提出过具有将具有电介质被膜的阳极箔与阴极箔夹隔着间隔件卷绕而得的电容器元件的固体电解电容器。在该电容器元件处附着有聚苯乙烯磺酸。另外,在该电容器元件形成包含导电性高分子的固体电解质层,并且在形成有该固体电解质层的电容器元件内的空隙部填充有电解液。此外,此种电解电容器可以使等效串联电阻减小(低ESR化)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2017-37950号公报

[0006] 然而,在具备包含固体电解质层和电解液的电解质层的如上所述的电解电容器中,有电解液向固体电解质层的浸渗性低的情况,从而有利用电解液的电介质被膜的化成性及修复性变低的情况。因此,与作为电解质仅包含电解液的电解电容器相比,耐电压性易于变低。另外,在高温气氛中,固体电解质层的导电性高分子易于脱掺杂,因该脱掺杂而有固体电解质层的导电率降低的情况,等效串联电阻的变化大。

发明内容

[0007] 本发明鉴于上述理由而完成,其目的在于,提供耐电压性提高、等效串联电阻的变化小的电解电容器及此种电解电容器的制造方法。

[0008] 用于解决问题的方法

[0009] 本发明的一个方式的电解电容器具有包含在表面形成有电介质层的阳极体、阴极体、和设于所述阳极体与阴极体之间的间隔件的电容器元件。在所述电容器元件中浸渗有电解液。在所述电介质层上存在导电性高分子和聚丙烯酸系化合物。

[0010] 本发明的一个方式的电解电容器的制造方法具备形成包含在表面形成有电介质层的阳极体、阴极体、和设于所述阳极体与阴极体之间的间隔件的电容器元件的工序。另外,具备通过将包含导电性高分子和聚丙烯酸系化合物的高分子分散体向所述电容器元件浸渗而将所述导电性高分子和所述聚丙烯酸系化合物配置于所述电介质层上的工序。此外还具备向在所述电介质层上配置有所述导电性高分子和所述聚丙烯酸系化合物的所述电容器元件浸渗电解液的工序。

[0011] 发明效果

[0012] 根据本发明,具有可以获得耐电压性提高、等效串联电阻的变化小的电解电容器的优点。

附图说明

[0013] 图1是表示本发明的实施方式的电解电容器一例的示意剖视图。

[0014] 图2是将实施方式的电解电容器所具备的电容器元件局部展开了的示意立体图。

[0015] 图3是表示在实施方式的电容器元件中在阳极体与阴极体之间形成有夹杂部的状态的示意放大图。

[0016] 符号说明

[0017] 1电解电容器,10电容器元件,21阳极体,210电介质层,22阴极体,23间隔件,26电解液

具体实施方式

[0018] 1. 概要

[0019] 本实施方式的电解电容器1具有电容器元件10。电容器元件10包含阳极体21、阴极体22和间隔件23。在阳极体21的表面形成有电介质层210。间隔件23设于阳极体21的电介质层210与阴极体22之间。在电容器元件10中浸渗有电解液26。另外,在电介质层210上(电介质层210的表面)存在有导电性高分子和聚丙烯酸系化合物。

[0020] 本实施方式的电解电容器1中,可以利用聚丙烯酸系化合物减少导电性高分子中所含的掺杂剂脱掺杂,可以减小导电性高分子的导电性的降低。因而,由导电性高分子的导电性的降低造成的ESR(等效串联电阻)的变化变小。

[0021] 另外,本实施方式的电解电容器1中,利用聚丙烯酸系化合物提高电解液26向导电性高分子的浸渗性,除了可以利用没有浸渗到导电性高分子中的电解液26获得电介质层210的化成性和修复性以外,利用浸渗到导电性高分子中的电解液26也可以获得电介质层210的化成性和修复性。因而,电介质层210的缺陷易于被修复,耐电压性提高。

[0022] 本实施方式的电解电容器1的制造方法具备形成包含在表面形成有电介质层210的阳极体21、阴极体22、和设于阳极体21与阴极体22之间的间隔件23的电容器元件10的工序。另外,具备将包含导电性高分子和聚丙烯酸系化合物的高分子分散体向电容器元件10浸渗、将导电性高分子和聚丙烯酸系化合物配置于电介质层210上的工序。此外还具备向在电介质层210上配置有导电性高分子和所述聚丙烯酸系化合物的电容器元件10浸渗电解液26的工序。

[0023] 本实施方式的电解电容器1的制造方法中,在将导电性高分子和聚丙烯酸系化合物配置于电介质层210上的工序后,进行向电容器元件10浸渗电解液26的工序。由此,易于将导电性高分子和聚丙烯酸系化合物两者以混合存在于电介质层210上的状态配置,易于制造耐电压性提高、ESR的变化小的电解电容器。

[0024] 2. 详细说明

[0025] 2-1. 电解电容器

[0026] 以下,对本实施方式的电解电容器1的构成进行详细说明。

[0027] 如图1所示,电解电容器1包含电容器元件10、有底外壳11、密封构件12、座板13、引线14A、14B、和引线接头15A、15B。

[0028] (1) 有底外壳

[0029] 有底外壳11构成为能够收容电容器元件10。具体而言,有底外壳11为筒状的构件,

底部没有开口,顶部开口。因此,可以从有底外壳11的开口向有底外壳11的内部空间放入电容器元件10。有底外壳11例如由选自铝、不锈钢、铜、铁、黄铜及它们的合金中的一种以上的材料制成。

[0030] (2) 密封构件及座板

[0031] 有底外壳11的开口由密封构件12封堵。即,有底外壳11的内部空间由密封构件12密闭。密封构件12例如由EPT(ethylene-propylene terpolymer、乙丙橡胶)、IIR(isobutylene-isoprene rubber、丁基橡胶)等橡胶材料、或环氧树脂等树脂材料制成。密封构件12具备在厚度方向上贯穿的一对贯穿孔。密封构件12具有沿着有底外壳11的开口的内周的外形。密封构件12例如形成为圆盘。

[0032] 有底外壳11的开口端33附近被朝向内侧拉深加工,该开口端33被卷曲加工,由此将密封构件12铆接安装于有底外壳11。此外,在该密封构件12侧,配置有座板13。座板13例如由电绝缘性的树脂材料制成。

[0033] (3) 引线及引线接头

[0034] 一对引线14A及14B从密封构件12的贯穿孔拉出,并且贯穿座板13。一对引线接头15A及15B填埋于密封构件12中。引线接头15A将引线14A与电容器元件10的电极(阳极体21)电连接。另外,引线接头15B将引线14B与电容器元件10的电极(阴极体22)电连接。

[0035] (4) 电容器元件

[0036] 以下,对收容于有底外壳11内的电容器元件10进行详细说明。

[0037] 本实施方式的电容器元件10如图2所示为卷绕体。图2所示的卷绕体显示出从图1所示的电解电容器1取出电容器元件10、并局部展开的状态。

[0038] 电容器元件10包含阳极体21、阴极体22、和间隔件23。即,电容器元件10在阳极体21、阴极体22、和间隔件23重叠的状态下被卷绕制成卷绕体。如图2所示,在阳极体21电连接有引线接头15A,在阴极体22电连接有引线接头15B。因此,阳极体21借助引线接头15A与引线14A电连接,阴极体22借助引线接头15B与引线14B电连接。

[0039] 间隔件23设于阳极体21与阴极体22之间。阳极体21与阴极体22与间隔件23在该状态下被卷绕。间隔件23例如为含有纤维素纤维、牛皮纸、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯硫醚、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、玻璃质、维尼纶或芳族聚酰胺纤维等的无纺布。本实施方式中,优选间隔件23包含纤维素纤维。电容器元件10的最外周由卷绕固定带24固定。

[0040] 在电容器元件10中,在阳极体21与阴极体22之间,形成有夹杂部25。将表示该状态的示意放大图表示于图3中。如图3所示,间隔件23保持着夹杂部25。

[0041] 夹杂部25与电介质层210接触并且夹杂于阳极体21与阴极体22之间。因而,在电介质层210上存在有导电性高分子和聚丙烯酸系化合物。例如,导电性高分子和聚丙烯酸系化合物附着于电介质层210。夹杂部25也可以在电介质层210上以层状形成。在夹杂部25混合存在有导电性高分子、聚丙烯酸系化合物和电解液26。即,夹杂部25以混合了的状态包含导电性高分子、聚丙烯酸系化合物和电解液26。

[0042] 如图3所示,夹杂部25是在于内部具有微细的空隙的多孔物质中包含电解液26的形态。即,夹杂部25含有包含导电性高分子的多个(大量)微粒250,相邻的微粒250之间作为微细的空隙251形成,在该空隙251中存在电解液26。另外,电解液26浸渗到微粒250中,由

此,导电性高分子的微粒250溶胀。聚丙烯酸系化合物存在于电介质层210上。另外,聚丙烯酸系化合物存在于空隙251中。另外,聚丙烯酸系化合物也可以附着于微粒250的表面,也可以存在于微粒250的内部。

[0043] (4-1) 阳极体

[0044] 如图3所示,阳极体21包含金属箔和形成于金属箔的表面的电介质层210。即,电容器元件10包含在表面形成有电介质层210的阳极体21。

[0045] 金属箔的表面被粗糙化。由此,可以增大金属箔的表面积,还可以增大形成于金属箔的表面的电介质层210的面积。粗糙化的方法没有特别限定,例如可以采用蚀刻法。金属箔的材料没有特别限定,例如优选为铝、钽、铌或钛等阀作用金属或包含阀作用金属的合金。

[0046] 电介质层210可以通过对金属箔的表面进行化成处理而形成。利用该化成处理,在金属箔的表面形成氧化被膜,该氧化被膜成为电介质层210。化成处理例如可以采用在将金属箔浸渍于处理液中的状态下对金属箔施加电压的方法。作为处理液,没有特别限定,例如可以使用己二酸铵溶液、磷酸铵或硼酸铵等。

[0047] (4-2) 阴极体

[0048] 作为阴极体22,可以使用与阳极体21的制造中所使用的金属箔相同的金属箔。阴极体22的表面也可以被粗糙化。阴极体22可以在其表面形成例如包含钛或碳的层。

[0049] (4-3) 导电性高分子

[0050] 导电性高分子在电解电容器1中作为固体电解质发挥作用。导电性高分子的微粒250附着于电介质层210的表面的至少一部分,并且附着于间隔件23及阴极体22的表面的至少一部分。导电性高分子的微粒250浸渗到电容器元件10中。该情况下,将包含溶剂和分散于该溶剂中的导电性高分子的微粒250的高分子分散体向电容器元件10浸渗,使溶剂从电容器元件10中挥发。

[0051] 导电性高分子优选包含例如选自聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺及它们的衍生物中的一种以上的成分。例如,在聚噻吩的衍生物中,包含聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)(PEDOT)等。导电性高分子可以包含均聚物,也可以包含共聚物。导电性高分子的重均分子量没有特别限定,例如为1000以上且100000以下。导电性高分子的微粒250的平均粒径没有特别限定,例如优选为50nm以上且1000nm以下,更优选为100nm以上且500nm以下。本说明书中所用的平均粒径是指构成粒径分布峰的粒子和/或凝聚物的粒径的平均值。需要说明的是,在基于动态光散射法的粒径分布测定中,在成为测定对象的导电性高分子的粒子的至少一部分在介质中凝聚而形成凝聚物的情况下,对于该凝聚物,测定作为凝聚物的粒径。粒径分布峰的平均粒径可以由基于动态光散射法的粒径分布测定得到。

[0052] 本实施方式的导电性高分子包含聚阴离子。聚阴离子作为掺杂剂发挥作用。利用该掺杂剂,导电性高分子可以体现出导电性。聚阴离子例如为高分子磺酸。该情况下,与包含单分子酸成分作为掺杂剂的情况相比,掺杂剂难以从导电性高分子分离,特别是即使在高温下掺杂剂也难以从导电性高分子分离。

[0053] 高分子磺酸例如可以包含选自聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚烯丙基磺酸、聚丙烯酰基磺酸、聚甲基丙烯酰基磺酸、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)、以及聚异戊二烯磺酸中的一种以上。

[0054] 聚阴离子特别优选包含聚苯乙烯磺酸。该情况下,可以认为导电性高分子为岛状分散地键合于聚苯乙烯磺酸的侧链的状态。因此,掺杂剂难以从导电性高分子分离,特别是即使在高温下掺杂剂也难以从导电性高分子分离。

[0055] (4-4) 电解液

[0056] 在电容器元件10中浸渗有电解液26。具体而言,电解液26进入夹杂部25的多个空隙内。因此,电解液26与电介质层210及导电性高分子的微粒250及聚丙烯酸系化合物接触。

[0057] 电解液26包含溶剂和酸成分。利用该酸成分的氧化作用,可以对电介质层210的缺陷进行化成、修复。具体而言,在电介质层210中,可以使阳极体21的金属箔露出的部分氧化,形成电介质层210。

[0058] 电解液26的溶剂优选包含多元醇系溶剂。作为多元醇系溶剂,优选包含选自乙二醇、甘油、二甘醇、三甘醇、丙二醇中的至少1种。多元醇系溶剂难以穿过有底外壳11与密封构件12的间隙蒸发,另外因相对于橡胶系的密封构件的溶解度参数的关系而难以利用扩散等通过密封构件12本身,可以抑制电解液26中的溶剂减少。另外,多元醇系溶剂与导电性高分子的相容性良好,易于持续在导电性高分子的周围存在电解液26的状态。

[0059] 电解液26的溶剂可以在多元醇系溶剂以外,例如还包含选自砜化合物、内酯化合物、碳酸酯化合物、醇中的一种以上的成分。砜化合物例如可以包含选自环丁砜、3-甲基环丁砜、二甲亚砜及二乙亚砜中的一种以上的成分。内酯化合物例如可以包含选自 γ -丁内酯、 β -丁内酯、 α -戊内酯及 γ -戊内酯中的一种以上。碳酸酯化合物例如可以包含选自碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)及氟代碳酸亚乙酯(FEC)中的一种以上的成分。醇可以包含选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、环丁醇、环己醇、甲基溶纤剂、以及乙基溶纤剂中的一种以上。

[0060] 酸成分优选包含有机酸。有机酸例如可以包含选自邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、马来酸、己二酸、苯甲酸、甲苯甲酸、庚酸、丙二酸、1,6-癸烷二甲酸、1,7-辛烷二甲酸、壬二酸、水杨酸、草酸、以及乙醇酸中的一种以上。

[0061] 酸成分可以包含无机酸。无机酸例如可以包含选自硼酸、磷酸、亚磷酸、次磷酸、硼酸酯、磷酸酯、碳酸、以及硅酸中的一种以上。

[0062] 酸成分例如也优选包含上述有机酸及无机酸的复合酸化合物。复合酸化合物优选包含选自硼二水杨酸、硼二甘醇酸、以及硼二草酸中的一种以上。

[0063] 另外,也可以使用高分子酸成分作为酸成分。高分子酸成分例如可以包含选自聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚烯丙基磺酸、聚丙烯酰基磺酸、聚甲基丙烯酰基磺酸、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)及聚异戊二烯磺酸中的一种以上。

[0064] 电解电容器1有时因流过纹波电流而发热。此种情况下,复合酸化合物、高分子酸成分由于热稳定性优异,因此优选。

[0065] 电解液26可以包含溶剂及酸成分以外的成分。电解液26例如可以包含碱成分。该情况下,可以使酸成分的至少一部分中和,可以在提高酸成分的浓度的同时,抑制由酸成分造成的电极的腐蚀。

[0066] 在电解液26中,优选酸成分的当量比大于碱成分的当量比。该情况下,可以有效地抑制脱掺杂现象。相对于碱成分的酸成分的当量比期望为1.0以上且30以下。另外,液状成分中的碱成分的浓度优选为0.1质量%以上且20质量%以下,更优选为3质量%以上且10质

量%以下。

[0067] 碱成分优选包含选自伯胺化合物、仲胺化合物、叔胺化合物、铵化合物、季铵化合物及脒化合物中的1种以上的成分。这些成分由于耐热性高,因此可以抑制由热造成的电解液26的劣化。作为这些成分的例子,包括甲胺、二甲胺、三甲胺、二甲基乙胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、N,N-二异丙基乙胺、四甲基乙二胺、六亚甲基二胺、亚精胺、精胺、金刚烷胺、苯胺、苯乙胺、甲苯胺、吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉、咪唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、4-二甲基氨基吡啶、铵、二乙基二甲基铵、1,2,3-三甲基咪唑鎓、1,2,3,4-四甲基咪唑鎓、1,3-二甲基-2-乙基-咪唑鎓、1,3,4-三甲基-2-乙基咪唑鎓、1,3-二甲基-2-庚基咪唑鎓盐等。碱成分可以包含这些成分中的一种以上。

[0068] 电解液可以包含溶剂、酸成分、碱成分以外的成分、添加剂等。

[0069] 电解液26的pH优选为4以下,更优选为3.8以下,进一步优选为3.6以下。通过将电解液26的pH设为4以下,易于抑制脱掺杂现象。电解液26的pH的下限值没有特别限定,例如为2.0以上。

[0070] (4-5) 聚丙烯酸系化合物

[0071] 本实施方式中,聚丙烯酸系化合物含有包含丙烯酸系单元 $[-CH_2CR_1(COOR_2)-]$ 的聚合物、以及该聚合物的衍生物。此处, R_1 与 R_2 可以相同,也可以不同,例如可以例示出氢原子、或甲基、乙基等碳原子数1~4的烷基、或羟乙基、羟丙基等碳原子数1~4的羟烷基、或苯基、苄基等任选具有1个以上取代基的芳基、钠原子等。

[0072] 其中,聚丙烯酸系化合物优选包含丙烯酸的聚合物及甲基丙烯酸的聚合物中的至少1种。此外,聚丙烯酸系化合物优选包含丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚物。即,聚丙烯酸系化合物优选为包含丙烯酸单元 $[-CH_2CH(COOH)-]$ 和甲基丙烯酸单元 $[-CH_2CCH_3(COOH)-]$ 的共聚物。共聚物可以是无规共聚物,也可以是嵌段共聚物。相对于甲基丙烯酸单元的丙烯酸单元的摩尔比(丙烯酸单元/甲基丙烯酸单元)优选为0.3以上且5.0以下,更优选为0.5以上且4.0以下,进一步优选为1.0以上且3.0以下。若相对于甲基丙烯酸单元的丙烯酸单元的摩尔比大,则易于获得使用聚丙烯酸系化合物时的效果。

[0073] 本实施方式的电解电容器1中,可以利用聚丙烯酸系化合物减少导电性高分子中所含的掺杂剂发生脱掺杂。本实施方式的电解电容器1中,为了获得导电性高分子的高导电率,含有聚阴离子作为掺杂剂,可以利用聚丙烯酸系化合物减少该聚阴离子的脱离。虽然导电性高分子为酸性,然而存在于其周围的电解液26与导电性高分子相比更接近中性。即,由于pH不同的导电性高分子和电解液26混合存在,因此易于产生脱掺杂。而且,本实施方式中,若使用多元醇系溶剂作为电解液26的溶剂,则溶剂易于向导电性高分子渗透,因此,导电性高分子易于溶胀,由此也易于产生脱掺杂。因而,本实施方式中,在导电性高分子的附近存在有聚丙烯酸系化合物,从而可以利用聚丙烯酸系化合物减少由电解液26造成的对导电性高分子的作用而难以产生脱掺杂。因而,本实施方式中,可以减小由脱掺杂造成的导电性高分子的导电性的降低,由导电性高分子的导电性的降低造成的ESR的变化变小。

[0074] 另外,本实施方式的电解电容器1中,利用形成于电介质层210上的聚丙烯酸系化合物提高电解液26向电介质层210附近的浸渗性,可以获得由电解液26带来的电介质层210的化成性及修复性。即,即使在电介质层210上形成有导电性高分子的情况下,由于形成有形成于电介质层210上的聚丙烯酸系化合物,因此电解液26易于到达电介质层210附近,可

以修复电介质层210。因而,电介质层210的缺陷易于被修复,可以提高耐电压。另外,聚丙烯酸系化合物为水溶性的高分子,可以保持水分。利用电解液26的电介质层210的修复是电解液26中的酸成分的作用,然而优选在该酸性分作用于电介质层210的情况下存在水分。此处,在电解液26中也包含若干的水分,然而有机溶剂多。因此,在提高电介质层210的修复性时,不仅利用电解液26中的水分,还利用作为水溶性的高分子的聚丙烯酸系化合物所保持的水分,可以有效地进行电介质层210的修复。

[0075] 本实施方式中,聚丙烯酸系化合物的重均分子量优选为5000以上且100000以下。聚丙烯酸系化合物的重均分子量更优选为10000以上且100000以下。聚丙烯酸系化合物的重均分子量进一步优选为40000以上且80000以下。若聚丙烯酸系化合物的重均分子量为5000以上且100000以下,则聚丙烯酸系化合物易于存在于导电性高分子的附近,易于获得由聚丙烯酸系化合物带来的效果。需要说明的是,在测定聚丙烯酸系化合物的重均分子量时,使用GPC(凝胶渗透色谱)分析法。

[0076] 本实施方式中,聚丙烯酸系化合物相对于电解液26的溶剂100重量份优选为0.05重量份以上且5重量份以下。若聚丙烯酸系化合物相对于电解液26的溶剂100重量份小于0.05重量份,则聚丙烯酸系化合物过少,利用电解液26、水分的电介质层210的修复效果易于降低。若聚丙烯酸系化合物相对于电解液26的溶剂100重量份大于5重量份,则在电介质层210上过厚地附着聚丙烯酸系化合物,电解液26难以作用于电介质层210,电介质层210的化成及修复的效果易于降低。

[0077] 本实施方式中,聚丙烯酸系化合物相对于导电性高分子100重量份优选为2重量份以上且85重量份以下。若聚丙烯酸系化合物相对于导电性高分子100重量份小于2重量份,则聚丙烯酸系化合物过少,难以减少从导电性高分子中的脱掺杂。另外,若聚丙烯酸系化合物相对于导电性高分子100重量份大于85重量份,则聚丙烯酸系化合物过多,导电性高分子的导电性易于降低。此外,聚丙烯酸系化合物相对于导电性高分子100重量份优选为5重量份以上且50重量份以下。

[0078] 2-2. 电解电容器的制造方法

[0079] 以下,对本实施方式的电解电容器1的制造方法进行说明。本实施方式的电解电容器1的制造方法包括第一工序、第二工序、第三工序及第四工序。

[0080] (1) 第一工序

[0081] 第一工序中,制作包含在表面形成有电介质层210的阳极体21、阴极体22、和设于阳极体21与阴极体22之间的间隔件23的电容器元件10。第一工序中,优选进行阳极体21的制作、阴极体22的制作、和电容器元件10的制作。

[0082] (1-1) 阳极体的制作

[0083] 准备作为阳极体21的原料的金属箔。具体而言,可以通过裁割卷筒状的大张的金属板而制作阳极体21。

[0084] 通过将该金属箔的表面粗糙化,可以在金属箔的表面形成多个微细的凹凸。金属箔的表面的粗糙化例如可以通过对金属箔进行蚀刻处理来实行。作为蚀刻处理,例如可以采用直流电解法或交流电解法。

[0085] 然后,在经过粗糙化的金属箔的表面形成电介质层210。形成电介质层210的方法没有特别限定,例如可以通过对金属箔进行化成处理来形成。化成处理中,例如在将经过粗

糙化的金属箔浸渍于己二酸铵、磷酸铵或硼酸铵溶液等化成液中后,进行加热或施加电压。由此,可以得到在表面形成有电介质层210的阳极体21。在阳极体21电连接引线14A。阳极体21与引线14A的连接方法没有特别限定,例如可以使用铆接接合或超声波熔接等。本实施方式中,将阳极体21与引线14A借助引线接头15A电连接。

[0086] (1-2) 阴极体的制作

[0087] 阴极体22可以利用与阳极体21相同的方法由金属箔制作。具体而言,可以通过裁割卷筒状的大张的金属板而制作阴极体22。

[0088] 在该阴极体22电连接引线14B。阴极体22与引线14B的连接方法没有特别限定,例如可以使用铆接接合或超声波熔接等。本实施方式中,将阴极体22与引线14B借助引线接头15B电连接。

[0089] 根据需要,可以对阴极体22的表面进行粗糙化,可以在阴极体22的表面形成氧化被膜或包含钛、碳等导电层的层。

[0090] (1-3) 电容器元件的制作

[0091] 使用上述的阳极体21、阴极体22和间隔件23,制作如图2所示的卷绕体(电容器元件10)。具体而言,通过将阳极体21、间隔件23和阴极体22依次重叠并卷绕为同心圆状而制作卷绕体。位于卷绕体的最外层的阴极体22的端部由卷绕固定带24固定。由此,可以制作图2所示的电容器元件10。此外,将从阳极体21及阴极体22取出的引线14A、14B从密封构件12的贯穿孔拉出,配置密封构件12。

[0092] (2) 第二工序

[0093] 第二工序中,将高分子分散体向电容器元件10浸渗。该高分子分散体包含溶剂、分散于溶剂中的导电性高分子的微粒250、和聚丙烯酸系化合物。溶剂没有特别限定,可以是水,也可以是非水溶剂。需要说明的是,所谓非水溶剂,是除去水及包含水的液体以外的液体的总称,包含有机溶剂、离子性液体。其中,溶剂优选为极性溶剂。极性溶剂可以是质子性溶剂,也可以是非质子性溶剂。

[0094] 第二工序中,在电介质层210的表面,以混合存在的状态附着配置(形成)导电性高分子和聚丙烯酸系化合物,并且在间隔件23的表面及阴极体22的表面也附着形成导电性高分子和聚丙烯酸系化合物。

[0095] 将高分子分散体向电容器元件10浸渗的工序可以反复进行2次以上。该情况下,可以增多与电介质层210接触的导电性高分子及聚丙烯酸系化合物的量。

[0096] (3) 第三工序

[0097] 第三工序中,向浸渗了高分子分散体的电容器元件10浸渗电解液26。即,本实施方式的电解电容器1的制造方法在第二工序中将聚丙烯酸系化合物和导电性高分子混合存在的材料(层)配置于电介质层210的表面后,具有向电容器元件10浸渗电解液26的第三工序。由此,可以向由微粒250构成的微细的空隙251内浸渗电解液26,形成夹杂部25。电解液26成为与电介质层210及导电性高分子和聚丙烯酸系化合物接触的状态。

[0098] (4) 第四工序

[0099] 第四工序中,在第三工序后,将电容器元件10密封于有底外壳11中而完成电解电容器1。即,以使引线14A、14B位于有底外壳11的开口侧的方式将电容器元件10收纳于有底外壳11中,将以使引线14A、14B贯穿的方式形成的密封构件12配置于电容器元件10的上方,

由此将电容器元件10密封于有底外壳11内。此后,对有底外壳11的开口端附近实施拉深加工,再对开口端进行卷曲加工,在卷曲部分配置座板13。

[0100] 利用这些工序,得到如图1所示的电解电容器1。其后,可以在施加额定电压的同时,进行熟化处理。

[0101] 2-3. 电解电容器的用途

[0102] 电解电容器1的用途没有特别限定。电解电容器1例如可以用于汽车的ECU(发动机控制单元)的基板、或开关电源等中。作为该汽车,主要设想为电动汽车或混合动力汽车等,然而也可以是汽油发动机汽车或柴油发动机汽车。另外,电解电容器1例如也可以用于二轮车(包括电动摩托车)、航空器、船舶、无人机等中。另外,电解电容器1例如也可以用于服务器装置、计算机装置及家庭用游戏机等CPU(Central Processing Unit)的电源装置中。除此以外,电解电容器1例如还可以用于通信设备及工业设备等的FPGA(Field-Programmable Gate Array)的电源装置、以及图形卡等的GPU(Graphics Processing Unit)的电源装置等中。电解电容器1的用途并不限定于这些,可以用于多方面的领域。

[0103] 3. 变形例

[0104] 实施方式只不过是本发明的各种实施方式的一种。实施方式只要可以实现本发明的目的,则可以根据设计等进行各种变更。

[0105] 在电解电容器1的制造方法中,上述说明中,将包含导电性高分子和聚丙烯酸系化合物的高分子分散体向电容器元件10浸渗,其后,向电容器元件10浸渗电解液26,然而并不限定于此。即,也可以在将包含导电性高分子的高分子分散体向电容器元件10浸渗后,将包含聚丙烯酸系化合物的溶液(高分子分散体)向电容器元件10浸渗,其后,向电容器元件10浸渗电解液26。

[0106] 另外,作为电解电容器1的制造方法的另一例,也可以将包含导电性高分子的高分子分散体向电容器元件10浸渗后,将包含聚丙烯酸系化合物的电解液26向电容器元件10浸渗。

[0107] [实施例]

[0108] 以下,基于实施例,对本实施方式的电解电容器1的制造方法进行更详细的说明,然而电解电容器1的制造方法并不限定于以下的实施例的内容。

[0109] 《实施例1~10、比较例1、2》

[0110] 以下,对实施例1~10、比较例1、2的电解电容器的制造方法进行具体的说明。

[0111] (阳极体的准备)

[0112] 对厚100 μm 的铝箔进行蚀刻处理,将铝箔的表面粗糙化。其后,在铝箔的表面,利用化成处理形成电介质层。通过将铝箔浸渍于己二酸铵溶液中、并对其施加45V的电压来进行化成处理。其后,将铝箔裁割为纵 \times 横为9mm \times 220mm,准备了阳极体。

[0113] (阴极体的准备)

[0114] 对厚50 μm 的铝箔进行蚀刻处理,将铝箔的表面粗糙化。其后,将铝箔裁割为纵 \times 横为9mm \times 230mm,准备了阴极体。

[0115] (卷绕体的制作)

[0116] 在阳极体和阴极体连接阳极引线接头和阴极引线接头,一边将引线接头卷入,一边夹隔着间隔件卷绕阳极体和阴极体。在从卷绕体突出的各引线接头的端部,分别连接阳

极引线 and 阴极引线。

[0117] (高分子分散体的制备)

[0118] 在离子交换水(液状成分)中将3,4-亚乙基二氧基噻吩和作为高分子掺杂剂的聚苯乙烯磺酸(PSS、重均分子量10万)混合,制备出混合溶液。一边搅拌混合溶液,一边添加溶解于离子交换水中的硫酸铁(III)(氧化剂),进行聚合反应。反应后,透析所得的反应液,除去未反应单体和过量的氧化剂,得到包含掺杂有PSS的约5质量%的聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)(PEDOT/PSS)的高分子分散体。

[0119] 另外,在该高分子分散体中配合丙烯酸系化合物。作为丙烯酸系化合物,使用了丙烯酸与甲基丙烯酸的共聚物或丙烯酸的聚合物。将丙烯酸系化合物的重均分子量及丙烯酸与甲基丙烯酸的摩尔比表示于表1中。

[0120] (导电性高分子和聚丙烯酸系化合物的附着)

[0121] 在减压气氛(40kPa)中,将卷绕体在收容于给定容器中的高分子分散体中浸渍5分钟,其后,从高分子分散体中提起卷绕体。然后,使浸渍了高分子分散体的卷绕体在150℃的干燥炉内干燥20分钟,以将电介质层的至少一部分覆盖的方式将导电性高分子和聚丙烯酸系化合物附着于电介质层上。

[0122] (电解液的制备)

[0123] 作为电解液的溶剂,使用了乙二醇和环丁砜。作为溶质的酸成分,使用了邻苯二甲酸。作为溶质的碱成分,使用了三乙胺。使用上述的溶剂及溶质,制备出电解液。

[0124] 作为电解液,使用了在以质量比1:1包含乙二醇(EG)或 γ -丁内酯(GBL)和环丁砜(SL)的溶剂中作为溶质溶解了邻苯二甲酸和三乙胺的溶液。电解液中,邻苯二甲酸成分和三乙胺成分的浓度分别为20质量%和5质量%。

[0125] (电解液的浸渍)

[0126] 在减压气氛(40kPa)中,将电容器元件在电解液中浸渍5分钟,使电解液向电容器元件浸渍。如此所述地操作,形成包含导电性高分子、聚丙烯酸系化合物和电解液的夹杂部。该夹杂部相对于电解液的溶剂100重量份含有聚丙烯酸系化合物0.5重量份。另外,相对于导电性高分子100重量份含有聚丙烯酸系化合物25重量份。

[0127] (电容器元件的密封)

[0128] 将浸渍了电解液的电容器元件密封,完成电解电容器。具体而言,以使引线位于有底外壳的开口侧的方式将电容器元件收纳于有底外壳中,将以使引线贯穿的方式形成的密封构件(包含丁基橡胶作为橡胶成分的弹性材料)配置于电容器元件的上方,将电容器元件密封于有底外壳内。此后,对有底外壳的开口端附近实施拉深加工,再对开口端进行卷曲加工,在卷曲部分配置座板,由此完成如图1所示的电解电容器。其后,在施加32V的电压的同时,在100℃进行2小时熟化处理。

[0129] [评价]

[0130] (耐电压)

[0131] 在以0.1V/s的速度使施加于电解电容器的电压升高的同时进行耐电压的测定,对电解电容器将超过以额定电压 \times 静电电容 \times 0.1(0.1CV)求出的电流值时的电压作为耐电压测定。

[0132] (ESR变化率)

[0133] 在20℃的环境下,使用4端子测定用的LCR测试仪,测定出电解电容器的频率100kHz时的ESR值(初始ESR值)(mΩ)。

[0134] 然后,在145℃的温度对电解电容器施加额定电压(25V)1000小时后,利用与上述相同的方法测定出ESR值(高温后ESR值)(mΩ)。

[0135] ESR变化率(%)表示 $[100 \times (\text{高温后ESR值}) / (\text{初始ESR值})]$ 。

[0136] 【表1】

[0137]

	聚丙烯酸系化合物	重均分子量	丙烯酸:甲基丙烯酸(摩尔比)	电解液溶剂	耐电压[V]	ESR变化率(%)
实施例1	丙烯酸甲基丙烯酸共聚物	80,000	2.7:1.0	EG+SL	202.7	133.3
实施例2	丙烯酸甲基丙烯酸共聚物	80,000	1.0:1.0	EG+SL	196.5	146.1
实施例3	丙烯酸甲基丙烯酸共聚物	80,000	1.0:2.7	EG+SL	192.2	153.6
实施例4	丙烯酸甲基丙烯酸共聚物	5,000	2.7:1.0	EG+SL	189.6	138.5
实施例5	丙烯酸甲基丙烯酸共聚物	10,000	2.7:1.0	EG+SL	190.5	136.4
实施例6	丙烯酸甲基丙烯酸共聚物	40,000	2.7:1.0	EG+SL	191.2	134.4
实施例7	丙烯酸甲基丙烯酸共聚物	100,000	2.7:1.0	EG+SL	204.7	170.6
实施例8	丙烯酸甲基丙烯酸共聚物	100,000	2.7:1.0	GBL+SL	155.6	174.2
实施例9	聚丙烯酸	9,000	-	EG+SL	188.0	143.6
实施例10	聚丙烯酸	50,000	-	EG+SL	194.1	138.8
比较例1	-	-	-	EG+SL	178.6	201.5
比较例2	-	-	-	GBL+SL	146.2	205.1

[0138] 实施例1~10的电解电容器与比较例1、2相比,耐电压高,另外ESR变化率小。对此可以认为是因为包含聚丙烯酸系化合物。

[0139] (总结)

[0140] 第一方式的电解电容器1具有包含在表面形成有电介质层210的阳极体21、阴极体22、和设于阳极体21与阴极体22之间的间隔件23的容器元件10。在容器元件10中浸渗有电解液26。在电介质层210上存在有导电性高分子和聚丙烯酸系化合物。

[0141] 该情况下,具有利用聚丙烯酸系化合物可以获得耐电压性提高、等效串联电阻的变化小的电解电容器1的优点。

[0142] 第二方式的电解电容器1是在第一方式中,在电介质层210上的层中,混合存在有导电性高分子、聚丙烯酸系化合物和电解液26。

[0143] 该情况下,具有易于获得耐电压性进一步提高、等效串联电阻的变化更小的电解电容器1的优点。

[0144] 第三方式的电解电容器1是在第一或第二方式中,电解液26中作为溶剂包含多元醇系溶剂。

[0145] 该情况下,具有可以获得难以产生由溶剂减少造成的性能劣化的电解电容器1的优点。

[0146] 第四方式的电解电容器1是在第三方式中,多元醇系溶剂包含选自乙二醇、甘油、二甘醇、三甘醇或丙二醇中的至少1种。

[0147] 该情况下,具有可以获得更难以产生由溶剂减少造成的性能劣化的电解电容器1的优点。

[0148] 第五方式的电解电容器1是在第一至第四方式的任意一个方式中,导电性高分子包含聚阴离子。

[0149] 该情况下,可以提高导电性高分子的导电性。

[0150] 第六方式的电解电容器1是在第一至第五方式的任意一个方式中,聚丙烯酸系化合物包含丙烯酸单元和甲基丙烯酸单元。

[0151] 该情况下,具有易于获得耐电压性进一步提高、等效串联电阻的变化更小的电解电容器1的优点。

[0152] 第七方式的电解电容器1是在第六方式中,在聚丙烯酸系化合物中,相对于甲基丙烯酸单元的丙烯酸单元的摩尔比为0.3以上且5.0以下。

[0153] 该情况下,具有易于获得耐电压性进一步提高、等效串联电阻的变化更小的电解电容器1的优点。

[0154] 第八方式的电解电容器1是在第一至第七方式的任意一个方式中,聚丙烯酸系化合物的重均分子量为5000以上且100000以下。

[0155] 该情况下,具有易于获得耐电压性进一步提高、等效串联电阻的变化更小的电解电容器1的优点。

[0156] 第九方式的电解电容器1是在第一至第八方式的任意一个方式中,聚丙烯酸系化合物的含有率相对于电解液26的溶剂100重量份为0.05重量份以上且5重量份以下。

[0157] 该情况下,具有易于获得耐电压性进一步提高、等效串联电阻的变化更小的电解电容器1的优点。

[0158] 第十方式的电解电容器1是在第一至第九方式的任意一个方式中,聚丙烯酸系化合物的含有率相对于导电性高分子100重量份为2重量份以上且85重量份以下。

[0159] 该情况下,具有易于获得耐电压性进一步提高、等效串联电阻的变化更小的电解电容器1的优点。

[0160] 第十一方式的电解电容器1的制造方法具备:形成包含在表面形成有电介质层210的阳极体21、阴极体22、和设于阳极体21与阴极体22之间的间隔件23的容器元件10的工序;通过将包含导电性高分子和聚丙烯酸系化合物的高分子分散体向容器元件10浸渗,而将导电性高分子和聚丙烯酸系化合物配置于电介质层210上的工序;以及向将导电性高分子和聚丙烯酸系化合物配置于电介质层210上的容器元件10浸渗电解液26的工序。

[0161] 该情况下,具有利用聚丙烯酸系化合物,可以获得耐电压性提高、等效串联电阻的变化小的电解电容器1的优点。

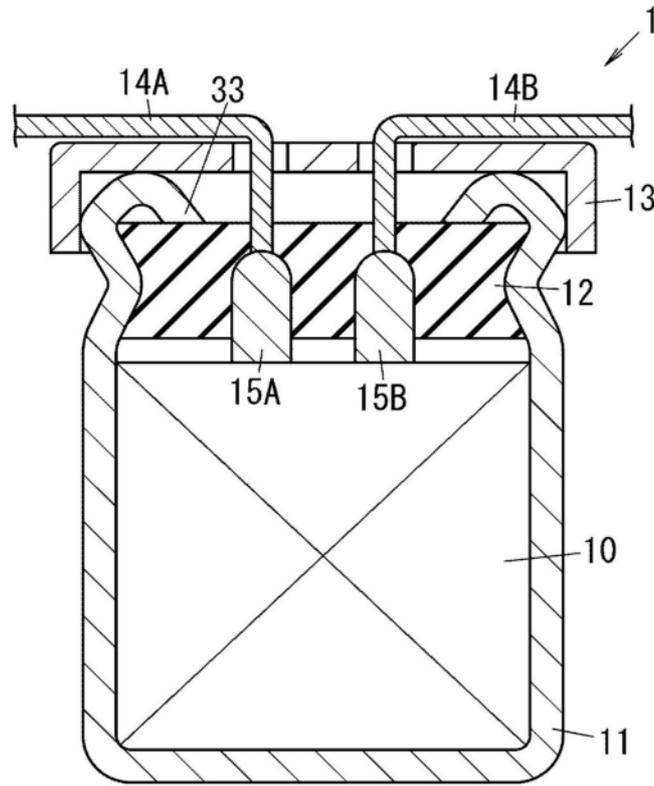


图1

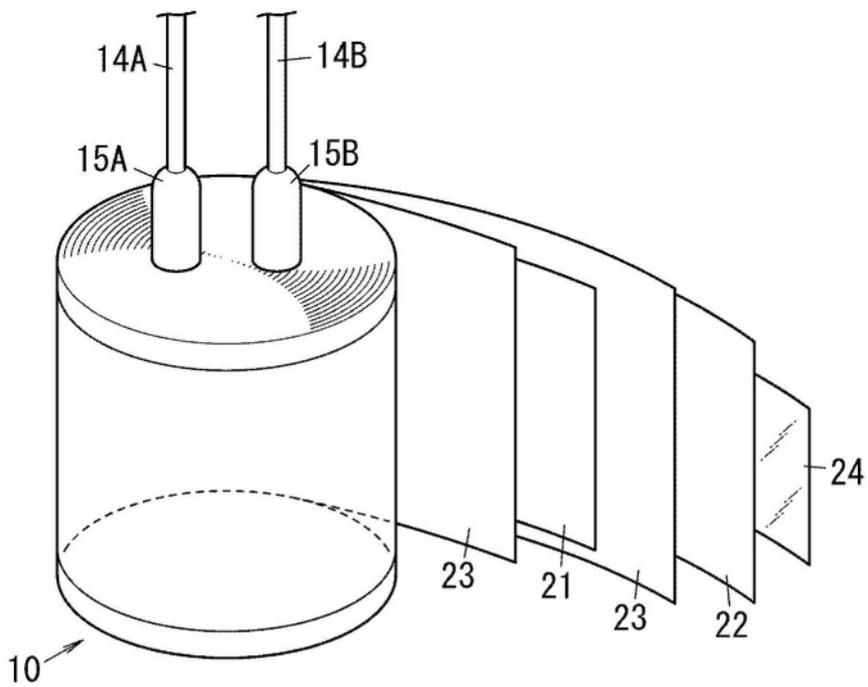


图2

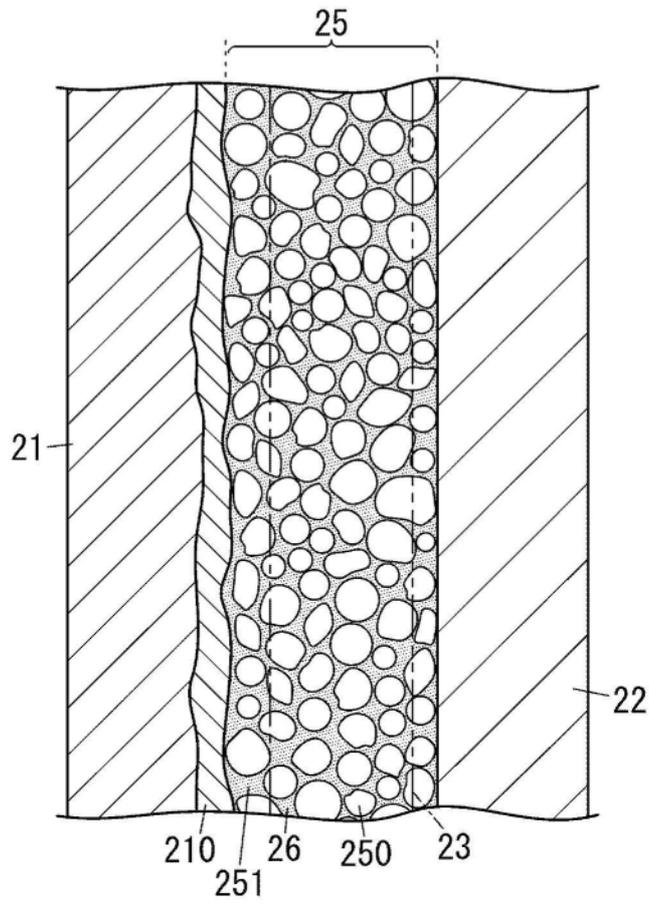


图3