

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-88302

(P2009-88302A)

(43) 公開日 平成21年4月23日(2009.4.23)

(51) Int.Cl.

H01G 9/035 (2006.01)

F I

H01G 9/02 311

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2007-256983 (P2007-256983)
 (22) 出願日 平成19年9月29日 (2007. 9. 29)

(71) 出願人 000228578
 日本ケミコン株式会社
 東京都品川区大崎五丁目6番4号
 (72) 発明者 畑中 一裕
 東京都品川区大崎5丁目6番地4号 日本
 ケミコン株式会社内
 (72) 発明者 丹野 修一
 東京都品川区大崎5丁目6番地4号 日本
 ケミコン株式会社内
 (72) 発明者 森 伊久雄
 東京都品川区大崎5丁目6番地4号 日本
 ケミコン株式会社内
 (72) 発明者 伊東 久富
 東京都品川区大崎5丁目6番地4号 日本
 ケミコン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】

低インピーダンス特性を有し、かつ放置特性の良好な電解コンデンサを提供する。

【解決手段】

水を主成分とする溶媒、アジピン酸またはその塩、ギ酸またはその塩、キレート化剤、水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物からなる電解コンデンサ用電解液を含有する電解コンデンサにおいて、30℃での電解液のpHが5.2～6.3、好ましくは5.3～5.8としているので、低インピーダンス特性を有し、かつ放置特性が良好である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水を主成分とする溶媒、アジピン酸またはその塩およびギ酸またはその塩から選ばれる一種または二種以上、キレート化剤、水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物からなる電解コンデンサ用電解液を含有する電解コンデンサにおいて、30℃での電解液のpHが5.2～6.3である電解コンデンサ。

【請求項 2】

前記のキレート化剤がジエチレントリアミン五酢酸である請求項 1 記載の電解コンデンサ。

【請求項 3】

前記の水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物が、一般式（化 1）で示されるリン化合物又はこれらの塩もしくはこれらの縮合体又はこれらの縮合体の塩である請求項 1～2 記載のアルミ電解コンデンサ。

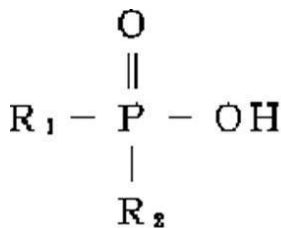
【請求項 4】

溶媒中の水の含有率が35～90wt%である、請求項 1～3 記載のアルミ電解コンデンサ。

【請求項 5】

電解液のアジピン酸またはその塩の含有率が5～15wt%、ギ酸またはその塩の含有率が0～10wt%、である、請求項 1～4 記載のアルミ電解コンデンサ。

【化 1】



（式中、 R_1 、 R_2 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{R}_3$ 、 $-\text{OR}_4$ ； R_3 、 R_4 は、アルキル基、アリール基、フェニル基、エーテル基）

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、電解コンデンサに関する。

【背景技術】

【0002】

アルミ電解コンデンサは一般的には以下のような構成を取っている。すなわち、帯状に形成された高純度のアルミニウム箔を化学的あるいは電気化学的にエッチングを行って拡面処理するとともに、拡面処理したアルミニウム箔をホウ酸アンモニウム水溶液等の化成液中にて化成処理することによりアルミニウム箔の表面に酸化皮膜層を形成させた陽極箔と、同じく高純度のアルミニウム箔を拡面処理した陰極箔をセパレータを介して巻回してコンデンサ素子が形成される。そしてこのコンデンサ素子には駆動用の電解液が含浸され、金属製の有底筒状の外装ケースに収納される。さらに外装ケースの開口端部は弾性ゴムよりなる封口体が収納され、さらに外装ケースの開口端部を絞り加工により封口を行い、アルミ電解コンデンサを構成する。

【0003】

そして、小型、低圧用のアルミ電解コンデンサの、コンデンサ素子に含浸される電解液としては、従来より、エチレングリコールを主溶媒とし、アジピン酸、安息香酸などのアンモニウム塩を溶質とするもの、または、 γ -ブチロラクトンを主溶媒とし、フタル酸、マレイン酸などの四級化環状アミジニウム塩を溶質とするもの等が知られている。さらに

、低インピーダンス特性を有する電解液として、水を多量に含有する電解液も知られている。

【0004】

しかしながら、このようなアルミ電解コンデンサを放置すると、静電容量が減少し、漏れ電流特性が劣化し、さらには、安全弁の開弁にいたることがあるという問題点があり、これらの問題を解決する手段として、キレート化剤とリン化合物を用いる試みがある（特許文献1）。

【特許文献1】国際公開WO／55876号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

しかしながら、このような試みによっても、さらなる長寿命化への要求には答えることができない。そこで、本発明は、低インピーダンス特性を有し、かつ、さらに長期間の放置特性の良好なアルミ電解コンデンサ及びを提供することをその目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

水を主成分とする溶媒、アジピン酸またはその塩およびギ酸またはその塩から選ばれる一種または二種以上、キレート化剤、水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物からなる電解コンデンサ用電解液を含有する電解コンデンサにおいて、30℃での電解液のpHが5.8～6.3であることを特徴とする。

20

【0007】

そして、前記のキレート化剤がジエチレントリアミン五酢酸であることを特徴とする。

【0008】

また、前記の水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物が、一般式（化2）で示されるリン化合物又はこれらの塩もしくはこれらの縮合体又はこれらの縮合体の塩であることを特徴とする。

【0009】

また、前記アルミ電解コンデンサとアルミ電解コンデンサ用電解液において、溶媒中の水の含有率が35～90wt%であることを特徴とする。

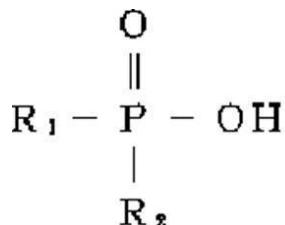
【0010】

30

また、前記アルミ電解コンデンサとアルミ電解コンデンサ用電解液において、電解液中的アジピン酸またはその塩の含有率が5～15wt%、ギ酸またはその塩の含有率が0～10wt%であることを特徴とする。

【0011】

【化2】



40

【0012】

（式中、 R_1 、 R_2 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{R}_3$ 、 $-\text{OR}_4$ ； R_3 、 R_4 は、アルキル基、アリール基、フェニル基、エーテル基）

【発明の効果】

【0013】

以上の本発明のアルミ電解コンデンサは、インピーダンスが低く、放置特性、すなわち、長期間にわたる負荷試験後の特性が良好である。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0014】

本発明は、水を主成分とする溶媒、アジピン酸またはその塩およびギ酸またはその塩から選ばれる一種または二種以上、キレート化剤、水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物からなる電解コンデンサ用電解液を含有する電解コンデンサにおいて、30℃での電解液のpHが5.2～6.3、好ましくは5.2～5.8であることを特徴とする。すなわち、コンデンサ素子に電解液を含浸し、ケースに封入した後、エージングして電解コンデンサは作製されるが、この後の電解コンデンサ中の電解液の、30℃でのpHを前記のように設定する。このようなpHの設定は、電解液の溶質である有機酸と有機酸の塩の配合比によって調整することができる。また、アンモニアガス、アンモニア水を用いて調整することもできる。このように設定した電解コンデンサにおいては、放置後にpHが上昇していくが、pHの緩衝領域にあって、pHの上昇が穏やかであることが原因と思われるが、放置特性が良好である。

10

【0015】

ここで、溶媒中の水の含有率は、35～90wt%であり、65wt%以下では低温特性が良好なので、好ましくは、35～65wt%である。

【0016】

そして、キレート化剤としては、以下のものが挙げられる。すなわち、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、リンゴ酸、乳酸、グリコール酸、 α -ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシマロン酸、 α -メチルリンゴ酸、ジヒドロキシ酒石酸等の α -ヒドロキシカルボン酸類、 γ -レゾルシル酸、 β -レゾルシル酸、トリヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸、ジヒドロキシフタル酸、フェノールトリカルボン酸、アルミノン、エリオクロムシアニンR等の芳香族ヒドロキシカルボン酸類、スルホサリチル酸等のスルホカルボン酸類、タンニン酸等のタンニン類、ジシアンジアミド等のグアニジン類、ガラクトース、グルコース等の糖類、リグノスルホン酸塩等のリグニン類、そして、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、グリコールエーテルジアミン四酢酸(GEDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、トリエチレントトラミン六酢酸(TTHA)等のアミノポリカルボン酸類、及びこれらの塩である。これらの塩としては、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等を用いることができる。これらのうちで好ましいのは、アルミニウムとキレート形成しやすい、タンニン酸、トリヒドロキシ安息香酸、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、アウリントリカルボン酸、 γ -レゾルシル酸、DTPA、EDTA、GEDTA、HEDTA、TTHAまたはこれらの塩であり、さらに好ましいのは、タンニン酸、トリヒドロキシ安息香酸、クエン酸、酒石酸、 γ -レゾルシル酸及びアウリントリカルボン酸、DTPA、GEDTA、HEDTA、TTHA、またはこれらの塩であり、なかでもDTPAが好ましい。

20

30

【0017】

そして、水溶液中でリン酸イオンを生成する化合物(以下、リン酸生成性化合物)を添加する。このリン酸生成性化合物として、一般式(化2)で示されるリン化合物又はこれらの塩もしくはこれらの縮合体又はこれらの縮合体の塩を挙げることができる。これらのリン酸生成性化合物としては、以下のものを挙げることができる。正リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらの塩、これらの塩としては、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩である。正リン酸及びこの塩は、水溶液中で分解してリン酸イオンを生じる。また、亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらの塩は、水溶液中で分解して、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオンを生じ、その後に酸化してリン酸イオンとなる。

40

【0018】

また、リン酸エチル、リン酸ジエチル、リン酸ブチル、リン酸ジブチル等のリン酸化合物、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、フェニルホスホン酸等のホスホン酸化合物等が挙げられる。また、メチルホスフィン酸、ホスフィン酸ブチル等のホスフィン酸化合物が挙げられる。

50

さらに、以下のような、縮合リン酸又はこれらの塩をあげることができる。ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸等の直鎖状の縮合リン酸、メタリン酸、ヘキサメタリン酸等の環状の縮合リン酸、又はこのような鎖状、環状の縮合リン酸が結合したものである。そして、これらの縮合リン酸の塩として、アンモニウム塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、カリウム塩等を用いることができる。

【0019】

これらも、水 溶液中でリン酸イオンを生ずるか、もしくは、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオンを生じ、その後に酸化してリン酸イオンとなる、リン酸生成性化合物である。なお、これらの中でも、容易にリン酸イオンを生ずる正リン酸またはその塩、縮合リン酸、またはリン酸化合物が好ましい。さらに、添加量に対して、比較的速やかに、多くのリン酸イオンを生ずる正リン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸等の直鎖状の縮合リン酸、またはその塩が好ましい。なお、これらの化合物以外でも、水 溶液中でリン酸イオンを生ずる物質であれば、本発明の効果をj得ることができる。

10

【0020】

そして、溶質としては、アジピン酸またはその塩、ギ酸またはその塩のを用いる。本発明の電解液が用いられる低圧、低インピーダンス用途の電解液では、従来より、ギ酸、グルタル酸、アジピン酸、安息香酸またはこれらの塩等が用いられてきたが、高電導度、高温安定性をj得るためには、アジピン酸またはその塩が好適である。

【0021】

これらの塩としては、アンモニウム塩、4級アンモニウム塩、またはアミン塩を用いることができる。第4級アンモニウム塩を構成する第4級アンモニウムとしてはテトラアルキルアンモニウム（テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム等）、ピリジウム（1-メチルピリジウム、1-エチルピリジウム、1, 3-ジエチルピリジウム等）が挙げられる。また、アミン塩を構成するアミンとしては、一級アミン（メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン等）、二級アミン（ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、エチルメチルアミン、ジフェニルアミン、ジエタノールアミン等）、三級アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）-ウンデセン-7、トリエタノールアミン等）があげられる。

20

30

【0022】

また、アジピン酸またはその塩の含有率は電解液中、5～15wt%であり、好ましくは、5～10wt%である。ギ酸またはその塩の含有率は電解液中、0～10wt%であり、好ましくは、5～10wt%である。この範囲未満では、電導度が低下し、この範囲を越えると、溶解性が低下する。

【0023】

また、本発明の電解液は、水 を主成分とする溶媒を用いるものであるが、副溶媒として、プロトン性極性溶媒、非プロトン性極性溶媒、及びこれらの混合物を用いることができる。プロトン性極性溶媒としては、一価アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、シクロペンタノール、ベンジルアルコール、等）、多価アルコール及びオキシアルコール化合物類（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、1, 3-ブタンジオール、メトキシプロピレングリコール等）などがあげられる。非プロトン性極性溶媒としては、アミド系（N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックアミド等）、ラクトン類（γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等）、環状アミド類（N-メチル-2-ピロリドン等）、カーボネート類（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等）、ニトリル類（アセトニトリル等）、オキシド類（ジメチルスルホキシド等）、2-イミダゾリジノン系〔1, 3-ジアアルキル-2

40

50

ーイミダゾリジノン（１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、１，３－ジエチル－２－イミダゾリジノン、１，３－ジ（*n*－プロピル）－２－イミダゾリジノン等）、１，３，４－トリアルキル－２－イミダゾリジノン（１，３，４－トリメチル－２－イミダゾリジノン等）」などが代表としてあげられる。

【００２４】

また、アルミ電解コンデンサの寿命特性を安定化する目的で、ニトロフェノール、ニトロ安息香酸、ニトロアセトフェノン、ニトロベンジルアルコール、２－（ニトロフェノキシ）エタノール、ニトロアニソール、ニトロフェネトール、ニトロトルエン、ジニトロベンゼン等の芳香族ニトロ化合物を添加することができる。

【００２５】

また、アルミ電解コンデンサの安全性向上を目的として、電解液の耐電圧向上を図ることができる非イオン性界面活性剤、多価アルコールと酸化エチレン及び／または酸化プロピレンを付加重合して得られるポリオキシアルキレン多価アルコールエーテル化合物、ポリビニルアルコールを添加することもできる。

【００２６】

また、本発明のアルミ電解コンデンサ用電解液に、硼酸、多糖類（マンニット、ソルビット、ペンタエリスリトールなど）、硼酸と多糖類との錯化合物、コロイダルシリカ等を添加することによって、さらに耐電圧の向上をはかることができる。

また、漏れ電流の低減の目的で、オキシカルボン酸化合物等を添加することができる。

【実施例】

【００２７】

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【００２８】

コンデンサ素子は陽極箔と、陰極箔をセパレータを介して巻回して形成する。陽極電極箔は、純度９９．９％のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして拡面処理した後、アジピン酸アンモニウムの水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものをを用いる。陰極箔として、純度９９．９％のアルミニウム箔をエッチングして拡面処理した箔を用いた。

【００２９】

上記のように構成したコンデンサ素子に、アルミ電解コンデンサの駆動用の電解液を含浸する。この電解液を含浸したコンデンサ素子を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケースに収納し、外装ケースの開口端部に、ブチルゴム製の封口体を挿入し、さらに外装ケースの端部を絞り加工することによりアルミ電解コンデンサの封口を行う。

【００３０】

以上のように構成したアルミ電解コンデンサの高温寿命試験を行った。アルミ電解コンデンサの定格は、６．３ＷＶ－３３００μＦである。試験条件は、１０５℃、定格電圧負荷である。

【００３１】

電解液の組成、ｐＨ、初期特性、試験後の特性を（表１）に示す。ｐＨはアンモニアガスで調整した。また、試験時間は実施例１、２、比較例１は８０００時間、実施例３、４、比較例２は３０００時間である。

【００３２】

10

20

30

40

【表 1】

	電解液組成(部)							初期pH	初期			高温試験後		
	水	EG	AdA	FoA	2AP	DTPA	P-NP		CAP	tan δ	LC	CAP	tan δ	LC
実施例1								5.4	3670	0.050	6.08	3230	0.056	3.62
実施例2	50	30	8	7	2	1	2	5.7	3700	0.051	5.89	3230	0.057	3.46
比較例1								6.4	3720	0.050	5.22	測定不可		
実施例3								5.4	3590	0.058	5.02	3170	0.062	3.60
実施例4	60	20	10	8	2	1	2	5.7	3630	0.058	4.98	3180	0.061	3.45
比較例2								6.4	3670	0.057	5.10	測定不可		

(注) EG：エチレングリコール、AdA：アジピン酸、FoA：ギ酸、DTPA：ジエチレントリアミン五酢酸、2PA：リン酸水素二アンモニウム、P-NP：パラニトロフェノール

Cap：静電容量 (μF)、tan δ ：誘電損失の正接、LC：漏れ電流 (μA)

【0033】

(表1) からわかるように、比較例は特性劣化によって測定不可となっているが、実施例の電解コンデンサは、3000～8000時間という長期の高温試験後の特性は良好である。

フロントページの続き

(72)発明者 黒田 宏一

東京都品川区大崎5丁目6番地4号 日本ケミコン株式会社内

(72)発明者 小澤 正

東京都品川区大崎5丁目6番地4号 日本ケミコン株式会社内