(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117441219 A
(43)申请公布日 2024.01.23

(21)申请号 202280039317.9
(22)申请日 2022.06.08
(30)优先权数据
2021-106830 2021.06.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.11.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/023046 2022.06.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/276589 JA 2023.01.05
(71)申请人 三洋化成工业株式会社
地址 日本京都
(72)发明人 伊藤比祐吾
(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283
专利代理师 刘兵
(51)Int.Cl.
H01G 9/035(2006.01)
H01G 9/15(2006.01)
H01G 9/145(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

电解电容器用电解液、采用了该电解液的电解电容器及混合型电解电容器

(57)摘要

本发明提供一种初期电导度高、经时变化小、且对电容器部件的腐蚀性低的电解液。另外，提供初期ESR低、经时变化小、且使用了上述电解液的铝电解电容器及混合型电解电容器。本发明的一个方式的电解电容器用电解液含有酸成分(A)、碱成分(B)及有机溶剂(C)。上述酸成分(A)含有由特定化学式所示的酸成分(A1)及/或酸成分(A2)。上述酸成分(A1)及酸成分(A2)的合计含量相对于上述酸成分(A)的重量为50重量%以上。上述碱成分(B)含有选自铵、伯胺(B1)、仲胺(B2)及叔胺(B3)中的至少1种成分。

CN 117441219 A

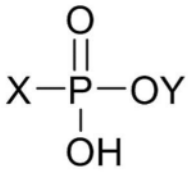
1.一种电解电容器用电解液，

其含有酸成分(A)、碱成分(B)及有机溶剂(C)，

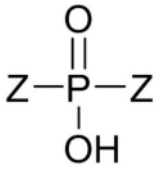
所述酸成分(A)含有下列通式(1)所示的酸成分(A1)及/或下列通式(2)所示的酸成分(A2)，

所述酸成分(A1)及酸成分(A2)的合计含量相对于所述酸成分(A)的重量为50重量%以上，

所述碱成分(B)含有选自铵、伯胺(B1)、仲胺(B2)及叔胺(B3)中的至少1种成分，

　　(1)

式(1)中，X表示允许具有羟基的碳原子数3～20的烃基，Y表示氢原子、允许具有羟基的碳原子数1～10的烃基、或从聚亚烷基二醇的羟基中除去1个氢原子后的残基，

　　(2)

式(2)中，2个Z各自独立地表示碳原子数1～6的烃基。

2.根据权利要求1所述的电解电容器用电解液，其中，

所述有机溶剂(C)含有选自多元醇、砜化合物、内酯化合物及碳酸酯化合物中的至少1种成分。

3.根据权利要求1或2所述的电解电容器用电解液，其中，

所述有机溶剂(C)含有多元醇。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的电解电容器用电解液，

其不含水，或者，

在含水的情况下，水的含量相对于电解电容器用电解液的重量为10重量%以下。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的电解电容器用电解液，其中，

所述酸成分(A)的含量相对于电解电容器用电解液的重量为1～20重量%。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的电解电容器用电解液，其中，

所述酸成分(A)是酸成分(A1)。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的电解电容器用电解液，其中，

所述碱成分(B)含有选自仲胺(B2)及叔胺(B3)中的1种。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的电解电容器用电解液，其中，

所述碱成分(B)的含量相对于电解电容器用电解液的重量为0.1～15重量%。

9.根据权利要求1～8中任一项所述的电解电容器用电解液，其中，

所述有机溶剂(C)的含量相对于电解电容器用电解液的重量为50～98重量%。

10.一种电解电容器，

其含有权利要求1～9中任一项所述的电解电容器用电解液。

11.一种混合型电解电容器，

其含有权利要求1～9中任一项所述的电解电容器用电解液、以及固体电解质层。

电解电容器用电解液、采用了该电解液的电解电容器及混合型电解电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及电解电容器用电解液、采用了该电解液的电解电容器及混合型电解电容器。

背景技术

[0002] 从防止电解液干固的观点出发,现已存在一种电解电容器及混合型铝电解电容器,其封口橡胶透过性低,且使用以高沸点溶剂乙二醇等多元醇为溶剂的电解液。然而这样的电解电容器存在着若多元醇和作为电解质的羧酸在高温下发生酯化反应,就会引起电解液的电导度降低,以及随着pH上升而致使导电性高分子出现劣化等问题。

[0003] 对此,为了解决这些问题,专利文献1中提出了一种含有羧酸及特定化合物的电解液,该特定化合物具有在酮基的一侧碳原子上键合有碳原子数3以上的直链烷基且在酮基的另一侧碳原子上键合有枝状烷基的结构。专利文献2中提出了一种电解液,其使用膦酸、或由次膦酸阴离子与1,2,3,4—四甲基咪唑啉鎓构成的盐来作为电解质。

[0004] (现有技术文献)

[0005] 专利文献1:日本特开2017—224646号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2016—15365号公报

发明内容

[0007] (发明要解决的问题)

[0008] 但是,专利文献1中记载的使用了含酮基化合物的电解液不能完全阻止酯化,因此不能充分解决问题。另外,专利文献2中记载的使用了膦酸或由次膦酸阴离子与1,2,3,4—四甲基咪唑啉鎓构成的盐的电解液不能充分保护作为电解电容器阳极箔的氧化铝,因此存在着若在高温下长期保管则氧化铝会被电解液腐蚀的问题。

[0009] 本发明的一个方面的目的在于提供一种初期电导度高、经时变化小、且对电容器部件的腐蚀性低的电解液。本发明的另一方面的目的在于提供一种使用了上述电解液而初期ESR(等效串联电阻)低且经时变化小的电解电容器及混合型电解电容器。

[0010] (用以解决问题的手段)

[0011] 本发明人等为了达成上述目的而进行了研究,结果完成了本发明。

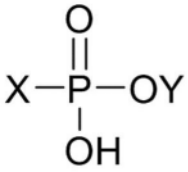
[0012] 即,本发明的一个方面是一种电解电容器用电解液,其含有酸成分(A)、碱成分(B)及有机溶剂(C),

[0013] 所述酸成分(A)含有下列通式(1)所示的酸成分(A1)及/或下列通式(2)所示的酸成分(A2),

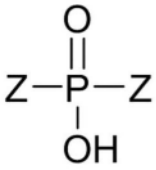
[0014] 所述酸成分(A1)及酸成分(A2)的合计含量相对于所述酸成分(A)的重量为50重量%以上,

[0015] 所述碱成分(B)含有选自铵、伯胺(B1)、仲胺(B2)及叔胺(B3)中的至少1种成分。本

发明的另一方式是使用了上述电解液的电解电容器及混合型电解电容器。

[0016]  (1)

[0017] (式(1)中,X表示允许具有羟基的碳原子数3～20的烃基,Y表示氢原子、允许具有羟基的碳原子数1～10的烃基、或从聚亚烷基二醇的羟基中除去1个氢原子后的残基。)

[0018]  (2)

[0019] (式(2)中,2个Z各自独立地表示碳原子数1～6的烃基。)

[0020] (发明效果)

[0021] 根据本发明的一个方式,能够提供初期电导度高、经时变化小、且对电容器部件的腐蚀性低的电解液。根据本发明的其他方面,能够提供使用了上述电解液而初期ESR低且经时变化小的电解电容器及混合型电解电容器。

具体实施方式

[0022] <酸成分>

[0023] 本发明的一个实施方式的电解液中所含的酸成分(A)含有上述通式(1)所示的酸成分(A1)及/或上述通式(2)所示的酸成分(A2)。

[0024] 上述酸成分(A1)中,X的碳原子数为3～20,从电导度和铝腐蚀性的观点出发,X的碳原子数优选为4～8,特别优选为6。另外,Y是氢原子、可以具有羟基的碳原子数1～10的烃基、或从聚亚烷基二醇的羟基中除去1个氢原子后的残基,从电导度和铝腐蚀性的观点出发,Y优选为氢原子。

[0025] 作为上述酸成分(A1),可举出:正丙基膦酸、异丙基膦酸、正丁基膦酸、异丁基膦酸、叔丁基膦酸、戊基膦酸、己基膦酸、苯基膦酸、4—羟基苯基膦酸、庚基膦酸、辛基膦酸(包括正辛基膦酸等)、正二十烷基膦酸、苯基膦酸与甲醇的脱水缩合物、苯基膦酸与乙醇的脱水缩合物、苯基膦酸与乙二醇的脱水缩合物、苯基膦酸与甘油的脱水缩合物、苯基膦酸与聚乙二醇的脱水缩合物等。作为与苯基膦酸进行脱水缩合的聚乙二醇,可举出二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、六乙二醇、七乙二醇等。

[0026] 酸成分(A1)可以使用1种或并用2种以上。

[0027] 在上述酸成分(A2)中,2个Z各自独立地表示碳原子数1～6的烃基。从电导度和铝腐蚀性的观点出发,Z的碳原子数优选为2～6,特别优选为4～6。

[0028] 作为上述酸成分(A2),可举出二甲基次膦酸、二乙基次膦酸、二正丙基次膦酸、二异丙基次膦酸、二正丁基次膦酸、二异丁基次膦酸、二叔丁基次膦酸、二戊基次膦酸、二己基次膦酸、二苯基次膦酸、甲基乙基次膦酸、甲基正丙基次膦酸、甲基异丙基次膦酸、甲基正丁基次膦酸、甲基异丁基次膦酸、甲基叔丁基次膦酸、甲基戊基次膦酸、甲基己基次膦酸、甲基庚基次膦酸、甲基辛基次膦酸、乙基正丙基次膦酸、乙基异丙基次膦酸、乙基正丁基次膦酸、

乙基异丁基次膦酸、乙基叔丁基次膦酸、乙基戊基次膦酸阴离子、乙基己基次膦酸等。

[0029] 酸成分(A2)可以使用1种或并用2种以上。

[0030] 酸成分(A)中,从电导度和铝腐蚀性的观点出发,优选酸成分(A1),进一步优选选自正丁基膦酸、异丁基膦酸、叔丁基膦酸、戊基膦酸、己基膦酸、苯基膦酸、4—羟基苯基膦酸、庚基膦酸和辛基膦酸中的1种以上,特别优选苯基膦酸。

[0031] 本发明的一个实施方式中的酸成分(A)可以含有除酸成分(A1)和(A2)以外的酸成分(A3)。作为酸成分(A3),例如可举出羧酸、除酸成分(A1)以外的膦酸及次膦酸、磺酸等。

[0032] 作为羧酸,可举出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、2—甲基壬二酸、癸二酸、1,5—辛烷二甲酸、4,5—辛烷二甲酸、1,9—壬烷二甲酸、1,10—癸烷二甲酸、1,6—癸烷二甲酸、5,6—癸烷二甲酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸等。

[0033] 作为除酸成分(A1)以外的膦酸及次膦酸,可举出甲基膦酸、乙基膦酸、正二十一烷基膦酸、次磷酸、二庚基次膦酸、二辛基次膦酸、二壬基次膦酸等。

[0034] 作为磺酸,可举出烷基磺酸(如甲基磺酸及乙基磺酸等)、苯磺酸、烷基苯磺酸(如甲苯磺酸及十二烷基苯磺酸等)等。

[0035] 酸成分(A1)和酸成分(A2)的合计含量相对于酸成分(A)的重量为50重量%以上,从经时稳定性的观点出发,优选为80重量%以上,更优选为95重量%以上,特别优选为100重量%。

[0036] 从调整液体的pH的观点出发,本发明的一个实施方式中的酸成分(A)的含量相对于电解电容器用电解液的重量优选为1~20重量%,更优选为3~17重量%。

[0037] 本发明的一个实施方式中的碱成分(B)含有选自铵、伯胺(B1)、仲胺(B2)和叔胺(B3)中的至少1种成分。

[0038] 作为伯胺(B1),可举出包括甲胺、乙胺、丙胺、异丙胺和环己胺。

[0039] 作为仲胺(B2),可举出二甲胺、二乙胺、甲基乙基胺、甲基丙基胺、甲基异丙基胺、吗啉、N—甲基—N—[2—(N'—甲基氨基)丙基]乙酰胺、N—甲基—N—[2—(N'—甲基氨基)—1—甲基乙基]乙酰胺、N—乙基—N—[2—(N'—甲基氨基)乙基]乙酰胺、N—甲基—N—[2—(N'—甲基氨基)乙基]乙酰胺、N—甲基—N—[2—(N'—乙基氨基)丙基]乙酰胺、N—乙基—N—[2—(N'—甲基氨基)—1—甲基乙基]乙酰胺、N—甲基—N—[2—(N'—甲基氨基)乙基]丙酰胺和N—甲基—N—[2—(N'—甲基氨基)乙基]丙酰胺等。

[0040] 作为叔胺(B3),可举出三甲胺、三乙胺、二甲基乙胺、二甲基丙胺、二甲基异丙胺、三乙醇胺、吡啶、4—甲基吗啉、4—乙基吗啉、4—(2—羟基乙基)吗啉、4—(2—羟基丙基)吗啉、环己胺的环氧乙烷加成物、和环己胺的环氧丙烷加成物。

[0041] 从防止铝箔腐蚀的观点出发,铵、伯胺(B1)、仲胺(B2)和叔胺(B3)的合计含量相对于电解电容器用电解液的重量优选为0

[0042] 01~15重量%,更优选为1~10重量%。

[0043] 碱成分(B)可以含有除铵、伯胺(B1)、仲胺(B2)和叔胺(B3)以外的碱成分(B4)。作为碱成分(B4),可举出季铵和脒鎓等。

[0044] 作为季铵,可举出四甲基铵、乙基三甲基铵、二乙基二甲基铵、三乙基甲基铵和四乙基铵等。

[0045] 作为脒鎓,可举出咪唑啉鎓、咪唑啉鎓所具有的氢原子被烷基取代后的阳离子(例如1,2,3,4—四甲基咪唑啉鎓、1,3,4—三甲基—2—乙基咪唑啉鎓、1,3—二甲基—2,4—二乙基咪唑啉鎓及1,2—二甲基—3,4—二乙基咪唑啉鎓等)、咪唑鎓、及咪唑鎓所具有的氢原子被烷基取代后的阳离子(例如1,3—二甲基咪唑鎓、1,3—二乙基咪唑鎓、1—乙基—3—甲基咪唑鎓及1,2,3—三甲基咪唑鎓等)等。

[0046] 碱成分(B)可以含有2种以上这些碱成分。

[0047] 这些碱成分(B)中,从热稳定性的观点出发,优选选自仲胺(B2)和叔胺(B3)中的1种以上,进一步优选叔胺(B3)。

[0048] 从调整电解液的pH的观点出发,本发明的一个实施方式中的碱成分(B)的含量相对于电解电容器用电解液的重量优选为0.1~15重量%,更优选为1~10重量%。

[0049] <有机溶剂>

[0050] 作为本发明的一个实施方式中的有机溶剂(C),优选含有选自多元醇、砜化合物、内酯化合物及碳酸酯化合物中的至少1种成分。

[0051] 作为多元醇,可举出亚烷基二醇、甘油成分及糖醇等。

[0052] 作为亚烷基二醇,可举出乙二醇、丙二醇、以及具有环氧亚烷重复结构的聚亚烷基二醇。作为环氧亚烷,例如可举出环氧乙烷、环氧丙烷、三亚甲基氧杂环、环氧丁烷等。聚亚烷基二醇可以含有1种环氧亚烷单元,也可以含有2种以上的环氧亚烷单元。作为聚亚烷基二醇的例子,可举出聚乙二醇(二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、六乙二醇、七乙二醇、八乙二醇等)。

[0053] 作为甘油成分,可举出甘油、甘油的环氧亚烷加成物、聚甘油、及聚甘油的环氧亚烷加成物等。

[0054] 作为糖醇,可举出赤藓三醇、戊糖醇、甘露醇、山梨醇、庚糖醇和辛糖醇等。

[0055] 作为砜化合物,可举出环丁砜、二甲基亚砜和二乙基亚砜。

[0056] 作为内酯化合物,可举出γ—丁内酯和γ—戊内酯等。

[0057] 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、碳酸亚丙酯和碳酸氟代亚乙酯等。

[0058] 有机溶剂(C)可以含有2种以上这些有机溶剂。

[0059] 这些有机溶剂(C)中,从防止电解液干燥的观点出发,优选多元醇,进一步优选亚烷基二醇、甘油成分及糖醇,特别优选亚烷基二醇及甘油,最优选乙二醇。

[0060] 若有机溶剂(C)含有多元醇,那么从抑制电解液干固的观点出发,多元醇的含量相对于有机溶剂(C)的重量优选为50重量%以上,更优选为90重量%以上,特别优选为100重量%。

[0061] 从电解液的粘度的观点出发,本发明的一个实施方式中的有机溶剂(C)的含量相对于电解电容器用电解液的重量优选为50~98重量%,更优选为70~96重量%。

[0062] <水分>

[0063] 本发明的一个实施方式的电解电容器用电解液可以视需要而含有水,也可以不含水。若含有水,那么从防止电容器膨胀的观点出发,水的含量相对于电解电容器用电解液的重量优选为10重量%以下,更优选为5重量%以下,特别优选为0.3重量%以下。

[0064] 在本发明的一个实施方式的电解电容器用电解液中,能够视需要来添加通常于电

解液中所用的各种添加剂。作为该添加剂,可举出硼酸衍生物(例如硼酸、硼酸与多糖类(甘露醇、山梨醇等)构成的络合物、硼酸与多元醇(乙二醇、甘油等)构成的络合物等)、硝基化合物(例如邻硝基苯甲酸、对硝基苯甲酸、间硝基苯甲酸、邻硝基苯酚、对硝基苯酚等)等。从电导度的观点以及添加剂在电解液中的溶解度的观点出发,添加剂的添加量相对于酸成分(A)、碱成分(B)和有机溶剂(C)的合计重量优选为5重量%以下,特别优选为2重量%以下。

[0065] 本发明的一个实施方式的电解电容器用电解液适合用于电解电容器及混合型电解电容器。

[0066] 本发明的一个实施方式的电解电容器具有电容器元件、一对引线和外装体。一对引线分别与电容器元件连接。外装体以引线的另一端部被导出到外部的方式封装电容器元件。

[0067] 外装体由筒状的壳体和封口体构成。通过将含浸了电解液的电容器元件容纳到该壳体中,并从封口体的贯通孔分别插入一对引线,以及在设于壳体外周面的收敛加工部处进行压缩,由此密封外装体。

[0068] 本发明的一个实施方式中的电容器元件具有阳极箔,该阳极箔的表面具有电介质层。通过磨边处理来将铝箔粗面化,进而在铝箔表面进行化学处理来形成作为电介质的阳极氧化膜,由此形成阳极箔。

[0069] 电容器元件除了具有阳极箔以外,还具有阴极箔和隔膜。可通过将阳极箔、阴极箔和隔膜层叠并卷绕,来形成电容器元件。

[0070] 通过是电解液进入上述那样形成的电容器元件内,从而制作电解电容器。

[0071] 本发明的一个实施方式的混合型电解电容器由电容器元件形成,该电容器元件具有阳极箔的电介质层和与该电介质层接触的固体电解质层。该固体电解质例如是聚噻吩及其衍生物(例如聚3,4—乙撑二氧噻吩及聚吡咯等)等导电性高分子。

[0072] 从降低高温下的ESR的观点出发,固体电解质优选为聚3,4—乙撑二氧噻吩。

[0073] 该导电性高分子中组入有掺杂剂,掺杂剂起到显现导电性的作用。典型的掺杂剂例如是对甲苯磺酸、聚苯乙烯磺酸等酸。

[0074] 本发明的一个实施方式的混合型电解电容器具有电容器元件、一对引线和外装体。一对引线分别与电容器元件连接。外装体以引线的另一端部被导出到外部的方式封装电容器元件。

[0075] 外装体由筒状的壳体和封口体构成。通过将含浸有电解液的电容器元件容纳到该壳体中,并从封口体的贯通孔分别插入一对引线,以及在设于壳体的外周面的收敛加工部处进行压缩,由此密封外装体。

[0076] 本发明的一个实施方式的混合型电解电容器具有:表面具有电介质层的阳极箔、以及与该阳极箔的电介质层接触的固体电解质层。

[0077] 通过磨边处理来将铝箔粗面化,进而在铝箔表面进行化学处理来形成作为电介质的阳极氧化膜,由此形成阳极箔。

[0078] 电容器元件除了具有阳极箔以外,还具有阴极箔和隔膜。可通过将阳极箔、阴极箔和隔膜层叠并卷绕,来形成电容器元件。在阳极箔与阴极箔之间,制作含有导电性高分子的固体电解质层。作为固体电解质层的制作方法,可举出以下方法等:使电容器元件含浸导电性高分子溶液,然后进行干燥;通过电解聚合来得到导电性高分子。

[0079] 通过使电解液进入上述那样形成的电容器元件的内部固体电解质的间隙,从而制作混合型电解电容器。

[0080] <其他>

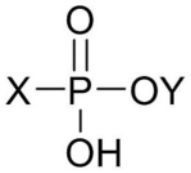
[0081] 本发明也可以包括以下方案。

[0082] <1>一种电解电容器用电解液,其含有酸成分(A)、碱成分(B)及有机溶剂(C),

[0083] 所述酸成分(A)含有下列通式(1)所示的酸成分(A1)及/或下列通式(2)所示的酸成分(A2),

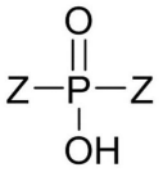
[0084] 所述酸成分(A1)和酸成分(A2)的合计含量相对于所述酸成分(A)的重量为50重量%以上,

[0085] 所述碱成分(B)含有选自铵、伯胺(B1)、仲胺(B2)及叔胺(B3)中的至少1种成分。

[0086] 

(1)

[0087] (式(1)中,X表示可以具有羟基的碳原子数3~20的烃基,Y表示氢原子、可以具有羟基的碳原子数1~10的烃基、或从聚亚烷基二醇的羟基中除去1个氢原子后的残基。)

[0088] 

(2)

[0089] (式(2)中,2个Z各自独立地表示碳原子数1~6的烃基。)

[0090] <2>根据<1>所述的电解电容器用电解液,其中,所述有机溶剂(C)含有选自多元醇、砜化合物、内酯化合物及碳酸酯化合物中的至少1种成分。

[0091] <3>根据<1>或<2>所述的电解电容器用电解液,其中,所述有机溶剂(C)含有多元醇。

[0092] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的电解电容器用电解液,其不含水,或者,在含水的情况下,水的含量相对于电解电容器用电解液的重量为10重量%以下。

[0093] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的电解电容器用电解液,其中,所述酸成分(A)的含量相对于电解电容器用电解液的重量为1~20重量%。

[0094] <6>如<1>~<5>中任一项所述的电解电容器用电解液,其中,所述酸成分(A)为酸成分(A1)。

[0095] <7>根据<1>~<6>中任一项所述的电解电容器用电解液,其中,所述碱成分(B)含有选自仲胺(B2)及叔胺(B3)中的1种。

[0096] <8>根据<1>~<7>中任一项所述的电解电容器用电解液,其中,所述碱成分(B)的含量相对于电解电容器用电解液的重量为0.1~15重量%。

[0097] <9>根据<1>~<8>中任一项所述的电解电容器用电解液,其中,所述有机溶剂(C)的含量相对于电解电容器用电解液的重量为50~98重量%。

[0098] <10>一种电解电容器,其含有<1>~<9>中任一项所述的电解电容器用电解液。

[0099] <11>一种混合型电解电容器,其含有<1>~<9>中任一项所述的电解电容器用电解

液及固体电解质层。

[0100] 实施例

[0101] 以下,基于实施例和比较例具体地说明本发明的一个实施方式,但本发明并不限于以下的实施例。

[0102] <电解电容器用电解液的制作>

[0103] <实施例1～22(EL1～EL22)及比较例1～9(R1～R9)>

[0104] 将酸成分(A)、碱成分(B)、有机溶剂(C)和视需要所用的水,分别按照表1所示的配入份数(重量份)来调配并进行混合,由此制作了电解电容器用电解液EL1～EL22及用于比较的电解液R1～R9。

[0105] [表1]

[0106]

配入份数（重量份）	电解电容器用电解液	实施例																					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
		EL1	EL2	EL3	EL4	EL5	EL6	EL7	EL8	EL9	EL10	EL11	EL12	EL13	EL14	EL15	EL16	EL17	EL18	EL19	EL20	EL21	EL22
酸成分（A）	正丙基膦酸（A1－1）	8.8																					
	正丁基膦酸（A1－2）		7.5	6.3	6.6	6.6	16.4																
	苯基膦酸（A1－3）							6.8	5.5	3.5	5.5	5.5	6.1	7.3	7								4
	4－羟基苯基膦酸（A1－4）															3.6							
	正辛基膦酸（A1－5）																8.3						
	正二十烷基膦酸（A1－6）																	7.3					
	苯基膦酸与乙二醇的脱水缩合物（A1－7）																		7.6				
	苯基膦酸与甘油的脱水缩合物（A1－8）																			8.6			
	苯基膦酸与六乙二醇的脱水缩合物（A1－9）																				5.6		
	二甲基次膦酸（A2－1）																					8	4
	二苯基次膦酸（A2－2）																						
	乙基膦酸（A3－1）																						
	甲基膦酸（A3－2）																						
	正二十一烷基膦酸（A3－3）																						
	次磷酸（A3－4）																						
	二庚基次膦酸（A3－5）																						
	邻苯二甲酸（A3－6）								1.3	3.3													
碱成分（B）	氨气	1.2																					
	乙胺（B1－1）		2.5																				
	二乙胺（B2－1）			3.7																			
	N－甲基－N－[2－（N'－甲基氨基）丙基]乙酰胺（B2－2）										0.01	0.5											
	N－甲基－N－[2－（N'－甲基氨基）－1－甲基乙基]乙酰胺（B2－3）											0.5											
	三甲基乙胺（B3－1）				3.4	3.4	8.6	3.2	3.2	3.2					3	1.4	1.7	2.7	2.4	1.4	4.4	2	2
	三甲胺（B3－2）												3.9										
	三乙胺（B3－3）													2.7									
	1，2，3，4－四甲基哌唑啉鎓（B4－1）										4.49	3.5											
有机溶剂（C）	乙二醇（C－1）	40	89.9	80	75	79.7	74.9	89.9	89.9	89.9	89.9	89.9	89.9	89.9	89.9	94.9	90	89.9	89.9	89.9	89.9	89.9	89.9
	甘油（C－2）				10																		
	六乙二醇（C－3）					10																	
	χ－丁内酯（C－4）																						
	环丁砜（C－5）	49.9																					
	水	0.1	0.1	10	5	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	103	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸成分（A）中的（A1）的比例（重量%）		100	100	100	100	100	100	100	81	51	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0107]

续表

配入份数（重量份）		比较例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
	电解电容器用电解液	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
酸成分（A）	正丙基膦酸（A1－1）									
	正丁基膦酸（A1－2）									
	苯基膦酸（A1－3）					5.5			2.8	
	4－羟基苯基膦酸（A1－4）									
	正辛基膦酸（A1－5）									
	正二十烷基膦酸（A1－6）									
	苯基膦酸与乙二醇的脱水缩合物（A1－7）									
	苯基膦酸与甘油的脱水缩合物（A1－9）									
	苯基膦酸与六亚甲基二醇的脱水缩合物（A1－9）									
	二甲基次膦酸（A2－1）									
	二苯基次膦酸（A2－2）									
	乙基膦酸（A3－1）	5.8			5.4					
	甲基膦酸（A3－2）			5.4						
	正二十一烷基膦酸（A3－3）						8.4			
	次磷酸（A3－4）		4.7							
	二庚基次膦酸（A3－5）							7.8		
	邻苯二甲酸（A3－6）								4	6.9
碱成分（B）	氨气									
	乙胺（B1－1）									
	二乙胺（B2－1）									
	N－甲基－N－[2－（N'－甲基氨基）丙基]乙酰胺（B2－2）									
	N－甲基－N－[2－（N'－甲基氨基）－1－甲基乙基]乙酰胺（B2－3）									
	三甲基乙胺（B3－1）	4.2	5.3	4.6	4.6		1.6	2.2	3.2	3.1
	三甲胺（B3－2）									
	三乙胺（B3－3）									
	1，2，3，4－四甲基哌啶鎓（B4－1）					4.5				
有机溶剂（C）	乙二醇（C－1）	89.9	89.9	75		89.1	89.9	89.9	89.9	89.9
	甘油（C－2）									
	六亚甲基二醇（C－3）									
	γ－丁内酯（C－4）				50					
	环丁砜（C－5）				39.9					
	水	0.1	0.1	15	0.1	0.9	0.1	0.1	0.1	0.1
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸成分（A）中的（A1）的比例（重量%）		0	0	0	0	100	0	0	41	0

[0108] 使用电解电容器用电解液EL1～EL22及用于比较的电解液R1～R9,通过下述方法评价了箔的腐蚀情况、电解液的pH变化量、初期电导度及高温放置后的电导度,将其结果记载于表2中。

[0109] [箔的腐蚀情况]

[0110] 使2cm^{2}的未经化学处理的铝箔完全浸渍在电解液中,将电解液在密闭容器中在145℃环境下保持2000小时后,目视观察了铝箔有无腐蚀,并按照下述4个阶段进行了评价。若评价为◎或○,则可以说腐蚀程度低,为◎时,可以说腐蚀程度特别低。

[0111] ◎:无腐蚀

[0112] ○:箔边缘的一部分可见稍许变色

[0113] △:箔缘边的大部分可见腐蚀

[0114] ×:箔全体可见腐蚀

[0115] [评价:pH的测定]

[0116] 使用株式会社HORIBA Advanced Techno制造的pH计F－53,测定了制得后1小时内的电解液在25℃环境下的pH(P1)。将P1作为初期的电解液的pH。

[0117] 接着,将电解液在145℃下保持2000小时后,按照与pH(P1)的测定同样的步骤,在25℃环境下测定了pH(P2)。将P2作为145℃下保持后的电解液的pH。求出P2－P1的值来作为

了pH变化量。

[0118] [评价:电导度的测定]

[0119] 使用东亚电波工业株式会社制造的电导度计CM－40S,测定了制得后1小时内的电解液在30℃环境下的电导度(初期电导度)。

[0120] 接着,在145℃下保持2000小时后,按照与初期电导度同样的步骤,在30℃环境下测定了电导度(高温放置后的电导度)。求出了145℃下保持后的电解液的电导度相对于初期电导度的比率(高温放置后的电导度/初期电导度)。

[0121] [表2]

[0122]

		电解电容器用电解液	箔的腐蚀	pH变化量 P2－P1	初期电导度 (mS/cm)	高温放置后的电导度 (mS/cm)	高温放置后的电导度/初期电导度
实施例	1	EL1	○	－0.4	0.92	0.80	0.87
	2	EL2	○	－0.3	0.86	0.82	0.95
	3	EL3	○	－0.3	0.92	0.88	0.96
	4	EL4	◎	－0.3	0.92	0.88	0.96
	5	EL5	◎	－0.3	0.91	0.87	0.96
	6	EL6	◎	－0.2	0.92	0.83	0.90
	7	EL7	◎	－0.1	0.94	0.90	0.96
	8	EL8	◎	0.5	0.95	0.77	0.81
	9	EL9	◎	0.8	0.80	0.60	0.75
	10	EL10	○	－0.3	0.91	0.80	0.88
	11	EL11	◎	－0.3	0.91	0.82	0.90
	12	EL12	◎	－0.1	0.84	0.83	0.99
	13	EL13	◎	－0.1	0.85	0.84	0.99
	14	EL14	◎	－0.1	0.77	0.75	0.97
	15	EL15	◎	－0.1	0.75	0.73	0.97
	16	EL16	◎	－0.1	0.65	0.63	0.97
	17	EL17	◎	－0.1	0.70	0.69	0.99
	18	EL18	◎	－0.1	0.71	0.70	0.99
	19	EL19	◎	－0.1	0.72	0.70	0.97
	20	EL20	○	－0.1	0.92	0.83	0.90
	21	EL21	◎	－0.1	0.72	0.63	0.88
	22	EL22	◎	－0.1	0.82	0.74	0.90
比较例	1	R1	△	－0.8	0.72	0.68	0.94
	2	R2	×	－0.1	0.76	0.62	0.82
	3	R3	×	－0.8	0.71	0.60	0.85
	4	R4	×	－1.1	0.88	0.74	0.84
	5	R5	△	－0.6	0.93	0.81	0.87
	6	R6	◎	－0.1	0.52	0.48	0.92
	7	R7	◎	－0.1	0.51	0.46	0.90
	8	R8	◎	1.4	0.91	0.63	0.69
	9	R9	◎	2.5	0.90	0.57	0.63

[0123] <电解电容器的制作>

[0124] <实施例23～44(电解电容器CA1～CA22)及比较例10～18(用于比较的电解电容器CR1～CR9)>

[0125] 使用上述的电解电容器用电解液,按照以下的步骤制作了电解电容器。

[0126] (1)将表面具有作为电介质层的氧化铝膜的阳极箔、阴极箔、以及隔膜切断成一定的宽度和长度。然后,通过钳合来将引线与阳极、阴极连接。

[0127] (2)卷成辊状而形成圆筒型。进而,用绝缘带固定圆筒的外周侧面,从而制成了电容器元件。接着,装上密封橡胶以及穿入引线。

[0128] (3)使电容器元件分别含浸上述的电解液(EL1～EL22、R1～R9),然后将电容器元件收纳在壳体中并进行钳合,从而制成了电解电容器。

[0129] 使用电解电容器CA1～CA22及CR1～CR9,通过下述方法评价了高温放置后的膨胀情况、初期ESR、及高温放置后的ESR,将其结果记载于表3中。

[0130] [评价:高温放置后的膨胀测定]

[0131] 将电解电容器在250℃下保持3分钟后,目视观察了保持后的电解电容器的膨胀情况,并按照下述2个阶段进行了评价。若评价为○,则可以说经时变化小。

[0132] ○:无膨胀

[0133] ×:可见膨胀

[0134] [评价:ESR的测定]

[0135] 在20℃的环境下,使用4端子测定用LCR计,测定了制得后1小时内的电解电容器在频率100kHz下的ESR(初期ESR)。

[0136] 接着,在145℃下一边施加额定电压一边将电解电容器保持了2000小时。然后,按照与初期ESR同样的步骤,在20℃环境下测定了ESR(高温放置后的ESR)。求取了145℃下保持后的电解电容器的ESR相对于初期ESR的比率(高温放置后的ESR/初期ESR)。

[0137] [表3]

[0138]

		电解电容器	电解电容器用电解液	高温放置后的膨胀	初期ESR(Ω)	高温放置后的ESR(Ω)	高温放置后的ESR/初期ESR
实施例	23	CA1	EL1	○	0.36	0.42	1.2
	24	CA2	EL2	○	0.39	0.45	1.2
	25	CA3	EL3	○	0.36	0.43	1.2
	26	CA4	EL4	○	0.36	0.38	1.1
	27	CA5	EL5	○	0.37	0.38	1.0
	28	CA6	EL6	○	0.36	0.4	1.1
	29	CA7	EL7	○	0.35	0.37	1.1
	30	CA8	EL8	○	0.35	0.43	1.2
	31	CA9	EL9	○	0.42	0.56	1.3
	32	CA10	EL10	○	0.37	0.42	1.1
	33	CA11	EL11	○	0.37	0.41	1.1
	34	CA12	EL12	○	0.4	0.41	1.0
	35	CA13	EL13	○	0.39	0.4	1.0
	36	CA14	EL14	○	0.43	0.44	1.0
	37	CA15	EL15	○	0.44	0.46	1.0
	38	CA16	EL16	○	0.49	0.53	1.1
	39	CA17	EL17	○	0.48	0.51	1.1
	40	CA18	EL18	○	0.47	0.51	1.1
	41	CA19	EL19	○	0.46	0.52	1.1
	42	CA20	EL20	○	0.39	0.47	1.2
	43	CA21	EL21	○	0.47	0.58	1.2
	44	CA22	EL22	○	0.42	0.49	1.2
比较例	10	CR1	R1	○	0.51	0.81	1.6
	11	CR2	R2	○	0.54	0.83	1.5
	12	CR3	R3	×	0.50	0.86	1.7
	13	CR4	R4	○	0.38	0.84	2.2
	14	CR5	R5	○	0.26	0.78	3.0
	15	CR6	R6	○	0.84	0.94	1.1
	16	CR7	R7	○	0.89	0.99	1.1
	17	CR8	R8	○	0.37	0.63	1.7
	18	CR9	R9	○	0.37	0.72	1.9

[0139] <混合型电解电容器的制作>

[0140] <实施例45～66(混合型电解电容器HA1～HA22)及比较例19～27(用于比较的电解电容器HR1～HR9)>

[0141] 使用上述的电解电容器用电解液,按照以下步骤制作了混合型电解电容器。

[0142] (1)将表面具有作为电介质层的氧化铝膜的阳极箔、阴极箔、以及隔膜切断成一定的宽度和长度。然后,通过钳合来将引线与阳极、阴极连接。

[0143] (2)卷成辊状而形成圆筒型。进而,用绝缘带固定圆筒外周侧面,从而制成了电容器元件。接着,装上密封橡胶以及穿入引线。

[0144] (3)对电容器元件来形成固体电解质层,该固体电解质层由作为导电性高分子的聚3,4—乙撑二氧噻吩(PEDOT)构成。具体而言,使制得的电容器元件含浸将PEDOT分散于水溶液而得到的分散液,然后将该电容器元件在120℃的恒温槽内干燥了1小时。其中,使用了聚苯乙烯磺酸作为掺杂剂。

[0145] (4)使电容器元件分别含浸上述的电解液(EL1～EL22、R1～R9),然后将电容器元件收纳在壳体中并进行钳合,从而制成了电容器。需说明的是,所有的实施例及比较例中,均在固体电解质层中使用了PEDOT。

[0146] 使用混合型电解电容器HA1～HA22及HR1～HR9,通过下述方法评价了高温放置后的膨胀情况、初期ESR、及高温放置后的ESR,将其结果记载于表4中。

[0147] [评价:高温放置后的膨胀测定]

[0148] 将混合型电解电容器在250℃下保持3分钟后,目视观察了保持后的混合型电解电容器的膨胀情况,并按照下述2个阶段进行了评价。若评价为○,则可以说经时变化小。

[0149] ○:无膨胀

[0150] ×:可见膨胀

[0151] [评价:ESR的测定]

[0152] 在20℃的环境下,使用4端子测定用LCR计,测定了制得后1小时内的混合型电解电容器在频率100kHz下的ESR(初期ESR)。

[0153] 接着,在145℃下一边施加额定电压一边将混合型电解电容器保持了2000小时。然后,按照与初期ESR同样的步骤,在20℃环境下测定了ESR(高温放置后的ESR)。求取了145℃下保持后的混合型电解电容器的ESR相对于初期值的比率(高温放置后的ESR/初期ESR)来作为ESR增加率。

[0154] [表4]

[0155]

		混合型电解电容器	电解电容器用电解液	高温放置后的膨胀	初期ESR（mΩ）	高温放置后的ESR（mΩ）	高温放置后的ESR/初期ESR
实施例	45	HA1	EL1	○	20	50	2.5
	46	HA2	EL2	○	21	52	2.5
	47	HA3	EL3	○	18	34	1.9
	48	HA4	EL4	○	18	32	1.8
	49	HA5	EL5	○	22	38	1.7
	50	HA6	EL6	○	20	38	1.9
	51	HA7	EL7	○	22	30	1.4
	52	HA8	EL8	○	24	54	2.3
	53	HA9	EL9	○	24	64	2.7
	54	HA10	EL10	○	20	42	2.1
	55	HA11	EL11	○	20	40	2.0
	56	HA12	EL12	○	22	28	1.3
	57	HA13	EL13	○	20	24	1.2
	58	HA14	EL14	○	24	34	1.4
	59	HA15	EL15	○	30	38	1.3
	60	HA16	EL16	○	36	44	1.2
	61	HA17	EL17	○	30	38	1.3
	62	HA18	EL18	○	30	38	1.3
	63	HA19	EL19	○	34	44	1.3
	64	HA20	EL20	○	21	53	2.5
	65	HA21	EL21	○	34	46	1.4
	66	HA22	EL22	○	28	40	1.4
比较例	19	HR1	R1	○	18	70	3.9
	20	HR2	R2	○	19	68	3.6
	21	HR3	R3	×	22	92	4.2
	22	HR4	R4	○	24	99	4.1
	23	HR5	R5	○	22	70	3.2
	24	HR6	R6	○	54	74	1.4
	25	HR7	R7	○	56	73	1.3
	26	HR8	R8	○	24	78	3.3
	27	HR9	R9	○	24	86	3.6

[0156] 由表2可知,根据本发明的一个实施方式的实施例1～实施例22的电解液的初期电导度高而优异,腐蚀性低(箔无腐蚀,或为箔边缘的一部分可见稍许变色的程度),即使在高温放置后,pH和电导度的变化也小。

[0157] 另一方面,比较例1～比较例5的电解液对箔的腐蚀大。比较例6和比较例7的电解液的初期电导度低。比较例8和比较例9的电解液在高温放置后的pH和电导度的变化大。如此,比较例的电解液没有一个能同时满足高初期电导度、低腐蚀性及高稳定性。

[0158] 另外,根据表3、4,本发明的一实施方式的实施例23～实施例66的电解电容器及混合型电解电容器的ESR低而优异,即使在高温放置后,ESR的变化也小。

[0159] 另一方面,比较例10～比较例14和比较例17～比较例18的电解电容器、以及比较例19～比较例23和比较例26～比较例27的混合型电解电容器在高温放置后的ESR的变化大。比较例15～16的电解电容器及比较例24～25的混合型电解电容器的初期的ESR高。这样,比较例的电解电容器和混合型电解电容器没有一个能达到数值低且经时变化小的ESR。

[0160] (产业上的可利用性)

[0161] 通过使用本发明的一个实施方式的电解液,可以实现初期电导度高、经时变化小、且对电容器部件的腐蚀性低的电解液。此外,也可以实现初期ESR低且经时变化小的电解电容器及混合型电解电容器。因此,在市场不断要求电源长寿化的情况下,本发明的电解液的市场价值非常大。本发明的一个实施方式的电解液特别适用于供车载电装电源所用的电解电容器及混合型电解电容器以及供数字家电所用的电解电容器及混合型电解电容器。