



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104919552 B

(45)授权公告日 2020.05.22

(21)申请号 201480004009.8

(72)发明人 平敏文 村松贤治

(22)申请日 2014.01.15

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104919552 A

代理人 龚敏 王刚

(43)申请公布日 2015.09.16

(51)Int.Cl.

H01G 9/00(2006.01)

(30)优先权数据

H01G 9/04(2006.01)

2013-007381 2013.01.18 JP

H01G 9/055(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.30

(56)对比文件

CN 1488155 A, 2004.04.07,

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 101494121 A, 2009.07.29,

PCT/JP2014/050511 2014.01.15

JP 特开2011-29558 A, 2011.02.10,

(87)PCT国际申请的公布数据

审查员 蔡志龙

W02014/112499 JA 2014.07.24

(73)专利权人 东洋铝株式会社

地址 日本国大阪府大阪市中央区久太郎町
三丁目6番8号

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

铝电解电容器用电极材料的制造方法及铝
电解电容器用电极材料

(57)摘要

本发明提供一种制造方法,可以容易地得到静电电容高的铝电解电容器用电极材料,特别是不管所使用铝粉末的平均粒径(D_{50})而可以容易地制造静电电容高的铝电解电容器用电极材料。具体而言,本发明提供一种铝电解电容器用电极材料的制造方法,其特征在于,包含:(1)在基材的至少一面形成由含有铝及铝合金的至少一种粉末、粘合剂树脂及溶剂的膏组合物构成的皮膜的第一工序、(2)对所述皮膜进行烧结的第二工序、及(3)对经烧结的皮膜实施蚀刻处理的第三工序。

B

1. 一种铝电解电容器用电极材料的制造方法,其特征在于,包含:
 - (1) 在基材的至少一面形成由含有铝及铝合金的至少一种粉末、粘合剂树脂及溶剂的膏组合物构成的皮膜的第一工序、
 - (2) 对所述皮膜进行烧结的第二工序、及
 - (3) 对经烧结的皮膜实施蚀刻处理的第三工序,
其中,所述基材是铝箔,
所述烧结的温度为560℃以上660℃以下。
2. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,
所述蚀刻处理是酸性溶液的化学蚀刻。
3. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,
所述蚀刻处理在进行酸性溶液的化学蚀刻之后,进一步进行直流电解蚀刻或交流电解蚀刻。
4. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,
所述蚀刻处理是交流电解蚀刻。
5. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,
所述粉末的平均粒径D₅₀为1~80μm。
6. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,
所述烧结后的所述皮膜的厚度为5~1000μm。
7. 一种铝电解电容器用电极材料,其通过权利要求1~6中任一项所述的制造方法制造。

铝电解电容器用电极材料的制造方法及铝电解电容器用电极材料

技术领域

[0001] 本发明涉及用于铝电解电容器的电极材料的制造方法、及铝电解电容器用电极材料。

背景技术

[0002] 目前,铝电解电容器从其特性来说被广泛应用于能量领域。例如,在手机等小型电子设备、摄像机等家庭电化制品、混合动力汽车的逆变器电源或风力发电的蓄电等使用铝电解电容器。这样,铝电解电容器被用于各种用途,要求与其用途相对应的电压且显示大容量的特性。

[0003] 提案有一种铝电解电容器,其特征在于,使用表面附着有微细的铝粉末的铝箔(例如专利文献1)。另外,还已知有一种电解电容器,其使用电极箔,该电极箔在箔厚为 $15\mu\text{m}$ 以上且低于 $35\mu\text{m}$ 的平滑的铝箔的单面或两面附着有由在 $2\mu\text{m} \sim 0.01\mu\text{m}$ 的长度范围内自己相似的铝及/或表面形成有氧化铝层的铝构成的微粒子的凝集物(专利文献2)。

[0004] 但是,在这些文献所公开的通过镀敷及/或蒸镀使铝粉末附着于铝箔的方法中,至少对于用于中高压的电容器用途不能说是充分的。

[0005] 另外,作为铝电解电容器用电极材料,公开有由铝及铝合金的至少一种烧结体构成的铝电解电容器用电极材料(例如专利文献3)。该烧结体具有将使铝或铝合金的粉末粒子相互维持空隙的同时层叠而成的叠层体烧结而成的特异的构造,因此,能够得到与现有的蚀刻箔同等或其以上的静电容量(对比文献3的[0012]段落)。该电极材料通过增大叠层的粉末的量或厚度而可以增加容量。

[0006] 但是,上述的电极材料在为提高其容量而加厚厚度时,在化学转换工序中存在难以在电极表面形成阳极氧化皮膜(电介质)的问题。因此,只要能够提高每叠层单位量(厚度)的容量,就能够将电极材料薄膜化。例如,如果每叠层厚度的容量提高10%,则可以将电极材料的厚度相对于芯材薄膜化9%,可以使电容器小型化。

[0007] 另外,原材料的铝粉末可通过对雾化粉末(对铝的熔液的细流高速吹附氮气等使其飞散、冷却而得到的粉末)进行分级处理而得到。经分级处理的粉末内、用于实现高容量的电极材料的粉末的平均粒径(D_{50})为 $2 \sim 6\mu\text{m}$,即使使用平均粒径大的粉末,也难以实现所希望的容量。

[0008] 另一方面,在通过雾化法制造的情况下,平均粒径小的粉末仅为总重量的50%以下,平均粒径大的粉末的处理成为问题。不管所使用的铝粉末的平均粒径,只要得到高的容量的电极材料,雾化粉的成品率就大幅改善,制造成本降低。这样,期望不管铝粉末的平均粒径的大小而能够制造高容量的电极材料的制造方法的开发。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开平2-267916号公报

- [0012] 专利文献2:日本特开2006-108159号公报
[0013] 专利文献3:日本特开2008-98279号公报

发明内容

- [0014] 发明所要解决的课题

[0015] 本发明的目的在于,提供一种制造方法,能够容易地得到静电电容高的铝电解电容器用电极材料,特别是不管所使用的铝粉末的平均粒径(D_{50})而能够容易地制造静电电容高的铝电解电容器用电极材料。

- [0016] 用于解决课题的技术方案

[0017] 为实现上述目的,本发明者进行了刻意研究,结果发现,根据在基材上形成由含有铝等粉末的膏组合物构成的皮膜,对该皮膜进行烧结,对经烧结的皮膜实施蚀刻处理的制造方法,可以实现上述目的,直至完成本发明。

[0018] 即,本发明涉及下述铝电解电容器用电极材料的制造方法及通过该制造方法制造的铝电解电容器用电极材料。

- [0019] 1、一种铝电解电容器用电极材料的制造方法,其特征在于,包含:

[0020] (1)在基材的至少一面形成由含有铝及铝合金的至少一种粉末、粘合剂树脂及溶剂的膏组合物构成的皮膜的第一工序、

- [0021] (2)对所述皮膜进行烧结的第二工序、及

- [0022] (3)对经烧结的皮膜实施蚀刻处理的第三工序。

[0023] 2、根据上述1所述的制造方法,其中,所述蚀刻处理是选自酸性溶液的化学蚀刻、碱性溶液的化学蚀刻、直流电解蚀刻及交流电解蚀刻构成的组中的至少一种。

[0024] 3、根据上述1或2所述的制造方法,其中,所述蚀刻处理在进行酸性溶液的化学蚀刻或碱性溶液的化学蚀刻之后,进一步进行直流电解蚀刻或交流电解蚀刻。

[0025] 4、根据上述1或2所述的制造方法,其中,所述蚀刻处理是酸性溶液的化学蚀刻、碱性溶液的化学蚀刻、或直流电解蚀刻。

- [0026] 5、根据上述1或2所述的制造方法,其中,所述蚀刻处理是交流电解蚀刻。

[0027] 6、根据上述1~5中任一项所述的制造方法,其中,所述粉末的平均粒径 D_{50} 为1~80 μm 。

[0028] 7、根据上述1~6中任一项所述的制造方法,其中,所述烧结的温度为560℃以上660℃以下。

[0029] 8、根据上述1~7中任一项所述的制造方法,其中,所述烧结后的所述皮膜的厚度为5~1000 μm 。

- [0030] 9、一种铝电解电容器用电极材料,通过上述1~8中任一项所述的制造方法制造。

发明效果

[0032] 根据本发明,在基材的至少一面形成由含有铝及铝合金的至少一种粉末、粘合剂树脂及溶剂的膏组合物构成的皮膜,对该皮膜进行烧结,并对经烧结的皮膜实施蚀刻处理,由此,可以容易地得到静电电容高的铝电解电容器用电极材料。因此,可以使电极材料薄膜化,可以将使用该电极材料制造的电容器小型化。

- [0033] 另外,通过对经烧结的皮膜进一步实施蚀刻处理,即使使用平均粒径(D_{50})大的铝

等的粉末,也能够得到静电电容高的铝电解电容器用电极材料,因此,不受限于所使用的铝等的粉末的平均粒径(D_{50})而能够制造静电电容高的铝电解电容器用电极材料。

[0034] 这样,根据本发明的电极材料的制造方法,即使使用平均粒径(D_{50})大的粉末,也能够制造静电电容高的铝电解电容器用电极材料,因此,也可以使用在通过雾化法制造铝等的粉末时通过分级获得的平均粒径大的粉末,雾化粉的成品率大幅改善,可以降低制造成本。

具体实施方式

[0035] 本发明的铝电解电容器用电极材料的制造方法包含:(1)在基材的至少一面形成由包含铝及铝合金的至少一种粉末、粘合剂树脂及溶剂的膏组合物构成的皮膜的第一工序、(2)对上述皮膜进行烧结的第二工序、及(3)对烧结的皮膜实施蚀刻处理的第三工序。以下,对每个工序进行说明。

[0036] (第一工序)

[0037] 第一工序是在基材的至少一面形成由包含铝及铝合金的至少一种粉末、粘合剂树脂及溶剂的膏组合物构成的皮膜的工序。

[0038] 作为原料的铝粉末,例如优选铝纯度99.8重量%以上的铝粉末。另外,作为原料的铝合金粉末,例如优选含有硅(Si)、铁(Fe)、铜(Cu)、锰(Mn)、镁(Mg)、铬(Cr)、锌(Zn)、钛(Ti)、钒(V)、镓(Ga)、镍(Ni)、硼(B)及锆(Zr)等元素的一种或2种以上的合金。铝合金中的这些元素的含量分别优选为100重量ppm以下,特别优选为50重量ppm以下。

[0039] 作为上述粉末,优选使用烧结前的平均粒径 D_{50} 为1~80 μm 的粉末。特别是,在上述粉末的平均粒径 D_{50} 为1~15 μm 的情况下,可适宜作为中高容量的铝电解电容器的电极材料利用。另外,上述粉末可以将平均粒径 D_{50} 的下限设为3 μm ,也可以设为9 μm 。根据本发明的制造方法,即使使用平均粒径 D_{50} 的下限为上述那样的值的粉末,也能够得到高容量的电极材料,因此,雾化粉的成品率得以大幅改善,可以降低制造成本。

[0040] 此外,本说明书中的平均粒径 D_{50} 是通过激光衍射法求粒径和与该粒径对应的粒子的数量而获得的粒度分布曲线中的对应于全粒子数的50%左右的粒子的粒径。另外,烧结后的上述粉末的平均粒径 D_{50} 通过利用扫描型电子显微镜观察上述烧结体的截面来进行测定。例如,烧结后的上述粉末为一部分熔融或粉末彼此相连的状态,但具有大致圆形状的部分被看作是近似粒子。即,求它们的粒径和与该粒径相当的粒子的数量而获得的粒度分布曲线中,将对应于全粒子数的50%左右的粒子的粒径设为烧结后的粉末的平均粒径 D_{50} 。此外,上述求出的烧结前的平均粒径 D_{50} 和烧结后的平均粒径 D_{50} 大致相同。另外,烧结前进行的皮膜的轧制处理前后的平均粒径 D_{50} 也是实质上相同。

[0041] 上述粉末的形状没有特别限定,优选使用球状、不定形状、鳞片状、纤维状等任一种形状。特别优选由球状粒子构成的粉末。

[0042] 上述粉末可使用通过公知的方法制造的粉末。例如,可举出雾化法、熔体纺丝法、旋转圆盘法、旋转电极法、骤冷凝固法等,但在工业生产中优选雾化法,特别优选气体雾化法。即,期望使用通过使热溶液雾化而得到的粉末。

[0043] 上述膏组合物除上述的铝及铝合金的至少一种粉末之外,还含有粘合剂树脂及溶剂。它们均可以使用公知或市售的产品。

[0044] 上述粘合剂树脂没有限定,例如可适当使用:羧基改性聚烯烃树脂、醋酸乙烯酯树脂、氯乙烯树脂、醋酸乙烯共聚树脂、乙烯醇树脂、丁醛树脂、氟乙烯树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、尿素树脂、酚醛树脂、丙烯腈树脂、纤维素树脂、石蜡、聚乙烯蜡等合成树脂或蜡、焦油、胶、漆树漆、松脂、蜂蜡等天然树脂或蜡。这些粘合剂树脂根据其分子量、树脂的种类等而分为在加热时挥发的树脂、和通过热分解而其残渣与铝粉末一同残留的树脂,可根据期望的静电特性等区分使用。

[0045] 上述溶剂可使用公知的溶剂。例如,除水之外,还可以使用乙醇、甲苯、酮类、酯类等有机溶剂。

[0046] 上述膏组合物根据需要也可以含有烧结助剂、表面活性剂等其它成分。它们均可使用公知或市售的产品。由于膏组合物含有上述其它成分,从而可以高效地形成皮膜。

[0047] 第一工序中,通过将上述膏组合物涂布于基材的至少一面,形成皮膜。作为基材,没有特别限定,可适宜使用铝箔。

[0048] 作为基材的铝箔没有特别限定,例如可使用纯铝或铝合金。就本发明中使用的铝箔而言,作为其组成,包括在所需范围内添加有硅(Si)、铁(Fe)、铜(Cu)、锰(Mn)、镁(Mg)、铬(Cr)、锌(Zn)、钛(Ti)、钒(V)、镓(Ga)、镍(Ni)及硼(B)中的至少一种合金元素的铝合金,或还包括限定了上述不可避免的杂质元素的含量的铝。

[0049] 铝箔的厚度没有特别限定,但优选为5μm以上100μm以下,特别优选为10μm以上50μm以下的范围内。

[0050] 上述铝箔可使用通过公知的方法制造的材料。例如,制备具有上述规定组成的铝或铝合金的熔液,对其进行铸造,对获得的铸块适宜进行均质化处理。之后,对该铸块实施热轧和冷轧,由此得到铝箔。

[0051] 此外,也可以在上述冷轧工序的中途,在50℃以上500℃以下、特别是150℃以上400℃以下的范围内实施中间退火处理。另外,也可以在上述冷轧工序之后,在150℃以上650℃以下、特别是350℃以上550℃以下的范围内实施退火处理,制成软质箔。

[0052] 另外,也可以使用树脂作为基材。特别是,在烧结时使基材挥发,仅残留皮膜的情况下,可以使用树脂(树脂膜)。

[0053] 皮膜形成于基材的至少一面。在形成于两面的情况下,优选夹着基材对称配置皮膜。皮膜的合计厚度优选为5~1150μm,更优选为20~570μm。该皮膜的合计厚度只要以经轧制·烧结最终得到的烧结体的合计厚度为5~1000μm的方式进行设定即可。这些数值对于形成于基材的单面或两面的任一情况都适合,但在形成于两面的情况下,单面的覆膜厚度优选为整体厚度(也包含基材的厚度)的1/3以上。

[0054] 此外,上述皮膜的平均厚度为:用测微计测定7点,除最大值和最小值之外的5点的平均值。

[0055] 皮膜根据需要也可以以20~300℃的范围内的温度进行干燥。

[0056] 皮膜的形成没有特别限定,可采用现有公知的方法。例如,除可以使用辊、毛刷、喷雾器、浸渍法等涂布方法将膏组合物形成为皮膜之外,还可以通过丝网印刷等公知的印刷方法形成。

[0057] 通过以上说明的第一工序,在基材的至少一面形成由含有铝及铝合金的至少一种粉末、粘合剂树脂及溶剂的膏组合物构成的皮膜。

[0058] (第二工序)

[0059] 第二工序中,烧结上述皮膜。烧结温度优选为560~660℃,更优选为570~650℃,进一步优选为580~620℃。烧结时间根据烧结温度等而不同,但通常可以在5~24小时左右的范围内适宜决定。烧结氛围没有特别限制,可以是例如真空氛围、非活性气体氛围、氧化性气体(大气)、还原性氛围等的任一种,但特别优选为真空氛围或还原性氛围。另外,对于压力条件,也可以是常压、负压或加压的任一种。

[0060] 此外,优选在第一工序后第二工序之前预先进行在100℃以上~600℃以下的温度范围内保持时间为5小时以上的加热处理(脱脂处理)。加热处理氛围没有特别限定,例如也可以是真空氛围、非活性气体氛围或氧化性气体氛围中的任一种。另外,压力条件也可以是常压、负压或加压的任一种。

[0061] 通过以上说明的第二工序,对形成于基材的至少一面的皮膜进行烧结。

[0062] (第三工序)

[0063] 第三工序是对烧结的皮膜实施蚀刻处理的工序。蚀刻处理没有特别限定,但优选选自酸性溶液的化学蚀刻、碱性熔液的化学蚀刻、直流电解蚀刻及交流电解蚀刻构成的组中的至少一种。通过实施这样的蚀刻处理,可以增大得到的电容器用电极材料的表面积,可以得到高的容量的铝电解电容器用电极材料。

[0064] 用于上述酸性溶液的化学蚀刻的酸性溶液可以是含有盐酸、硫酸、磷酸、硝酸等的之一或2种以上的混酸水溶液的公知溶液,没有特别限定。酸性溶液的浓度只要根据在低电压区域显示高的容量的铝电解电容器用电极材料、在高电压区域显示高的容量的铝电解电容器用电极材料、或在这两区域显示高的容量的铝电解电容器用电极材料等所希望的特性适宜设定即可,但优选为1~30重量%。另外,蚀刻温度及时间也只要根据蚀刻部位的形状、蚀刻深度等适宜调整即可,但优选为20~90℃且1~30分钟左右。

[0065] 用于上述碱性溶液的化学蚀刻的碱性溶液没有特别限定,例如可使用苛性钠等碱性溶液(水溶液)。碱性溶液的浓度只要根据在低电压区域显示高的容量的铝电解电容器用电极材料、在高电压区域显示高的容量的铝电解电容器用电极材料、或在这两区域显示高的容量的铝电解电容器用电极材料等显示所期望的特性的电极材料适宜设定即可,但通常只要为1~30重量%左右即可。另外,蚀刻温度及时间也只要根据蚀刻部位的形状、蚀刻深度等适宜调整即可,但通常优选为温度20~90℃且1~30分钟左右。

[0066] 上述直流电解蚀刻的电解液的浓度没有特别限定。例如,作为盐酸及硫酸的混合液,只要在盐酸浓度0.1~3摩尔/L、硫酸浓度0.1~5摩尔/L的范围内适宜设定即可。电解液的温度没有特别限定,但优选的液温为30~95℃。处理时间也取决于电解液的浓度、处理温度等,但通常优选为10秒~2分钟左右。电量没有限定,但优选为1~50库仑/cm²左右。另外,电流密度通常优选为100~1000mA/cm²左右。

[0067] 上述交流电解蚀刻的电解液的浓度没有特别限定。例如,作为盐酸及硫酸的混合液,只要在盐酸浓度0.1~3摩尔/L、硫酸浓度0.1~5摩尔/L的范围内适宜设定即可。电解液的温度没有特别限定,但优选的液温为30~95℃。处理时间也取决于电解液的浓度、处理温度等,但通常优选为10秒~2分钟左右。电量没有限定,但优选为1~50库仑/cm²左右。另外,电流密度通常为100~1000mA/cm²左右。

[0068] 通过从这些蚀刻处理中适宜选择地进行蚀刻处理,而能够获得显示所期望的特性

的电极材料。例如,通过实施酸性溶液的化学蚀刻、碱性溶液的化学蚀刻、或直流电解蚀刻,可以得到例如在250~550V左右的高电压区域显示高的容量的电极材料。其理由认为如下。

[0069] 即,进行碱性溶液的化学蚀刻,认为是因为:使铝的表面、氧化皮膜溶解的能力高,能使电极材料的铝粉末彼此的间隙健全,且扩大最终的化学转换皮膜表面积。另外,进行酸性溶液的化学蚀刻,认为是因为:能使电极材料的铝表面溶解,同时也对铝粉末形成沟道状的蚀刻凹坑。另外,根据直流电流的电解蚀刻,认为是因为能助长电极材料的铝粉末的沟道状的蚀刻凹坑的形成。

[0070] 另外,通过实施交流电解蚀刻,可以得到在10V以下的低电压区域显示高的容量的电极材料。这认为是因为能在基材及叠层的粉末上形成海绵状的蚀刻凹坑。

[0071] 另外,通过在酸性溶液的化学蚀刻或碱性溶液的化学蚀刻之后,进一步实施直流电解蚀刻或交流电解蚀刻,可以得到在10V以下的低电压区域及250~550V的高电压区域这两区域显示高的容量的电极材料。这认为是因为在通过化学蚀刻除去铝氧化皮膜后能容易地通过进行电解蚀刻来形成蚀刻凹坑。

[0072] 第三工序中,只要根据使用的目的,以成为显示所希望的特性的铝电解电容器用电极材料的方式适宜组合进行上述的蚀刻处理即可。

[0073] 通过以上说明的第三工序,制造铝电解电容器用电极材料。

[0074] **【实施例】**

[0075] 以下表示实施例及比较例,对本发明进行具体说明。但是,本发明不限于实施例。

[0076] 按照下述顺序制作实施例及比较例的电极材料。通过下述测定方法测定得到的电极材料的静电电容。

[0077] (静电电容)

[0078] 在硼酸水溶液(50g/L)中以5、10、250、400及550V的各电压对电极材料实施了化学转换处理之后,在硼酸铵水溶液(3g/L)中测定静电电容。测定投影面积为10cm²。

[0079] <比较例1、实施例1~8>

[0080] 比较例1

[0081] 将平均粒径D₅₀为3.0μm的铝粉末(JISA1080、东洋铝(株)制、AHUZ58FN)与涂料粘合剂用丙烯酸树脂(东洋インキ制造(株)制)混合,分散于溶剂(甲苯-IPA)中,获得固形分的涂布液。将该涂布液使用逗点涂布机以烧结后的皮膜的厚度分别为50μm的方式涂布于厚度为20μm的铝箔基材(SB材)的两面,并将皮膜干燥。通过将该铝箔在氩气氛围中以温度615℃烧结7小时,制作比较例1的电极材料。烧结后的电极材料的厚度约为120μm。

[0082] (实施例1~8)

[0083] 以下述条件对比较例1中得到的电极材料实施蚀刻处理,制作了实施例1~8的电极材料。

[0084] 实施例1

[0085] [酸性溶液的化学蚀刻]

[0086] 蚀刻液:盐酸及硫酸的混合液(盐酸浓度:1摩尔/L、硫酸浓度:3摩尔/L、浓度15%)、温度:40℃、时间:2min

[0087] 实施例2

[0088] [碱性溶液的化学蚀刻]

- [0089] 蚀刻液:苛性钠(浓度5%)、温度25℃、时间2min
- [0090] 实施例3
- [0091] [直流电解蚀刻]
- [0092] 蚀刻液:盐酸水溶液(盐酸浓度15%)、温度80℃、电解:DC30A/50cm²×10sec
- [0093] 实施例4
- [0094] [交流电解蚀刻]
- [0095] 蚀刻液:盐酸水溶液(盐酸浓度15%)、温度55℃、电解:AC30A/50cm²×10sec
- [0096] 实施例5
- [0097] [酸性溶液的化学蚀刻]
- [0098] 蚀刻液:盐酸水溶液(盐酸浓度15%)、温度40℃、时间2min
- [0099] 在实施了酸性溶液的化学蚀刻之后,进行下述直流电解蚀刻。
- [0100] [直流电解蚀刻]
- [0101] 蚀刻液:盐酸水溶液(盐酸浓度15%)、温度80℃、电解:DC30A/50cm²×10sec
- [0102] 实施例6
- [0103] [酸性溶液的化学蚀刻]
- [0104] 蚀刻液:盐酸水溶液(盐酸浓度15%)、温度40℃、时间2min
- [0105] 在实施了酸性溶液的化学蚀刻之后,进行下述交流电解蚀刻。
- [0106] [交流电解蚀刻]
- [0107] 蚀刻液:盐酸水溶液(盐酸浓度15%)、温度55℃、电解:AC30A/50cm²×10sec
- [0108] 实施例7
- [0109] [碱性溶液的化学蚀刻]
- [0110] 蚀刻液:苛性钠(浓度5%)、温度25℃、时间2min
- [0111] 在实施了碱性溶液的化学蚀刻之后,进行下述直流电解蚀刻。
- [0112] [直流电解蚀刻]
- [0113] 蚀刻液:盐酸水溶液(盐酸浓度15%)、温度80℃、电解:DC30A/50cm²×10sec
- [0114] 实施例8
- [0115] [碱性溶液的化学蚀刻]
- [0116] 蚀刻液:苛性钠(浓度5%)、温度25℃、时间2min
- [0117] 在实施了碱性溶液的化学蚀刻之后,进行下述交流电解蚀刻。
- [0118] [交流电解蚀刻]
- [0119] 蚀刻液:盐酸水溶液(盐酸浓度15%)、温度55℃、电解:AC30A/50cm²×10sec
- [0120] 表1表示结果。
- [0121] 【表1】

	静电电容 ($\mu\text{F}/10\text{cm}^2$)					
	5 V	10 V	250 V	400 V	550 V	
[0122]	比较例 1	652	533	28.8	14.6	9.18
	实施例 1	657	549	31.1	16.4	10.2
	实施例 2	639	530	30.6	15.9	10.4
	实施例 3	662	568	32.2	17	11.3
	实施例 4	1108	879	28.1	14.4	9.08
	实施例 5	701	583	34.8	18.1	12.8
	实施例 6	1332	958	30.4	15.7	10
	实施例 7	697	581	34.3	17.5	12.1
	实施例 8	1378	992	30.8	16.2	10.6

[0123] <比较例2、实施例9~16>

[0124] 代替平均粒径 D_{50} 为 $3.0\mu\text{m}$ 的铝粉末, 使用平均粒径 D_{50} 为 $9.0\mu\text{m}$ 的铝粉末(JISA1080、东洋铝(株)制、AHUZ560F), 除此之外, 与比较例1及实施例1~8同样地分别制作比较例2及实施例9~16的电极材料, 并测定得到的电极材料的静电电容。表2表示结果。

[0125] 【表2】

	静电电容 ($\mu\text{F}/10\text{cm}^2$)					
	5 V	10 V	250 V	400 V	550 V	
[0126]	比较例 2	273	192	15.7	9.54	6.24
	实施例 9	271	189	17.3	10.3	7.05
	实施例 10	266	183	17.5	10	7.11
	实施例 11	301	208	18.1	10.8	7.56
	实施例 12	470	323	15.2	9.48	6.11
	实施例 13	296	200	19.5	11.5	7.69
	实施例 14	555	423	16.9	10.1	7.09
	实施例 15	282	194	19.8	11.6	7.81
	实施例 16	542	410	17.1	9.77	7.06

[0127] <比较例3、实施例17~24>

[0128] 代替平均粒径 D_{50} 为 $3.0\mu\text{m}$ 的铝粉末, 使用平均粒径 D_{50} 为 $9.0\mu\text{m}$ 的铝粉末(JISA1080、东洋铝(株)制、AHUZ560F), 将烧结后的皮膜的厚度在铝箔基材(SB材)的两面分别设为 $100\mu\text{m}$, 除此之外, 与比较例1及实施例1~8同样地分别制作比较例3及实施例17~24的电极材料, 并测定得到的电极材料的静电电容。表3表示结果。

[0129] 【表3】

	静电电容 ($\mu\text{F}/10\text{cm}^2$)				
	5 V	10 V	250 V	400 V	550 V
[0130]	比较例 3	528	362	31.1	18.9
	实施例 17	524	354	33.9	19.9
	实施例 18	515	343	34.3	19.5
	实施例 19	552	383	35.2	20.5
	实施例 20	937	640	30.2	18.4
	实施例 21	587	377	37.1	22
	实施例 22	1080	805	33.4	19.1
	实施例 23	542	366	38.8	23
	实施例 24	1068	778	32.8	22.7
					13.4

[0131] <比较例4、实施例25~32>

[0132] 代替平均粒径D₅₀为3.0μm的铝粉末,使用平均粒径D₅₀为30.0μm的铝粉末,除此之外,与比较例1及实施例1~8同样地分别制作比较例4及实施例25~32的电极材料,并测定得到的电极材料的静电电容。表4表示结果。

[0133] 【表4】

	静电电容 ($\mu\text{F}/10\text{cm}^2$)				
	5 V	10 V	250 V	400 V	550 V
[0134]	比较例 4	72	51	4.11	2.59
	实施例 25	76	53	4.5	2.78
	实施例 26	70	50	4.43	2.66
	实施例 27	81	58	4.75	3.01
	实施例 28	124	85	4.06	2.43
	实施例 29	84	62	4.87	3.23
	实施例 30	148	107	4.42	2.73
	实施例 31	92	69	5.13	3.41
	实施例 32	144	100	4.32	3.54
					2.16

[0135] <比较例5、实施例33~40>

[0136] 代替平均粒径D₅₀为3.0μm的铝粉末,使用平均粒径D₅₀为80.0μm的铝粉末,除此之外,与比较例1及实施例1~8同样地分别制作比较例5及实施例33~40的电极材料,并测定得到的电极材料的静电电容。表5表示结果。

[0137] 【表5】

[0138]

化成转换处理电压	电容 ($\mu\text{F}/10\text{cm}^2$)				
	5 V	10 V	250 V	400 V	550 V
比较例 5	30	22	1.72	1.03	0.71
实施例 3 3	35	25	1.88	1.11	0.76
实施例 3 4	30	23	1.85	1.11	0.77
实施例 3 5	38	27	1.97	1.18	0.8
实施例 3 6	57	40	1.7	1.03	0.72
实施例 3 7	42	31	2.08	1.25	0.85
实施例 3 8	64	47	1.79	1.09	0.74
实施例 3 9	45	33	2.15	1.27	0.9
实施例 4 0	68	50	1.8	1.07	0.75

[0139] [结果]

[0140] 关于比较例1及实施例1~8,比较例1是通过不含蚀刻处理的制造方法制作电极材料,因此,在化学转换处理电压为10V以下的低电压区域到250~550V的中高压区域的所有区域,静电电容低。

[0141] 与之相对,实施例1~3中,实施酸性溶液的化学蚀刻、碱性溶液的化学蚀刻、或直流电解蚀刻,因此,在250~550V的高电压区域与比较例1相比,静电电容提高。特别是在实施例3的实施了直流电解蚀刻的电极材料中,在250~550V的高电压区域,静电电容提高了10~20%。

[0142] 另外,实施例4中,实施交流电解蚀刻,因此,在化学转换处理电压为10V以下的低电压区域,与比较例1相比,静电电容提高。

[0143] 另外,实施例5~8中,在实施了酸性溶液的化学蚀刻或碱性溶液的化学蚀刻之后,进一步实施直流电解蚀刻或交流电解蚀刻,因此,在10V以下的低电压区域及250~550V的高电压区域这两区域,与比较例1相比,静电电容提高。

[0144] 在比较例2及实施例9~16之间、比较例3及实施例17~24之间、比较例4及实施例25~32之间、以及比较例5及实施例33~40之间也同样存在上述的趋势。因此,根据本发明的制造方法,可知,即使在使用平均粒径(D_{50})大的粉末的情况下,也可以提高铝电解电容器用电极材料的静电电容,通过适宜选择地进行蚀刻处理,能得到显示所希望的特性的铝电解电容器用电极材料。