アルミ電解コンデンサにおけるマイナス端子側 塩基性成分の集中メカニズム

玉光 賢次*, 小澤 正*

* 日本ケミコン株式会社

Alkali Concentration Mechanism on Cathode Terminal End in Aluminum Electrolytic Capacitor

Kenji Tamamitsu* and Masashi Ozawa*

* Nippon Chemicon Corporation

Aluminum electrolytic capacitors have the tendency that alkali substance gradually concentrates on the cathode terminal end, regardless of load or unload condition. At the time, if the electrolyte consists of the salt containing strong alkali substance such as quaternary alkyl ammonium, the sealing may be affected in the performance.

We investigated the mechanism generating the concentration of the alkali substance. As the result, the obvious difference in electrochemical characteristic difference between two electrode materials, aluminum cathode foil and tab, which are used for the cathode terminal end of the capacitors causes this concentration. Basically, the cathode foil and the tab with different spontaneous potentials each other form a galvanic couple. And the alkali substance comes to concentrate around the cathode terminal end, due to the cathodic reaction which occurs on the tab surface with comparatively noble potential. The reason why the two electrode materials having similar aluminum purity show the obvious difference electrochemically is considered due to the high purification of the aluminum foil surface during etching process of foil.

Key words : aluminum electrolytic capacitor, liquid leakage, quaternary alkyl ammonium salt, aluminum alloy, aluminum etched foil.

1. 緒 言

低電圧アルミ電解コンデンサ駆動用電解液には、従来、3級アルキルアンモニウム・カルボン酸塩/ γ -ブチロラクトン溶液が使用されていた。この3級アンモニウム塩系電解液はイオン会合しやすく¹⁾、実用濃度域での電導度が比較的低かったので、四級アルキルアンモニウム塩を経て、最近では四級化イミダゾリウム塩が使用されるようになってきている。

四級アルキルアンモニウム塩に代表されるような強塩基性成分を含んだ電解液を使用したコンデンサでは、電解液としては中和された中性～弱酸性状態でも、電圧印加の有無にかかわらず、塩基性成分のみがマイナス端子封口部周辺に偏在化するようになり、封口性能の劣化、場合によっては塩基性液の漏出を起こす可能性があることが指摘されている²⁾。

このような塩基性液の漏出機構はアルカリ電池における漏液メカニズム³⁾と同様であると考えられるとしても、弱酸性電解液を使用しているアルミ電解コンデンサにおいて、マイナス端子封口部近傍へ塩基性成分が集中する理由は不明であった。従来より、この理由としてコンデンサ電圧負荷時の漏れ電流により、電気化学的還元サイトであるマイナス端子側で塩基性成分の集中が起こるとされていたが²⁾、コンデンサ電圧無負荷状態でも同

様に進行することから、この考えには不備があることが指摘できる。

そこで本研究では、このコンデンサ電圧無負荷状態での塩基性成分集中メカニズムについて調査することとした。手法として著者らは、電圧無負荷状態でもコンデンサ内部完結型の複合電極反応が存在し、やはり、マイナス端子封口部周辺では電気化学的に塩基性成分が生成するという推論のもと、マイナス端子側に使用される陰極箔とリード引出し用タブ材質について電気化学的特性を調査した。結果、本推論の妥当性を証明できたので報告する。

2. アルミ電解コンデンサの構造

Fig. 1 にアルミ電解コンデンサの構造図を示す。誘電体はアルミニウム陽極箔表面に形成された薄い酸化皮膜であり、陽極箔表面は大静電容量化のため高度に粗面化されている。同じく高度に粗面化されたアルミニウム陰極箔は直接誘電体に接することなく、電解液を介して接続されている。電解液は粗面化（エッチング）され複雑な表面形状となった誘電体酸化皮膜に様に接するフレキシブルな陰極として機能している。電解紙は陽極箔と陰極箔が直接接触しないよう一定の距離を保つため、及び電解液を保持する目的で使われる。陽極箔、陰極箔にはそれぞれリード引き出し用アルミタブが接続される。このタブの丸棒部が封口ゴムのリード孔部に挿入され、シーリング部を兼ねている。

* 〒198-8501 東京都青梅市東青梅 1-167-1 (1-167-1, Higashiome, Ome, Tokyo, 198-8501 Japan)

Fig.1 Schematic illustration of structure for aluminum electrolytic capacitor.

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%).

symbol	Al	Fe	Si	Ti	remarks
2N	99.73	0.17	0.07	0.01	Al alloy
3N	99.92	0.047	0.023	0.008	Al alloy
4N	99.997	0.0006	0.0017	tr.	Al alloy
5N	99.999	tr.	tr.	tr.	pure Al
RF	99.87	0.084	0.033	0.001	Plain
EF	Etched foil made from RF				Etched

3. 実験方法

3.1 試料

実験に使用した電解液は、すべて、フタル酸水素テトラメチルアンモニウム/ガンマブチロラクトン 25 wt% 溶液（以下PhA⁻TMA⁺/GBL）を水分含有率 0.5 wt% に調整したものを用いた。供試電解液に微量の水を添加するのは、通常、電解コンデンサ用電解液には陽極酸化皮膜修復のため少なくとも 0.5 wt% 程度の水が含まれているからである。また、タブ材及び箔は Table 1 に示す純 Al 及び Al 合金を用いた。但し、Table 1 の EF は陰極用エッチド箔でプレーン箔（RF）を AC エッチング処理した日本ケミコン社製 C508 グレードのものを用いた。また、すべての試料は前処理として 1 N NaOH 水溶液処理—水洗—50% HNO₃ 水溶液処理—水洗—アセトン洗浄—風乾を行った。但し、エッチド箔（EF）については NaOH aq 処理は行わなかった。また、エッチド箔（EF）の実効表面積はアジピン酸アンモニウム水溶液中の液中容量の比較により行った。結果、原箔であるプレーン箔（RF）の 55 倍であった。

3.2 箔、タブ構成材の分極測定

電気化学測定については、基準電極としては、非水溶液系に適した電極 Pt/0.05M-Et₄N⁺I₃⁻, I⁻ in GBL//0.05M-Et₄NCIO₄ in GBL//（以下Pt/I₃⁻,I⁻）⁴⁾⁻⁶⁾ を自作した。また、対極としては白金板を使用した。測定装置は

Fig.2 Schematic measurement cell for short circuit current between foil and tab.

北斗電工社製 HA301 型ポテンショスタット及び HB105 型ファンクションジェネレーターを使用した。測定温度は室温とし、分極曲線測定法は 20 mV/min の電位掃引法によった。また、溶存酸素飽和下の測定はあらかじめ測定セル内で酸素ガスを 30 分以上バブリングしたのち行い、脱気下の測定は同じく測定セル内で高純度窒素ガスを 30 分以上バブリングしたのち、高純度窒素ガス雰囲気で行った。

3.3 液漏出評価試験

液漏出評価試験は、エッチド箔（EF）とタブ材質（3N）を使用したコンデンサ完成品を耐熱ビン中に密封し、85℃ 恒温槽中に放置して行った。この際、耐熱ビン中をそれぞれ窒素ガス及び酸素ガスで置換した 2 条件で行った。液漏出の有無は光学顕微鏡観察によった。

3.4 箔-タブ間短絡電流測定と漏出液定量分析

箔-タブ間の短絡電流測定セルは、CE 04 形（JIS）のコンデンサの構造に少し手を加えたセルを考案した。Fig. 2 にその構造を示す。つまり、Table 1-EF のエッチド箔（6.5 mm×80 mm）にアルミ合金（3 N）を加工したタブ a を接続した端子 A と、同種のアルミ合金（3 N）タブ b のみ（箔は接続されていない）の端子 B を、電解紙を介して巻回したものを測定セルとした。このセルには供試電解液が含浸され、コンデンサ用アルミケース（φ6.3×11.5）と封口ゴムでパッケージングされている。ここで、Fig. 2 の測定セルにおいては、箔 EF の電極取り出しにタブ a を用いているので、厳密には箔（EF）-タブ b 間の交換電流を測定したことにはならず、タブ a のカソード電流もカップリングされている点に注意する必要があるが、タブの表面積に対して箔の表面積は拡面積化されていて圧倒的に大きいこと、及び実際のセル構成で B 端子側から液漏れが確認されたことから、実験の趣旨上問題ないものと考えた。また、測定は 85℃ 恒温槽中で連続して A-B 間の短絡電流をモニターした。電流測定器は北斗電工社製無抵抗電流計 HM 103 を用いた。

漏出液の定性及び定量分析は、遠心分離法により漏れ

Table 2 Spontaneous potentials of etched foil (EF) and Al alloy (3N) in aerated electrolyte.

Specimen	SP (V vs. Pt/ H_2 , I)
EF	-1.20
3N	-0.75

Table 3 Spontaneous potentials of pure Al and Al alloys in deaerated and aerated electrolyte.

Specimen	SP (V vs. Pt/ H_2 , I)	
	Deaerated	Aerated
2N	-1.05	-0.65
3N	-1.06	-0.75
4N	-1.25	-1.10
5N	-1.39	-1.35

た液を端子部から抽出し、HPLC（高速液体クロマトグラフ法）、IC（イオンクロマトグラフ法）、GC（ガスクロマトグラフ法）で行った。

4. 実験結果

4.1 エッチド箔とリード引出し用タブ材の自然浸漬電位

エッチド箔 (EF) とタブ材である Al 合金 (3N) の溶存酸素飽和下における自然浸漬電位を Table 2 に示す。このエッチド箔 (EF) とタブ材 (3N) はコンデンサのマイナス端子側に一般的に使われる材料である。Table 2 から、ほぼ同純度の Al 合金であるにもかかわらず自然浸漬電位に大きな差があることがわかった。

4.2 各種 Al 合金のカソード分極挙動

一般に、Al 合金の自然浸漬電位や分極特性に影響を与える因子として Al 合金の純度がよく知られている^{7), 8)}。そこで Al 合金の純度がどの程度その電位に影響を与えるか調査した。Table 3, Fig. 3 に純 Al 及び各種純度の Al 合金の自然浸漬電位及びカソード分極曲線を示す。(a) は脱気下で測定したもの、(b) は溶存酸素飽和下で測定したものである。Fig. 3 から、Al 合金 (2N, 3N, 4N) では、溶存酸素飽和下の方に脱気下の方には見られない還元波 ($-0.8 \sim -1.7$ V) が観測された。この還元波は酸素の還元電流である。このようなカソード分極挙動は水溶液系ではよく知られているが^{8), 9)}、極微量の水しか含まれない GBL のような有機溶媒系でも同様であることがわかった。一方、純 Al (5N) では脱気下でも溶存酸素飽和下でも大きな差はなく、酸素の還元波は観測されなかった。また、Table 3 より脱気下及び溶存酸素飽和下にかかわらず純度が低いものほど自然浸漬電位が貴になった。特に、溶存酸素飽和下で顕著であった。

供試 Al 合金の異種金属の多くは Fe である。Fe は一般に Al とは固溶し難いので、大部分は $Fe-Al_x$ のような金属間化合物として Al のバルクに混在していることが知られている^{8), 10)}。そこで供試 Al 合金表面の $Fe-Al_x$ の金属間化合物の分布状況を観察した。Fig. 4 は供試純 Al と Al 合金の表面 SEM 写真である。純度の低いものほど多数

Fig.3 Cathodic polarization curves of pure Al and Al Alloys in (a) deaerated and (b) aerated electrolyte.

Fig.4 SEM images showing surface of pure Al and Al alloys.

のピットが存在することがわかった。このピットの中心部を EPMA 分析すると Al とともに多量の Fe が検出された。平滑部からは Al 以外の金属元素はほとんど検出されないことから、ピットの中心部には $Fe-Al_x$ の金属間化合物が存在するものと考えられ、供試 Al 合金も例外ではないことがわかった。

4.3 エッチド箔とその原箔のカソード分極挙動

エッチド箔 (EF) とその原箔であるプレーン箔 (RF) の溶存酸素飽和下におけるカソード分極曲線を Fig. 5 に示す。但し、エッチド箔 (EF) の分極曲線はエッチング

Fig.5 Cathodic polarization curves of etched foil (EF) and raw foil (RF) in aerated electrolyte.

Fig.6 Change of short circuit current between foil and tab, over time.

により原箔に対して約 55 倍の表面積に拡面積化されていることを考慮して、測定で得られた電流値を 1/55 に換算して書き直したものである。結果、エッチド箔 (EF) で観測される酸素還元波の大きさが、原箔 (RF) に比べてかなり小さいことがわかった。

4.4 箔-タブ間短絡電流

コンデンサ内では、タブと箔は短絡状態にされ電解液中に浸漬されていることから、比較的貴電位であるタブ表面ではカソード反応が進行し、タブ周辺は徐々に塩基性となり、電解質カチオン (TMA^+) の存在と相まって塩基性生成物 (TMA^+OH^-) の濃度が上昇することは自明である。しかし、通常、供試電解液のような弱酸性液中では、箔側でアルミのアノード溶解が継続的に進行することはなく、溶解したアルミは不動態皮膜を形成し活性部を覆うため、徐々に箔-タブ間ガルバニック対は活性を失い、短絡電流は減少していくと考えるのが普通であろう。このことは、塩基性成分の集中やそれに伴い引き起こされる液漏出が長時間にわたって継続的に進行するという事実とは矛盾している。そこで、著者らは、実際に箔-タブ間の短絡電流の経時変化を測定した後、その間に漏出した液の定性及び定量分析を試みた。これは、箔-タブ間に流れた電気量によって生成可能な塩基性成分量と、実際、その間に漏出した塩基性成分量を比較することで本推論の妥当性をさらに検証するためである。

箔-タブ間短絡電流測定には Fig. 2 の測定セルを用い、85℃ 恒温槽中で行った。Fig. 6 に結果を示す。測定開始当初は 100 nA 程度の比較的大きな電流が流れるが、急

Table 4 Quantitative analysis of leaked liquid from B terminal hole.

	per 1 cell	
	Contents /10 ⁻⁶ g	Contents /10 ⁻⁸ mol
TMA	6.4	8.7
H ₂ O	6.0	33.3
GHB	1.4	1.3
GBL	0.9	1.0
PhA	0.1	0.06
unaccounted substance	4.9	-
Total	19.7	-

GHB:gamma-Hydroxy butyric acid

激に減少し、500 時間前後には 20 nA 程度まで減少した後には比較的安定することがわかる。この結果から、箔の局部アノード部位が酸化皮膜などで覆われるため、タブ-箔間セルはしだいに活性を失うものの、全く短絡電流が流れなくなることはなく、ある一定の電流は長期間にわたって流れ続けることがわかった。

4.5 漏出液成分分析

Fig. 5 と同時に試験を行った試験セルの B 端子側から漏出した液の定量分析結果を Table 4 に示す。表中データは試験セル 20 個から抽出した漏液を分析し、1 個当りに換算した値である。ここで、表中の H₂O は試験中あるいはサンプリング中に外気から吸湿したもの。γ-ヒドロキシ酪酸 (GHB) は電解液溶媒である GBL の加水分解により生成したもの。また、漏れた液を乾燥固化したものを EPMA 分析した結果、リード線材成分である Sn, Pb, Fe, Cu などが多く検出されたことから、同定できなかった残渣の多くは B 端子リード線部の金属が溶解したものである。Table 4 から、漏れた液の主成分は TMA^+OH^- の水溶液であると言え、本報で取り扱う塩基性成分集中による液漏出が再現されていることが確認された。

5. 考 察

5.1 コンデンサ無負荷放置時の液漏れメカニズム

Table 2 から、コンデンサの陰極端子側に使用されているタブ材とエッチド箔の電解液中自然浸漬電位は大きく差があることがわかった。この 2 種の電極を短絡すれば、各々の電極の電気化学的平衡状態は崩れ、それぞれの電極表面では次式のような電気化学反応がより活発になると考えられる。

アノード側 (エッチド箔)

カソード側 (タブ)

コンデンサ内では、まさに、タブと箔は短絡状態にされ電解液中に浸漬されていることから、タブ周辺部はカソード反応の進行により徐々に塩基性となり、電解質カチオン (TMA^+) の存在と相まって塩基性生成物 (TMA^+OH^-) の濃度が上昇するはずである。もちろん、この生

Table 5 Effect of ambient environment to the occurrence of liquid leakage.

Environment	Occurance rate (%)
Oxygen	98
Nitrogen	0

成物の大部分は拡散により電解液バルク中で中和されると思われるが、特に拡散し難い環境にある封口部周辺では、この塩基性生成物が滞留するようになったとしても不思議ではない。この封口部周辺での挙動はコンデンサ DC 電圧負荷時の挙動と全く同じと考えられる。つまり、このタブと箔の電位差が無負荷放置状態において液漏れを引き起こす原因であると考えられる。また、Table 5 は製品液漏出評価試験の結果である。窒素環境下では液漏れ発生がないことからカソード反応の主体は酸素還元反応 (式 (2)) であると思われる。この結果は、同時に、コンデンサの端子部からあるいは封口ゴムバルクを通じて電解液中に外気が流入することを示しており、カソード反応の進行により消費される電解液中の溶存酸素の補給には事欠かないことを示している。

5.2 エッチド箔の卑電位化の原因

Fig. 5 からエッチド箔の電位は、その原箔の電位と比較して、大きく卑電位化していることがわかった。この原因は、Fig. 5 のエッチド箔の分極挙動が Fig. 3 の Al 合金及び純 Al の分極挙動の 4 N と 5 N の中間に位置することから、エッチング加工により表面純度が原箔純度より上がったためと思われる。この理由として、① 箔のエッチング処理はピッチング腐食を利用した手法であるため、局部カソードとして働く金属間化合物部位の周辺が溶解しやすい。従って、金属間化合物周辺の溶解とともに箔表面の Fe-Al_x 金属間化合物が優先的に脱落する。また、② 金属間化合物自体がピッチング腐食過程で溶解するという考え¹⁰⁾ もできる。

5.3 箔-タブ間短絡電流と漏液量の相関

Fig. 6 より短絡電流測定時間 2000 時間に流れた電気量を計算すると約 0.156 (C) となった。この電気量すべてがタブ表面で式 (2) に示すような酸素の還元反応に使われたと仮定すると、 1.62×10^{-6} mol の OH⁻ が生成可能である。一方、電流測定後に B 端子から漏れた液の分析結果 (Table 4) から漏液組成のほとんどは TMA⁺OH⁻ であり、その量は高々 8.7×10^{-8} mol である。この量は電気量から計算された生成可能量の約 1/19 というわずかな量である。もちろん、ここで計算した生成可能量は生成 OH⁻ の拡散の影響を無視しているし、液漏れに関与するであろうタブ表面は Fig. 2 の丸で囲まれた封口ゴム

周辺に限定されるが、得られた電気量は関与しないであろう素子側のタブ表面も含んだものである。実際の電気量はもっと小さいと考えるべきである。しかし、厳密には比較できないにしても、生成可能量に対して検出量が約 1/19 であったという事実は、箔-タブ間に流れつづける短絡電流がこのように微小であっても、漏液現象の駆動力になり得ることを支持するものと考えられる。

6. 結 論

四級アルキルアンモニウム塩電解液を使用したアルミ電解コンデンサにおいて、発生する電圧印加の有無にかかわらず、塩基性成分のみがマイナス端子封口部周辺に偏在化し、封口性能の劣化、場合によっては液の漏れを起こす可能性がある。コンデンサ電圧無負荷状態での塩基性成分集中メカニズムについて調査した結果、次のようなことが明らかになった。

- 1) アルミ電解コンデンサに一般的に使用される陰極用エッチド箔の自然浸漬電位は、タブのそれに比べてかなり卑電位にある。
- 2) この理由は箔のエッチング処理時によりそれまでは存在していた Fe-Al_x 金属間化合物が脱落あるいは溶解し、実質的な表面純度がタブ表面より相対的に高くなるためと考えられる。
- 3) この 2 種の電極を短絡した構造をもつ電解コンデンサでは、電圧無負荷状態でもタブ表面で酸素の還元反応が活発になるため、タブ周辺に塩基性成分が集中するようになるものと考えられる。
- 4) 箔-タブ間の交換電流は徐々に減少するが、漏液量から必要と考えられる電気量は十分維持していることがわかった。

参 考 文 献

- 1) M. Ue, S. Sekigawa, M. Takeda and S. Mori, *Denki Kagaku*, **63**, 63 (1995).
- 2) 井原惇行, 徳永京一, 永沼誠昭, 菱井利祐, 岸田俊二, “アルミ電解コンデンサの信頼性”, 第 24 回信頼性・安全性シンポジウム発表報告文集, p. 85 (1996).
- 3) Baugh, L. M, Cook, J. A and Tye, F. L, *Power sources*, **7**, 519 (1979).
- 4) 伊豆津公佑, 「非水溶液の電気化学」, 培風館, p. 136 (1995).
- 5) J. F. Coetzee and C.W. Gardner, Jr., *Anal. Chem.*, **54**, 2530 (1982).
- 6) J. F. Coetzee and C.W. Gardner, Jr., *Anal. Chem.*, **54**, 2525 (1982).
- 7) K. Suzuki and M. Kato, *Denki Kagaku*, **41** [11] 832 (1973).
- 8) O. Seri and N. Masuko, *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **34**, 41 (1984).
- 9) K. Sugimoto, Y. Sawada and S. Morioka, *J. Jpn. Inst. Met.*, **34**, 312 (1973).
- 10) O. Seri and N. Masuko, *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **32**, 303 (1982).

(Manuscript received March 5, 2003;
in final form May 1, 2003)