非水溶液系で形成した アルミニウムアノード酸化皮膜

宇 恵 誠

三菱化学(株) 筑波研究所 ☎ 300-0397 茨城県稲敷郡阿見町中央 8-3-1

(1998年5月11日受理)

Aluminum Anodic Oxide Films Formed in Nonaqueous Solutions

Makoto UE

Mitsubishi Chemical Corporation, Tsukuba Research Center
8-3-1 Chuo Ami, Inashiki-gun, Ibaraki 300-0397

(Received May 11, 1998)

Anodization of aluminum was examined in nonaqueous solutions containing a small amount of water, and the resultant anodic oxide films were characterized by SEM, TEM, AES, XPS, XANES, and FT-IR. The film properties were dependent on not only the kind of nonaqueous solutions but also the amount of water in the solutions. When the water content in nonaqueous solutions was decreased below 1~0.1 %, anions and/or organic solvents were incorporated into the films and very different anodic films were formed. A phthalate/ γ -butyrolactone solution gave a fibrous porous-type film accompanying solution decomposition, whereas in a maleate/ γ -butyrolactone solution fast and efficient film formation was observed and a barrier-type film containing maleate anions as an oxygen source was obtained. A vanadate/ethylene glycol solution provided a very thick film due to the incorporation of the solvent rather than vanadate anions. The optimum content of water to give the composite oxide films seems to depend on the viscosity of the solutions.

1. は じ め に

アルミニウムのアノード酸化は水溶液中で実施するのが通常で、これを非水溶液や熔融塩中で行うことは非常に限られている。実際、過去30年間の研究実績を調査しても、約100件の文献、特許が見つかるにすぎない¹⁾。しかしながら、1930年代にすでに、グリセリンを添加した硫酸浴が光沢の優れたアルマイトの生産²⁾に、ほう酸アンモニウムとグリセリンからなる溶液がアルミニウム電解コンデンサのペースト(駆動用電解液)³⁾に利用されるなどその歴史は意外と古い。

非水溶液中におけるアルミニウムのアノード酸化の先駆的な研究は我が国の田島らによってなされ、ほう酸をホルムアミド溶媒に溶解した溶液を使用して厚い発色皮

膜を得た⁴⁻⁵⁾。この発見を契機として、多数の有機溶媒が硬質、耐食性皮膜や装飾用皮膜を得る目的で試された⁶⁻¹⁶⁾。また、アルミニウム電解コンデンサは駆動用電解液として非水溶液を使用するが、その電解液の皮膜修復能(化成性)を調べる目的で、あるいは、非水溶液を化成用電解液として使用して緻密な誘電体皮膜を得る目的で、非水溶液中におけるアルミニウムのアノード酸化が研究された¹⁷⁻³⁰⁾。

非水溶液系で生成するアノード酸化皮膜の性状は本質的には水溶液系と同様に溶質の種類によって決まり、酸性の強いシュウ酸、硫酸、リン酸などを使用するとポーラス型皮膜が生成し、中性に近いほう酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウムなどを使用するとバリアー型皮膜が生成する。しかし、非水溶液系ではポーラス型とバリアー型の間間型の皮膜も生成することが知られている。

非水溶液を利用する利点は、酸化皮膜形成の酸素源である水の供給を制限することによって、水和度の低い皮膜を形成することにある。しかしながら、無水の状態では良質な皮膜は生成せず、微量の混入水分が酸素源として大きく関与していることが明らかとなっている。実験上の困難さもあるが、非水溶液中の微量水分量(1%以下)を明確に規定した研究例は非常に少なく、皮膜の生成機構に関しては未だに不明な点が多い。

著者らはフタル酸あるいはマレイン酸の四級アンモニウム塩とガンマーブチロラクトン溶媒からなるアルミニウム電解コンデンサの駆動用電解液を開発したが⁵³¹⁻⁵³³、この電解液の高い電気伝導率³⁴⁻³⁶と高い熱安定性³⁷が低インピーダンスで長寿命の低圧コンデンサの実現を可能にした^{38, 39}。そして、これらの電解液の化成性を研究する途上で、微量水分しか存在しない系では全く新しい形態のアノード酸化皮膜が生成することを発見した^{27, 40-42}。現実のアルミニウム電解コンデンサの内部には1%以上の水分が含まれているので、このような皮膜は発生しにくいと考えられるが、学問的には非常に興味ある結果であるので、本稿では、この特異なアノード酸化皮膜について紹介したい。

2. アノード酸化皮膜に及ぼす非水溶液成分の影響

Fig. 1に示すように、アルミニウムを電解液中に浸し、一定電流 I でアノード酸化すると、アルミニウム上に酸化アルミニウムが成長し続け、その電気抵抗 R のために、電圧 V は時間 t とともに上昇し、その電圧に耐え切れなくなるまで成長が続く。電解液の化成性はどれだけ厚い皮膜が得られるか(絶縁破壊電圧)という点とどれだけ速く皮膜が形成されるか(化成速度および化成効率)という点に分けて考える必要がある。

アルミニウムのアノード酸化に使用する非水溶液は、溶媒、塩基(陽イオン)、酸(陰イオン)および混入水分からなる。これらの成分として、下記物質を使用した電解液を調製し、水分量0.1%と一定にして、化成性に及ぼす各成分の効果を調査した。

溶媒: エチレングリコール (EG), ガンマーブチロラクトン (GBL), 水 (W)

塩基: アンモニア (S), トリエチルアミン (T), テトラエチルアンモニウム (Q)

酸: マレイン酸 (M), フタル酸 (P), 安息香酸 (B)

化成性は 0.5 A dm^{-2} での定電流条件(I)でアルミニウムをアノード酸化した時の電圧-時間($V-t$)曲線(化成曲線)の形状(最高値: 絶縁破壊電圧, 勾配: 化成速度および化成効率)および生成した皮膜の形態(走査型

Fig. 1 Principle of aluminum anodization.

Table 1 Effect of electrolyte components on aluminum anodization.

Components	Breakdown voltage	Forming efficiency	Curve shape	Film morphology
Solvent	△	△	×	△
Cation	△	×	×	×
Anion	○	○	○	○
Water content	△	○	×	○
Concentration	○	△	×	×

Effect; ○: large, △: medium, ×: small.

電子顕微鏡 (SEM) 写真像) から評価した。

Table 1に各成分の影響度を定性的に表示したが、皮膜の形態は陰イオンの種類によって決まり、Fig. 2に示したように、水分量が少なくなるほどその差異が顕著になった²⁷。水分量が1%程度以上含むGBL系電解液中では水溶液系と同様にほぼ平坦なバリヤー型皮膜が生成するのに対し、0.01~0.1%の微量水分存在下では、酸化皮膜の形態はカルボン酸の種類によって大きく異なり、マレイン酸塩系では平坦なバリヤー型皮膜、フタル酸塩および安息香酸塩系ではポーラス型皮膜が生成した。

この事実は、酸性が強く、アルミニウムを溶解する能力の強い酸がポーラス型皮膜を与えるという水溶液系における常識に反する結果である。なぜならば、使用したマレイン酸塩およびフタル酸塩の水溶液のpHは約4とほぼ同じであり、フタル酸塩のみが強酸とはいえないからである。単に、電解液中の水分量を制御するだけで、バリヤー型からポーラス型まで皮膜の形態を制御可能であることを明確に示した最初の例である²⁷。

3. フタル酸四級塩/GBL中で形成したアノード酸化皮膜の解析^{27, 40}

1 mol dm^{-3} のフタル酸水素テトラメチルアンモニウム

Fig. 2 SEM images of the anodic films formed in 1 mol dm⁻³ quaternary ammonium carboxylate/GBL solutions at $I_t=0.5$ A dm⁻², $V_t=75$ V. Quaternary ammonium hydrogen maleate (H₂O=(a) 1 %, (b) 0.01 %), hydrogen phthalate (H₂O=(c) 1 %, (d) 0.01 %) and benzoate (H₂O=(e) 1 %, (f) 0.1 %, $V_t=54$ V).

(TMAP) /GBL 電解液を使用し、電解液中の水分を変化させた時の化成曲線を Fig. 3 に示した。水分量が 1 % 以下であると、水溶液系に比べて化成効率が劣り、特に 0.01 % では極端に悪くなった。この原因を解明するために、電解中の電気の消費量を詳細に調べた。

消費された全電気量 (Q_t) は (1) 式で表される。

$$Q_t = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (1)$$

ここで、 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 および Q_5 はそれぞれ、酸化皮膜形成に消費された電気量、アルミニウムの溶解に消費された電気量、水の電気分解による酸素発生に消費された電気量、電解液の電気分解に消費された電気量および酸化皮膜を通過する電子電流によって消費された電気量である。 Q_1 は (2) 式から概略見積り、 Q_2 は電解液中に

溶出したアルミニウムイオンの重量 (W_d) の測定から (3) 式で算出することができる。

$$Q_1 = (nF/M) (V_t R d k) \quad (2)$$

$$Q_2 = (nF/M) W_d \quad (3)$$

ここで、 F はファラデー定数、 n および M はアルミニウムの原子価および原子量、 V_t 、 R 、 d および k は、それぞれ、化成電圧、皮膜厚さ/化成電圧比、酸化皮膜の密度、酸化皮膜中のアルミニウムの重量分率である (水溶液系における典型的なバリア型皮膜の値: $R=1.3$ nm V⁻¹, $d=3$ g cm⁻³, $k=2$ Al/Al₂O₃=0.53)。

Fig. 4 に化成電圧を 75 V に設定し、水分量を変化させた時、あるいは、水分量を 0.01 % とし、化成電圧を変化させた時の消費電気量の内訳を示した。水分量が少

なくなると、アルミニウムの溶解も若干増加するが、0.01 %の水分量では約90 %以上の電気量が ($Q_o + Q_f + Q_e$) に消費されることがわかった。この電気量は存在する全

水分の電気分解に必要な電気量を大幅に上回るので、大部分は電解液の電気分解に消費されたものと考えられる。

Fig. 3 Effect of water content on V_t - t curves of 1 mol dm^{-3} TMAP/GBL solutions.

Fig. 4 Assignment of consumed charges in 1 mol dm^{-3} TMAP/GBL solutions.

Fig. 5 Morphological changes of the anodic films with increasing formation voltage in a 1 mol dm^{-3} TMAP/GBL solution containing 0.01 % of water. $I_f = 0.5 \text{ A dm}^{-2}$, $V_f =$ (a) 25 V, (b) 50 V, (c) 75 V, (d) 90 V.

Fig. 5 は水分量 0.01 % の時の酸化皮膜の成長過程を観察したものであるが、化成電圧の上昇とともに突起が鋭くなり繊維状のポーラス型皮膜が生成する様子がわかる。

また、Fig. 6 に透過型電子顕微鏡 (TEM) 断面写真を示したが、X 線エネルギー分散 (EDX) による点分析の結果、皮膜中への炭素分の混入は少なく、水分量 0.01 % の皮膜は無水の酸化アルミニウムであり、水分量 1 % の皮膜は若干の水和が認められることがわかった。

Fig. 6 TEM images of the ultramicrotomed sections of the anodic films formed in 1 mol dm^{-3} TMAP/GBL solutions at $I_t=0.5 \text{ A dm}^{-2}$, $V_t=75 \text{ V}$. $\text{H}_2\text{O}=(\text{a}) 0.01 \%$, $(\text{b}) 1 \%$.

Fig. 7 AES depth profiles of the anodic films formed in 1 mol dm^{-3} TMAP/GBL solutions at $I_t=0.5 \text{ A dm}^{-2}$, $V_t=75 \text{ V}$.

Fig. 7 にオージェ電子分光 (AES) による深さ方向の組成を示したが、いずれの場合にも表面付近にのみ炭素分が観察された。これらの皮膜のフーリエ変換赤外線反射スペクトル (FT-IR) の解析結果から、炭素分は汚染によるものではなく、フタル酸イオンの取り込みに起因するものと考えられる。

溶液中の水分が少ない時に、ポーラス型皮膜が生成する理由は不明であるが、主反応がアルミニウムの溶解ではなく、電解液の分解であることを明確に示した最初の例である。

4. マレイン酸四級塩/GBL 中で形成したアノード酸化皮膜の解析^{40, 41)}

1 mol dm^{-3} のマレイン酸水素トリエチルメチルアンモニウム (TEMAM) /GBL 電解液を使用し、電解液中の水分を変化させた時の化成曲線を Fig. 8 に示した。いずれの場合も水溶液系より化成速度が大きかった。水溶液系での化成効率率はほぼ 100 % であることから、非水溶液系においては (2) 式における R , d あるいは k が小さい可能性が考えられる。

Fig. 9 に TEM 断面写真を示したが、いずれの場合もバリア型皮膜で、非水溶液中の微量水分量が増加すると、形成される皮膜の厚さおよび形態が著しく変化した。

Fig. 10 に AES による深さ方向の組成を示したが、水分量が少なくなるほど炭素分が増加し、酸化アルミニウム分が減少した。

Fig. 11 および 12 には、皮膜の FT-IR および Al-K 吸収端 XANES (x-rays absorption near edge structure) 分析の結果を示したが、非水溶液中で形成した皮膜は従来の水溶液中での皮膜とは異なるスペクトルを示し、微量水分量が増加するにつれ、化学構造が連続的に変化した。 1610 cm^{-1} のピークは水溶液中での皮膜では認められない新規なピークであり (ペーマイトの OH の変角振動も

この付近であるが、伸縮振動に比較し強度が弱い)、300°Cでの熱処理後も存在したので、Al=O伸縮振動に帰属した。

以上の結果から、水分量0.01%以下の皮膜は微量のアルミニウムを含む有機物皮膜であり、0.07%以上の皮膜は微量の有機物を含む酸化アルミニウムであり、その中間は複合酸化皮膜であることが判明した。

水分量0.01%の皮膜を硫酸で溶解し、イオンクロマトグラフで分析したところ、マレイン酸イオンに起因するピークが主成分として観察されたので、有機物皮膜はマレイン酸の重合体であり、複合酸化皮膜はマレイン酸イオンとアルミニウムイオンとの錯体を含むのではないかと推測している。

電解液中の水分が減少すると、水分中の酸素原子の代わりに、陰イオン中の酸素原子がアルミニウムイオンと結合する酸素源となることを示した最初の例であり、水溶液系で観察される「陰イオン取り込み現象」は非水溶液系ではさらに起こり易くなると結論づけられる。

5. その他の非水溶液系で形成したアノード酸化皮膜の解析⁽²⁾

水分が0.01%以下のGBL系電解液において、支持電解質としてマレイン酸塩だけでなく、サリチル酸塩、マロン酸塩、コハク酸塩、グルタル酸塩、アジピン酸塩などの重合可能でないような系でも有機薄膜を生成する現象が観察されたので、これらカルボン酸イオンが密接に関係してGBL溶媒が重合する可能性も否定できない。

そこで、酸素源としての溶媒と溶質を分析的に区別できるように、 1 mol dm^{-3} のパナジン酸テトラエチルアンモニウム塩 (TEAV) /EG電解液を検討した。

Fig. 8 Effect of water content on V_t - t curves of 1 mol dm^{-3} TEMAM/GBL solutions.

Fig. 13 に定電流-定電圧化成曲線を示した。非水溶液系は水溶液系に比較して、電圧の立ち上がりが速く、50 V に到達するための電気量は少なかったが、漏れ電流を

Fig. 9 TEM images of the ultramicrotomed sections of the anodic films formed in 1 mol dm^{-3} TEMAM/GBL solutions at $I_t = 0.5 \text{ A dm}^{-2}$, $V_t = 50 \text{ V}$. $\text{H}_2\text{O} =$ (a) 0.001 %, (b) 0.01 %, (c) 0.03 %, (d) 0.07 %.

絞るためのエージング時間は長くなった。

Fig. 14 に酸化皮膜の断面 TEM 写真を示したが、水分 0.2% の皮膜は 125 nm と厚く、水分 1% および水系の皮膜の約 1.7 倍の厚さであった。この皮膜の R 値 (2.5 nm V^{-1}) は今までで最大の値である。

Fig. 15 に水分 0.2% の皮膜の X 線電子分光 (XPS) 分析の結果を示したが、EG 溶媒に起因する炭素および溶質のパナジウムイオンに起因するパナジウムが皮膜全体に取り込まれており、また、炭素濃度の方がパナジウ

ム濃度より高いことが判明した。

これは「陰イオンの取り込み現象」より「溶媒の取り込み現象」の方が支配的であることを定量的に示している良い例である。

Fig. 16 に皮膜の FT-IR 反射スペクトルを示したが、 300°C での熱処理後 3500 および 1640 cm^{-1} の OH 基に関係するピークの強度は減少し、 720 cm^{-1} の Al-O 伸縮振動ピークは 925 cm^{-1} に移動した。熱処理によって水系皮膜と同等の厚さにまで収縮したことから、この皮膜はエチレングリコール溶媒に起因する有機物との複合酸化皮膜であり、加熱によってその有機物が分解して皮膜中から除かれたと考えられる。

6. お わ り に

以上、特定の非水溶液中で形成したアノード酸化皮膜の解析結果を中心に紹介したが、非水溶液中の微量水分がアノード酸化皮膜の性質にきわめて大きい影響を与えることを理解していただきたい。まだ、系統的な結果を得るには至っていないが、複合酸化皮膜を与える時の

Fig. 10 AES depth profiles of the anodic films formed in 1 mol dm^{-3} TEMAM/GBL solutions at $I_t=0.5 \text{ A dm}^{-2}$, $V_t=50 \text{ V}$.

Fig. 11 FT-IR spectra of the anodic films formed in 1 mol dm^{-3} TEMAM/GBL solutions at $I_t=0.5 \text{ A dm}^{-2}$, $V_t=50 \text{ V}$.

Fig. 12 XANES spectra of the anodic films formed in 1 mol dm^{-3} TEMAM/GBL solutions at $I_t = 0.5 \text{ A dm}^{-2}$, $V_t = 50 \text{ V}$ and standard aluminum oxides.

Fig. 13 Time dependence of the formation voltage and current density in a 1 mol dm^{-3} TEAV/EG solution containing 0.2 % of water at $I_t = 0.5 \text{ A dm}^{-2}$, $V_t = 50 \text{ V}$.

Fig. 14 TEM images of the ultramicrotomed sections of the anodic films formed in 1 mol dm^{-3} TEAV/EG solutions at $I_t = 0.5 \text{ A dm}^{-2}$, $V_t = 50 \text{ V}$. $\text{H}_2\text{O} =$ (a) 0.2 %, (b) 1 %.

Fig. 15 XPS depth profiles of the anodic film formed in a 1 mol dm^{-3} TEAV/EG solution containing 0.2 % of water at $I_t = 0.5 \text{ A dm}^{-2}$, $V_t = 50 \text{ V}$.

非水溶液中の水分量は電解液の種類に依存し、粘度の高いEG溶媒 (16.8 mPa s) の方が粘度の低いGBL溶媒 (1.7 mPa s) より高い水分量が許容される。水もしくは陰イオン/有機溶媒のどちらが酸素源として働くかは、非水

Fig. 16 FT-IR spectra of the anodic film formed in a 1 mol dm^{-3} TEAV/EG solution containing 0.2 % of water at $I_r=0.5 \text{ A dm}^{-2}$, $V_r=50 \text{ V}$.

溶液中における水の拡散速度が制御因子になると推測される。

文 献

- 宇恵 誠：“表面技術便覧”表面技術協会編(日刊工業新聞社, 1998) p.529.
- J.M. Kape: *Plating* **55**, 26 (1968).
- P.M. Deeley: “Electrolytic Capacitors” (Cornell Dubilier Electric Corp., 1938).
- S. Tajima, N. Baba and T. Mori: *Electrochim. Acta* **9**, 1509 (1964).
- 田島 栄, 馬場宣良: *軽金属* **14**, 34 (1964).
- G.C. Wood and G.W. Patrick: *Trans. Inst. Met. Fin.* **45**, 174 (1967).
- D.R. Clarke, D.W. Hamilton and T.R. Beck: *Plating* **54**, 1342 (1967).
- J.M. Kape: *Plating* **55**, 26 (1968).
- L. Campanella: *Plating* **56**, 57 (1969).
- L. Campanella: *Plating* **58**, 47 (1971).
- 森崎重喜, 馬場宣良, 田島 栄: *電気化学* **38**, 443 (1970).
- 松山 信: *金属化学* **8**, 165 (1971).
- 吉野隆子, 馬場宣良: *金属表面技術* **23**, 375 (1972).
- 西山東洋雄, 小島林平: *電気化学* **41**, 633 (1973).
- 斉藤正治郎, 木村博次, 友田晴彦: *芝浦工大工研報* **21**, 29 (1977).
- 斉藤正治郎, 西 雄市, 金子敏之, 友田晴彦: *芝浦工大工研報* **22**, 1 (1978).
- W.J. Bernard and J.J. Randal: *J. Electrochem. Soc.* **108**, 822 (1961).
- R.S. Alwitt and A.K. Vijh: *J. Electrochem. Soc.* **116**, 388 (1969).
- R.W. Santway and R.S. Alwitt: *J. Electrochem. Soc.* **117**, 1282 (1970).
- S. Ikonopisov, A. Girginov and M. Machkova: *Electrochim. Acta* **22**, 1283 (1977).
- S. Ikonopisov, A. Girginov and M. Machkova: *Electrochim. Acta* **24**, 451 (1979).
- 仲田穂積: *電解蓄電器評論* **32**, 21 (1978).
- R.K. Nigam, R.C. Saini and R. Kapoor: *Indian J. Chem.* **17 A**, 340 (1979).
- D.J. Sharp, J.K.G. Panitz, R.M. Merrill and D.M. Haaland: *Thin Solid Films* **111**, 227 (1984).
- 松田好晴, 新田幸弘, 森田昌行: *電気化学* **56**, 439 (1988).
- 新田幸弘, 森田昌行, 松田好晴: *電気化学* **58**, 74 (1990).
- M. Ue, T. Sato, H. Asahina, K. Ida and S. Mori: *Denki Kagaku* **60**, 480 (1992).
- K. Matsuki, A. Sawaguchi and M. Sugawara: *Denki Kagaku* **60**, 488 (1992).
- M. Ue, K. Shima and S. Mori: *Electrochim. Acta* **39**, 2751 (1994).
- J.R. Morlidge, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson and G.C. Wood: *Thin Solid Films* **258**, 341 (1995).
- 宇恵 誠, 井田和彦, 森 彰一郎: *ケミトピア* **12**, 2 (1993).
- 宇恵 誠: *TCSC News Letters* **23**, 89 (1993).
- 宇恵 誠, 森 彰一郎: *電解蓄電器評論* **45**, 1 (1994).
- M. Ue, T. Sato and M. Takeda: *Denki Kagaku* **61**, 1080 (1993).
- M. Ue, S. Sekigawa, M. Takeda and S. Mori: *Denki Kagaku* **63**, 63 (1995).
- 宇恵 誠: *電解蓄電器評論* **45**, 166 (1994).
- M. Ue, M. Takeda, Y. Suzuki and S. Mori: *J. Power Sources* **60**, 185 (1996).
- 宇恵 誠, 武田政幸, 森 彰一郎: *ニューキャパシタ* **3**, 55 (1996).
- M. Ue and M. Takeda: *Denki Kagaku* **65**, 62 (1997).
- M. Ue, H. Asahina and S. Mori: *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2266 (1995).
- M. Ue, F. Mizutani, S. Takeuchi and N. Sato: *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3743 (1997).
- M. Ue, F. Mizutani, S. Takeuchi and N. Sato: *Denki Kagaku* **65**, 1070 (1997).