電解コンデンサ用アルミ箔の液中給電化成法における IrO₂/Ti 型金属電極と電解液の安定性

中島 保夫*, 脇田 修平, 中松 秀司, 島宗 孝之

Application of IrO₂/Ti Type Anodes and Stability of Electrolyte in the Liquid-contact Forming Process of Aluminum Foil for Electrolytic Capacitor

Yasuo NAKAJIMA*, Shuhei WAKITA, Shuji NAKAMATSU and Takayuki SHIMAMUNE

Received August 7, 1995 ; Accepted October 9, 1995

1 緒 言

電解コンデンサ用アルミ箔は、電気化学的なエッチングにより表面積を拡大したアルミ箔表面に酸化アルミニウム誘電体被膜を形成させるための連続電解化成処理工程を経て製造される。化成処理方法としては、Fig. 1 に示す金属製給電ロールを直接アルミ箔に接触させて給電する方法が従来用いられていた。しかしこの方法では、アルミ箔と金属ロールとの接触面積が小さいために、大電流を流すとジュール熱による局所的な発熱が生じ、アルミ箔が溶融したり溶断するなどの問題が起き、生産性を向上させる上で大きな問題となっていた。

一方、Fig. 2 に示す電解液を介して間接的に給電する方法（液中給電法）は、アルミ箔に直接電気接点ととられないために前述のような問題が無くなるなど、高速連続電解化成処理法としては非常に優れた面を持っている。しかし、この液中給電法は古くから知られていた技術であるが^{1~4)}、液中給電槽の中で用いられる有機酸水溶液を分解せずに使用出来る陽極を見い出せなかったためにこれ迄実用化されなかった。

筆者らは、上述の問題を解決するために種々の金属電極を検討した結果、白金族酸化物被覆チタン電極の一つとして知られる、酸化イリジウム被覆チタン電極を陽極として用いることにより、有機酸水溶液を分解させることなく液中給電を行えることを見い出したのでその結果を報告する。

2 実験と方法

2.1 給電槽電解液の調製

コンデンサ用アルミ箔の化成は、アジピン酸アンモニウム水溶液中で行われることが多いので、液中給電連続ベルメレック電極(株)研究本部 (〒252 藤沢市遠藤 2023-15) R & D Division, Permelec Electrode Ltd. (2023-15 Endoh Fujisawa-shi, Kanagawa 252, Japan)

Key Words : Electrochemical Forming Process, Aluminum Foil, Electrolytic Capacitor, Iridium-oxide anode

化成法における液中給電槽の電解液としては、浴汚染を防ぐためにも化成浴と同じアジピン酸アンモニウム水溶液を用いることとした。また液中給電法は電解液を介してアルミ箔に給電するために、ロール給電法に比べ槽電圧の抵抗損失が大きくなる。従って、液中給電槽の溶液抵抗損失を低減するために電解液濃度は高濃度が好ましく、 $50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上とした。

Fig. 1 Schematic drawing of conventional anodizing process of aluminum foil for electrolytic capacitor.

Fig. 2 Schematic drawing of new anodizing process of aluminum foil for electrolytic capacitor.

2.2 供試電極の作製

2.2.1 酸化ルテニウム被覆電極 三塩化ルテニウムのブタノール溶液 ($0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) をチタン基体に塗布し $500^\circ\text{C} \times 10$ 分で熱分解させ、この操作を繰り返し二酸化ルテニウムを約 $3 \mu\text{m}$ 被覆したチタン電極 (以下, RuO_2/Ti と略記) を作製した⁵⁾。

2.2.2 酸化イリジウム被覆電極 三塩化イリジウムのブタノール溶液 ($0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) をチタン基体に塗布し $500^\circ\text{C} \times 10$ 分で熱分解させ、この操作を繰り返し二酸化イリジウムを約 $3 \mu\text{m}$ 被覆したチタン電極 (以下, IrO_2/Ti と略記) を作製した⁵⁾。次に三塩化イリジウムと五塩化タンタルをブタノール溶媒に溶解し、金属換算で $0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、イリジウムとタンタルの組成比が 70 : 30 (wt %) になるように調製した溶液をチタン基体に塗布し $500^\circ\text{C} \times 10$ 分で熱分解させた。この操作を繰り返し酸化イリジウムと酸化タンタルの複合酸化物を約 $3 \mu\text{m}$ 被覆したチタン電極 (以下, $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ と略記) を作製した⁵⁾。

2.2.3 白金電極及びグラファイト電極 田中貴金属工業(株)より厚み約 1 mm の白金板電極 (純度 99.9 % 以上) を、また東海カーボン(株)より厚さ約 10 mm のグラファイト板電極を各々購入し供試電極とした。

2.3 陽極電位測定

2.2 で作製した供試電極を各々陽極とし、対極に白金電極を用い、参照極に硫酸第 1 水銀電極を用いて各電極の陽極電位をカレントインターラプタ法にて測定した。電解液は $100 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ アジピン酸アンモニウム溶液とし、液温 30°C 、電流密度 $5 \sim 20 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ の範囲の定電流下で測定を行った。

2.4 電極寿命及び電解液の安定性

ビーカー型小型電解セルを用い、アジピン酸アンモニウム水溶液 $50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、液温 40°C 、陰極 SUS 304、電流密度 $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ で定電流電解を行い、各供試電極の電極寿命及びアジピン酸アンモニウム液の電解安定性について検討した。電極寿命は各供試電極の陽極電位が、通電初期値より 0.3 V 上昇する迄の時間を以て寿命と判定した。

3 結果と考察

3.1 陽極電位

アジピン酸アンモニウム水溶液における各供試電極の電流-電位特性を Fig. 3 に示す。白金電極及びグラファイト電極は共に高い陽極電位を示し、また電流密度依存性が高いことが認められた。一方 RuO_2/Ti 、 IrO_2/Ti および $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ の 3 種類の白金族酸化物被覆チタン電極は、白金電極及びグラファイト電極に比べ遙かに低い陽極電位を示し、中でも $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ 電極は高電流密度下でも安定した低い陽極電位を保

持していることが認められた。

3.2 電極寿命及び電解液の安定性

各供試電極の寿命試験の結果を Table 1 に示す。白金電極及びグラファイト電極の寿命は何れも短く、またアジピン酸アンモニウムの電気化学反応によるものと思われる電解液の着色及び異臭の発生が認められ、電解液面上には油状物質が浮いていた。一方 RuO_2/Ti 、 IrO_2/Ti および $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ の 3 種類の白金族酸化物被覆チタン電極の陽極電位は、初期通電以降長期間殆んど電位上昇も無く安定しており、電解液の着色及び異臭の発生も認められなかった。

しかし電極寿命に関しては、 RuO_2/Ti は他の 2 つの DSE 型電極に比べ著しく電極寿命は短く、一方 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ は他の 2 つの白金族酸化物被覆チタン電極に比べ一番長い寿命を示した。これらの結果から、各種電極による水とアジピン酸アンモニウムの競争反応において、 $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ はアジピン酸アンモニウムの分解反応を抑制する電気化学特性が一番優れていることが分かった。

Fig.3 Current-potential curves of five different electrodes in $100 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ammonium adipate at 30°C . ○ : Pt-Plate, ● : Graphite, ■ : RuO_2/Ti , □ : IrO_2/Ti , ▲ : $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$.

Table 1 Result of durability test for sample electrodes at $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 40°C .

Electrode type	Service life of anode (days)	Electrolyte stability
Pt-plate	7	unstable
Graphite	<1	unstable
RuO_2/Ti	5	stable
IrO_2/Ti	60	stable
$\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$	>80	stable

4 結 言

各種電極を用いてコンデンサ用アルミ箔の連続液中給

電化成法について検討した結果、酸化イリジウム被覆電極の中でも $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5 / \text{Ti}$ を液中給電槽の陽極として用いることにより、陽極電位の上昇および液中給電槽中の電解液の分解もなく、長期に亘り安定した液中給電を行えることが分かった。

この結果、従来不可能とされてきたコンデンサ用アルミ箔の連続液中給電化成法の実用化の可能性を見い出すことが出来た。

文 献

- 1) E. Herrmann, *Aluminium*, **29**, 465 (1953).
- 2) E. F. Barkman, Symposium on Anodizing Aluminium, 115, 1967, Aluminium Federation.
- 3) 林 美克, 実務表面技術, **29**, 453 (1982).
- 4) 森 輝雄, 実務表面技術, **33**, 177 (1986).
- 5) H. B. Beer, 特公昭 46-21884 (1971).