アルミニウムの表面酸化皮膜が有機電解液中での アノード酸化に及ぼす効果

金子郁枝^{a,*}, 柳沼雅章^a, 遠藤淳一^a, 立花和宏^a, 遠藤孝志^a, 仁科辰夫^a, 村山 勉^a

^a 山形大学 大学院理工学研究科 (〒 992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16)

Effect of Surface Oxide Films of Aluminum on Anodic Oxidation Process in Organic Electrolytes

Ikue KANEKO^{a,*}, Masaaki YAGINUMA^a, Junichi ENDO^a,
Kazuhiro TACHIBANA^a, Takashi ENDO^a, Tatsuo NISHINA^a and Tsutomu MURAYAMA^a

^a Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University (4-3-16, Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510)

The influence of surface oxide films on anodic oxidation process in an organic electrolyte was investigated from the perspective of the breakdown voltage (E_{bd}). Composites of anodic oxide films were analyzed using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Pre-oxidized anodic oxide film at 15 V drastically increased E_{bd} from 26 V to 63 V in organic electrolyte (1M LiBF₄/ethylene carbonate : diethyl carbonate (1 : 1 v/v %)). Furthermore, XPS analysis of the anodic oxide film structure revealed AlF₃/AlO_{x/2}F_{3-x}/Al. The rise in E_{bd} would be explained by the change in the unevenness of anodic oxide film.

Keywords : Aluminum Anodic Oxide Film, Breakdown Voltage, Organic Electrolyte

1. 目 的

アルミニウム, タンタル, ニオブなどのバルブ金属を中性の電解質溶液中に浸漬してアノード酸化をおこなうとバリア型と呼ばれる緻密なアノード酸化皮膜が生成する。中でも, アルミニウムはアノード酸化皮膜を誘電体とした電解コンデンサ¹⁾やリチウム二次電池の集電体²⁾として用いられている。アルミニウムは空気中で自然酸化皮膜を生成する³⁾。リチウム二次電池のアルミニウム集電体も自然酸化し, 有機電解液に接する。この皮膜が有機電解液中でアノード酸化する過程は不明である。

生成するバリア型のアノード酸化皮膜の厚みは印加電圧によって決まる。皮膜は無限に生成するのではなく, 成長限界が存在し, その電位をブレイクダウン電位 (E_{bd}) と呼ぶ^{4),5)}。アルミニウムをアノード酸化した場合, ホウ酸など水系電解液での E_{bd} は 100 V 以上である⁵⁾。ところが, LiBF₄ などを含む有機電解液中でアノード酸化するとフッ化皮膜が生成し, E_{bd} は 50 V 以下であり水系に比べてかなり低い⁶⁾。

本研究ではリチウム二次電池の Al 集電体に予め存在する自然酸化皮膜が有機電解液中でアノード酸化する過程を E_{bd} を指標に検討し, 生成した皮膜組成を X 線光電子分光法 (XPS) を用いて解析した。

2. 方 法

2. 1 試料極作成

アルミニウム箔 (厚さ 0.1 mm, 純度 99.99 %, 多結晶性) を用い, 電極部分が 7 mm × 7 mm の旗型電極になるようカッターナイフで加工した。旗型電極の前処理として 1 M NaOH (特級, 関東化学) に 60 s, イオン交換水に 10 s, 0.65 M HNO₃ (特級, 関東化学) に 30 s, イオン交換水に 10 s, メタノール (特級, 和光純薬) に 10 s の順に浸漬させた (以下, 前処理を行った電極を non-F 電極とする。ここで, non-F とは non-forming の略である)。

non-F 電極をアノード酸化し, 化成皮膜を生成させた。参照極 Ag (φ 1.5 mm, 99.99 %, ニラコ), 対極 Pt (φ 1.0 mm, 99.98 %, ニラコ), 電解液 0.3 M アジピン酸アンモニウム (一級, ナカライテスク) 水溶液 (以下 AA と省略) の電解セルを用いた。高電圧ポテンシヨ / ガルバノスタット (9101, COPER 電子) により電流密度 1 mA/cm² で定電流電解し, 15 V に達した時点で定電位電解に切り換え 10 分間電解を行いアルミニウムの酸化皮膜を化成した (以下 15 V-F 電極とする)。

2. 2 クロノポテンシヨメトリー

15 V-F 電極と non-F 電極をフッ素系アニオン有機電解液中でアノード酸化した。参照極に Ag, 対極に Pt, 電解液に 1 M LiBF₄ / EC : DEC (1 : 1) v/v % (LBG-00041, キシダ化学) を用いた (EC : エチレンカーボネート, DEC : ジエチルカーボネート) (以下, この電解液を LiBF₄-soln とする)。LiBF₄-

* E-mail : ikaneko@yz.yamagata-u.ac.jp

solnを用いた電解セルはアルゴン置換グローブボックス(MDB-1K, 美和製作所)内で組み立てた。組み立てたセルを用い 1 mA/cm^2 でクロノポテンシオメトリーを行い, E_{bd} を測定した。以下, 15 V-F 電極と non-F 電極をそれぞれ $\text{LiBF}_4\text{-soln}$ 中でアノード酸化したものを $15 \text{ V-F} \rightarrow E_{bd}$ 電極, non-F $\rightarrow E_{bd}$ 電極とする。

水系電解液として 0.3 M AA を用い non-F 電極を 1 mA/cm^2 の条件でクロノポテンシオメトリーをおこなった(以下 non-F $\rightarrow E_{bd}$ (AA) 電極とする)。

2. 3 アノード酸化皮膜の分析

皮膜の化学結合状態を調べるため 15 V-F 電極, non-F $\rightarrow E_{bd}$ 電極, $15 \text{ V-F} \rightarrow E_{bd}$ 電極を XPS (ESCA-1000, 島津製作所)により分析した。Ar スパッタで深さ方向の分析も行った。

3. 結 果

3. 1 クロノポテンシオメトリーの結果

図1に non-F $\rightarrow E_{bd}$ 電極, $15 \text{ V-F} \rightarrow E_{bd}$ 電極, non-F $\rightarrow E_{bd}$ (AA) 電極のクロノポテンシオグラムを示した。Non-F $\rightarrow E_{bd}$ 電極と non-F $\rightarrow E_{bd}$ (AA) 電極の場合, $t = 0 \text{ s}$ の初期電位は $1 \sim 2 \text{ V}$ で自然酸化皮膜の厚さに相当した。一方, $15 \text{ V-F} \rightarrow E_{bd}$ 電極では 20 V であり化成電位より 5 V 高かった。この 5 V 高は, 10 分間定電位電解の間にアルミニウムのアノード酸化がさらに進行したと皮膜 | 電解液の界面電位差の違い(図5(b))によると思われる。

Non-F $\rightarrow E_{bd}$ (AA) 電極における電位上昇速度は 0.4 V/s だが, $\text{LiBF}_4\text{-soln}$ 中では non-F $\rightarrow E_{bd}$ 電極, $15 \text{ V-F} \rightarrow E_{bd}$ 電極どちらも電位上昇速度が約 0.9 V/s と等しかった。この電位上昇速度は, 水溶液系の AA に比べ速かった。

E_{bd} は non-F $\rightarrow E_{bd}$ 電極で 26 V であるのに対し, $15 \text{ V-F} \rightarrow E_{bd}$ 電極では 63 V に上昇した。すなわち水系電解液で酸化皮膜を 15 V 化成した後に有機電解液で酸化皮膜を形成することで約 2 倍強の E_{bd} を示した。

3. 2 アノード酸化皮膜の XPS による分析

XPS によりアノード酸化皮膜の化学結合状態を調べた。図2に Al 2p スペクトルの最も強いピークをプロットしたグラフを示した。スパッタ時間 0 s 近傍において Al 2p の結合エ

ネルギーは, 15 V-F 電極の場合で Al-O 結合と思われる 76.8 eV のピークがみられ, non-F $\rightarrow E_{bd}$ 電極と $15 \text{ V-F} \rightarrow E_{bd}$ 電極では Al-F 結合と思われる 79 eV 付近のピークが検出された。その後 non-F $\rightarrow E_{bd}$ 電極の場合は, スパッタ時間に伴い Al の結合エネルギーが Al 素地と思われる 72.5 eV へと減少した。 $15 \text{ V-F} \rightarrow E_{bd}$ 電極の場合は, スパッタ時間に伴い結合エネルギーが 77 eV まで低下し, AlF_3 皮膜から O を内包する不定比の $\text{AlO}_{x/2}\text{F}_{3-x}$ 皮膜へと Al 素地に向かって変化した。

図3には 15 V-F 電極, 及び $15 \text{ V-F} \rightarrow E_{bd}$ 電極の F 1s と O 1s の XPS 強度の変化を示した。 $15 \text{ V-F} \rightarrow E_{bd}$ 電極では表面付近には F が最大で 22000 cps 検出され, スパッタを繰り返すと徐々に強度が減少したが, 図2の結合エネルギーから Al だけと考えられる 2160 s においても F の強度が 10000 cps のため Al 素地付近まで F が侵入していた。O 1s の変化に着目すると 15 V-F 電極の場合, スパッタ 0 s で 12000 cps であるが, $15 \text{ V-F} \rightarrow E_{bd}$ 電極を見ると 0 s で 2500 cps であり 15 V-F 電極の酸化皮膜の O が LiBF_4 中でアノード酸化することにより F と置き換えが起こった。しかし, スパッタを繰り返すと O の強度が 5000 cps 近くまで増加したので, O は皮膜全体に拡散した。以上より, $15 \text{ V-F} \rightarrow E_{bd}$ 電極の皮膜表面には F が多く AlF_3 が生成し, Al 素地に近づくにつれ O が存在し不定比の $\text{AlO}_{x/2}\text{F}_{3-x}$ になった。

Fig. 2 XPS depth profile of Al 2p binding energy.

Fig. 1 Chronopotentiograms of aluminum anodic oxidation.

Fig. 3 XPS depth profile of peak intensity.

図4にXPS分析から得たアノード酸化皮膜の組成モデルを示した。図4(a)は水系電解液中でアノード酸化した際のモデルである。Alは電極のAl素地を示し、Al素地から生成した Al_2O_3 皮膜が存在する。図4(b)は有機系電解液中でアノード酸化した際のモデルである。Al素地からは AlF_3 皮膜が生成する。図4(a)を有機電解液中でアノード酸化したモデルが図4(c)である。Al素地から膜厚がやや厚めの $\text{AlO}_{x/2}\text{F}_{3-x}$ 皮膜と薄い AlF_3 皮膜が有機電解液方向に生成する。図4(a)～4(c)のAl素地は酸化に伴いその厚み w を減ずる。右向きの矢印は Al^{3+} イオンの、左向きの矢印はアニオン(O^{2-} または F^-)の移動方向を示す。相界面には微細な凹凸がある⁷⁾。

図5は、 E_{bd} 上昇の電場メカニズムを考察したモデルである。縦軸に電位 ϕ 、横軸に距離(厚み) x を示す。図5(a)と図5(c)は、図4(a)と図4(c)にそれぞれ対応する。図5(b)は水系電解液から有機系電解液へ変えたアノード酸化開始直後を示す。太線は距離 x における電位 ϕ を示し、電解液とAl素地との電位差が電圧 V を、破線で表した三角形の斜辺の傾きが

が電場強度 e を示す。電流密度 j は電場強度 e と $j = A \exp(Be)$ の関係がある⁸⁾。ここで A 、 B は定数である。予め酸化皮膜を生成したときの傾き e_1 (図5(a))より、電解液を水系から有機系へ交換し電流を流した直後の傾き e_2 (図5(b))は小さい。図5(c)の有機電解液中でアノード酸化した時の傾き e_3 は、図5(b)の傾き e_2 と同じである。これは、図1の $\text{non-F} \rightarrow E_{\text{bd}}$ 電極と $15\text{ V-F} \rightarrow E_{\text{bd}}$ 電極の電位上昇速度が約 0.9 V/s とほぼ等しいことに対応する。

図4(b)は $\text{non-F} \rightarrow E_{\text{bd}}$ 電極を、図5(c)は $15\text{ V-F} \rightarrow E_{\text{bd}}$ 電極をモデル化した。界面の凹凸は、皮膜の厚みが増加するにつれて高くなる。図5(a)の Al_2O_3 |電解液界面の凹凸は、図4(b)の AlF_3 |電解液界面の凹凸より小さい。よって図5(c)の様に Al_2O_3 上にさらにアノード酸化して AlF_3 が外側に生成すると、 AlF_3 |電解液界面の凹凸は、図4(b)の場合より小さくなる。したがって皮膜|電解液界面における電流集中が $\text{non-F} \rightarrow E_{\text{bd}}$ 電極より $15\text{ V-F} \rightarrow E_{\text{bd}}$ 電極の方が緩和され、その結果 E_{bd} が上昇すると考えられる。これは現時点での一つの推論である。今後検証されることを期待する。

Fig. 4 Schematic model of anodic oxide film structure.

Fig. 4(a) shows the anodic oxidation in the aqueous solution (AA). Fig. 4(b) shows anodic oxidation in organic solution ($\text{LiBF}_4\text{-soln}$). Fig. 4(c) shows the additional anodic oxidation of Fig. 4(a) in $\text{LiBF}_4\text{-soln}$. Dashed line means the Al surface position before experiment. The arrows mean the mobile direction of ions (Al^{3+} , F^- or O^{2-}).

Fig. 5 Schematic model of the mechanism of the high electric field.

Fig. 5(a) and Fig. 5(c) correspond to Fig. 4(a) and Fig. 4(c), respectively. Fig. 5(b) shows the stage just as changing from the aqueous electrolyte to organic electrolyte. The slope of triangle means the electric field intensity e . The bold line means the potential ϕ at the arbitrary distance x . The potential difference between the electrolyte and Al means the voltage V .

4. 結 論

事前の酸化皮膜の有無あるいは酸化皮膜の組成の相違は、有機電解液中での電位上昇速度を変化させない。すなわち、フッ化物皮膜生成における皮膜内部の電場強度は、皮膜 | 電解液の界面電位差に支配される。また、予め表面に酸化物がある場合、有機電解液中での E_{bd} が上昇する。

(Received October 30, 2009 ; Accepted February 9, 2010)

文 献

1) H. Takahashi, M. Sakairi, K. Watanabe, T. Kikuchi and M. Yamada ; *J.*

Surf. Finish. Soc. Jpn., **54**, 436 (2003).

2) 芳尾真幸, 小沢昭弥編 ; リチウムイオン二次電池, p. 153 (日刊工業新聞社, 1996).

3) 日本金属学会編 ; 改訂6版金属便覧, p. 565 (丸善株, 2000).

4) S. Ikonopisov ; *Electrochim. Acta.*, **22**, 1077 (1977).

5) M. Yamada, T. Kikuchi, M. Sakairi and H. Takahashi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 331 (2007).

6) K. Tachibana ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 337 (2007).

7) 永田伊佐也 ; 電解液陰極アルミニウム電解コンデンサ, p.299 (日本蓄電器工業株, 1997).

8) K. Tachibana, Y. Sato, T. Nishina, T. Endo, K. Matsuki and S. Ono ; *Electrochemistry*, **69**, 670 (2001).

~~~~~