酸性溶液中における Al の アノード酸化時の電圧-電流特性の解釈

海老原 健*, 高橋 英明*, 永山 政一*

Interpretation of the Voltage-Current Characteristics Observed When Anodizing Aluminum in Acid Solutions

Ken EBIHARA*, Hideaki TAKAHASHI*, and Masaichi NAGAYAMA*

An attempt is made to explain steady voltage-log current (E_a -log i_a) curves obtained for the anodization of aluminum in acid solutions, by applying a theory so far reported for high-field ion conduction in crystalline solids. The theory is modified to some extent by taking into account two factors: the semi-spherical shell structure of the barrier layer by which the applied voltage is sustained, and the formation and repair of defects in the barrier layer which are appreciable at higher voltages. The interpretation of E_a -log i_a behavior, including the effect of temperature, is quite satisfactory.

1. 緒 言

酸性溶液中でアルミニウムの多孔質アノード酸化皮膜を生成するさい、電流密度 i_a の対数と電圧の定常値 E_a との間には S 字形曲線の関係が成立するが、その解釈についてはこれまでほとんど報告がない。本研究では、従来の“バリアー層内のイオン移動に関する理論”を基礎にし、皮膜の形状を考慮することによりこの log i_a - E_a 特性の説明を試みた。

2. log i_a - E_a 特性および多孔質皮膜の形状

検討に用いた log i_a - E_a の実測値 (図 1(a) および (b)) は前報^{1),2)} に述べたものを再録した。これらは硫酸溶液およびシュウ酸溶液中の Al に定電流 i_a を与えて求めたもので定常的な電圧 E_a の値をプロットしてある。ただし、 i_a が大きな場合には定常状態においても電圧の微少な振動がみられ、 i_a がさらに大きければ一応の定常値に至ったあとも電圧が徐々に上昇してゆく (図 2)。図 1(a) の $E_a \geq 16$ V, 図 1(b) の $E_a \geq 40$ V の領域では、この一応の定常値を E_a とした。図 1 の log i_a - E_a の曲線は後述の計算により求めた理論曲線である。図 3 は既報^{1),2)} の結果を整理したもので、硫酸皮膜およびシュウ酸皮膜の構造、すなわちセル半径 (R)、孔の半径 (r)、およびバリアー層の厚さ (δ_b) を E_a の関数として示してある。これらの値は電解液の濃度および電流密度には直接依存しない。バリアー層は後述のように碗状になっているが、

その形状の詳細は図 3 の結果にもとづいて推定した。

Fig. 1(a) Relationships between E_a and i_a measured in a sulfuric acid solution at different temperatures. Solid curves are drawn by calculation with equation (10).

Fig. 1(b) Relationships between E_a and i_a measured in an oxalic acid solution at different temperatures. Solid curves are drawn by calculation with equation (11).

*北海道大学工学部(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)
Fac. of Eng., Hokkaido Univ. (Kita-13, Nishi-8,
Kita-ku, Sapporo-shi 060)

Fig. 2 Changes in the voltage with anodizing time.

Fig. 4 Potential energy-distance relationships for a mobile ion in a crystalline solid. Solid and broken curves are the relationships expected in the presence and absence of electric field, E , respectively. Here, W is the activation energy for the movement, a is the activation distance and q is the charge associated with the ion.

3. イオン電流と電場強度に関する理論

皮膜を通しての電流の通過はイオン結晶中をイオンが移動することに相当する。イオンの移動は格子欠陥を介して起こるものと考えられる。格子欠陥位置におけるイオンのエネルギー（谷底）および隣接する2つの格子欠陥の間位置におけるイオンのエネルギー（山頂）が電場によって変化する様子をモデル的に図4に示す。この2つのエネルギーの差はイオン移動の障壁エネルギーである。電場がない場合、ある瞬間に障壁を越えるのに十分な熱的エネルギーを持つイオンの数の割合は、反応速度論より $\exp(-W/kT)$ で与えられる (W は障壁のエネルギー (活性化エネルギー), k はボルツマン定数, T は絶対温度)。イオンの移動を促進する方向に電場をかけた場合には、障壁エネルギーの高さは電場強度を E (= 電圧/距離) とすると $W - aqE$ となる。ここで a は活性化距離、すなわち図4のエネルギーの谷底と山頂の位置間の距離である。隣接する2つの格子欠陥位置の間の距離は、障壁の山の形を対称と考えると $2a$ になる。また q はイオンの電荷数であり、 aqE はエネルギー障壁の低下量である。欠陥位置にあるイオンは振動数 ν で振動しており、この ν は通常速度式に見られる頻度因子に相

Fig. 3 Variations in the cell radius (R), pore radius (r), and barrier layer thickness (δ_b) with voltage (E_a) measured for films formed in sulfuric acid and oxalic acid solutions.

当する。単位面積当たりのイオンの移動速度、すなわち電流密度は、単位体積当たりの可動イオン数を n とすると、

$$i = 2aqn\nu \exp\left(-\frac{W - aqE}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで $\exp(-(W - aqE)/kT)$ はエネルギー障壁を越える確率に相当し、これに $2aqn$ をかけたものが i に相当する。なお(1)式では、十分に電場が高くて逆方向の電流を無視している。

このイオン移動の理論は種々の金属のアノード酸化皮膜について広く適用されており⁹⁾⁻¹³⁾、また酸化物の内部のみではなく酸化物/金属界面層および溶液/酸化物界面層にも適用されている^{9),13)}。アルミニウムのバリエー型アノード酸化皮膜について定電流下の電圧-時間特性の説明に(1)式を適用するさい、Günterschtz, Betz⁹⁾ は $W = 1.8\text{eV}$, $a = 3.5\text{\AA}$ ($q = 3e$), $2aqn\nu = 3.62 \times 10^{-27}\text{Am}^{-2}$ とし、Charlesby⁶⁾ は $W = 1.55\text{eV}$, $a = 2.5\text{\AA}$ ($q = 3e$), $\nu = 10^{-12}\text{sec}^{-1}$, $n = 10^{13}\text{cm}^{-3}$ という値を与えている。 a の値は、もともとイオン結晶の格子定数の1/2に相当するものと考えられており、Verwey⁴⁾ は酸化物の構造を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と考えて $a = 0.988\text{\AA}$ と予想している。しかし、(1)式を適用して得られた前述の a 値はかなり異なっている。現在までこの理論はアルミニウムの多孔質アノード酸化皮膜には適用されていないが、多孔質皮膜も基本的にはイオン結晶であり⁴⁾、この理論は適用できるものと考えられる。

4. アルミニウム多孔質アノード酸化皮膜に対する理論の適用

多孔質皮膜は酸性溶液中でアノード酸化することにより生成する。このとき $\log i_a$ と E_a の定常関係は図1のようなS字形になるが、この挙動を支配するものは孔の底にあるバリエー層である。以下3節で述べた理論を適

用してこの S 字形分極挙動を説明するが、そのさい 2 つの点が問題になるであろう。

1) 酸化物の溶解

i_a および E_a の定常状態においては、 E_a のほとんどがバリアー層にかかっており、バリアー層をイオン電流 i_a が通過している。バリアー層では酸化物の生成と溶解とが同時進行してその厚さ δ_b が定常に保たれている。ここで溶解反応は“酸化物の生成に引き続いて起こる二次的反応”であって、それによってバリアー層の厚さが定常に保たれるという点でむしろ系を単純なものにしている。すなわち、ある定常の厚さの皮膜を通して一定電流が流れているということであって (1) 式の適用にはまったく問題がない。溶解は直接的には考慮する必要がないのである。Dignam¹⁹⁾ は溶解が存在するさいに (1) 式の適用の可能性を理由もなく否定しているが、これは明らかに誤りと思われる。

2) バリアー層の形状

バリアー層の形状は平板ではなく、碗状であることがわかっている。(1) 式はこれを考慮に入れて適用しなければならない。問題点は碗状であるために深さ位置に応じて電流の通過する面積が異なり、電流密度 i_a および電場強度 E の値が異なることである。

いまバリアー層に対し溶液/酸化物界面からの距離を x とする。溶液/酸化物界面では $x=0$ 、酸化物/金属界面では $x=\delta_b$ であり、 $x=x$ の面を x 面とよぶ。 x 面によって E が異なることを考慮すると、定常状態において皮膜にかかる電圧 E_a は、

$$E_a = \int_0^{\delta_b} E_x dx \quad \dots\dots\dots (2)$$

E_x は x 面における電場強度である。特定の x 面について (1) 式を適用すると、

$$i_x = 2aqn\nu \exp\left(-\frac{W - aqE_x}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで i_x は x 面における電流密度である。皮膜の一つのセルについての x 面の面積を S_x とし、試料の単位面積あたりの孔数 (またはセル数) を $N (= \pi^{-1}R^{-2})$ とすると、

$$i_x = i_a / (N \cdot S_x) \quad \dots\dots\dots (4)$$

S_x は図 5 のように頂角 θ の円錐でできりとられた球の表面積の一部に相当し、次の回転積分の式によって計算できる。

$$S_x = 2\pi \int_{(r\delta_b/\delta_p+x)}^{(r\delta_b/\delta_p+x)} \frac{(r\delta_b/\delta_p+x)}{\sqrt{1-(\delta_p/\delta_b)^2}} dy \dots\dots (5)$$

ここで δ_p はセル壁の厚さで $R-r$ に等しい。(2)~(5) 式を組み合わせ積分すると、

$$\log i_a = \frac{aqE_a}{2.303\delta_b kT} + \log(2aqn\nu) - \frac{W}{2.303kT} + \log(\delta_b - \sqrt{\delta_b^2 - \delta_p^2}) + \log \delta_b$$

Fig. 5 Schematic model showing the shape of barrier layer.

$$+ 2(R \log R - r \log r) / \delta_b + 2 \log(R \delta_b) - 1.699 \quad (6)$$

ここで a, q, n, ν, W の値は同じ溶液条件では定数であるとする。そうすれば、 δ_b, δ_p, R および r はいずれも E_a のみの関数 (図 3) なので、 $\log i_a$ は E_a の関数として記述できる。ここで、図 3 の実験値を用い、 R, r, δ_b は E_a の関数として次のように表わされる。

・硫酸溶液の場合

$$R = (6.05 + E_a) \times 10^{-9} \text{ (m)} \quad (7-1)$$

$$r = 1.012 E_a^{-0.28} R \text{ (m)} \quad (7-2)$$

$$\delta_b = 1.78 E_a^{0.83} \times 10^{-9} \text{ (m)} \quad (7-3)$$

・シュウ酸溶液の場合

$$E_a \leq 20V$$

$$R = (7.27 + E_a) \times 10^{-9} \text{ (m)} \quad (8-1)$$

$$r = 0.977 + E_a^{-0.32} R \text{ (m)} \quad (8-2)$$

$$\delta_b = 2.07 E_a^{0.83} \times 10^{-9} \text{ (m)} \quad (8-3)$$

$$E_a \geq 20V$$

$$R = (-1.46 + 1.45 E_a) \times 10^{-9} \text{ (m)} \quad (9-1)$$

$$r = 0.643 E_a^{-0.18} R \text{ (m)} \quad (9-2)$$

$$\delta_b = 2.07 E_a^{0.83} \times 10^{-9} \text{ (m)} \quad (9-3)$$

(7)~(9) 式の関係および、 i_a および E_a の実測値 (図 1) を (6) 式へ代入し次式を得た。

・2.0 mol·dm⁻³ 硫酸溶液の場合

$$\log i_a = 1000 E_a^{0.17} / T + 10.89 - 4270 / T + f_{Ea} \quad (10)$$

・0.46 mol·dm⁻³ シュウ酸溶液の場合

$$\log i_a = 670 E_a^{0.17} / T + 10.14 - 3780 / T + f_{Ea} \quad (11)$$

ここで f_{Ea} は (6) 式右辺の 4 項以降をまとめたもので (7)~(9) の関係を用いてその数値を知りうる。 f_{Ea} 値は、硫酸の場合には E_a とともに減少し、1~20V の範囲で -1.141~-1.378 となる。シュウ酸の場合、1~20V では E_a とともに -1.141~-1.378 まで減少し、20V を越えると上昇して $E_a=50V$ では -1.385 となる。いずれにしろ (10) および (11) 式によって表わされる $\log i_a - E_a$ の関係 (図 1 実線) に実測の関係とよく一致している。

(10), (11) 式と (6) 式を比較することにより (6) 式の各定数が求められる。

Table 1 Values of parameters obtained for different electrolyte concentrations.

	C/mol dm ⁻³	a/10 ⁻¹⁰ m	W/eV	2aqnv/10 ⁻¹² Am ⁻²
H ₂ SO ₄	0.5	1.278	0.847	5.51
	1.0	1.374	0.847	5.51
	2.0	1.471	0.847	4.28
	4.0	1.569	0.847	3.03
C ₂ H ₂ O ₄	0.23	1.065	0.751	1.05
	0.46	1.142	0.751	0.777
	0.93	1.179	0.751	0.712

・ 2.0mol・dm⁻³ 硫酸の場合

$W=0.85\text{eV}$, $a=1.48\text{\AA}$ ($q=2.4e$), $2aqnv=4.23\times 10^{12}\text{Am}^{-2}$

・ 0.46mol・dm⁻³ シュウ酸の場合

$W=0.75\text{eV}$, $a=1.14\text{\AA}$ ($q=2.4e$), $2aqnv=7.53\times 10^{11}\text{Am}^{-2}$

ここで aq の積の値は決定できるが、 a の値を求めるには q の値を知る必要がある。前述の $q=2.4e$ という値は次のようにして求めたものである。まずバリアー層内で電荷を運びうるイオン種は O^{2-} イオンと Al^{3+} イオンであり、これらは皮膜内を逆方向に、それぞれ酸化物/金属界面および酸化物/溶液界面に向かって移動する。 O^{2-} イオンの移動は $q=+2e$ の電荷が (Al^{3+} イオンの $q=+3e$ の電荷とともに) 酸化物/溶液界面に移動することと等価である。ここで O^{2-} イオンおよび Al^{3+} イオンの輸率はそれぞれ 0.6 および 0.4 であるとすれば、その加重平均をとると電荷 $q=2.4e$ 、この電荷をもつカチオンが輸率 1.0 で酸化物/溶液界面に向かって動くと考えればよい。電解液濃度を種々変えた場合について(6)式の各定数を計算し表 1 に示した。一般に電解質濃度が増加すると a が増加する。これは溶液の濃度が高くなるほど生成する皮膜がより無定形になることを意味している。しかしこの研究において算出した多孔質皮膜の a 値は従来バリアー型皮膜について報告されている a 値^{5),6)} と比べてかなり小さく、多孔質皮膜を構成する酸化物はむしろそれだけ結晶性が良いことを示している。

さて、図 1 において E_a の高い領域では、 E_a の上昇とともに実測の i_a が理論的曲線上の i_a 値よりも大きくなる。これは実測の曲線が S 字形で一つの変曲点を持つのに対し、理論式(10)、(11)の $\log i_a$ が E_a の単調増加関数であることによる。アノード酸化のさい、イオン電流

が定期的にバリアー層を横切って流れるとすれば $\log i_a$ - E_a の関係は理論式に従うべきであり、実測の i_a が理論値より大きいのはバリアー層の局所的かつ動的な破壊のためでその修復のために余分な電流が流れるためと考える。その根拠は次のようである。

1) 電圧の振動現象

バリアー層の破壊と修復の微候は、電圧の振動によって示される(図 2)。振動は硫酸溶液の $E_a=12\text{V}$ の条件およびシュウ酸溶液での $E_a=25\text{V}$ の条件ですでに認められるが、これらの条件では修復に要する余分の電流は平均的に極めて小さく、 $\log i_a$ - E_a の関係は事実上理論曲線の上のっている。このような皮膜破壊(ブレイクダウン)とその修復は中性溶液中の Al に高い電圧を与えてアノード酸化する場合(バリアー型)にもしばしば見受けられる。

2) バリアー層内の電場強度

硫酸皮膜が $E_a=15\text{V}$ で生成する場合およびシュウ酸皮膜が $E_a=30\text{V}$ で生成する場合、 E_a/δ_b として求めた平均的な電場強度はそれぞれ $1.1\times 10^7\text{Vcm}^{-1}$ および $1.0\times 10^7\text{Vcm}^{-1}$ である。しかし電場強度の値は図 5 に示すようにバリアー層の深さ位置によって異なり溶液/酸化物界面の近くでもっとも大きい。皮膜の破壊(ブレイクダウン)はバリアー型皮膜の場合、皮膜厚によっても異なるが、 $0.5\times 10^7\sim 1.2\times 10^7\text{Vcm}^{-1}$ 程度の電場強度によって誘起されるという¹⁵⁾。したがって多孔質皮膜生成の場合にも電場強度の面から考えて、バリアー層の破壊が特に溶液との界面付近で起こる可能性がある。

3) 金属/酸化物界面のセル構造の乱れ

硫酸皮膜が $E_a\geq 16\text{V}$ で生成する場合およびシュウ酸皮膜が $E_a\geq 40\text{V}$ で生成する場合には、電圧は一応の定常に達した後も振動しながら徐々に上昇する。このような条件下で生成した皮膜の金属/酸化物界面におけるセル構造のパターンには不規則な部分がみられ、そこでは酸化物が金属層に深くはいり込んでいる。これも皮膜の局所破壊・修復の結果であろう。

4) シュウ酸皮膜の着色

シュウ酸皮膜の場合、 E_a が 25V を越えると着色しはじめる。この電圧は定常状態の電圧が振動を始める電圧と一致している。この電圧より高い E_a 領域では、着色物質の生成を可能にする副次的な反応が起こると考えられる。この反応は皮膜の破壊に関連するものであろうが、その機構は不明である。

以上説明したように、 E_a の十分高い条件ではバリアー層の局所的かつ動的な破壊が起こりその修復のため余分の電流が流れるが、時間 t_a の経過とともにバリアー層の弱点が次第に減少し均質化するため破壊が起こりにくくなる。すなわち i_a 一定の下では E_a が次第に増大して理論曲線上の値に近づいてゆくことが予想されるが、こ

注 1) 輸率の値は電流密度に応じて多少変化することが判っている¹⁶⁾。 Al^{3+} については i_a の大きいほど小さくなり極端な場合には 0.2 程度になる。しかし、そのような場合でも平均的な q 値は $+2.2e$ 程度であり、あまり大きな変化はないと言える。

れは実験事実と一致している (図 2)。

以上, このようにして硫酸溶液中でアノード酸化により多孔質皮膜が生成するさいにみられる $\log i_a - E_a$ の挙動はうまく説明できたものと考ええる。また図 1 (a) および (b) に示した各 4 本の曲線はそれぞれ (10), (11) 式の温度項に実験温度を代入して描いたもので溶液温度の $\log i_a - E_a$ 特性におよぼす効果を理論的に良く説明しており, (10), (11) 式の妥当性を裏書きしているといえよう。

(1983-8-25 受理)

本論文中非 SI 単位の SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI 単位による値
エネルギー	eV	1 eV = 1.6022×10^{-19} J
長さ	Å	1 Å = 10^{-10} m

文 献

- 1) 海老原健, 高橋英明, 永山政一; 金表誌, **32**, 156 (1982)
- 2) 海老原健, 高橋英明, 永山政一; 金表誌, **34**, 548 (1983)
- 3) 斎藤譲一, 池谷正志, 高橋俊郎; 金表誌, **27**, 511 (1976)
- 4) E.J.W. Verwey; *Physica*, **2**, 1059 (1935)
- 5) V.A. Günterschultz, H. Betz; *A Physik*, **92**, 367 (1934)
- 6) A. Charlesby; *Proc. Phys. Soc.*, **66B**, 317 (1953)
- 7) L. Young; *Anodic Oxide Films*, (Academic Press, London, 1961)
- 8) H.A. Johansen, G.B. Adams, Jr., and P.V. Rysseberghe; *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 339 (1957)
- 9) N. Cabrera and N.F. Mott; *Rep. Prog. Phys.*, **12**, 163 (1948)
- 10) G.C. Wood and A.J. Brook; *Nature*, **209**, 773 (1966)
- 11) C. Parsons and G.C. Wood; *Corr. Sci.*, **9**, 367 (1969)
- 12) G.C. Wood and S.W. Khoo; *J. Appl. Electrochem.*, **1**, 189 (1971)
- 13) J.F. Dewald; *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 1 (1955)
- 14) M.J. Dignam; *Oxides and Oxide Films Vol. 2*, (Marcel Dekker, Inc., New York, 1973)
- 15) V.F. Korzo; *Soviet Physics-Solid State*, **11**, 2469 (1970)
- 16) 未発表