OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	イオン液体中でのアルミニウムの陽極酸化特性と導電性高分子電解コンデンサへの応用
Author(s)	立石, 和幸
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/67151
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

イオン液体中でのアルミニウムの陽極酸化特性と導電性高分子電解コンデンサへの応用

立石　和幸

２０１７年７月

大阪大学大学院工学研究科

イオン液体中でのアルミニウムの陽極酸化特性と
導電性高分子電解コンデンサへの応用

目次

第１章　序　論

１．１　本論文の背景 ----------1

１．２　陽極酸化の基礎及び従来の研究 ----------3

１．２．１　アルミニウムの陽極酸化 ----------3

１．２．２　バリヤー型皮膜とポーラス型皮膜 ----------4

１．２．３　中性電解液中でのバリヤー型酸化皮膜の生成機構 ---------5

１．３　電解コンデンサの要求特性および技術課題 ----------6

１．３．１　電解コンデンサの構造と種類 ----------7

１．３．２　電解コンデンサに要求される特性 ----------8

１．３．２．１　インピーダンス特性 ----------8

１．３．２．２　信頼性 ----------10

１．３．２．３　小型化 ----------11

１．３．３　導電性高分子アルミ電解コンデンサの技術課題 ---------12

１．４　ILsの基礎および本研究で使用したILs ----------14

１．４．１　ILsの基礎 ----------14

１．４．２　従来のILs合成法の課題 ----------15

１．４．３　本研究で使用したILs ----------16

１．５　導電性高分子の基礎及び従来の研究 ----------17

１．５．１　導電性高分子 ----------17

１．５．２　PEDOT（poly(3,4-ethylenedioxythiophene)）----------18

１．５．３　PEDOTの重合（化学重合と電解重合の比較）----------19

１．６　本論文に使用される略号----------20

１．７　本研究の目的 ----------21

１．８　本論文の構成 ----------22

参考文献 ----------24

第２章 Al_2O_3, Al_2O_3/AlF_3皮膜を形成するILs中でのアルミニウムの陽極酸化

２．１　緒言 ----------27

２．２　実験 ----------28

２．２．１ ILsの選定 ----------28

２．２．２ 評価法 ----------30

２．３　結果 ----------31

２．３．１　各種ILs中におけるアルミニウムの電流-電圧特性 --------31

２．３．２　各種ILs中におけるアルミニウムの電圧-時間特性 --------33

２．３．３　リン酸アンモニウム水溶液およびF含有ILs中で生成
した酸化皮膜の特性（40 V化成）----------34

２．３．４ BMIm-TFSA中で生成した酸化皮膜特性（10 V化成）-------38

２．３．５ EMIm-LAC中で生成した酸化皮膜特性（40 V化成）--------40

２．４　考察 ----------41

２．４．１ EMIm-LAC中で生成した酸化皮膜の膜厚測定 ----------41

２．４．２ ILs中でのアルミニウムの陽極酸化における酸素供給源 --43

２．５　結言 ----------45

参考文献 ----------47

第３章　微量の水を含むILs中でのアルミニウムの陽極酸化

３．１　緒言 ----------50

３．２　実験 ----------51

３．２．１ ILsの選定 ----------51

３．２．２ 評価法 ----------54

３．３　結果 ----------56

３．３．１　各種ILs中におけるアルミニウムの電流-電圧特性 ----------56

３．３．２　ILs中でのアルミニウムの電圧-時間特性 ----------57

３．３．３　ILs中で生成した酸化皮膜のXPS、SEM特性 ----------58

３．３．３．１　EMIm-ACE中で生成した酸化皮膜特性 ----------58
３．３．３．２　BMIm-BEN中で生成した酸化皮膜の
XPS、SEM特性 ----------60
３．３．３．３　BMIm-MAN中で生成した酸化皮膜の
XPS、SEM特性 ----------61
３．３．４　ILs中で生成した酸化皮膜の物性 ----------63
３．４　考察 ----------67
３．４．１　ILs中でのアルミニウムの陽極酸化反応メカニズム ------67
３．４．２　ILs種によるアルミニウムの陽極酸化挙動の違い ---------68
３．４．３　ILs中のアルミニウムの陽極酸化における酸素供給源 ---69
３．４．４　BMIm-MANの陽極酸化に使われた電荷に関する考察 ----71
３．４．５　ILsの陽極酸化における含水量の影響 ----------72
３．５　結言 ----------76
参考文献 ----------77

第４章　イオン液体を含む固体電解質／アルミニウム界面での陽極酸化挙動
４．１　緒言 ----------80
４．２　実験 ----------82
４．２．１　ILsの選定 ----------82
４．２．２　導電性高分子 ----------84
４．２．３　耐電圧特性測定試料 ----------84
４．２．４　耐電圧特性測定実験 ----------85
４．３．結果 及び考察 ----------87
４．３．１　アルミニウム/PEDOT界面のI-V特性 ----------87
４．３．２　ILsが介在するアルミニウム／PEDOT界面のI-V特性 ---89
４．３．３　化成皮膜を形成したアルミニウム界面のI-V特性 --------91
４．３．４　PEDOT/ILs複合体とアルミニウムの界面のI-V特性 -----96
４．４．結言 ----------98
参考文献 ----------99

第５章　結論 ----------100
謝　辞 ----------102
本研究に関連する学術論文 ----------103
本研究に関連する知的所有権 ----------104

第１章　序論

１．１　本論文の背景

コンデンサは誘電体をはさんだ二つの電極を対向させた構造を基本とする、電荷を蓄積する電子部品である。コンデンサにはカップリング用、フィルタ用、高周波バイパス用、電流変動の緩衝用、直流阻止用、共振回路用、エネルギー蓄積用などがあり、様々な用途で使用されている。

2014年度におけるコンデンサの世界市場規模は約1兆9000億円で、約40 %をセラミックコンデンサが占めており、次にアルミ電解コンデンサが約30 %となっている。スマートフォン／タブレット、自動車、産業機器の成長3大市場においてコンデンサの需要が伸びており、2024年の世界市場は約2兆9000億円と見込まれている [1-1)] 。

電解コンデンサは、正極に弁金属を用い、その表面に形成されたきわめて薄い酸化皮膜を誘電体とし、該誘電体と電解液を挟んで負極を形成した構造を持つ。弁金属とは陽極酸化で表面に酸化皮膜を形成し、その酸化皮膜が電流を一方方向にのみ流して逆方向には非常に流しにくい特徴を持つ金属であり、アルミニウム、タンタル、チタンなどが知られている。電解コンデンサの正極には、電気化学的エッチングにより表面積が拡大されたアルミニウムや微粉末を焼き固めた高表面積のタンタル等が用いられるため、電解コンデンサは小型化、大容量化が容易に達成できる。また、正極には酸化皮膜が形成され、負極には酸化皮膜が形成されていない非対称構造を有するため極性を持つ。

アルミ電解コンデンサの電解質には二つの重要な役割がある。一つは接触する陽極上の誘電体から静電容量を引き出す役目であり、高い電気伝導度が必要となる。すなわち、電解コンデンサのインピーダンス特性は電解質の電気伝導特性により決定される。他の一つは酸化皮膜を保護・修復する作用であり、具体的には電解質の有するイオン伝導性に基づき、酸化皮膜の欠陥部分に新たに酸化物を形成する化学作用で、一般的には陽極酸化性と呼ばれ、電解コンデンサの電解質には不可欠な特性である。また、詳細は後述するが、陽極酸化では金属を陽極として酸性溶液あるいは中性溶液中で電解することにより金属表面に酸化皮膜を形成することができ、アルミニウムやタンタルな

どの弁金属表面への酸化皮膜形成に使用される。アルミ電解コンデンサでは、中性溶液中で形成されるバリヤー型と呼ばれる無定型のAl_2O_3からなる緻密な酸化皮膜が誘電体として広く用いられている。

一般に電解コンデンサ用の電解液には、イオン導電性向上を目的として有機酸、無機酸、またはそれらの塩が添加されたエチレングリコールやγ-ブチロラクトンなどの有機溶媒が用いられる。しかしながら、導電率は10^{-3} S/cm程度であり、低インピーダンスのコンデンサ実現には不十分であった。また液体電解質の溶媒のドライアップ（蒸発現象）のため、長期信頼性に課題があった。

長期信頼性を改善するため、コンデンサ用電解質として、溶融塩の使用が検討されている。これは溶融状態の塩を陽極箔と陰極との間に介在させて電解質とする取組みであるが、通常の塩は常温では固体であるために陽極酸化性がほとんど期待できないこと、および伝導特性が悪いことからまだ実用化には至っていない[1-2), 1-3)]。

上記課題の解決のため、近年溶媒を用いない固体状の電解コンデンサが開発されている。具体的には、電解質にポリピロール、ポリアニリン、あるいはポリチオフェン誘導体などの導電性高分子を用いた固体コンデンサである。導電性高分子は従来の電解質及び溶媒からなる電解液に比べて電気伝導度がはるかに高く、内部インピーダンスが低減されるため、導電性高分子を電解質とするコンデンサは電解コンデンサの市場の中で重要な地位を形成しつつある。

しかしながら、導電性高分子は本質的にイオン伝導性を有しておらず、電解コンデンサの酸化皮膜を修復する陽極酸化性の点では、従来の電解液を用いたコンデンサに比べ大きく劣っているので、導電性高分子コンデンサは高耐電圧化が難しいとの課題がある。詳細は後述するが、導電性高分子と有機酸オニウム塩、導電性高分子と液体電解液を組合せる検討が行われているが、高耐電圧化の課題は未だ解決できていない。

以上の様な電解コンデンサに関連した技術とは別に、近年常温で液体である溶融塩が開発され注目されている。これらはイオン液体（Ionic Liquids；ILs）

と総称され、イミダゾリウムやピリジニウム等の四級塩カチオンと適当なアニオン（Br^-、Cl^-、BF_4^-、PF_6^-など）との組合せで構成される。ILsは不揮発性、不燃性、化学的安定性、高イオン伝導性などの特徴を持ち、各種合成や触媒反応などの化学反応に用いられる再利用可能なグリーンソルベントとして注目されている。デバイスへの適用としては、電気二重層キャパシタ（Electric Double Layer Capacitor；EDLC）で採用実績があり、リチウムイオン二次電池への応用でも研究開発が進められている。しかし、固体電解コンデンサでの研究報告は無く、ILsを陽極酸化性の観点、すなわち弁金属表面における酸化皮膜の形成あるいは酸化皮膜の修復性の観点から検討した例も少ない。

近年、電子機器の高性能化すなわち小型化、高周波化、低消費電力化、高信頼性の要求は強くなっており、使用される各種電子部品についても、高性能化の要求レベルが高くなっている。電解コンデンサに対しては、高周波領域の低インピーダンス化、信頼性の向上、小型化等が要求されている。

１．２　陽極酸化の基礎及び従来の研究

１．２．１　アルミニウムの陽極酸化

陽極酸化とは電解質溶液中で金属を陽極として分極することにより、金属表面に酸化皮膜を形成させる表面処理のことを言う。対象となる金属は、アルミニウム、マグネシウム[1-4]、タンタル[1-5), 1-6), 1-7)]、チタン[1-8), 1-9)]等があげられる。特にアルミニウムの陽極酸化皮膜はアルマイトと呼ばれ、耐食性、装飾性に優れており、一定面積に安価で均一処理ができるため、車、飛行機のボディーやエンジンのピストン、モバイル機器のフレーム等に広く利用されている。

アルミニウムの陽極酸化は、1900年代の初めに始まったと言われており[1-10)]、当初は装飾性、耐食性付与が主目的とされ、酸性溶液中でポーラス型酸化皮膜（アルマイト）を形成するプロセス[1-11), 1-12)]が中心であったが、1953年にKellerモデル[1-13)]が提案されて以降、アルマイトの規則的な幾何学構造を応用した研究が行われてきた。特に益田らの細孔配列の自己規則化に関する報告[1-14), 1-15)]以降、ナノポーラス材料としての注目度が高まり、その機能化研究が行われて

いる。LeeらのReview [1-16] では、酸化皮膜の生成メカニズム、ポーラス構造の精密な制御方法等が解説されている。

１．２．２　バリヤー型皮膜とポーラス型皮膜

電解液中にてアルミニウムを陽極として直流電圧を印加すると、アルミニウム表面に酸化皮膜が形成される。このときに形成される酸化皮膜は用いる電解液によって、図1-1に示す2種類に大別される。バリヤー型皮膜は、ホウ酸アンモニウム水溶液、アジピン酸アンモニウム水溶液等の中性溶液中で生成し、ポーラス型酸化皮膜は、クロム酸、硫酸、リン酸などの酸性溶液中、又はアルカリ溶液中で生成する。両タイプの皮膜形成機構は本質的には同じであり、電解液の皮膜溶解性の差により得られる皮膜形状が異なる。バリヤー型酸化皮膜は主に電解コンデンサ用途として利用される [1-17] 。一方ポーラス型酸化皮膜は、適切な条件で陽極酸化を行った場合には、広い範囲で細孔が自己組織化的に理想配列した構造が得られることが明らかになっている [1-18), 1-19)] 。これまでに耐食・装飾用途ならびに、耐磨耗性を活かした用途で利用されているが、最近では高度な規則構造を活用する電子デバイス [1-20), 1-21)] 、光学デバイス [1-22), 1-23)] 、バイオデバイス [1-24)] 、テンプレートとしての利用 [1-25), 1-26)] 等への応用研究も行なわれている。

以下、本研究と関係の深い中性電解液中での一般的な陽極酸化機構について説明する。

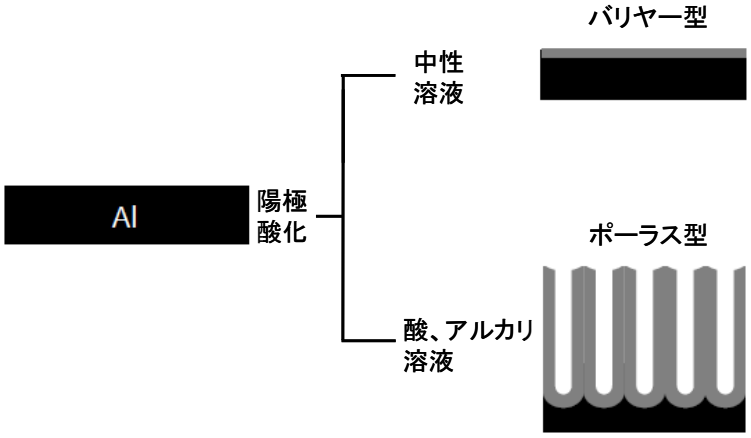


図 1-1　バリヤー型皮膜とポーラス型皮膜の違い

１．２．３　中性電解液中でのバリヤー型酸化皮膜の生成機構

中性電解液を用いてアルミニウムを陽極として分極すると、＜陽極＞では図1-2に示す機構で反応が進み、アルミ素地の上にAl_2O_3が生成するとともに、水素イオンと電子が放出される。

① アルミニウム電極側で、$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$　が起こる（Alの溶解）

② Al^{3+}が酸化皮膜表面（電解液側）に向って移動する

③ 電解液側で、$H_2O \rightarrow 2H^+ + O^{2-}$の反応が起こる（$H_2O$の電気分解）

④ 酸化皮膜中の電場により、O^{2-}は電解液側からアルミニウム電極側へ移動する

⑤ Al^{3+}とO^{2-}がお互いに反対側方向へ移動していき、図1-2に示すように皮膜中のAl^{3+}とO^{2-}の輸率によって決まる位置にて、$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3$の反応が起こり皮膜を形成する

一方、＜陰極＞では、$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$　などのカソード反応が起こる。

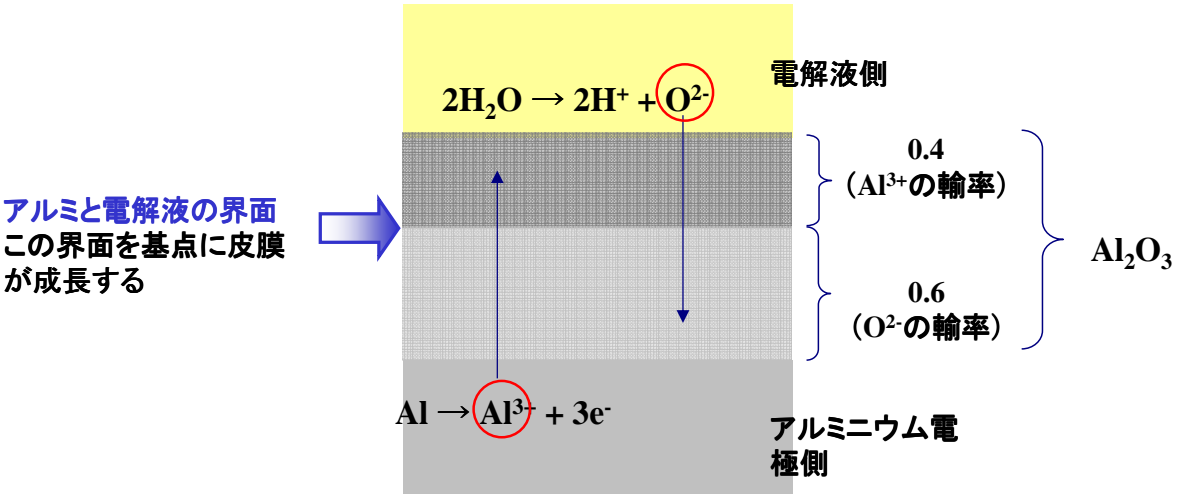


図 1-2　電解液中での陽極酸化機構

図1-2に示す反応によって形成されるAl_2O_3（酸化皮膜）は最初に存在する金属アルミと電解液の界面を基点に成長する。

皮膜厚さの印加電圧に対する比率を示すAnodizing ratioは1.3 nm/ V～1.5 nm/

V程度であり [1-27), 1-28)] 、定電流電解、定電圧電解の何れでも同様の酸化皮膜が得られる。

バリヤー型酸化皮膜は印加電圧に比例して数百nmの厚さまで成長させることができるが、限界領域では絶縁破壊が生じ、それ以後は皮膜が成長できないことが知られている。

一方、電解液に含まれる電解質のアニオンも酸化皮膜形成に関与している。模式図を図1-3に示す。

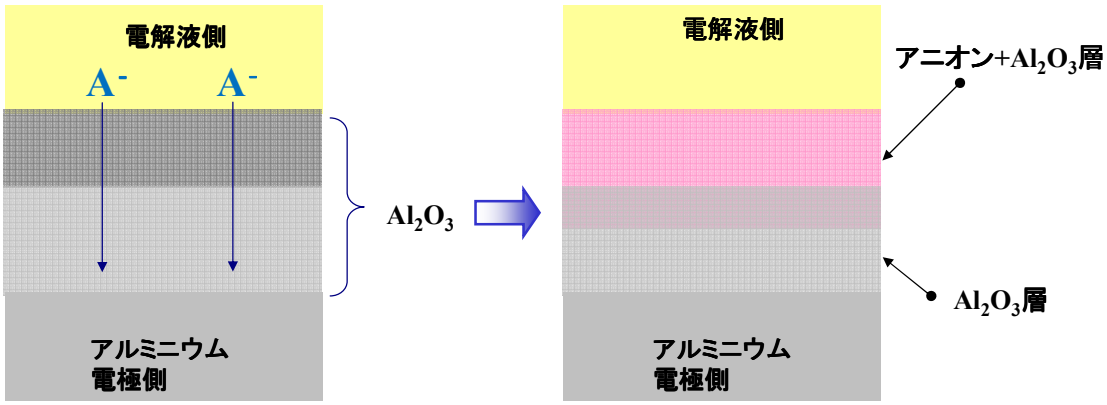


図 1-3　アニオンを含む Al_2O_3 層の模式図

分極によって皮膜中に電場が生じると電解液中のアニオンが酸化皮膜内に取り込まれ、上記のようにAl_2O_3はAl_2O_3+アニオン層となる。この層のアニオン含有率は数%程度で、一般的にアニオンが取り込まれた酸化皮膜（Al_2O_3）は純粋な酸化皮膜と比べて溶解しやすい。また、電解液により皮膜の深さ方向へのアニオンの混入割合が異なる事が知られており、Thompsonらの報告によると、酸化皮膜中へのアニオン含有率はリン酸塩では75 %、カルボン酸などの有機酸は90 %、中性であるホウ酸塩では40 %、タングステン酸塩ではほとんど混入しない [1-29)] 。

１．３　電解コンデンサの要求特性および技術課題

１．３．１　電解コンデンサの構造と種類

電解コンデンサは、電子機器に必要不可欠な電子部品であり、一般にアルミニウム、タンタルなどの弁金属である陽極、陰極、電解質、電解紙から構成され、陽極表面に陽極酸化により形成された酸化皮膜を誘電体としている。コンデンサのモデル図を図1-4、アルミ電解コンデンサの構造を図1-5に示す。

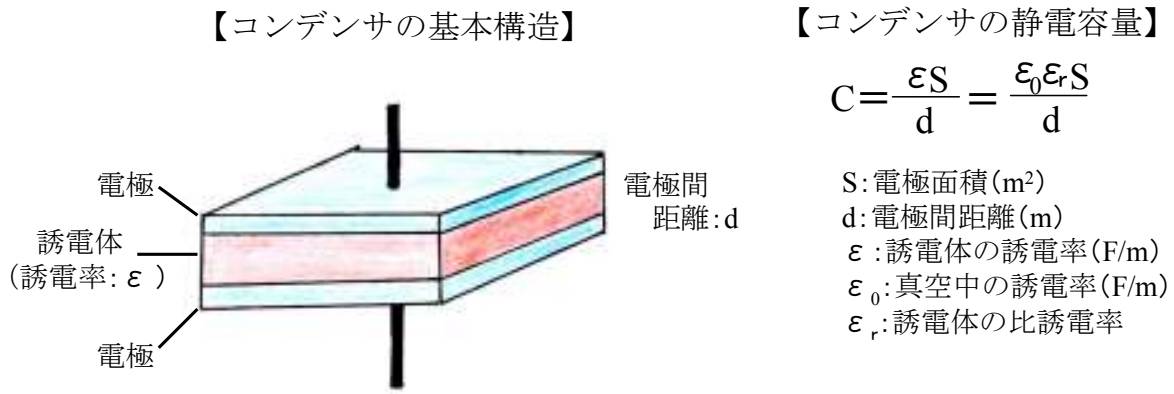


図 1-4　コンデンサのモデル図

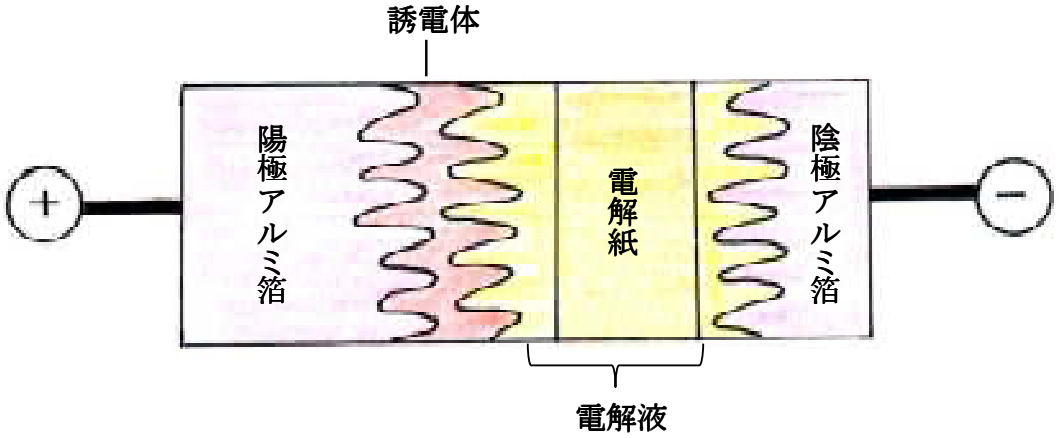


図 1-5　アルミ電解コンデンサの構造

コンデンサの静電容量（C）は上式で表現され、ε_r、Sを大きく、dを小さく

することによってCを大きくすることができる。アルミ電解コンデンサでは、エッチング処理により電極表面積を拡大し、誘電体として耐電圧が高くきわめて薄い酸化皮膜を電気化学的処理により形成しているため、小型大容量のコンデンサを容易に作製できる。

電解コンデンサの種類は、電極箔の違いによってアルミ電解コンデンサとタンタル電解コンデンサの2種類に大別される。アルミ電解コンデンサは電解質の違いにより液体型と固体型に分類される（図1-6）。これらは単価、サイズ、特性等を勘案して適宜使い分けられる。

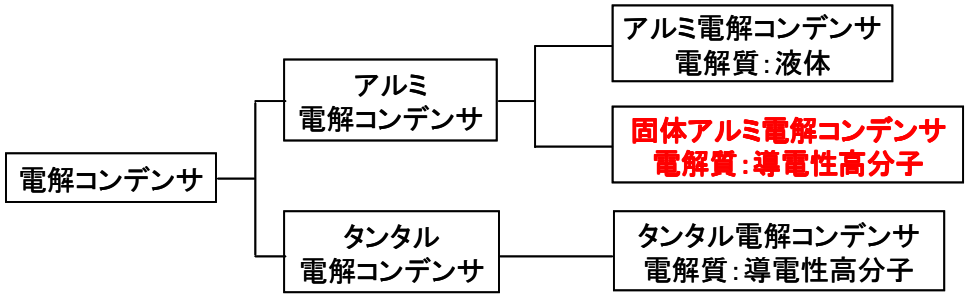


図 1-6　電解コンデンサの分類

１．３．２　電解コンデンサに要求される特性

先に述べた通り、近年の電子機器のデジタル化や小型化に伴い、電解コンデンサにはインピーダンスの低減、信頼性の向上、小型化が強く求められている。

１．３．２．１　インピーダンス特性

コンデンサの等価回路は図1-7、インピーダンスは式1で与えられる。

式 1：　$$|\dot{Z}| = \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2}$$

ただし、Z；インピーダンス、R；等価直列抵抗、ωL；誘導リアクタンス、ωC；容量リアクタンス

図 1-7　コンデンサの等価直列回路

式1に基づくインピーダンスの周波数特性を図1-8に示す。

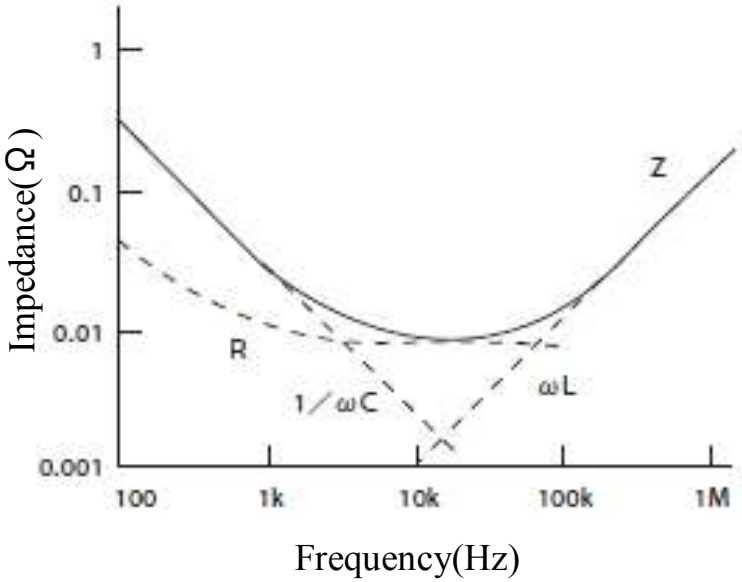


図 1-8　インピーダンスの周波数特性

等価直列抵抗（R）は式1の等価直列回路の直列抵抗成分であり、その大部分が電解質の抵抗に起因することが知られており、インピーダンスの低減には電解質の低抵抗化が不可欠となる。このため、図1-9に示す電解質の改良が進められ、現在は導電性高分子を電解質として用いた固体電解コンデンサの開発が盛んに行われている。

導電性高分子電解コンデンサでは、典型的には固体であるポリピロール（Ppy）あるいはポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）に代表

される導電性高分子を電解質として用いる。冒頭で述べた通り、これらの導電性高分子は、従来の液体を電解質として用いた電解コンデンサと比べてその電気伝導度がはるかに高いため、コンデンサの電解質として用いると優れたインピーダンス特性を発揮する。

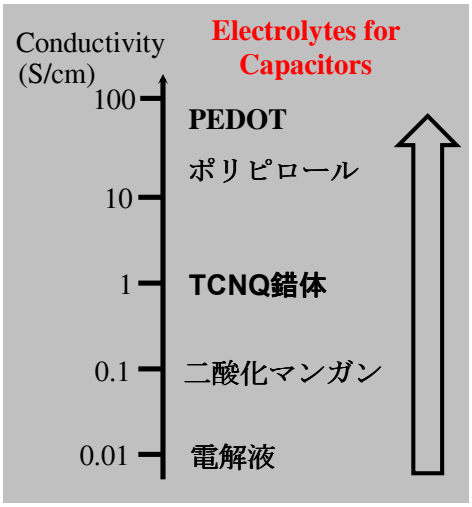


図 1-9　電解コンデンサ用電解質の電気伝導度

１．３．２．２ 信頼性

アルミ電解コンデンサの寿命は有限であり、故障率は図1-10に示すように時間の経過により増加し、いずれは全て故障する。電解質が液体であるコンデンサの故障モードは電解液のドライアップによる磨耗型故障となり、電解質が導電性高分子（固体）であるコンデンサの故障モードは導電性高分子の劣化による劣化型故障とショートによる偶発型故障が支配的となる。

磨耗型故障の原因は電解質の劣化であり、寿命は使用温度で決定される。電解質が液体の場合、温度が10 ℃下がると寿命が2倍になり、電解質が固体の場合、温度が20 ℃下がると寿命が10倍になることが経験的に分かっている [1-30)]。例えば、表1-1に示す105 ℃-2000時間保証のコンデンサの場合、使用温度が下がるほど液体コンデンサと固体コンデンサの寿命差が大きくなり、固体電解質の方が長寿命となる。

偶発型故障の原因は誘電体の絶縁破壊によるショートであり、電解質の陽極酸化性が低いことに拠る。そのため現状では、固体コンデンサの安全マージンを大きく取る設計がなされており、液体コンデンサと比べ化成電圧（陽極のアルミニウム表面に酸化皮膜を形成する電圧）とデバイスの定格電圧の差が大きくなっている。

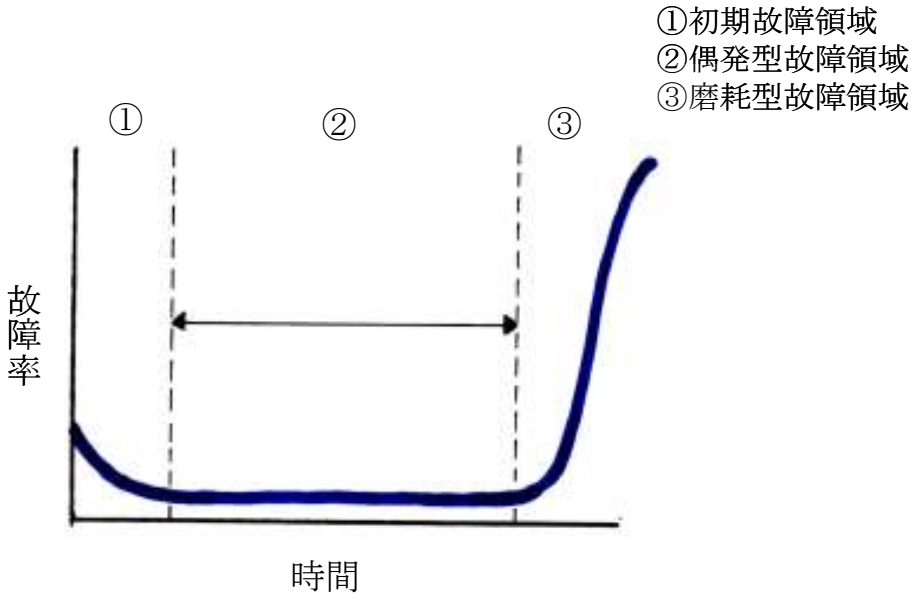


図 1-10　アルミ電解コンデンサの故障率曲線

表 1-1　電解液の種類による温度軽減寿命の比較

使用温度（℃）	保証時間（hr）	
	液体コンデンサ	固体コンデンサ
105	2,000	2,000
95	4,000	6,324
85	8,000	20,000
75	16,000	63,245
65	32,000	200,000

１．３．２．３ 小型化

図1-4中に示した式で述べたように、コンデンサの容量を大きくするためには、

電極間距離にあたる酸化皮膜の厚さを小さくする必要がある。

アルミニウムを陽極として用いた固体コンデンサでは、例えば70 V化成（陽極のアルミニウム表面に70 Vの直流電圧で酸化皮膜を形成すること）を行った場合、定格電圧は16～20 V程度であり液体コンデンサの1/2程度の値に留まる。

これは固体電解質の陽極酸化性（酸化皮膜形成のされ易さ）が液体電解質に比べ低いことに拠る。液体コンデンサと同じ定格電圧を得るためには、化成電圧を高くする必要があるが、酸化皮膜が厚くなるためコンデンサ容量は小さくなる。

１．３．３　導電性高分子アルミ電解コンデンサの技術課題

導電性高分子は本質的にイオン伝導性を有していないため、導電性高分子アルミ電解コンデンサは、従来の液体型アルミ電解コンデンサと比べて酸化皮膜の修復性（すなわち陽極酸化作用）の点では劣っており、そのため導電性高分子アルミ電解コンデンサでは高い定格電圧のコンデンサを作ることができない。図1-11に、液体電解質と導電性高分子電解質を用いたコンデンサの耐圧特性発現機構を示す。液体電解質は酸化皮膜を修復する能力を有するため、酸化皮膜の欠陥を速やかに修復でき耐圧特性に優れている。一方、導電性高分子電解質は、前述の通り酸化皮膜を修復する能力を有しておらず、動作中に発生した欠陥部の修復は、欠陥部への電流集中による、周辺導電性高分子のドーパントの脱ドープにともなう当該部分の高抵抗化によるもので、化学反応による酸化物誘電体の再生成ではない。

以上に述べた基本的な耐圧特性発現機構の違いが導電性高分子電解質で高圧用コンデンサを実現できない理由である。

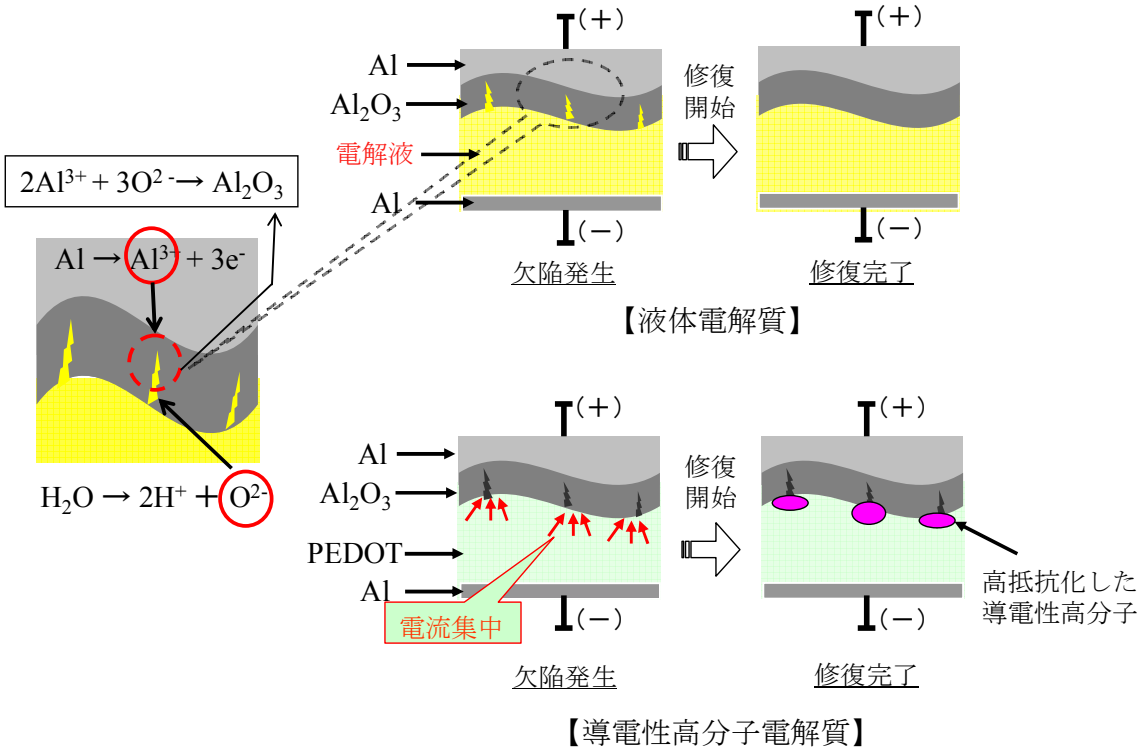


図 1-11 電解コンデンサの耐圧特性発現機構（液体電解質、導電性高分子電解質）

導電性高分子コンデンサの耐圧特性を向上させる取組みとして、導電性高分子および有機酸オニウム塩からなる電解質を用いることを特徴とする電解コンデンサに関する特許が開示されている[1-31)]。この特許における有機酸オニウム塩は固体塩を想定しており、耐圧特性向上のために、導電性高分子（A）と有機酸オニウム塩（B）の好ましい比率は（A）：（B）＝1：0.1～5であり、さらに好ましい範囲として（A）：（B）＝1：0.2～2とする必要がある。しかしながらこの範囲では、耐圧特性は向上するものの伝導度特性は悪くなりコンデンサのインピーダンス特性を劣化させるため好ましくない。

また、耐圧特性を向上させる別の取組みとして、導電性高分子に従来の液体電解質を組合せたハイブリッド型の電解コンデンサの研究が進められている[1-32)]。このコンデンサは低インピーダンスと高耐電圧を両立しているが、電解液を用いているためドライアップによって長期信頼性は低下する。

１．４　ILsの基礎および本研究で使用したILs

１．４．１　ILsの基礎

ILsはカチオンとアニオンのみからなる融点が100 ℃以下で常温､常圧で液体の塩と定義され、次世代の電解質として注目されており下記に示す特徴を持つ。

① 蒸気圧が無視できるほど小さい（不揮発性）

② 不燃性

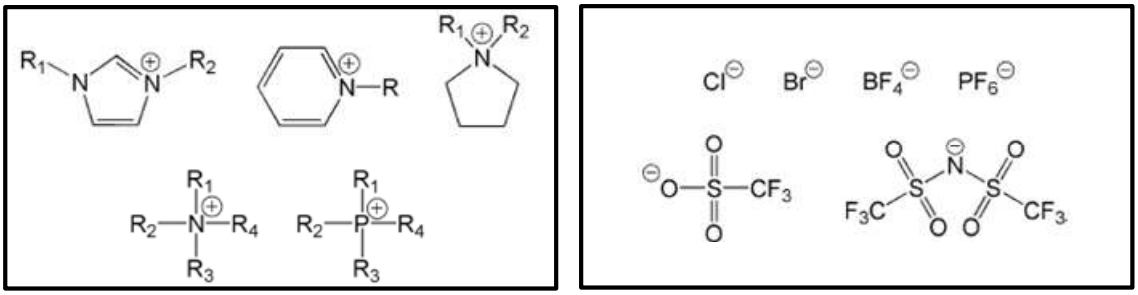
③ 分解電圧が高い（電気化学的安定性）

④ イオンのみから構成されるので導電率が高い（高イオン伝導性）

⑤ 有機イオンから構成されているため様々な機能付与が可能

ILsは有機オニウムイオンと、無機の陰イオンから構成されることが多い。食塩に代表される無機塩はイオン間のクーロン力が強いため、常温では固体であり、融点は800 ℃近い。融点を下げるためにはイオン間の静電的な相互作用を弱める必要あり、陽イオンには無機イオンの代わりに、対称性が低くイオン電荷が非局在化している有機オニウムイオンが選択される。陰イオンには合成しやすさを考慮し、ハロゲンが用いられる事が多く、粘性を下げる必要性から、フルオロ化陰イオンが選択される事が多い。

汎用的に用いられる陽イオンと陰イオンを図1-12に示す。



（カチオン）　　（アニオン）

図 1-12　汎用的に用いられる ILs のアニオンとカチオン

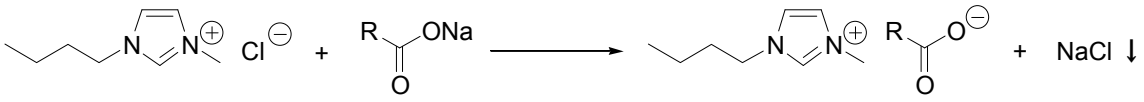
これらのカチオンやアニオンの種類と組合せを変えることにより、多くのイオン液体を作製できる。またカチオン、アニオンへの官能基導入により、

様々な機能を持つイオン液体の作製が可能となり、多くの分野への応用が検討されている[1-33)]。具体的な例として、高いイオン導電性、不燃性の特徴を活かした、リチウムイオン電池の電解質への応用が検討されており、安全性の高い電解質の開発が期待されている。また、ILsが二酸化炭素を溶解する特徴を活かし、二酸化炭素吸収材料としての検討[1-34)]や、高極性や不揮発性の特徴を利用して、反応場としての応用検討[1-35)]が行われている。このように、ILsは水や有機溶媒などの分子性液体と大きく異なる特徴を有するため、基礎研究から応用研究までの幅広い分野で注目されている。

１．４．２　従来のILs合成法の課題

アルミ電解コンデンサの電解質中に含まれるハロゲンは、アルミ電極を腐食するためコンデンサの信頼性に大きな影響を与える事が知られており、ILsに含まれるハロゲンをppmオーダーまで取り除く必要がある。ハロゲンフリーのILs合成法として代表的な①塩交換法、②酸エステル法、③炭酸エステル法の課題について説明する[1-36)]。

塩交換法は適用範囲が広く、簡便で汎用的な合成法であるが、原料にハロゲン化物を用いる必要がある（スキーム1-1）。



スキーム 1-1　塩交換法の合成スキーム

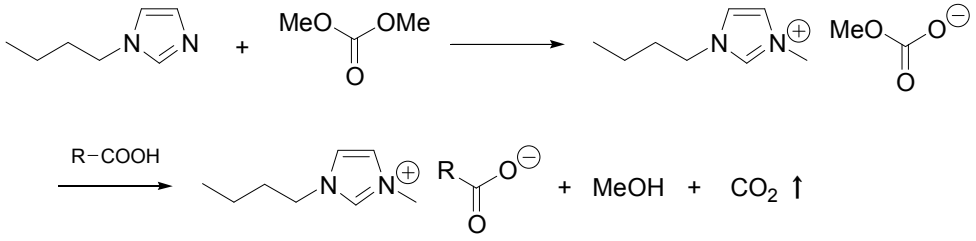
生成物が疎水性ILsである場合、水洗により原料由来のハロゲンを除去できるが、親水性ILsの場合、水による洗浄を行うことができないので低ハロゲン化は困難である。

酸エステル法は、有機酸エステルを三級アミンに直接反応させ、オニウム塩化すると同時に対アニオンを供給する方法であり、原料にハロゲン化物を用いないのでハロゲンフリーのILsを合成することができる(スキーム1-2)。

スキーム 1-2　酸エステル法の合成スキーム

しかし反応が100 %進行しない場合に原料が残存するため、高純度のILsを得ることができる合成法ではない。

炭酸エステル法は、中間体としてアルキル炭酸塩を経由して四級アンモニウム塩を得る方法で、四級化反応と中和脱炭酸反応の2工程からなる反応であり、ハロゲンフリーのILsを合成することが可能である（スキーム1-3）。



スキーム 1-3　炭酸エステル法の合成スキーム

しかし、この合成法の第1工程には、四級化反応を進行させるために高温、高圧が必要である。一方で、上記のメチル炭酸アンモニウム塩のメタノール溶液は合成試薬（CBILS ; Carbonated Based Ionic Liquids Synthesis）として市販されている。従ってCBILSの使用は炭酸エステル法を容易に行える点で有用であるが非常に高額であるため、製造コスト面を考慮すると大量合成への展開は不可能である。

１．４．３　本研究で使用したILs

本研究で使用したILsの略称および物質名を表1-2に示す。各ILsの物性や選定理由に関しては、各章で説明する。

表 1-2　本研究で用いた ILs

略称	物質名
BMIm-TFA	1-butyl-3methylimidazolium trifluoromethylacetate
EMIm-LAC	1-ethyl-3methylimidazolium lactate
BMIm-TFSA	1-butyl-3methylimidazolium bis(trifluoromethysulfonyl)amide
EMIm-ACE	1-ethyl-3methylimidazolium acetate
BMIm-MAN ,BM[*1,3]	1-butyl-3methylimidazolium mandelate
BMIm-BEN , BB [*2,3]	1-butyl-3methylimidazolium benzoate

[*1] BMIm-MANとBMは略称は異なるが同じILs。
[*2] BMIm-BENとBBは略称は異なるが同じILs。
[*3] アニオン交換樹脂法で合成。その他ILsは購入した。

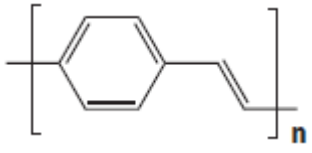
１．５　導電性高分子の基礎及び従来の研究

１．５．１　導電性高分子

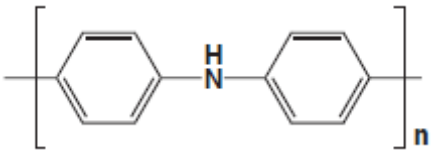
図1-13に代表的な導電性高分子を示す。これらは何れもπ共役系高分子である。

通常、有機高分子は閉殻の電子構造をとるため、これらの導電性高分子は絶縁体である。しかし電子受容性化合物（アクセプター）あるいは電子供与性化合物（ドナー）をドーピングすることにより、分子鎖上にアクセプターあるいはドナーと相互作用を持つキャリアが生成される。ドーピングによるキャリア付与により未ドープ状態に比べ電気伝導度が向上する。キャリアは分子鎖、分子鎖間、フィブリル間を伝導するが、律速段階はフィブリル間の伝導であり、このフィブリル間伝導には高分子の高次構造が大きな影響を及ぼす [1-37), 1-38), 1-39)]。

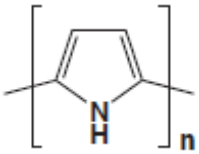
図1-13に示す導電性高分子は、キャリアのドープによって半導体あるいは絶縁体から金属状態に遷移し、脱ドープによって元に戻る。



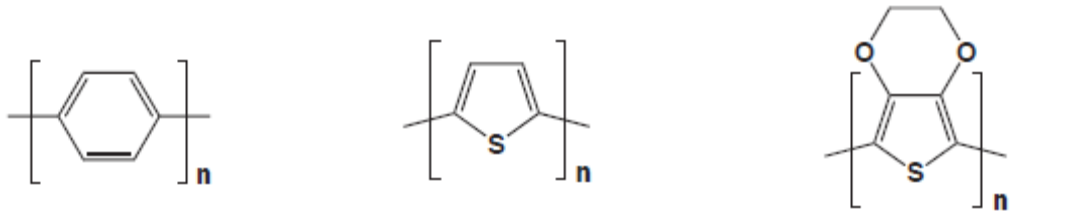
ポリパラフェニレンビニレン



ポリアニリン



ポリピロール



ポリパラフェニレン　　ポリチオフェン　　ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）

図 1-13　代表的な導電性高分子

またドーピングによる絶縁体から金属状態への遷移に伴い、導電性高分子の電気的、光学的、磁気的性質が大きく変化するため、種々のデバイスへの応用展開が可能となる。必要とされる導電性高分子の機能は、①ドーピング状態で金属的な高い電気伝導度を持つ、②半導体領域での電荷担体が高い移動度を持つ、③ドーピングと脱ドーピングの可逆的な化学反応ができる、の3つに分類できる。現状の用途展開をステージ毎に図1-14に示す[1-40)]。本研究のターゲットデバイスである導電性高分子アルミ電解コンデンサは導電性高分子の上記①の機能を利用している。以下では、本研究で用いるポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（poly(3,4-ethylenedioxythiophene)；PEDOT）に関して説明する。

図 1-14　導電性高分子の応用展開

１．５．２　PEDOT（poly(3,4-ethylenedioxythiophene)）

導電性高分子を工業材料として扱う場合、電気伝導度、空気中での安定性、

耐熱性、加工性が重要な要素となる。これらの点に注目してポリピロール、ポリアニリン、PEDOTが精力的に研究されてきたが、これらの中で最もバランスが優れているのがPEDOTである[1-41), 1-42)]。

PEDOTは1980年代にドイツのバイエル社によって開発された。開発当初は水に不溶のため加工性に問題があったが、その後ポリスチレンスルホン酸（PSS）をドーピングすると水に可溶となり、電解コンデンサ、帯電防止フィルム、タッチパネル等に応用されるようになった。

PEDOTはチオフェン環のβ位に電子供与性の高いエチレンジオキシ環が結合することでα位の反応性が増し，重合時のα-βやβ-β結合による構造欠陥がない。

そのためポリチオフェンと異なり、合成時にα-βカップリング反応が起こらないので位置規則性が高く、高導電率のポリマーが得られる。またPEDOTはβ、β‘に水素電子を持たないため、酸化劣化が進み難く、他の導電性高分子に比べ耐熱性、空気中での安定性に優れた材料である[1-43), 1-44)]。

１．５．３　PEDOTの重合（化学重合と電解重合の比較）

PEDOTは化学重合、電解重合のいずれの方法でも合成できる。電解重合には、電解液組成や電解条件などの多くの因子が電気化学反応に関与しているため、そのメカニズムは必ずしも明確になっていない[1-45)]。生成する導電性高分子の物性面においては、電解重合が化学重合に比べ物性のばらつきが少なく特性も良好であり好ましいが、電解重合は、重合の際に対電極を準備する必要がありコストアップの要因となり、生産性の観点では化学重合の方が優れている。導電性高分子コンデンサでは、多くの場合モノマーを多孔質形状の誘電体皮膜内に含浸させ、化学重合により析出させて誘電体皮膜を被覆する方法がとられている[1-46)]。

従来の固体電解コンデンサの製造では、3,4-エチレンジオキシチオフェン（EDOT）を酸化重合反応によって高分子化（PEDOT）しており、この重合反応には、一般に酸化剤として強酸鉄系化合物が使用されている。反応機構を図1-15に示す。

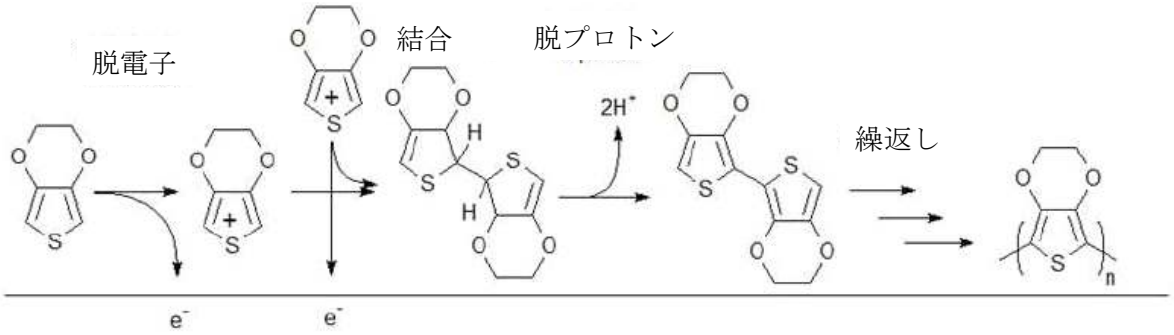


図 1-15　PEDOT の酸化重合反応

この反応の問題点として、重合反応時に生成される水素イオンが陽極の酸化皮膜を劣化破壊してコンデンサの耐圧が低下すること、反応時に副生成物として発生する強酸や鉄塩がコンデンサの長期安定性を悪化させることが知られており、各デバイスメーカーが改良検討を進めている。

本研究では、酸化剤としてパラトルエンスルホン酸鉄を用いて、化学重合法によるPEDOT重合を行った。なお、副生成物の影響を除くため、重合後水洗した材料を試験に供試した。

１．６　本論文に使用される略号

本論文に使用される主な物質名の略号をまとめて以下に示す。

ILs；Ionic Liquids

BMIm-TFA；1-butyl-3methylimidazolium trifluoromethylacetate

EMIm-LAC；1-ethyl-3methylimidazolium lactate

BMIm-TFSA；1-butyl-3methylimidazolium bis(trifluoromethysulfonyl)amide

EMIm-ACE；1-ethyl-3methylimidazolium acetate

BMIm-MAN；1-butyl-3methylimidazolium mandelate

BMIm-BEN；1-butyl-3methylimidazolium benzoate

BMIm-BF_4；1-butyl-3methylimidazolium tetrafluoroborate

Ppy；polypyrrole

PEDOT；poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

EDLC；Electric Double Layer Capacitor

PC/DME；propylene carbonate / 1,2-dimethoxyethane

１．７　本研究の目的

以上のような背景のもと、導電性高分子を電解質とした電解コンデンサの課題を解決し、高耐電圧化を実現することを最終目的として、本研究を実施した。

著者は、以下の効果を期待してILsに着目し、下記の仮説を立案した。

【ILsに対する期待効果】

・ILsは耐熱性が高く、蒸気圧が無視できるほど小さいため、安定して性能を発現できる。

・ILsは EDLCでの採用実績があるため、電気化学特性を考慮した設計において、既知データの活用ができる。

・ILsは有機イオンから構成されるため、様々なイオン構造をデザインすることができる。

【立案した仮説】

ILsにはアルミニウムに酸化皮膜を形成する陽極酸化性があるため、ILsを固体電解コンデンサ用電解質として機能する導電性高分子と組合せることで、すぐれた電子伝導性と酸化皮膜の修復性を実現し、低インピーダンスで高耐電圧の電解コンデンサを作製することができる。

本研究では以下の（1）～（3）の検討を行い、仮説検証を進めた。それぞれ本論文の2章、3章、4章で詳細を述べる。

（１）ILsにアルミニウムを陽極酸化する能力があることを確認する。

（２）アルミニウムの陽極酸化に優れるILsを選定し、メカニズムの解明

を行う。

（３） 模擬コンデンサを作製し、導電性高分子／ILs複合電解質の耐電圧向上効果を確認する。

１．８　本論文の構成

本論文は ILs 中におけるアルミニウムの陽極酸化に関する検討及び ILs の導電性高分子コンデンサ用の電解質への応用可能性の検討に関する、以下の 5 章より構成される。

第 1 章「序論」では、本研究の背景、目的、意義を述べ、最終のターゲットデバイスである固体電解コンデンサの重要性とそれを達成するために解決すべき技術課題を示し、キー材料である ILs を選定した理由及び研究当初に立案した仮説について説明している。

第 2 章「Al_2O_3, Al_2O_3/AlF_3 皮膜を形成する ILs 中でのアルミニウムの陽極酸化」では、ILs 中におけるアルミニウムの陽極酸化挙動の解明を目的とし、3 種類の各 ILs 中の陽極酸化で生成した酸化皮膜に対して、X 線光電子分光（X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS）測定を中心に検討を行っている。その中で、BMIm-TFA 中におけるアルミニウムの陽極酸化では、Al_2O_3/AlF_3 が生成すること、EMIm-LAC 中では、バリヤー型 Al_2O_3 が生成すること、BMIm-TFSA 中では、酸化皮膜の溶解が進むことを明らかにしている。これらより、ILs には陽極酸化性を有するものがあること、アニオンの pKa は陽極酸化性を決定する重要なパラメータであり、酸化皮膜の生成に大きな影響を及ぼすことを明らかにしている。

第3章「微量の水を含むILs中でのアルミニウムの陽極酸化」では、水分を微量含むILs中でのアルミニウムの陽極酸化挙動の解明を目的とし、陽極酸化性が期待されるpKaが中程度である3種類のILsを用い検討を行っている。各ILs中の陽極酸化で生成した酸化皮膜に対して、XPS測定、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope ; SEM）観察を中心に検討を行い、EMIm-ACE、BMIm-MAN 中ではポーラス型、BMIm-BENではバリヤー型Al_2O_3が生成することを明らかにしている。さらに、ILs中での陽極酸化における酸素供給源はILs

に含まれる水であり、ILsの種類により含水量の最適値が存在することを明らかにし、ILs種と含水量の選択を適切に行うことにより、陽極酸化に適した電解質になると説明している。

第4章「イオン液体を含む固体電解質／アルミニウム界面での陽極酸化挙動」では、導電性高分子（PEDOT）と ILs とからなる複合体電解質の電解コンデンサ用固体電解質への適応性確認を目的とし、優れた陽極酸化性を示す 2 種類の ILs を用い検討を行っている。アルミニウム電極棒をペレット成型した PEDOT に接触させる模擬コンデンサを用い、アルミニウム/PEDOT 界面に ILs を介在させると破壊電圧が上昇することを確認している。さらに、実デバイスでの ILs 添加方法を想定し、PEDOT 中に ILs を添加した PEDOT/ILs 複合体電解質が陽極酸化性を有することを明らかにしている。

PEDOT/ILs 複合体電解質は、従来の導電性高分子アルミ電解コンデンサでは得られなかった高耐圧の実現が期待されると結論づけている。

第 5 章「結論」では本研究で得られた成果を総括するとともに、イオン液体を含む固体電解質を用いた電解コンデンサに関する今後の展望について述べている。

参考文献

1-1）2024 年までの電子部品技術ロードマップ, **141** (一般社団法人 電子情報技術協会, 2015).

1-2) 新田 幸弘, 島本 秀樹 ; 特開平 5-251275 (1993).

1-3) 新田 幸弘, 島本 秀樹 ; 特開平 5-251280 (1993).

1-4) C. Blawert, W. Dietzel, E. Ghali, G. L. Song ; *Adv. Eng. Mater.*, **8**, 511 (2006).

1-5) C.P Bean, J.C. Fisher and D.A. Vermilyea ; *Phys. Rev.*, **110**, 551 (1956).

1-6) K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, P. Skeldon and G.C. Wood ; *Phil. Mag.*, **B 73**, 461 (1996).

1-7) D.A. Vermilyea ; *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 250 (1963).

1-8) M. Assefpour-Dezfuly, C. Vlachos, E.H. Andrews ; *J. Mater. Sci.*, **19**, 3626 (1984).

1-9) J.M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki ; *Angew. Chem. Int Ed.*, **44**, 2100 (2005).

1-10) 馬場 宣良 ; 電解法による酸化皮膜（槇書店,1996）.

1-11) 鯨井 恒太郎, 植木 栄 ; 日本特許 61920 (1923).

1-12) G.D. Bengough, J. M. Stuart ; British Patent. 223994 (1923).

1-13) F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson ; *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953).

1-14) H.Masuda, K. Fukuda ; *Science*, **268**, 146 (1995).

1-15) H.Masuda, M. Satoh ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L126 (1996).

1-16) W. Lee. S. J. Park ; *Chem. Rev.*, **114**, 7487 (2014).

1-17) 神崎 信義 ; 表面技術, **48**, 976 (1997).

1-18) H.Masuda, F. Hasegawa, S. Ono ; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127 (1997).

1-19) H.Masuda, K. Yada, A Osaka ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340 (1998).

1-20) H. Daimon, O. Kitakami, O. Inagoya, A. Sakemoto ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 282 (1991).

1-21) C.A. Huber, T.E. Huber, M. Sadoqi. J. A. Lubin. S. Manalis. C. B. Prater ; *Science*, **263**, 800 (1994).

1-22) M. Saito, M. Kirihara, T.taniguchi, M.Miyagi ; *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 607 (1989).

1-23) Y. Du, W. L. Cai. C. M. Mo. J. Chen, L. D. Zhang, X. G. Zhu ; *Appl. Phys.*

Lett., **74**, 2951 (1999).

1-24) T. Sono, N. Iguchi, K. Iida, T. Sakamoto, M. Baba, H.Kawamura,; *Appl. Phys.*, **43**, L640 (2004).

1-25) D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits. J. M. Xu ; *J. Phys. Chem.*, **100**, 14037 (1996).

1-26) M. S. Sander, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A. M. Stacy ; *Adv. Mater.*, **14**, 665 (2002).

1-27) G. Hass ; *J. Opt. Scc. Amer.*, **39**, 532 (1949).

1-28) H. Takahashi, M. Nagayama ; *Electrochim. Acta.*, **23**, 279 (1978).

1-29) G. E. Thompson, Y. Xu, P Skeldon, K. Shimizu, S. H. Han and G. C. Wood ; *Phil. Mag.* , **B 55**, 651 (1987).

1-30) Panasonic 導電性高分子アルミ固体電解コンデンサ（OS-CON）テクニカルガイド 1
http://industrial.panasonic.com/cdbs/www-data/pdf/AAB8000/AAB8000PJ27.pdf

1-31) 塩野 和司, 池田 宗加, 諸隈 宗宏, 齋藤 佳津代 ; 公開特許公報 2003-22938 (2003).

1-32) 松浦 裕之, 古澤 茂孝, 佐々木 英弘, 青山 達治 ; 国際公特許公報 WO2011/099261 (2011).

1-33) Z. Fei, T. J. Geldbach, D.Zhao, P. J. Dyson ; *Chem. Eur. J.*, **12**, 2122 (2006).

1-34) M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, J. L. Anderson, J. K. Dixon, J. F. Brennecke ; *J. Phys. Chem.*, **B 111**, 9001 (2007).

1-35) T. Welton ; *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).

1-36) 大野 弘幸監修 ; イオン性液体－開発の最前線と未来, **9**,（シーエムシー出版, 2003）.

1-37) 吉野 勝美, 小野田 光宣 ; 高分子エレクトロニクス,（コロナ社, 1996）

1-38) 高分子学会編, 高分子機能材料シリーズ－5 電子機能材料,（共立出版社, 1992）.

1-39) T. Skotheim, R. Elsenbaumer, J. Reynolds ; Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, Inc.,(1998).

1-40) 平成 21 年度特許出願技術動向調査報告書 導電性ポリマー関連技術, **2**

(2010).

1-41) L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds ; *Adv. Mater.*, **12**, 481 (2000).

1-42) L. Groenendaal, G. Zoyyi, P. Aybert, S. M. Waygright, J. R. Reynolds ; *Adv. Mater.*, **15**, 855 (2003).

1-43) H. C. Hcstark 社 HP（URL：http://www.bayer-echemicals.com/）

1-44) 工藤 康夫；機能材料, **19**, (11), 11 (1999).

1-45) 小野田 光宣；静電気学会, **27**, (2), 74 (2003).

1-46) 小林 征男監修；導電性高分子の最新応用技術, **9**,（シーエムシー出版, 2004）.

第２章 Al_2O_3, Al_2O_3/AlF_3 皮膜を形成する ILs 中でのアルミニウムの陽極酸化

２．１　緒言

アルミニウムの陽極酸化は、アルミニウム表面に酸化アルミニウム（Al_2O_3）を形成することで、耐食性や装飾性を付与する表面処理法の一つである[2-1)~2-3)]。この技術は電気化学反応により酸化アルミニウムをナノスケールで制御できるため、耐食処理、装飾品への着色[2-4)]、絶縁処理、電解コンデンサの絶縁層形成[2-5)~2-7)]など産業用途として広範囲に適用されている。水系電解液中の陽極酸化では、電解液の種類や溶質濃度、温度、電流密度、印加電圧等の化成条件により得られる酸化皮膜の外観、膜厚、密度、組成が影響を受ける[2-8)~2-10)]。

ポーラス型酸化皮膜は、硫酸、シュウ酸、水酸化ナトリウム水溶液等の酸あるいはアルカリ溶液中で得られ、耐食・装飾用途で利用されている。一方、バリヤー型酸化皮膜は、アンモニウム塩、フォスフォニウム塩などの中性水溶液中で得られ、主に電解コンデンサの誘電体として利用されている[2-5)~2-10)]。

またアルミ電解コンデンサにおいて、水系電解質が持つ陽極酸化性（酸化皮膜を形成する能力）は酸化皮膜層（Al_2O_3）に発生した欠陥を速やかに修復する作用（いわゆる自己修復性）として働き、コンデンサの高い信頼性に寄与している[2-11)]。一方で、非水電解液中での陽極酸化に関する文献は、リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ（EDLC）分野の数報のみである[2-12)~2-17)]。

非水電解液中でのアルミニウムの陽極酸化では、酸化皮膜（Al_2O_3）の膜厚、皮膜組成、構造が電解質の含水量の影響を受けることが知られている。例えば、水谷らの報告によると、電解質の含水量を減らすと、酸化皮膜中に混入する電解質イオンの量が増える[2-16)]。また立花らの報告によると、$LiBF_4$ あるいは$LiPF_6$の支持塩を含むPC/DME（プロピレンカーボネート/1,2-ジメトキシエタン）の混合溶媒を電解質に用いた場合、$AlO_{x/2}F_{3-x}$の不定比化合物ができる[2-17)]。

イオン液体（ILs）は蒸気圧が無視できるほど小さい、良好な耐熱性を持つ、高いイオン導電性を示すなど、分子性液体と大きく異なった特徴を有す

るため反応溶媒[2-18]、溶媒抽出[2-19]、電解質材料[2-20), 2-21]として注目されている。電気化学デバイス用途では、アルミ電解コンデンサ及びリチウムイオン電池用の電解質に関する研究が行なわれている[2-22), 2-23]。松本らはリチウムイオン電池用集電体材料としてのアルミニウムに着目し、ILsと電解液を含む電解質中でのアルミニウムの陽極酸化に関する報告を行っている[2-24), 2-25]。

構造にFを持つILsを含む電解液中でアルミニウムの陽極酸化を行うと、酸化皮膜中にFが取り込まれることが知られている[2-26)~2-29]。立花らの報告によると、1-butyl-3methylimidazolium tetrafluoroborate(BMIm-BF_4)を含む電解液中でのアルミニウムの陽極酸化で、Al_2O_3とAlF_3を含む絶縁皮膜が形成される[2-26]。

しかしながらこれまでにFを含まないILsや、電解質を含まないILs中におけるアルミニウムの陽極酸化に関する報告は著者の知る限りない。

一方、水系電解質の検討で電解質濃度が酸化皮膜の構造に大きな影響を及ぼすことが分かっている[2-9]。黒田らの報告では、1 $moldm^{-3}$のリンゴ酸溶液中ではバリヤー型のAl_2O_3が形成されるが、高温雰囲気下5 $moldm^{-3}$のリンゴ酸溶液では、ポーラス型のAl_2O_3が形成される[2-30]。ILsは溶質濃度が極めて高い電解質と考えられ、ILs中での陽極酸化挙動は興味深い。

長年、AlF_3はAl_2O_3の電解精錬に用いられてきた。また、薄膜のAlF_3は紫外域で低い屈折率を持つため、近年は半導体の微細加工用の光学レンズとして欠かせない材料となっている。このようにAl_2O_3、AlF_3の薄膜は産業的に重要であるが、Al_2O_3とAlF_3を含む絶縁層に関し、電解質の影響や、層内でのAl_2O_3とAlF_3の割合、それらの物理的物性についての検討は行われていない。

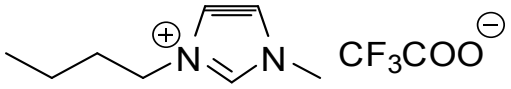
本章ではFの有無、アニオンの酸性度からILsを選定し、ILs中でのアルミニウムの陽極酸化の検討を行った結果を述べる。

２．２　実験

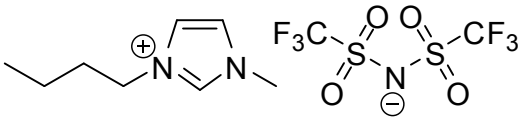
２．２．１　ILsの選定

水系電解質中での陽極酸化では、酸化皮膜の外観、膜厚、膜質が電解質の

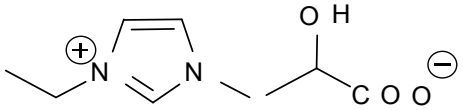
pHの影響を受ける。非水電解質にはpHの考え方がそのまま適用できないため、本研究ではILsを構成するアニオンの酸乖離定数(Ka)の負の常用対数であるpKa [2-31)] を指標として以下の3つのILsを選定した。まず、構造にFを持つILsとしてpKaが大きく異なる1-butyl-3methylimidazolium trifluoromethylacetate (BMIm-TFA)、1-butyl-3methylimidazolium bis(trifluoromethysulfonyl)amide (BMIm-TFSA)の2種類を選択した。残り1つは構造にFを持たないが、pKaが中程度である1-ethyl-3methylimidazolium lactate(EMIm-LAC)とした。さらに比較のための標準溶液として0.1 wt%のリン酸アンモニウム水溶液を用いた。本実験に用いたILsのpKa、含水量を図2-1に示す。



1-butyl-3methylimidazolium trifluoromethylacetate(BMIm-TFA)
(pKa=0.2, water content=0.07 wt%)



1-butyl-3methylimidazolium bis(trifluoromethysulfonyl)amide(BMIm-TFSA)
(pKa=-14.0, water content=0.06 wt%)



1-ethyl-3methylimidazolium lactate(EMIm-LAC)
(pKa=3.9, water content=1.2 wt%)

図 2-1　本研究に使用した ILs

BMIm-TFA、BMIm-TFSA、EMIm-LACはそれぞれシグマ・アルドリッチ、メ

ルク・アンド・カンパニー、関東化学より購入した試薬を用いた。

これらを減圧下85 ℃で24時間乾燥を行い、カールフィッシャー水分測定装置（三菱化学社製KF-100）にて含水量を確認後、試験に供した。

純度99.99 %、0.5 mm厚のアルミニウム板を浸漬サイズが$10 \times 10 \times 0.5\ mm^3$となるよう、図2-2に示す形状に切り出した。このアルミニウム試料の表面の酸化物を除去するため、70 ℃の5 wt%の水酸化ナトリウム水溶液に30秒浸漬するアルカリ処理を行い、蒸留水で洗浄後、30 wt%の硝酸水溶液に60 秒浸漬して中和処理を行った。その後メタノールで洗浄、乾燥させ、測定サンプルとした。

２．２．２ 評価法

陽極酸化装置の概略を図2-2に示す。40 mm角のアルミニウムブロックを陰極とし、陰極にあけた穴（$12 \times 14.5 \times 4.5mm^3$）にILsを充填した。上記前処理を行ったアルミニウム試料をILs中に浸漬させ、両電極間に電圧を印加して試験を行った。なお電解質の這い上がり防止のため、アルミニウム電極のネック部にテープを貼り付けた。

電気化学測定にはポテンショガルバノスタット（北斗電工社製HA-3001A）とファンクションジェネレータ（北斗電工社製HB-104）を用いた。なお、大気中水分の影響を考慮し、これらの作業は露点が-70 ℃以下のグローブボックス内で行った。

予備実験として、EMIm-LACを用いC-C法（Constant-Current法；両電極間に所定電流を流した時の電圧を検出する計測法）によりビーカーセルを用いた3極セルによる試験と、図2-2の2極セルによる試験を行った。3極セルで検出される電圧は陽極と参照電極間の電位差で、2極セルで検出される電圧は陽極と陰極間の電位差となる。3極セルと2極セルの結果は、次に述べる測定直後に観察された電圧差以外は良く一致した。この測定開始直後の電圧差は、参照電極を用いていない2極セルで生じる陽極と陰極間のILsの溶液抵抗および陰極の分極抵抗から生じるIRドロップにあたる。よってこれ以後のC-C法による測定では、図2-2に示す2極セルを用い、計測電圧からIRドロップを

さし引いた値を測定結果とした。

昇電圧法（両電極間に印加した電圧を所定掃引速度で上昇させた時の電流を検出する計測法）に関してもC-C法と同様に、EMIm-LACを用いて予備試験を行った。2極セルで計測される電流値は、3極セルで計測される電流値に比べ測定直後の立ち上がりが遅かった以外両者の挙動は良く一致した。3極セルの電圧は陽極と参照電極間に印加され、2極セルの電圧は陽極と陰極間に印加される。この測定開始直後の立ち上がりの電圧差も、参照電極を用いていない2極セルで生じる陽極と陰極間のIRドロップにあたる。よってこれ以後の昇電圧法による測定では、2極セルを用い、計測電圧からIRドロップをさし引いた値を測定結果とした。

X線光電子分光（X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS）分析用の試料には、昇電圧法で酸化皮膜形成を行った後、メタノールで洗浄乾燥し、ILsを除去した電極を用いた。XPS測定は、ULVAC-PHI社製 Quantum 2000を用いAl-Kα線源で行い、各種元素（Al_{2P}、F_{1s}、C_{1s}、N_{1s}、O_{1s}）の深さ方向の分析は、Ar^{+}銃によるイオンスパッタ法で行った。

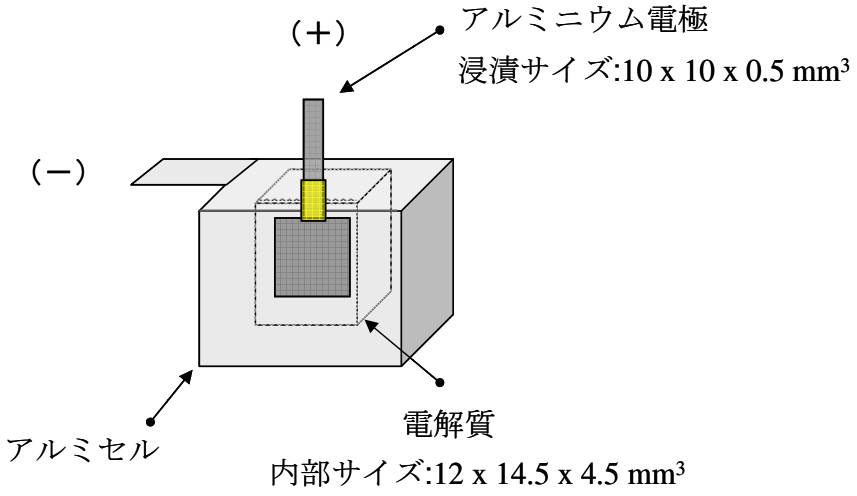


図 2-2　陽極酸化装置のモデル図

２．３　結果

２．３．１　各種ILs中におけるアルミニウムの電流-電圧特性

BMIm-TFA、BMIm-TFSA、EMIm-LAC、リン酸アンモニウム水溶液（Ammonium Phosphate；AmPhos）中にて昇電圧法（100 mV/s）で取得した電流−電圧（I-V）特性を図2-3に示す。BMIm-TFSAでは、電流は20 Vから増加しピークを示した後減少し、再び増加して83 Vで絶縁破壊に至った。また50 Vを過ぎてから電極近傍で気泡が発生し、さらに試験後の電極表面に黒色固形物が確認された。BMIm-TFA、EMIm-LAC、リン酸アンモニウム水溶液中での絶縁破壊電圧（V_B）はそれぞれ133 V、96 V、180 Vで、V_Bまでは、電流の顕著な増加は確認されなかった。これらの測定では気泡の発生は確認されず、また試験後の電極表面に変化は見られなかった。

一般に、アルミニウムの陽極酸化を昇電圧法で行う場合、陽極－陰極間に印加する電位差に相当する酸化皮膜（Al_2O_3）がアルミニウム電極上に形成される。酸化皮膜を形成し易い（すなわち陽極酸化性に優れる）電解質を用いる場合、電圧の上昇に伴い酸化皮膜は厚くなる。このとき電圧の大部分は酸化皮膜に印加され、電解質には電圧はほとんど印加されない。そのため、アルミニウム電極界面で副反応（電解質の分解や、酸化皮膜の溶解）が起こりにくく、皮膜形成に使用される電荷が電流として計測される。しかしながら酸化皮膜が形成しにくい（すなわち陽極酸化性が低い）電解質を用いる場合、陽極－陰極間に印加される電位差に相当する膜厚の酸化皮膜の形成が難しく、電解質に電圧が印加される。そのため、副反応が起こり、計測される電流値が増加する。

図2-3に示すI-V特性でBMIm-TFSAは、EMIm-LAC、BMIm-TFAと比べ低い電圧で電流が増加した。副反応が起こっている可能性が高く、BMIm-TFSAはEMIm-LAC、BMIm-TFAと比べ陽極酸化性が低いと考えられる。

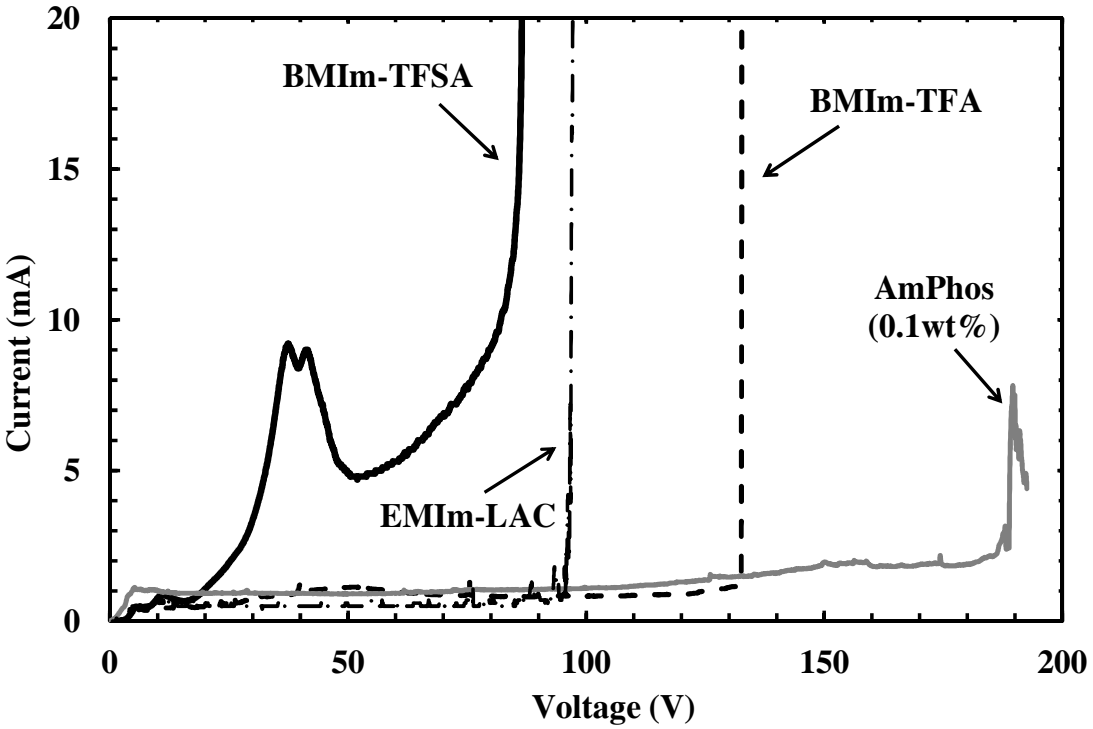


図 2-3　各種 ILs の I-V 特性（昇電圧速度：100 mV/s）

２．３．２　各種ILs中におけるアルミニウムの電圧-時間特性

図2-4(a)にBMIm-TFA、BMIm-LAC、リン酸アンモニウム水溶液中、図2-4(b)にBMIm-TFSA中にてC-C法（1 mA , 0.5 mA/cm^2）での皮膜生成時の電圧−時間（V-T）特性を示す。図2-4(a)に示すEMIm-LACでのV-T曲線は40～50 Vまで直線的に上昇し、その後傾きが緩やかになり100 Vで絶縁破壊に至った。

BMIm-TFAでのV-T曲線は、20 V付近まで直線的に上昇し、70 Vまで湾曲しその後傾きが緩やかになった。図2-4(b)に示すBMIm-TFSAでのV-T曲線は10 Vまでしか上昇せず、6 V（15 s）まで速やかに上昇する領域①、その後10 V（400 s）まで徐々に電圧が上昇する領域②、電圧が降下する（400～540 s）領域③が確認された。

一般に、酸化皮膜を形成し易い電解質中でアルミニウムの陽極酸化をC-C法で行う場合、流れた電流は酸化皮膜（Al_2O_3）の形成に使用され、電圧は膜厚に比例して上昇する。しかしながら電解質の陽極酸化性が低い場合、電流は皮膜形成以外の電解質分解や酸化皮膜の溶解などの副反応にも使用されるため [2-32),

[2-33]、酸化皮膜形成が進みにくくなり、電圧上昇の遅延や電圧上昇の停止に至る。上記に示したC-C法の電圧挙動を考慮すると、領域①では陽極酸化の初期にV-T曲線が直線的に上昇しており、酸化皮膜の形成が進んでいると考えられる。領域②では電圧上昇の傾きが緩やかであり、酸化皮膜形成に加え、ILsの分解や酸化皮膜の溶解が同時に進行していると考えられる。領域③では電圧が降下しており、酸化皮膜の形成よりも酸化皮膜の溶解の方が支配的であると考えられる。

C-C法の結果でも、BMIm-TFSAでのV-T曲線は10 V程度までしか上昇しておらず、電解質の分解や酸化皮膜の溶解が進行している可能性が高く、すなわちEMIm-LAC、BMIm-TFAと比べ陽極酸化性が低いと考えられる。

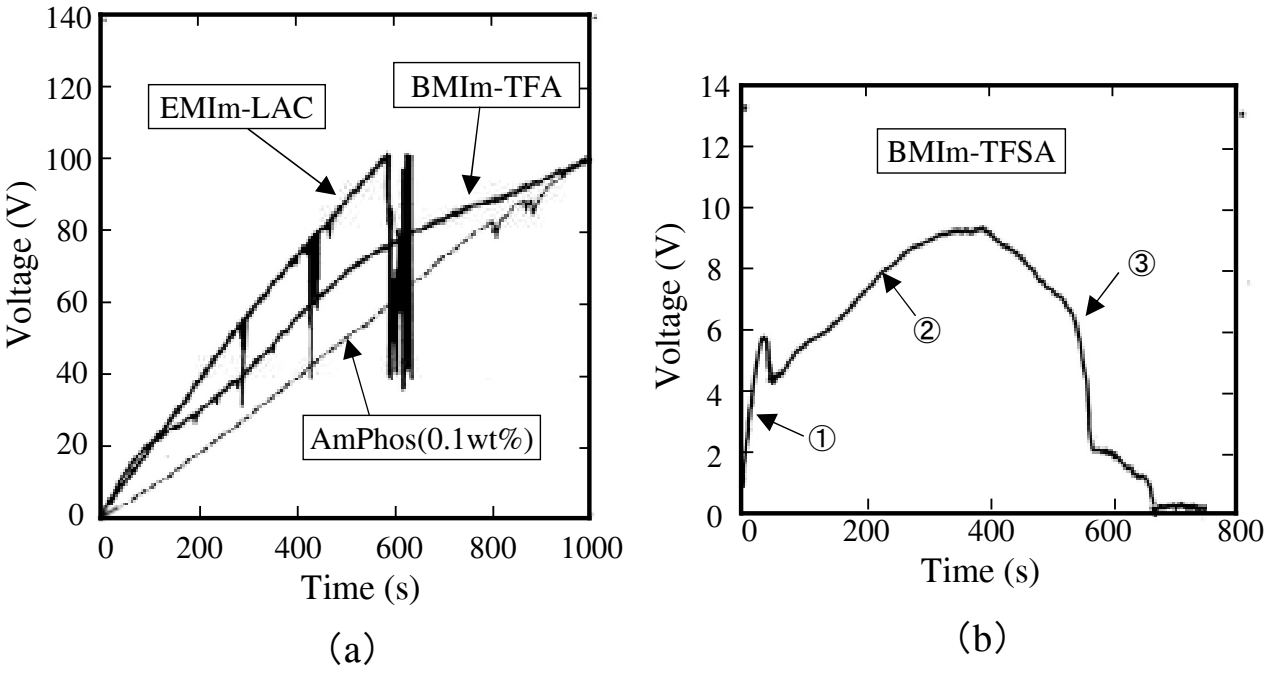


図 2-4　各種 ILs 中におけるアルミニウムの V-T 特性（電流密度：0.5 mA/cm^2）

２．３．３ リン酸アンモニウム水溶液およびF含有ILs中で生成した酸化皮膜の特性（40 V化成）

0.1 wt%リン酸アンモニウム水溶液中にて昇電圧法（100 mV/s，最高到達電圧40 V）で生成した酸化皮膜のXPS深さ方向原子濃度分布の測定結果を図2-5(a)

に示す。Al_{2P}、O_{1s}の2元素が観察され、スパッタリング時間130 minまでの領域でAl_{2P}/O_{1s}の原子濃度比は2/3であった。

O_{1s}とAl_{2P}のXPS深さ方向結合エネルギースペクトルの測定結果をそれぞれ図2-5(b)、(c)に示す。図2-5(c)に示すAl_2O_3に帰属される75 eV付近のAl_{2P}信号は130 min以降減少し、スパッタリングの進行に伴い下地の金属アルミニウムに帰属される72～73 eVの信号が確認された。

スパッタリング断面模式図を図2-5(a)上部に示す。スパッタリング時間が130 minまではAl_2O_3に帰属される層を削るため、Al_{2P}/O_{1s}の原子濃度比は2/3となっている。スパッタリングが進み下地のアルミニウムに到達するとO_{1s}が減少し、Al_{2P}が増加する。アルミニウム濃度の上昇およびAr^+銃によるスッパタリング半径を考慮し、以下の結果では酸化皮膜生成範囲を矢印の範囲とした。

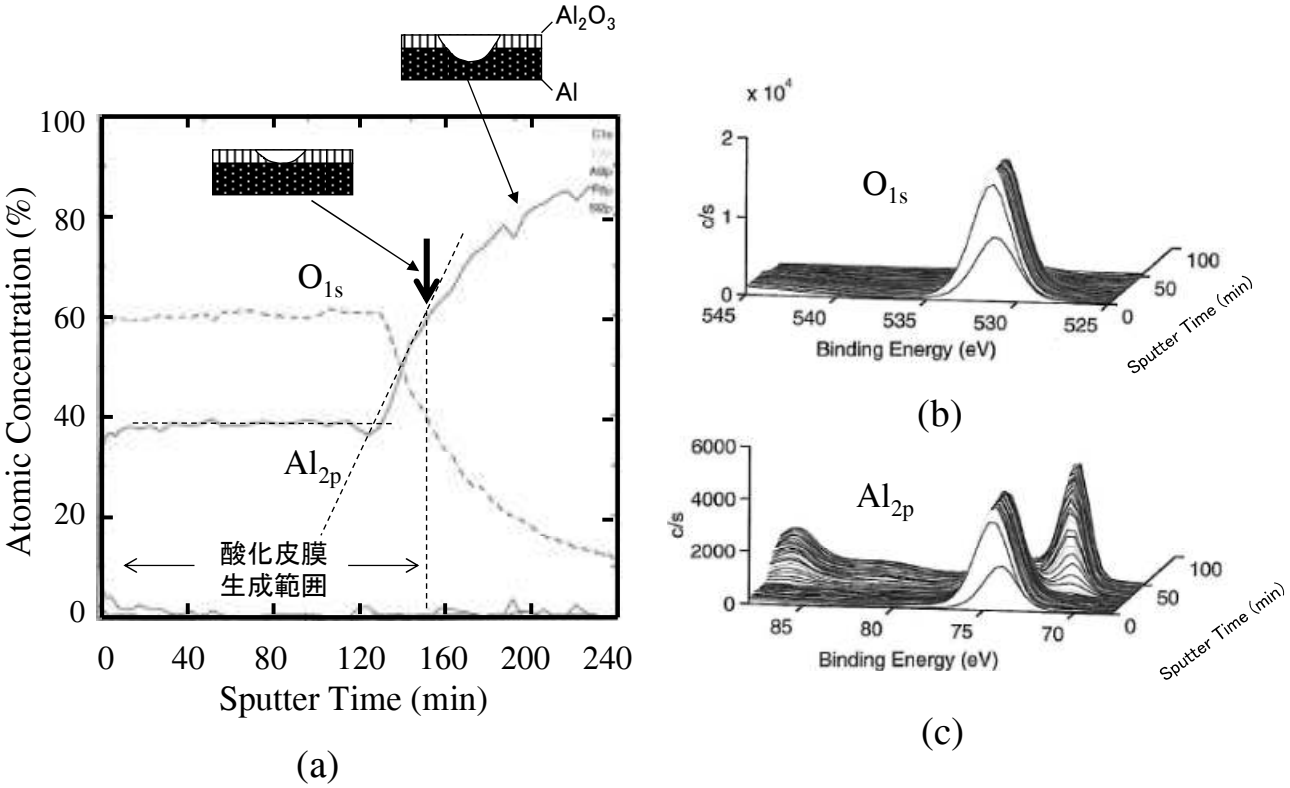


図 2-5　0.1 wt%リン酸アンモニウム水溶液中で生成した酸化皮膜の XPS 測定結果（40 V 化成）

BMIm-TFA中にて昇電圧法（100 mV/s , 最高到達電圧40 V）で生成した酸化皮膜のXPS深さ方向原子濃度分布の測定結果を図2-6(a)に示す。Al_{2p}、O_{1s}、F_{1s}

が観察され、スパッタリング時間が進むとF_{1s}量が増えるとともにO_{1s}が減少し、さらにAl_2O_3/Al界面付近でF_{1s}量は最大値を示した。

アジピン酸、酒石酸に代表される有機アニオンを含む水溶液中で形成したAl_2O_3層には、有機アニオンが侵入することが知られている[2-34), 2-35)]。しかしながら図2-6(a)では、層内のF_{1s}とC_{1s}の原子濃度比（F_{1s}/ C_{1s}）がTFAアニオンの元素量の比（F_{1s}/ C_{1s}=3/2）となっていない。この結果はTFAアニオンがAl_2O_3層内に侵入するのではなく、Fが選択的に層内に侵入していることを示唆している。アニオンの大きさ及びアニオン構造におけるFの結合強さ、酸化皮膜の溶解性等により、Fの層内への侵入状態が決定すると考えられる。

Al_{2P}およびF_{1s}のXPS深さ方向結合エネルギースペクトルの測定結果を図2-6(b)、(c)に示す。図2-6(b)よりAl_{2P}光電子強度のピーク位置はスパッタリング時間の経過に伴い、図2-5(c)のリン酸アンモニウム水溶液中で形成した酸化皮膜と比べ、高エネルギー側へシフトした。一般に、AlF_3とAl_2O_3に帰属されるAl_{2P}光電子強度のピークは、それぞれ76-77 eV、75 eVに観察されることから、AlF_3が酸化皮膜内に形成されAl_2O_3と共存していると推定される。

酸化皮膜の絶縁破壊電圧は133 Vで、立花らが報告しているAl_2O_3 / AlF_3混合皮膜の耐圧特性結果[2-14), 2-17)]と良く一致した。

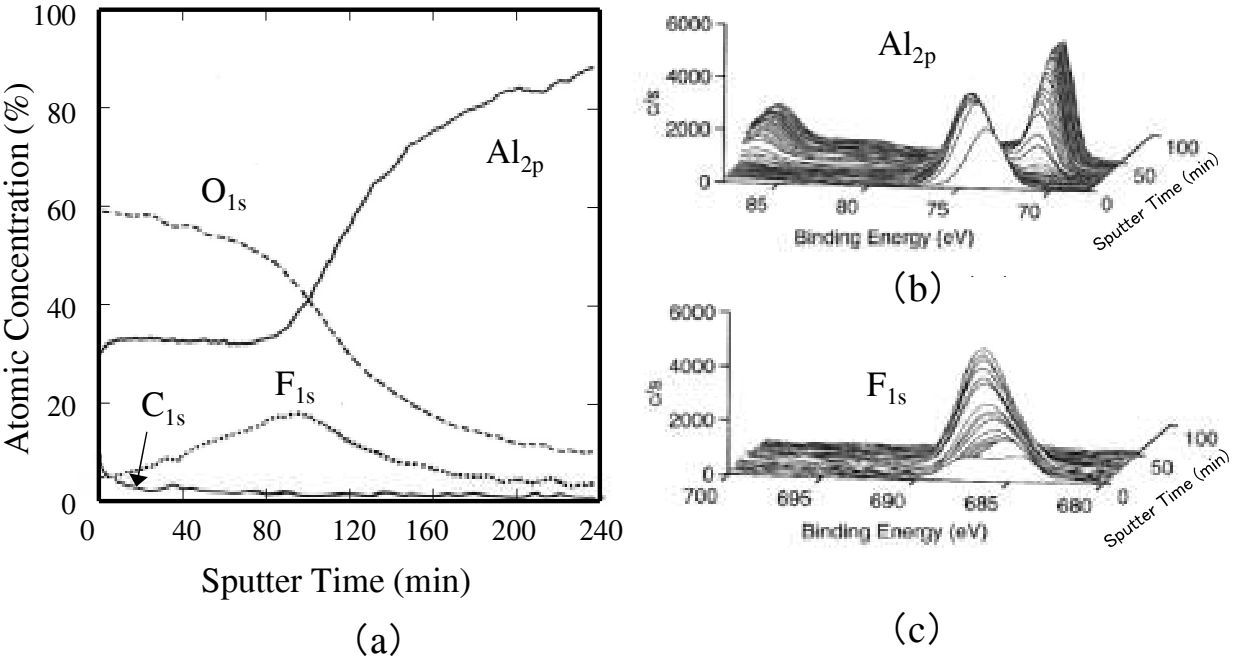


図 2-6　BMIm-TFA 中で生成した酸化皮膜の XPS 測定結果（40 V 化成）

BMIm-TFSA中にて昇電圧法（100 mV/s，最高到達電圧40 V）で生成した酸化皮膜のXPS深さ方向原子濃度分布の測定結果を図2-7(a)に示す。なお、図2-7(c)のXPS深さ方向結合エネルギースペクトルの測定結果のスキャン軸は図2-6(c)と大小を反転させている。

Al_{2P}、F_{1s}、O_{1s}、C_{1s}の4種類のピークが確認され、図2-7(a)に示すようにAl_{2P}/O_{1s}の原子濃度の比は深さ方向に一定ではなく、C_{1s}は表面にのみ確認され、F_{1s}は酸化皮膜内部まで深く存在している。Al_{2P}およびO_{1s}の元素量は、リン酸アンモニウム水溶液中で生成した酸化皮膜と比べO_{1s}が少なくAl_{2P}が多かった。

図2-7(b)に示すようにAl_{2P}光電子強度のピークは72 eV、75 eVの2ヶ所で確認され、スパッタリング時間の経過に伴い金属アルミニウムに帰属される72 eVのピークは徐々に大きくなり、Al_2O_3に帰属される75 eVのピークは高エネルギー側にシフトした。この結果より酸化皮膜層内にはAlF_3、Al_2O_3が共存していると考えられる。図2-3の電流-電圧特性からも、BMIm-TFSAの電流は20 Vから増加しており、他ILs中で生成する酸化皮膜と比べて絶縁性が低いことが確認できる。

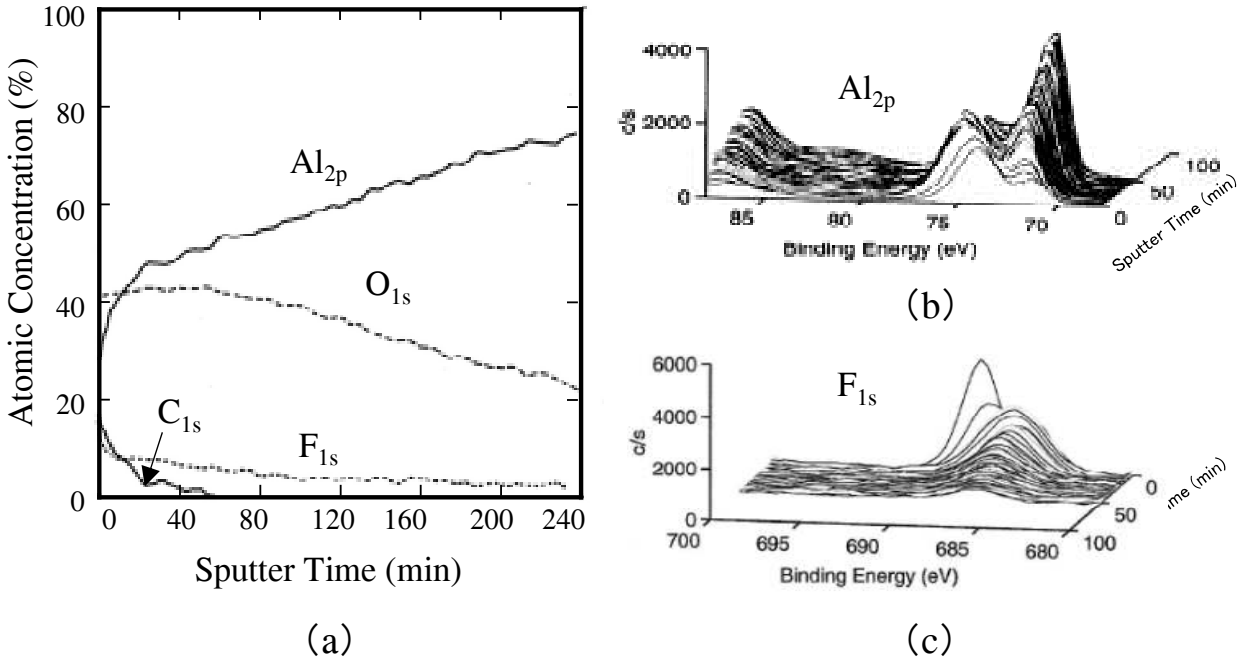


図 2-7　BMIm-TFSA 中で生成した酸化皮膜の XPS 測定結果（40V 化成）

２．３．４ BMIm-TFSA中で生成した酸化皮膜特性（10 V化成）

BMIm-TFSA中にて昇電圧法（100 mV/s，最高到達電圧10 V）で生成した酸化皮膜のXPS深さ方向原子濃度分布の測定結果を図2-8(a)に示す。C_{1s}は表面のみで確認され、F_{1s}は表面の濃度が電極内部よりも高かった。これらの元素はILsのアニオン成分（TFSA）に由来すると考えられる。

BMIm-TFSA中にて昇電圧法（100 mV/s，最高到達電圧10 V，10 Vで20分保持）で生成した酸化皮膜のXPS深さ方向原子濃度分布の測定結果を図8(b)に示す。F_{1s}、C_{1s}のピークが消失しAl_{2P}、O_{1s}が観察された。スパッタリング時間が22 minまでのAl_{2P}/O_{1s}の原子濃度比はおよそ2/3であった。

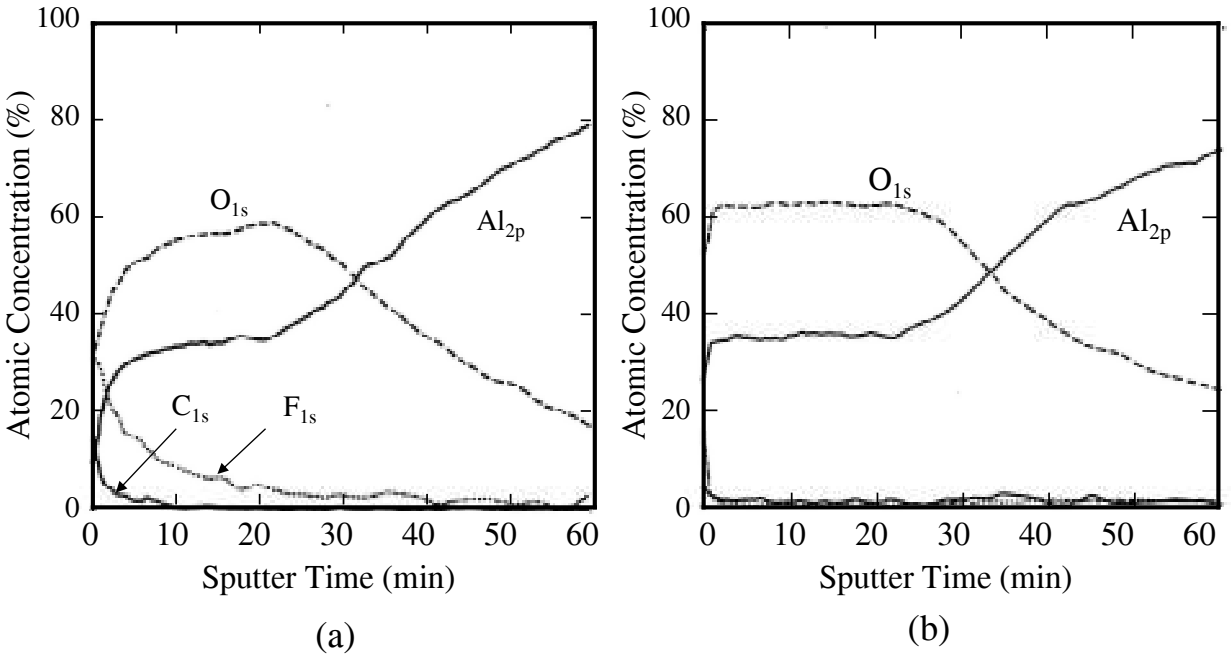


図 2-8　BMIm-TFSA 中で生成した酸化皮膜の XPS 測定結果（10 V 化成）

図2-8(a)で示した5種類の元素Al_{2P}、F_{1s}、O_{1s}、C_{1s}、N_{1s}のXPS深さ方向結合エネルギーの測定結果を図2-9に示す。図2-9(a)に示すAl_{2P}光電子強度のピーク位置は、スパッタリング開始から20 minまで変化しなかった。酸化物層内にAlF_3は存在せず、Al_2O_3が生成したと考えられる。検出されたC_{1s}とF_{1s}はTFSAアニオン由来であると推定される。

図2-8(a)と図2-7(a)の比較より、化成電圧の10 Vから40 Vへの変化で、O_{1s}量は減少しAl_{2P}量は増加することがわかった。これは電圧の影響によりAl_2O_3の溶解が10 V化成よりも40 V化成で顕著となり、下地アルミニウムの露出量が増加し相対的にO_{1s}量が減少したためであると考えられる。

水溶液電解質中における陽極酸化では酸化物の生成反応と皮膜溶解反応は同時に進行し、両者の割合は電解質のpHに大きく依存する[2-4]。EMIm-LAC、BMIm-TFA、BMIm-TFSAのアニオンのpKaはそれぞれ3.9、0.2、-14.0であり、すなわちBMIm-TFSAはBMIm-TFAよりも酸性度が高い。一方、ILs中に含まれる水の酸性度はアニオンのpKaに依存すると考えられるので、BMIm-TFSA中に含まれる水は強酸であると考えられる。BMIm-TFSA中での陽極酸化時の酸化皮膜（Al_2O_3）の溶解は、強酸の水が関与している可能性が高く、アニオンのpKaがILsの陽極酸化性に大きな影響を与えると考えられる。

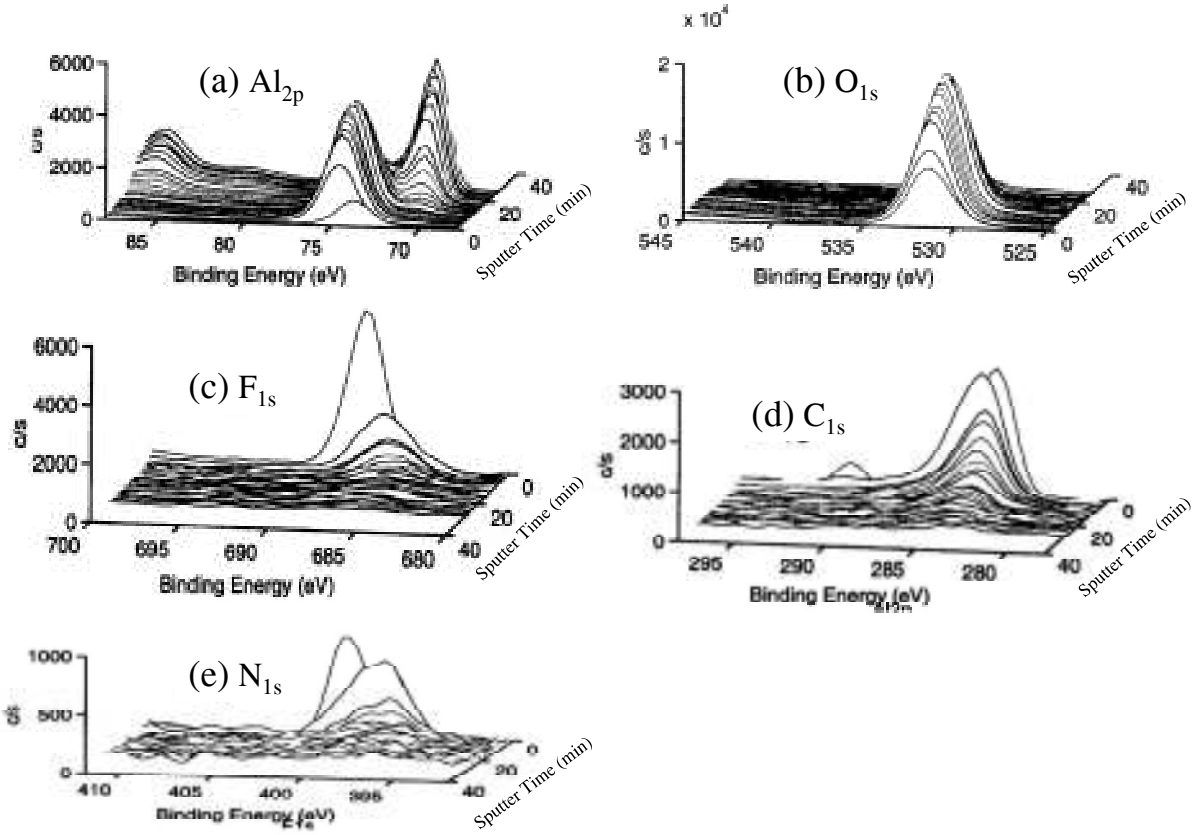


図 2-9　BMIm-TFSA 中で生成した酸化皮膜の XPS 測定結果（10 V 化成）

BMIm-TFSA中での皮膜生成時（100 mV/s, 最高到達電圧10 V, 10 Vで20分保持）の電流-時間曲線を図2-10に示す。10 Vまでの昇電圧過程で急激に上昇した電流は、10 Vに到達後の定電圧領域で0.5 mAまで減少したが再び上昇し続け、電流は収束しなかった。定電圧領域の初期に電流が減少したのは、酸化皮膜生成および副反応（酸化皮膜の電解質中への溶解、BMIm-TFSAの分解）が昇電圧時よりも抑制されたためである。また定電圧領域でF_{1s}、C_{1s}のピークが消失していることから、昇電圧時に比べ、相対的に酸化皮膜生成の割合がアニオン挿入を伴う副反応よりも増えた可能性が高い。

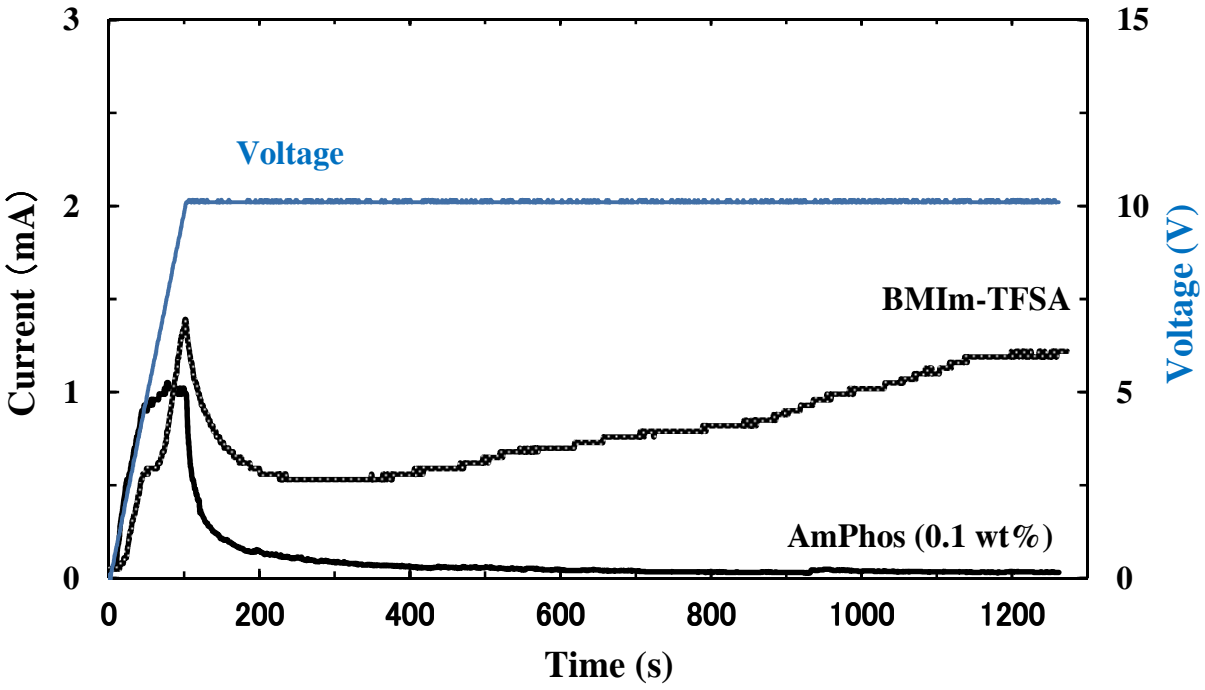


図 2-10　BMIm-TFSA 中での電流-時間特性（最高到達電圧 10 V , 10 V で 20 分保持）

２．３．５ EMIm-LAC中で生成した酸化皮膜特性（40 V化成）

BMIm-LAC中にて昇電圧法（100 mV/s , 最高到達電圧40 V）で生成した酸化皮膜のXPS深さ方向原子濃度分布の測定結果を図2-11(a)に示す。Al_{2P}、O_{1s}の2種元素がスパッタリング開始後90 minまで観察され、この間のAl_{2P}/O_{1s}の原子濃度の比は概ね2/3であった。O_{1s}、Al_{2P}のXPS深さ方向原子濃度分布の測定結果をそれぞれ図2-11(b)、(c)に示す。図2-11(c)に示すAl_{2P}光電子強度のピーク位置は

リン酸アンモニウム水溶液中で生成した酸化皮膜と同じであることから、皮膜組成はいずれもAl_2O_3と決定できる。

これらの結果より、EMIm-LAC中でAl_2O_3層が生成することが明らかとなり、すなわちEMIm-LACは陽極酸化性を有することが確認された。

またEMIm-LAC中でのアルミニウムの陽極酸化を最高到達電圧10 Vで実施すると、酸化皮膜生成範囲を示すスパッタリング時間は32 minであった。これは、最高到達電圧が40 Vの場合の約1/4倍に相当する。バリヤー型Al_2O_3層の膜厚は、化成電圧に比例することが知られており[2-13),2-36),2-37)]、従ってこの結果はEMIm-LAC中で生成するAl_2O_3はバリヤー型であることを示唆している。

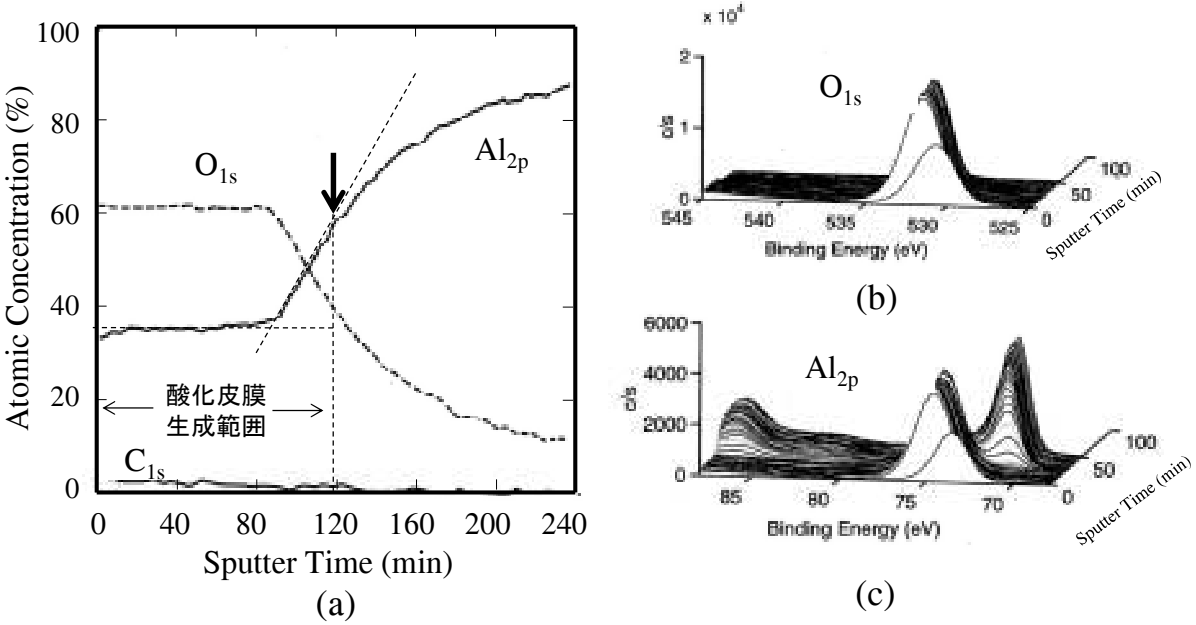


図 2-11　EMIm-LAC 中で生成した酸化皮膜の XPS 測定結果（40 V 化成）

２．４　考察

２．４．１　EMIm-LAC中で生成した酸化皮膜の膜厚測定

水溶液中での静電容量から、酸化皮膜の膜厚を算出した。測定の妥当性を検証するため、あらかじめ0.1 wt%のリン酸アンモニウム水溶液中での昇電圧法（100 mV/s , 最高到達電圧40 V）で生成した酸化物の膜厚を評価した。

容量測定に用いたセルを図2-12に示す。15 wt%アジピン酸アンモニウム水溶

液を入れた1000 CCのビーカーセルを準備し、KDK販売社の陰極用エッチドアルミニウム箔C518（375～480 μ F/cm^2）を150 mm × 300 mmに切り出し、ビーカーの内壁に沿って配置した。

0.1 wt%のリン酸アンモニウム水溶液中にて昇電圧法（100 mV/s，最高到達電圧40 V）で酸化皮膜を生成した陽極（浸漬サイズ：10 × 10 × 0.5 mm^3）をビーカー中央に設置し、上記陰極箔を対極としてLCRメータ（日置電機社製3522-50）を用いて0.5 Vrms、120 Hzでの液中容量を計測した。液中容量は260 nFであった。液中容量は陽極、陰極の直列合成容量（$C_{正負}$）にあたる。本測定系では陰極容量が正極に比べ極めて大きいため、式2-1に従い$C_{正負}$は正極容量となる。また正極容量は式2-2で表現できる。誘電体（Al_2O_3）の誘電率を9 F/m（文献値 [2-38]；8～10 F/m）とすると酸化皮膜の厚さ（電極間距離dに相当）は62 nmと算出される。従ってAnodizing ratioは62 nm/ 40 V = 1.55 nm/ Vとなり、文献値 [2-39), 2-40)]（1.3～1.5 nm/V）と概ね一致している。

測定の妥当性が確認できたので、EMIm-LAC中にてC-V法（100 mV/s，最高到達電圧40 V）で生成した酸化皮膜の容量を測定したところ225 nF/cm^{2}であった。Al_2O_3の誘電率を9 F/mとすると、酸化皮膜の厚みは35.8 nmと算出された。Anodizing ratioは35.8 nm/ 40 V = 0.9 nm/ Vとなり、アジピン酸アンモニウム水溶液中で酸化物を生成したときよりも小さな値となった。

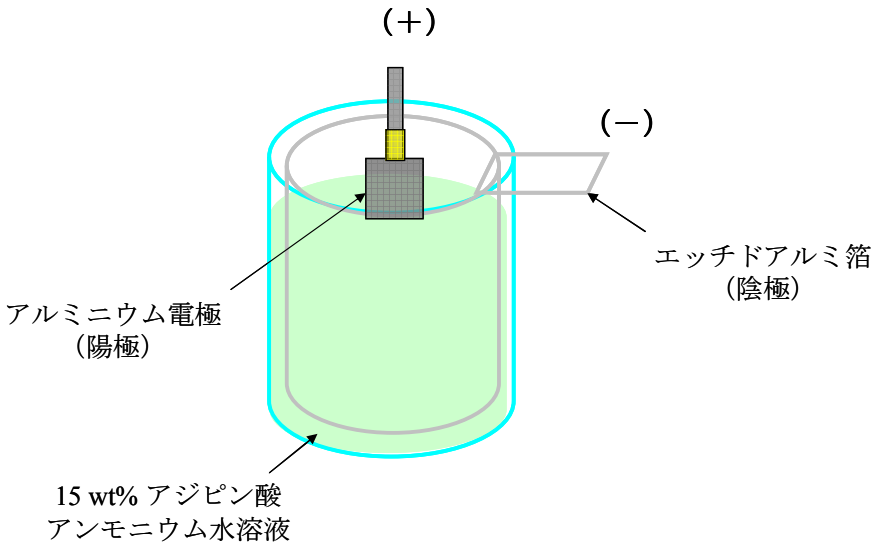


図 2-12 容量測定に用いた電気化学セル

式2-1:
$$\frac{1}{C_{正負}} = \frac{1}{C_{正}} + \frac{1}{C_{負}} = \frac{C_{負} + C_{正}}{C_{正} * C_{負}}$$

$$C_{正負} = \frac{C_{正} * C_{負}}{C_{負} + C_{正}} = \frac{C_{正} * C_{負}}{C_{負}} = C_{正}$$

$$C_{負} >> C_{正}$$

式2-2:
$$C = \frac{\varepsilon S}{d} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{d}$$

S :電極面積(m^2)
d :電極間距離(m)
ε :誘電体の誘電率(F/m)
ε_0 :真空中の誘電率(F/m)
ε_r :誘電体の比誘電率

一般にC-C法での陽極酸化では、陽極酸化の電流効率はV-T曲線の傾き（dEa/dT）と相関する。図2-4(a)において、EMIm-LAC中でのV-T曲線の傾きは、リン酸アンモニウム水溶液中よりも大きく、すなわちEMIm-LAC中の方がリン酸アンモニウム水溶液中よりも電流効率が高いといえる。しかしながら、リン酸アンモニウム水溶液中では電流効率が100 %に近いことが知られておりEMIm-LAC中での電流効率が大幅に高いとは考えにくい。

ILs中で生成された酸化皮膜（Al_2O_3）は水溶液中で生成された酸化皮膜と構造が異なる可能性がある。詳細の解明には皮膜の構造解析が不可欠であり、メカニズムに関する考察を含め次章で述べる。

２．４．２ ILs中でのアルミニウムの陽極酸化における酸素供給源

アルミニウムの陽極酸化反応に関し、水系電解液中での検討及び、少量の水を含む非水電解液中あるいは有機溶媒系電解液中における検討が行われてきた[2-12)~2-28)]。後者の場合、有機溶媒中に含まれる少量の水が、陽極酸化反応に大きな影響を与えることが分かっている[2-16)]。

BMIm-TFSA中でのアルミニウムの陽極酸化では、図2-3に示した電流-電圧特性より副反応が起こっていることは明らかである。陽極酸化の酸素供給源としてはTFSAアニオンの構成元素である「O」、ILsに含有される水の何れかが考えられる。またEMIm-LAC中での陽極酸化の場合、図2-3の電流-電圧特性から、

明確な副反応の発生は確認できないが、図2-11(a)のXPS深さ方向原子濃度分布の測定結果では酸化皮膜中にC_{1s}が確認されておりアニオンの分解が進んでいる可能性がある。したがって、陽極酸化の酸素供給源をILsに含有されるH_2Oに限定することはできない。供給源の特定には、ILsの分解、アルミニウムの溶出等の副反応を分離して検討する必要があり、詳細については次章「微量の水を含むILs中でのアルミニウムの陽極酸化」で述べる。

以下ではBMIm-TFSAに含有される微量の水（0.06 wt%）で酸化皮膜を形成できるかについての検討を述べる。

序論でも述べたが、アルミニウムの陽極酸化反応において、陽極ではアルミニウム基板上にAl_2O_3が生成するとともに水素イオンと電子が放出され、陰極では水素ガスが発生する下記式の反応が進む。

＜陽極反応＞　$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$

＜陰極反応＞　$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

従って1モルのAl_2O_3が生成するためには、3モルのH_2Oが必要となる。

電解質中に含まれるH_2Oに関し、酸化皮膜生成反応に寄与する電極表面からの距離は明確でないが、アルミニウム電極表面より10 μm以内の電解質中のH_2Oが酸化皮膜生成に寄与すると仮定すると、式2-3より0.06 %の含水率（%は百分率を表す）では33 nmのAl_2O_3が形成可能である。ここでSは電極表面積、αおよびρは生成される酸化皮膜の膜厚および密度、Al_2O_3 (MW)およびH_2O (MW)はそれぞれAl_2O_3およびH_2Oの分子量を示す（S = 2 cm^2、 ρ = 3.4 g/cm^3、Al_2O_3 (MW) = 101.96、H_2O (MW) = 18.0）。

BMIm-TFSA（含水率：0.06 %）中における10 Vでの陽極酸化では、Anodizing ratioを1.4 nm/Vとすると、14 nmの酸化皮膜が生成される。上記計算を参考にすると、電極表面から約4μm（14/33）以内のH_2Oが酸化皮膜生成に寄与することにより、ILs中のH_2Oにより酸化皮膜生成が可能となる。

BMIm-TFA、BMIm-TFSAの含水量はそれぞれ0.07 wt%、0.06 wt%であり、EMIm-LACの含水量1.2 wt%に比べ極めて少ない。そのためAl_2O_3生成過程で電

極表面のH_2O濃度が低くなり、酸化物生成の反応速度が低下する可能性がある。反応速度の低下は、BMIm-TFA中での陽極酸化で生成した酸化皮膜内にFが取り込まれた要因の一つとして考えられる。

式2-3: $$\frac{S \times \alpha \times \rho}{Al_2O_3(MW)} \times 3 = \frac{S \times 10 \times 10^{-4}}{H_2O(MW)} \times \frac{0.06}{100}$$

電極表面積; S : 2 (cm^2)
Al_2O_3密度; ρ : 3.4(g/cm^3)
Al_2O_3分子量; Al_2O_3(MW) : 101.96
H_2O分子量; H_2O (MW) : 18.0
生成される酸化皮膜; α (cm)

以下、本章で述べた検討の結果をまとめる。

アニオンにFを持つイオン液体としてBMIm-TFAとBMIm-TFSAを用いアルミニウムの陽極酸化の検討を行った。BMIm-TFA中でのアルミニウムの陽極酸化では、Al_2O_3とAlF_3から構成される複合皮膜が生成した。絶縁破壊電圧は133 Vであり文献値と良く一致した。Al_2O_3/AlF_3複合皮膜では、ILsの最適化（アニオンの構造変更、他イオン液体との混合等）や、化成条件の変更（昇電圧速度、定電圧化成との組合せ等）により、皮膜中におけるAlF_3の分布を制御できる可能性がある。AlF_3濃度を制御できれば屈折率、絶縁定数の微調整が可能となり光学フィルムや防食材料への適用に有用となる。

BMIm-TFSA中でのアルミニウムの陽極酸化では、10 Vで保持すると副反応を伴うがAl_2O_3を生成することができる。40 V化成では酸化皮膜は溶解して絶縁性が低下した。アニオンのpKaが他ILsよりも小さいため、ILsに含まれるH_2Oの酸性度が高くなったことが要因と考えられる。一方、アニオンにFを持たないEMIm-LAC中でのアルミニウムの陽極酸化では、純度の高いAl_2O_3が生成した。この結果はILsがアルミニウムの陽極酸化用電解質として使用できる可能性を示している。

２．５　結言

本章では、ILs中におけるアルミニウムの陽極酸化挙動の解明を目的とし、Fを構造に持つ2種類のILsとFを持たない計3種類のILsを選定した。各ILs中の

陽極酸化で生成した酸化皮膜に対して、XPS測定を中心に検討を行った。本章で明らかになった要点を以下に示す。

（１）アニオンにFを持つBMIm-TFA中でのアルミニウムの陽極酸化では、Al_2O_3とAlF_3から構成される不均一な複合皮膜が生成する。

（２）BMIm-TFSA中でのアルミニウムの陽極酸化では、条件の選定次第で酸化皮膜（Al_2O_3）を生成することができるが、他ILsに比べ酸性度が高いため酸化皮膜の溶解が進む。

（３）EMIm-LAC中でのアルミニウムの陽極酸化では、バリヤー型Al_2O_3が生成する。

（４）ILs中でのアルミニウムの陽極酸化では、ILsに含有されるH_2Oが酸素供給源である可能性が高い。またILsアニオンのpKaは陽極酸化性を決定する重要なパラメータであり、酸化皮膜の生成に大きな影響を及ぼす。

参考文献

2-1) A. Despic and V. P. Parkhutik ; *Modern Aspects of Electrochemistry,* **20**, 401 (1989).

2-2) N. Baba ; *Hyomen Gijutsu,* **40**, 1321 (1989).

2-3) H. Takahashi ; *Hyomen Gijutsu,* **46**, (5), 390 (1995).

2-4) T. Sato ; *Hyomen Gijutsu,* **40**, 1325 (1989).

2-5) H. Takahashi, Y. Saito, M, Nagayama ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **33**, (5), 225 (1982).

2-6) M. Kato, E. Uchida, T. Kudo ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu,* **35**, (10), 475 (1984).

2-7) M. Yamada, T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi ; *Hyomen Gijutsu,* **58**, (6) 331 (2007).

2-8) M. Nagayama, H. Takahashi, and M. Koda ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu,* **30**, 438 (1979).

2-9) M. Nagayama ; *Denki Kagaku,* **11**, 862 (1985).

2-10) M. Maejima, K. Saruwatari, M. Hirata, H. Itoh, K. Teramoto, and Y. Kaneko ; *Fujikura Gihou*, **96**, 49 (1999).

2-11) N. Kanzaki, R. Shimatani, H. Takahashi, H. Tokumatsu ; *Hyomen Gijutsu*, **41**, 808 (1990).

2-12) K. Kanamura, S. Toriyama, S. Shiraishi, and Z. Takehara ; *J. Electrochem. Soc*., **142**, (5), 1383 (1995).

2-13) K. Oo, T. Nishina, I. Uchida ; *Electrochemistry*, **67**, 145 (1999).

2-14) K. Tachibana, Y. Sato, T. Nishina, T. Endo, K. Matsuki, and S. Ono ; *Electrochemistry,* **69**, 670 (2001).

2-15) M. Ue ; *Electrochemistry*, **75**, (8), 565 (2007).

2-16) M. Ue, F. Mizutani, S. Takeuchi, and N. Sato ; *J. Electrochem. Soc.,* **144**, (11) 3743 (1997).

2-17) K. Tachibana ; *Hyomen Gijutsu*, **58**, 337 (2007).

2-18) T. Welton ; *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).

2-19) J. G. Huddleston, R. D. Rogers ; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **57**, 139 (2004).

2-20) P. Bonhôte, A. P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzël ; *Inorg. Chem*., **35**, 1168 (1996).

2-21) M. Yoshizawa, A. Narita, H. Ohno ; *Aust. J. Chem*., **57**, 139 (2004).

2-22) K. Shiono, Y, Nitta ; *World patent WO 1995/15572.*

2-23) H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kuwana, T. Nukuda, Y. Aihara ; *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A695 (2003).

2-24) H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono ; *J. Power Sources*, **160**, 1308 (2006).

2-25) Y. Tanaka, K. Tachibana, T. Endo, T. Nishina, L. Yang, T. Ogata, M. Sugawara ; *ITE Lett. On Batteries, New Technologies & Medicine*, **8**, (3), 34 (2007).

2-26) C. Peng, L.Yang, Z. Zhang, K. Tachibana, Y. Yang, and S. Zhao ; *Electrochim. Acta*, **53**, (14), 4762 (2008).

2-27) M. Takeda ; *Capacitor Gijutsu,* **17**, 13 (2010).

2-28) C. Peng, L. Yang, Z. Zhang, K. Tachibana, and Y. Yang ; *J. Power Sources*, **173**, (1), 510 (2007).

2-29) C-C. Lee, M-C. Liu M. Kaneko, K. Nakahira, and Y. Takano ; *Appl. Optics,* **44**, (34), 7333 (2005).

2-30) K. Kuroda ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu,* **30**, (11), 606 (1979).

2-31) J. Dippy, S, Hughes, and A, Rozanski ; *J. Chem. Soc.*, **2492** (1959).

2-32) M. Ue, T. Sato, H. Asahina, K. Ida and S. Mori ; *Denki Kagaku,* **60**, 488 (1992).

2-33) M. Ue, H. Asahina and S. Mori ; *J. Electrochem. Soc.,* **142**, 2226 (1995).

2-34) M. S. Hunter, P. E. Fowle ; *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 481 (1954).

2-35) G. C. Wood, P. Skeldon, G. E. Thompson, and K. Shimizu ; *J. Electrochem Soc.*, **143**, (1), 74 (1996).

2-36) S. Ono, F. Mizutani, M. Ue and N. Masuko ; *Electrochem. Soc. Proc.,* **Vol. 2001-22**, 1129 (2001).

2-37) C. Wada, H. Aso, S. Ono ; *Electrochemistry*, **73**, 145 (2005).

2-38) M. Ue ; *Electrochemistry*, 8, 565 (2007).

2-39) G. Hass ; *J. Opt. Scc. Amer.*, **39**, 532 (1949).

2-40) H. Takahashi, M. Nagayama ; *Electrochim. Acta.*, **23**, 279 (1978).

第３章　微量の水を含む ILs 中でのアルミニウムの陽極酸化

３．１　緒言

アルミニウムの陽極酸化は、アルミニウム表面に安定なAl_2O_3を形成する技術であり[3-1)~3-3)]、多くの産業用途で活用されている[3-4)~3-7)]。

水溶液中でのアルミニウムの陽極酸化は、基材のアルミニウムと水溶液中の水との電気化学反応により進み、陽極反応は式3-1で表記できる。

式3-1：　$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$

水系電解質中での陽極酸化の模式図を図3-1に示す。

アルミニウム／Al_2O_3界面ではアルミニウムが溶解し（式3-2）、電解液／Al_2O_3界面ではH_2Oの電気分解が進みO^{2-}とH^+が生成する（式3-3）。

電極に電圧が印加されると、生成したAl^{3+}とO^{2-}は酸化皮膜内に移動し、アルミニウム/Al_2O_3界面、電解液／Al_2O_3界面でAl_2O_3が生成する（式3-4）。

式3-2：　$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$

式3-3：　$H_2O \rightarrow O^{2-} + 2H^+$

式3-4：　$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow 2Al_2O_3$

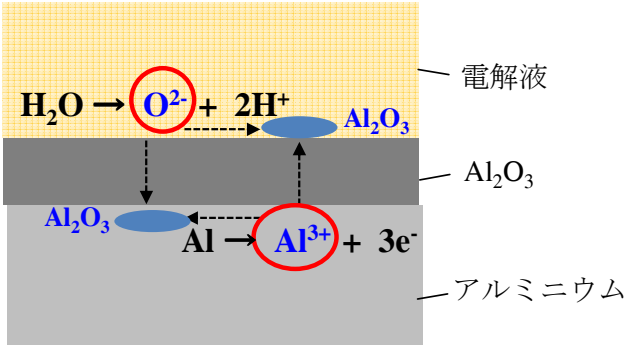


図 3-1　水系電解質中でのアルミニウムの陽極酸化

ポーラス型酸化皮膜は、酸あるいはアルカリ溶液中で得られ、防食処理や装飾品に利用される[3-5)]。一方、バリヤー型酸化皮膜はアンモニウム塩等の中性水溶液中で得られ、主に電解コンデンサの誘電体として利用されている

[3-6)~3-10)]。水系電解質中の陽極酸化に関して、電解液の種類、温度、電流密度、印加電圧等の電解条件が皮膜特性に及ぼす検討が行なわれている[3-11)~3-15)]。

一方、非水電解液中のアルミニウムの陽極酸化に関する研究は少なく、リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ（EDLC）が主な研究テーマとなっている[3-16)~3-21)]。

イオン液体（ILs）は蒸気圧が無視できるほど小さい、耐熱性が良好、高いイオン導電性などの特徴を有する[3-22)~3-26)]。電気化学デバイス用途では、リチウムイオン電池用のアルミニウム集電体に関して、ILsを含む電解液中でのアルミニウム集電体の陽極酸化挙動に関する研究が行われている[3-24)~3-26)]。

ILs中での陽極酸化反応は、高濃度非水電解質中での反応と類似していると考えられるため、ILs中での陽極酸化に関する研究は将来のデバイス開発に向け重要と考えられる[3-27)~3-29)]。

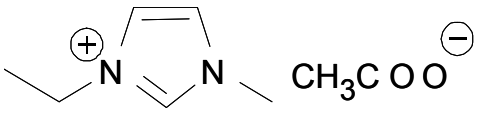
前章ではILs中でのアルミニウムの陽極酸化に関し、EMIm-LAC中で純粋なAl_2O_3が生成し、BMIm-TFA中でAl_2O_3とAlF_3からなる酸化皮膜が生成する結果を述べた。AlF_3生成に関しては既に数報の報告があるが、ILs中でのAl_2O_3生成は著者らの報告が初めてであった[3-30)]。

本章では酸化皮膜（Al_2O_3）を生成する3つのILsを用い、陽極酸化挙動、得られた酸化皮膜の特性を調べ、電気化学的に考察を行った結果を述べる。

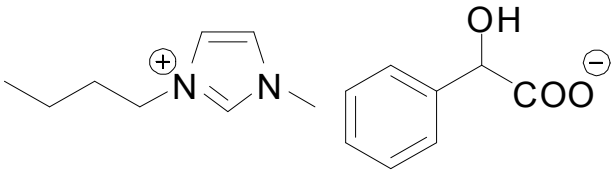
３．２　実験

３．２．１　ILsの選定

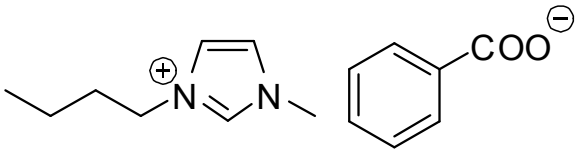
本研究では酸化皮膜（Al_2O_3）を生成するILsとしてpKaが中程度であり構造にFを持たず、アニオンにカルボキシル基を持つ1-ethyl-3methylimidazolium acetate(EMIm-ACE)、1-butyl-3methylimidazolium benzoate(BMIm-BEN)、1-butyl-3methylimidazolium mandelate(BMIm-MAN)の3つを選定した。本研究に用いたILsの化学構造を図3-2に示す。またILsのpKa、粘度、含水量、イオン導電度を表3-1に示す。なおpKaは、ILsを構成するアニオンの酸乖離定数(Ka)の負の常用対数[3-34)]である。



EMIm-ACE: 1-ethyl-3methylimidazolium acetate



BMIm-MAN: 1-butyl-3methylimidazolium mandelate



BMIm-BEN: 1-butyl-3methylimidazolium benzoate

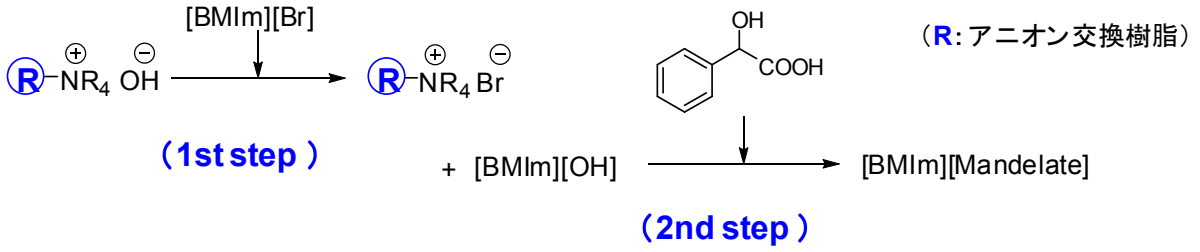
図 3-2　本研究に使用した ILs

表 3-1　本研究に用いた ILs の物性

	pKa	Viscosity (mPa･s)	Water Content (wt%)	Ionic Conductivity (mS/cm)
EMIm-ACE	4.8	139	0.79(7900ppm)	1.30
BMIm-BEN	4.2	1570	0.81(8100ppm)	0.47
BMIm-MAN	3.4	2950	0.34(3400ppm)	0.26

EMIm-ACEはシグマ・アルドリッチ社製の試薬を用い、BMIm-BEN、BMIm-MANはアニオン交換樹脂法[3-35]で合成したものを用いた。

本研究で用いたアニオン交換樹脂法の反応スキームを下図に示す。交換樹脂にハロゲン化物塩を通液して水酸化物塩に変換する1st step、ILsアニオンに対応する酸と反応させ目的のILsを得る2nd stepから構成される（スキーム2-1）。1st stepでハロゲンを低減できれば、2nd stepでハロゲンを使用しないため理論的には低ハロゲンのILs合成が可能となる。



スキーム 2-1　アニオン交換樹脂法の合成スキーム（BMIm-MAN の合成例）

BMIm-BEN、BMIm-MANは以下の手順で調整した。

BMIm-BENはアニオン交換樹脂90 gを約30 cm高さに充填したカラムに1-butyl-3methylimidazolium bromide(BMIm-Br)の5 wt%水溶液（13.695 g，62.5 mmol）を通液し、BMIm-OHを取得した。なお、BMIm-OHのハロゲン濃度が10 ppm以下になるまでこの作業を繰返し行った。続いて5 ℃に保持したBMIm-OHの5 %水溶液に安息香酸（7.633 g，62.5 mmol）の5 wt%水溶液を滴下し1時間攪拌した。反応溶液をろ過後、濃縮して溶媒を除去し目的化合物を薄褐色の油状物として20.26 g得た（収率95 %）。

BMIm-MANは上記と同じ仕様のアニオン交換樹脂を充填したカラムに1-butyl-3methylimidazolium bromide(BMIm-Br)の5 wt%水溶液（13.70 g，62.5 mmol）を通液し、BMIm-OHを取得した。続いて5 ℃に保持したBMIm-OHの5 wt%水溶液にマンデル酸（9.51 g，62.5 mmol）の5 wt%水溶液を滴下し1時間攪

拌した。反応溶液をろ過後、濃縮して溶媒を除去し目的化合物を薄褐色の油状物として21.35 g得た（収率92 %）。

合成したILsを減圧下85 ℃で24時間乾燥を行い、カールフィッシャー水分測定装置（三菱化学社製KF-100）にて含水量を確認後、試験に供した。

純度99.99 %、0.5 mm厚のアルミニウム板を浸漬サイズが10 × 10 × 0.5 mm^3となるよう、図3-3に示す形状に切り出した。このアルミニウム試料の表面の酸化物を除去するため、70 ℃の5 wt%の水酸化ナトリウム水溶液に30秒浸漬するアルカリ処理を行い、蒸留水で洗浄後、30 wt%の硝酸水溶液に60 秒浸漬して中和処理を行った。その後メタノールで洗浄、乾燥させ、測定サンプルとした。

３．２．２ 評価法

陽極酸化装置の概略を図3-3に示す。40 mm角のアルミニウムブロックを陰極とし、陰極にあけた穴（12 × 14.5 × 4.5mm^3）にILsを充填した。上記前処理を行ったアルミニウム試料をILs中に浸漬させ、両電極間に電圧を印加して試験を行った。なお電解質の這い上がり防止のため、アルミニウム電極のネック部にテープを貼り付けた。

電気化学測定にはポテンショガルバノスタット（北斗電工社製HA-3001A）とファンクションジェネレータ（北斗電工社製HB-104）を用いた。なお、大気中水分の影響を考慮し、これらの作業は露点が-70 ℃以下のグローブボックス内で行った。

予備実験として、EMIm-ACEを用いC-C法（Constant-Current法；両電極間に所定電流を流した時の電圧を検出する計測法）によりビーカーセルを用いた3極セルによる試験と、図3-3の2極セルによる試験を行った。3極セルで検出される電圧は陽極と参照電極間の電位差で、2極セルで検出される電圧は陽極と陰極間の電位差となる。3極セルと2極セルの結果は、次に述べる測定直後に観察された電圧差以外は良く一致した。この測定開始直後の電圧差は、参照電極を用いていない2極セルで生じる陽極と陰極間のILsの溶液抵抗および陰極の分極抵抗から生じるIRドロップにあたる。よってこれ以後のC-C

法による測定では、図3-3に示す2極セルを用い、計測電圧からIRドロップをさし引いた値を測定結果とした。

昇電圧法（両電極間に印加した電圧を所定掃引速度で上昇させた時の電流を検出する計測法）に関してもC-C法と同様に、EMIm-ACEを用いて予備試験を行った。2極セルで計測される電流値は、3極セルで計測される電流値に比べ測定直後の立ち上がりが遅かった以外両者の挙動は良く一致した。3極セルの電圧は陽極と参照電極間に印加され、2極セルの電圧は陽極と陰極間に印加される。この測定開始直後の立ち上がりの電圧差も、参照電極を用いていない2極セルで生じる陽極と陰極間のIRドロップにあたる。よってこれ以後の昇電圧法による測定では2極セルを用い、計測電圧からIRドロップをさし引いた値を測定結果とした。

X線光電子分光（X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS）分析用の試料には、昇電圧法で酸化皮膜形成を行った後、メタノールで洗浄乾燥し、ILsを除去した電極を用いた。XPS測定は、ULVAC-PHI社製 Quantum 2000を用いAl-Kα線源で行い、各種元素（Al_{2P}、F_{1s}、C_{1s}、N_{1s}、O_{1s}）の深さ方向の分析は、Ar^{+}銃によるイオンスパッタ法で行った。

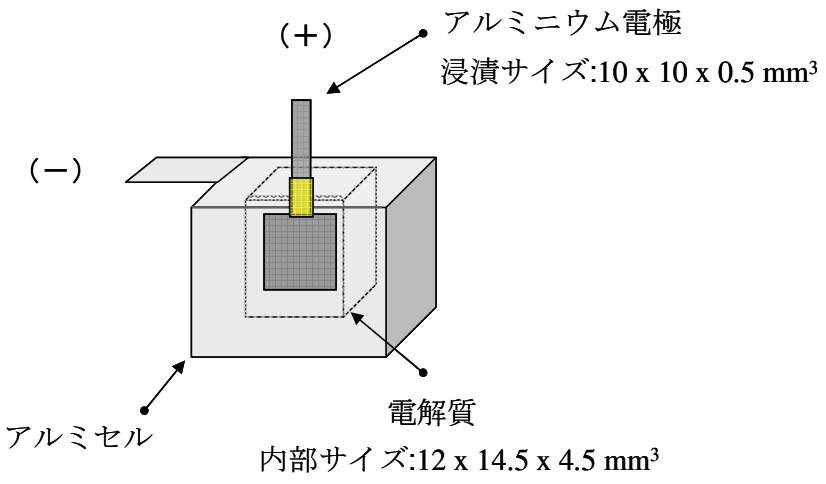


図 3-3　陽極酸化装置のモデル図

３．３　結果

３．３．１　各種ILs中におけるアルミニウムの電流-電圧特性

EMIm-ACE、BMIm-BEN、BMIm-MAN中にて昇電圧法（100 mV/s）で取得した電流−電圧特性を図3-4に示す。EMIm-ACEでは、20 Vから電流の上昇が速くなり35 Vで絶縁破壊した。BMIm-MANでは、40 Vから電流の上昇が速くなり105 Vで絶縁破壊した。BMIm-BENでは、電流は0.6 mAで安定し、118 Vで急激に上昇し絶縁破壊した。

一般に、バリヤー皮膜を生成する水系電解質中で、昇電圧法でアルミニウムの陽極酸化を行うと、絶縁破壊に至るまでは酸化皮膜生成に使われるほぼ一定の電流が流れ、絶縁破壊電圧（V_B）に達すると電流が急激に上昇する。

BMIm-BENでは上記に近い挙動を示すことから、バリヤー皮膜が生成している可能性が高い。一方、BMIm-MANとEMIm-ACEは絶縁破壊までに電流が徐々に増加し、定電流領域が確認されなかった。酸化皮膜生成とともに後述する副反応が同時に起こっていると考えられる。

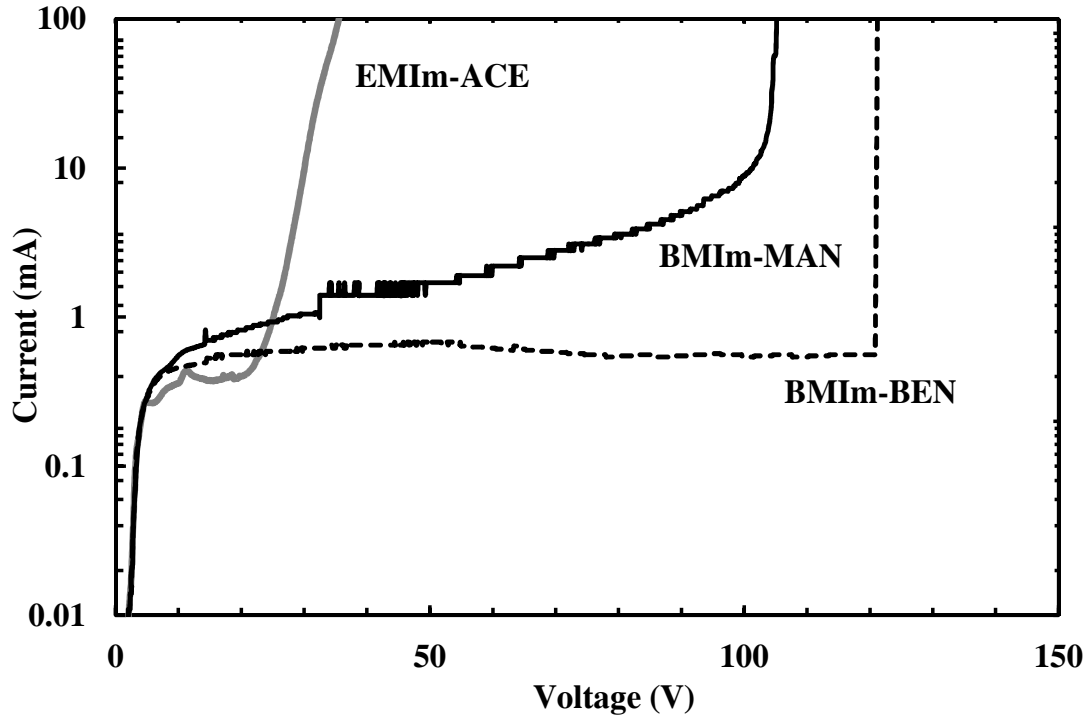


図 3-4　ILs 中でのアルミニウムの電圧－電流特性（100 mV/s）

３．３．２　ILs中でのアルミニウムの電圧-時間特性

EMIm-ACE、BMIm-BEN、BMIm-MAN中にてC-C法（0.5 mA/cm^2）で取得した電圧−時間（V-T）特性を図3-5に示す。EMIm-ACE中での電圧上昇は他の2つの電解質に比べて低く18 Vに留まった。BMIm-BEN中では、電圧は110 Vまで約600 sで直線的に上昇後、スパイク状に変化した。BMIm-MAN中では、電圧は108 Vまで約2000 sかけなだらかに上昇後、スパイク状に変化した。

一般に、バリヤー型酸化皮膜を生成する水系電解質中で、アルミニウムの陽極酸化をC-C法で行うと、電圧は時間に比例して上昇するが、ある電圧以上は上昇しない。この電圧値は火花電圧と呼ばれ、イオン伝導による皮膜形成から電子伝導による皮膜の絶縁破壊に移行する電圧を意味する。本研究では、火花電圧を絶縁破壊電圧（V_B）と定義する。BMIm-BEN中では水系電解質中と似た挙動を示すことから、バリヤー皮膜が生成していると考えられる。

BMIm-BEN、BMIm-MAN中でのV_B値は、C-C法、昇電圧法で概ね同じ値を示した。またEMIm-ACE中における、C-C法での最高到達電圧（18 V）は昇電圧法の電流が急上昇し始めた電圧値（18 V）と一致した。これは、18 V以上で副反応が活発になることを示唆する結果である。

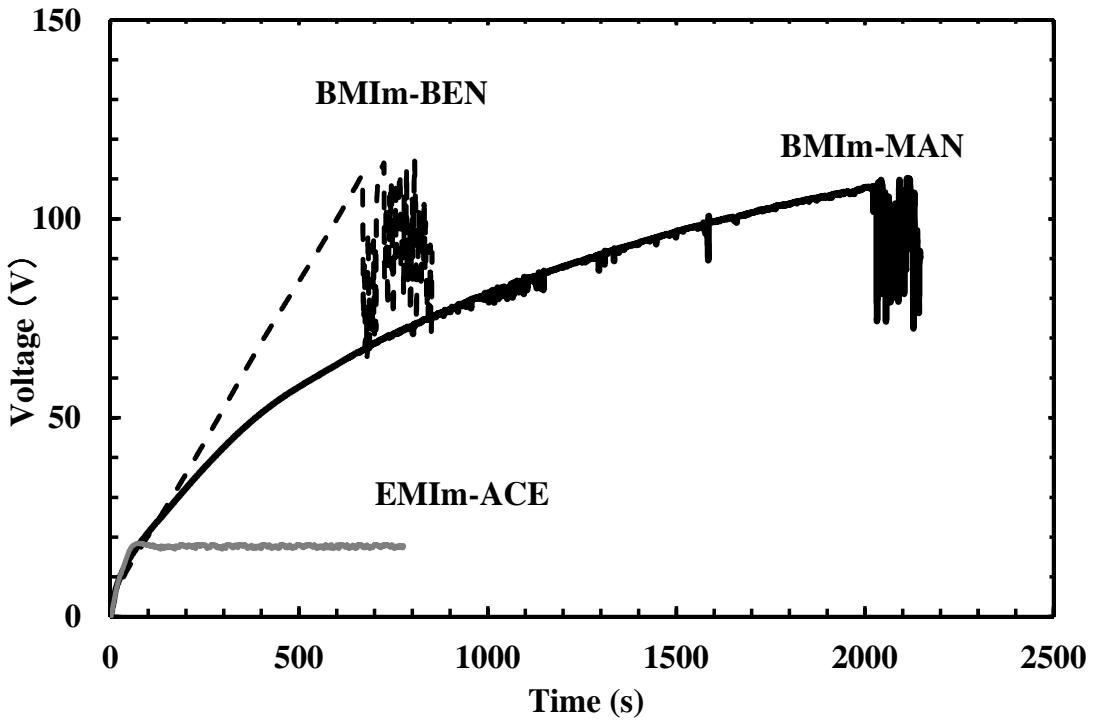


図 3-5　ILs 中でのアルミニウムの電圧ー時間特性（0.5 mA/cm^2）

３．３．３　ILs中で生成した酸化皮膜のXPS、SEM特性

３．３．３．１　EMIm-ACE中で生成した酸化皮膜特性

EMIm-ACE中にて昇電圧法（100 mV/s , 最高到達電圧30 V）で生成した酸化皮膜のXPS深さ方向原子濃度分布およびXPS深さ方向結合エネルギースペクトルの測定結果をそれぞれ図3-6(a)、(b)に示す。図3-6(b)よりAl_{2P}、O_{1s}光電子強度のピーク位置の結合エネルギーはそれぞれ74～75 eV、531～532 eVであることから、皮膜組成はAl_2O_3と決定できる[3-30)]。Al_{2P}、O_{1s}、C_{1s}の3種類のピークが観察され、図3-6(a)よりスパッタリング時間の経過に伴いC_{1s}の強度は小さくなった。

陽極酸化時、酸化皮膜中に発生する電場の影響により、電解質のアニオンは酸化皮膜中に侵入することが知られており[3-12), 3-13), 3-36), 3-37)]、C_{1s}はEMIm-ACEのアニオン成分である可能性が高い。

Al_{2P}/O_{1s}の原子濃度の比はスパッタリング時間50 minまでの領域で33/58≒0.57であった。この値はAl_2O_3の元素量の比(Al_{2P}/O_{1s}=0.66)に比べ小さい値となった。要因として水和物の生成、アニオンの酸化皮膜への侵入によるO_{1s}量の増加が考えられる[3-36)]。

陽極酸化の25 V以降、電流が増加し陽極および陰極近傍からガス発生が確認された。一般に、高濃度水溶液中でのアルミニウムの陽極酸化では電極及び酸化皮膜の副反応が起こりやすく[3-3), 3-8), 3-37)]、EMIm-ACE中の陽極酸化で生じる副反応はアニオンの酸化皮膜への侵入、EMIm-ACEの分解、酸化皮膜の溶解などと考えられる。

スパッタリング時間が50 minを過ぎると、Al_{2P}の強度は上昇し始め、O_{1s}の強度は減少し始める。これはスパッタリング深さが下地のアルミニウムに到達したことを意味する。アルミニウム濃度の上昇およびAr^+銃によるスッパタリング半径を考慮し、酸化皮膜厚みに相当するスパッタリング時間を80 minと見積った。（図3-6(a)の矢印参照）

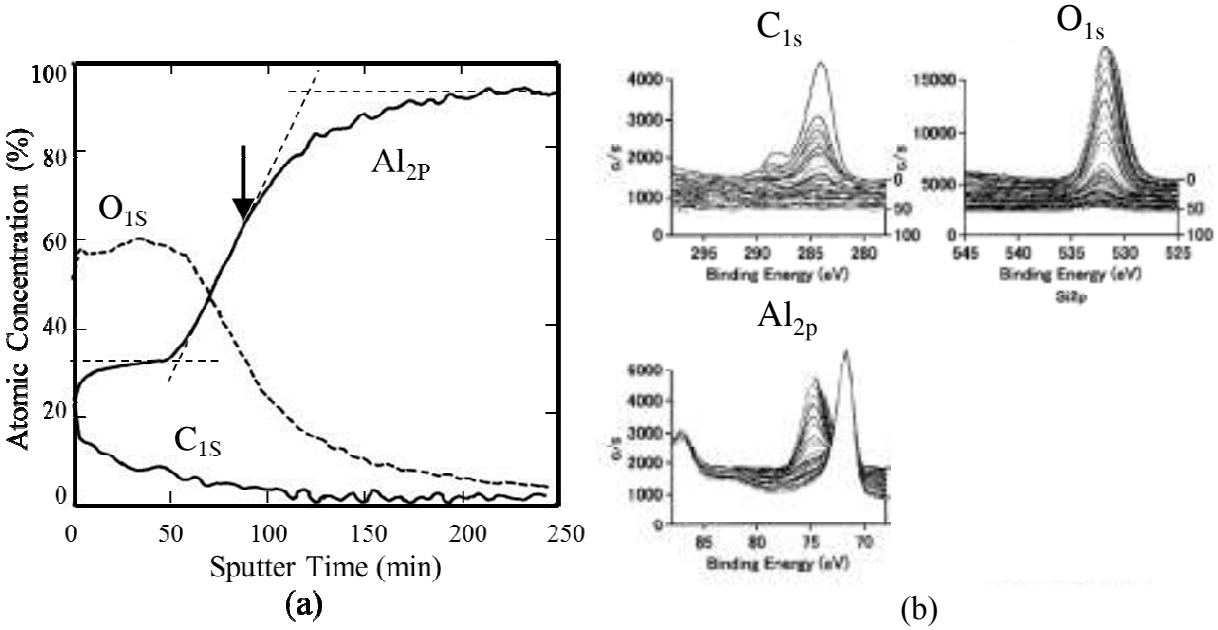
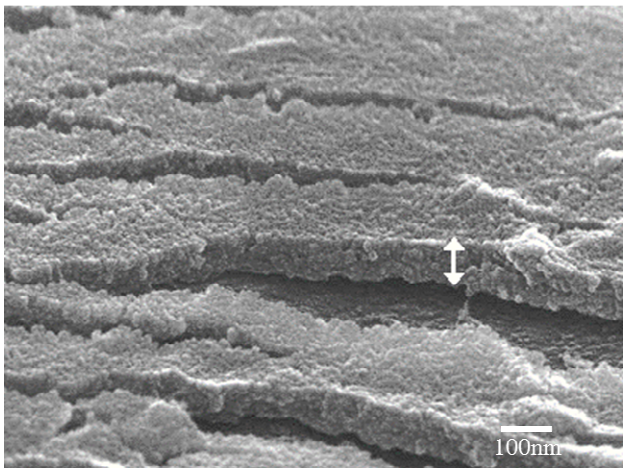


図 3-6(a),(b)　EMIm-ACE 中で生成した酸化皮膜の XPS 特性（30 V 化成）

酸化皮膜のSEM像を図3-6(c)に示す。厚さ105 nmのポーラス型酸化皮膜が確認された。スパッタリングレートは105 nm/80 min≒1.3 nm/minと算出される。

一般に、ポーラス皮膜は酸性水溶液中で生成し、セル中心部に貫通した空隙を持つ六角柱のAl_2O_3セルから構成される[3-38), 3-39)]。また、少量の水を含む有機電解質中で生成した酸化皮膜は、中性水溶液中で生成するバリヤー型酸化皮膜と大きく構造が異なる[3-19), 3-27), 3-28)]。

例えば10～1000ppmの水分を含むテトラメチルハイドロジェンフタレート（tetramethylammonium hydrogen phtallate）/γ-ブチロラクトン（γ-butyrolactone）中でのアルミニウムの陽極酸化では、酸化皮膜の平坦性、外観が含水量の影響を受け、300 ppmでは層状の酸化皮膜が生成するが、700 ppmでは、表面に不規則な浅い窪みがある酸化皮膜が生成する[3-19), 3-28)]。本研究で用いた3種ILsの含水量の影響は後述する。



(c)

図 3-6(c)　EMIm-ACE 中で生成した酸化皮膜の SEM 画像（30 V 化成）

３．３．３．２　BMIm-BEN中で生成した酸化皮膜のXPS、SEM特性

BMIm-BEN中にて昇電圧法（100 mV/s , 最高到達電圧40 V）で生成した酸化皮膜のXPS深さ方向原子濃度分布の測定結果、XPS深さ方向結合エネルギースペクトルの測定結果および電極表面のSEM画像をそれぞれ図3-7(a)～(c)に示す。図3-7(a)の結果より、酸化皮膜厚みに相当するスパッタ時間を155 minと見積った。C_{1s}は観察されなかったことから、酸化皮膜内にアニオンは浸入していないと考えられる。図3-7(b)に示すAl_{2P}およびO_{1s}の結合エネルギーから皮膜組成はAl_2O_3と決定できる。さらに、図3-7(c)に示すSEM画像より80 nmの均質な酸化皮膜の生成が確認された。酸化皮膜のスパッタリングレートは80 nm/155 min ≒ 0.52 nm/minと算出される。この値は1.0 wt%アジピン酸アンモニウム水溶液中で生成するバリヤー型酸化皮膜（Al_2O_3）のスパッタリングレート（0.43 nm/min）と概ね一致したことから生成した酸化皮膜はバリヤー型であると考えられる。

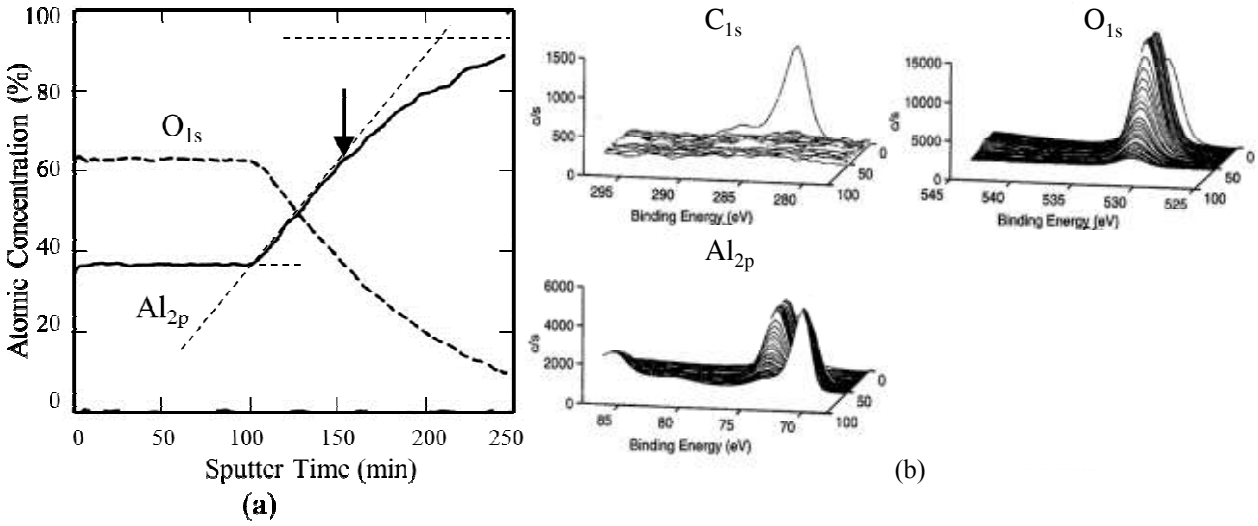
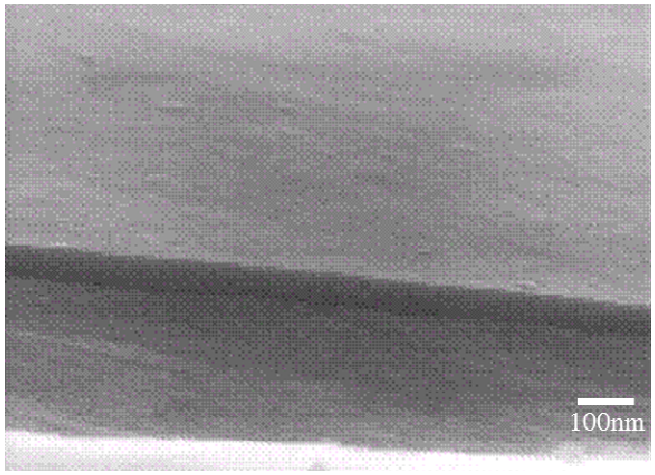


図 3-7(a),(b)　BMIm-BEN 中で生成した酸化皮膜の XPS 特性（40 V 化成）



(c)

図 3-7(c)　BMIm-BEN 中で生成した酸化皮膜の SEM 画像（40 V 化成）

３．３．３．３　BMIm-MAN中で生成した酸化皮膜のXPS、SEM特性

BMIm-MAN中にて昇電圧法（100 mV/s , 最高到達電圧40 V）で生成した酸化皮膜のXPS深さ方向原子濃度分布、XPS深さ方向結合エネルギースペクトルの測定結果および電極表面のSEM画像をそれぞれ図3-8(a)～(c)に示す。図3-8(a)の結果より酸化皮膜厚みに相当するスパッタ時間を140 minと見積った。C_{1s}は酸化皮膜表面のみで観察され、内部で観察されなかったことから、酸化皮膜内

にアニオンは浸入していないと考えられる。また図3-8(b)に示すAl_{2P}、O_{1s}の結合エネルギーから皮膜組成はAl_2O_3と決定できる。

図3-8(c)のSEM画像より、90 nmの均質な酸化皮膜が確認された。酸化皮膜のスパッタリングレートは90 nm/140 min ＝ 0.64 nm/minと算出される。この値はBMIm-BENでの値（0.52）に近く、膜質も均質であることからバリヤー皮膜が生成していると考えられる。しかしながら、図3-4の電圧-電流特性に副反応が見られるので、皮膜構造の詳細を別の方法で確認した。結果は後述する。

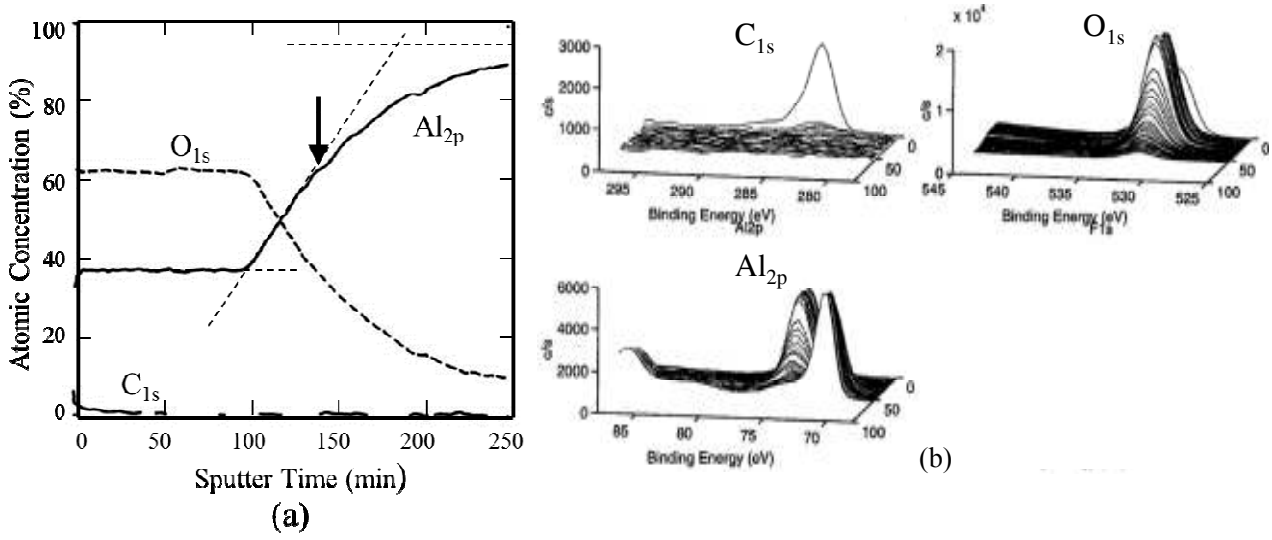
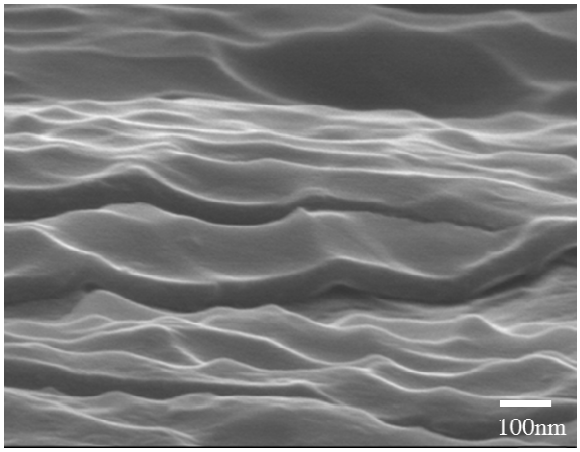


図 3-8(a),(b)　BMIm-MAN 中で生成した酸化皮膜の XPS 特性（40 V 化成）



(c)

図 3-8(c)　BMIm-MAN 中で生成した酸化皮膜の SEM 画像（40 V 化成）

BMIm-BENおよびBMIm-MAN中にて昇電圧法（100 mV/s ，最高到達電圧80 V）で生成した酸化皮膜のSEM画像をそれぞれ図3-9(a)、(b)に示す。

BMIm-BEN、BMIm-MAN中でそれぞれ160 nm、140 nmの均質な酸化皮膜の生成が確認された。最高到達電圧が40 Vから80 Vへ上昇することで、BMIm-BEN中での膜厚は80 nmから160 nmに、BMIm-MANでは90 nmから140 nmに増加した。

BMIm-BEN中での膜厚は電圧に比例し成長するが、BMIm-MANはBMIm-BENよりも成長は緩やかとなった。図3-4の電流‐電圧曲線からBMIm-MANは40 V以降で電流が大きく上昇しており、最高到達電圧が80 Vの陽極酸化では副反応に使用される電荷が増えていると考えられる。陽極酸化反応に使用された電荷の詳細については後述する。

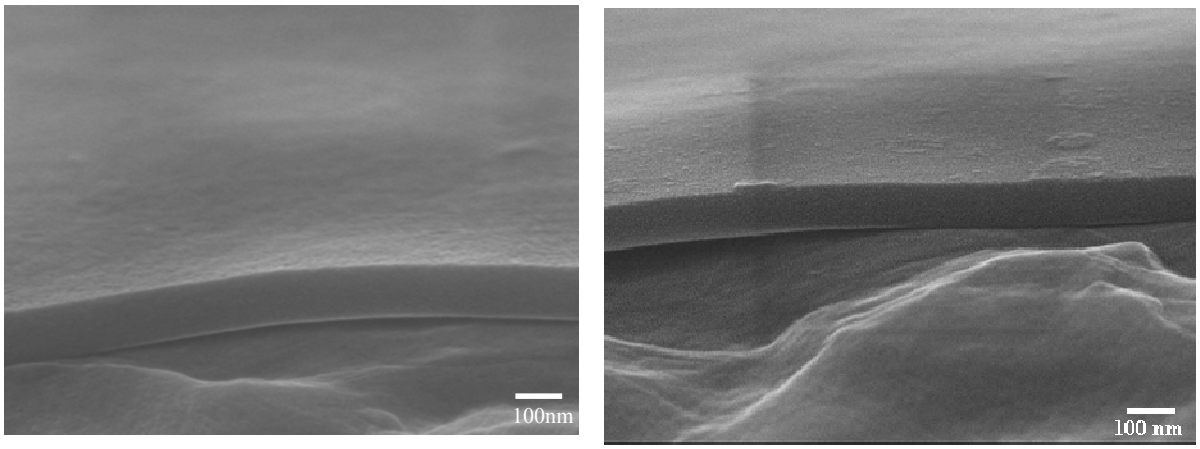


図 3-9　ILs 中で生成した酸化皮膜の SEM 画像（80V 化成）
(a) BMIm-BEN、(b) BMIm-MAN

３．３．４　ILs中で生成した酸化皮膜の物性

BMIm-MAN中で生成した酸化皮膜の欠陥有無を調べるため再アノード酸化、すなわち作製した酸化皮膜を中性電解液中でアノード酸化することにより電解初期に立ち上がった電圧（ジャンプ電圧）とジャンプ後の勾配を測定するこ

とにより酸化皮膜の厚さと皮膜の空隙率を電気化学的に求める方法[3-12), 3-14), 3-41), 3-42)]を行った。

計測する酸化皮膜は、BMIm-BEN、BMIm-MANおよび1 wt%アジピン酸アンモニウム水溶液中で昇電圧法（100 mV/s , 最高到達電圧40 V、80 V）で作製した。上記方法で酸化皮膜を生成した電極を1 wt%のアジピン酸アンモニウム水溶液中に設置し、C-C法（0.5 mA/cm^2）で再アノード酸化を行った。

再アノード酸化でのV-T曲線を図3-10に示す。いずれの溶液中で生成した酸化皮膜も再アノード酸化では初期に電圧が急激に上昇した。電圧の上昇速度はアジピン酸アンモニウム水溶液中で生成した酸化皮膜に比べ、ILs中で生成した酸化皮膜の方が遅かった。測定初期に電圧が急激に上昇した後、BMIm-BEN、1.0 wt%アジピン酸アンモニウム水溶液中で生成した酸化皮膜は、一定の傾きで直線的に上昇した。一方、BMIm-MAN中で生成した酸化皮膜では、電圧は小刻みに変化し、BMIm-BENおよび1 wt%アジピン酸アンモニウム中で生成した酸化皮膜と比べ殆ど上昇しなかった。

一般に、再アノード酸化を行うとあらかじめ作製した酸化皮膜が抵抗となるため、電圧は酸化皮膜の厚さに応じて、測定開始後急激に上昇（ジャンプ）する。その後、基材を陽極酸化したときと同じ傾きで電圧が上昇し酸化皮膜が成長するが、酸化皮膜に空隙がある場合は、傾きが緩やかになる[3-14)]。

初期に急激に上昇する電圧の高さは、酸化皮膜の膜厚と相関するため、ILs中で生成した酸化皮膜はアジピン酸アンモニウム中で生成した酸化皮膜と同程度の膜厚であると考えられる。一方、ジャンプ後の電圧上昇挙動は、酸化皮膜の欠陥有無に相関するため、電圧が上昇しにくいBMIm-MAN中で生成した酸化皮膜には多くの欠陥が存在すると考えられる。

SEM画像からBMIm-BEN、BMIm-MAN中で生成した酸化皮膜に違いがあることは確認できなかったが、再アノード酸化特性で両者の違いが明らかとなった。また、BMIm-BEN中で生成した酸化皮膜の再アノード酸化特性が、アジピン酸アンモニウム中で作製した酸化皮膜と概ね同等であったことは、ILsの電解質用途への適用が可能であることを示している。

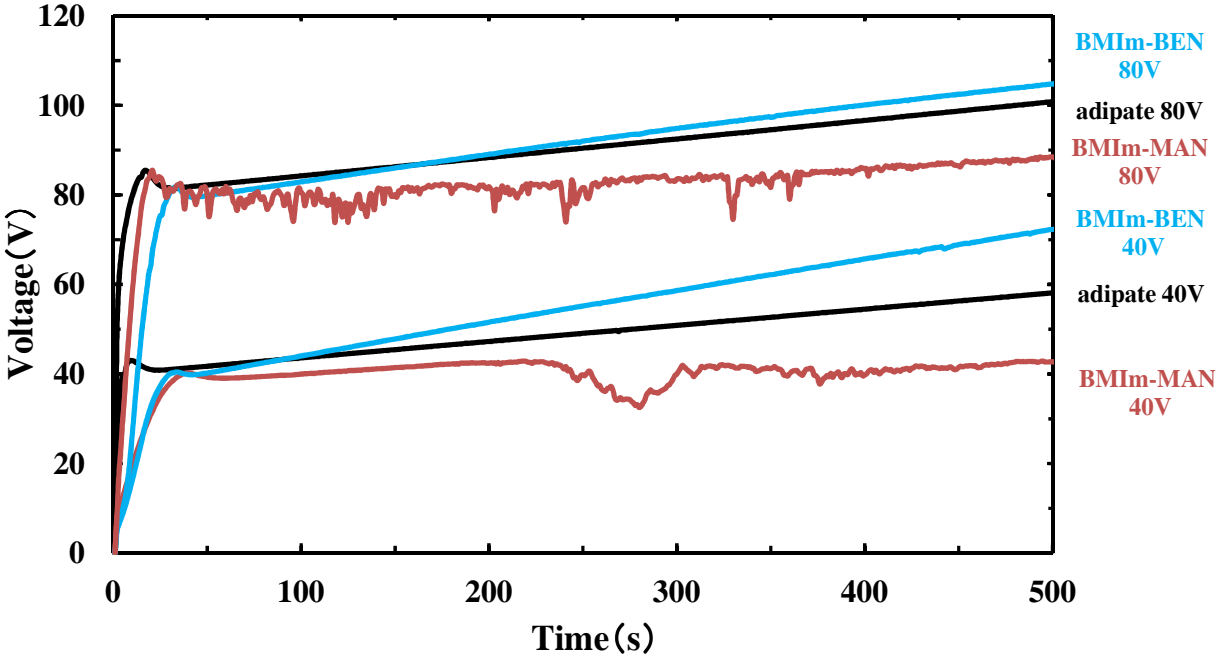


図 3-10　各種 ILs 中で生成した酸化皮膜の再アノード酸化特性（40 V, 80 V 化成）

酸化皮膜の物性評価のため、各種ILs中にて昇電圧法（100 mV/s，最高到達電圧40 V）で生成した酸化皮膜の静電容量を下記の方法で算出した。

測定に用いたセルを図3-11に示す。15 wt%アジピン酸アンモニウム水溶液を入れた1000 CCのビーカーセルを準備し、KDK販売社の陰極用エッチドアルミニウム箔C518（375～480 μ F/cm^2）を150 mm × 300 mmに切り出し、ビーカーの内壁に沿って配置した。各種ILs中にて昇電圧法（100 mV/s，最高到達電圧40 V）で酸化皮膜を生成した陽極（浸漬サイズ：10 × 10 × 0.5 mm^3）をビーカー中央に設置し、上記陰極箔を対極としてLCRメータ（日置電機社製3522-50）を用いて0.5 Vrms、120 Hzでの液中容量を計測した。

液中容量は陽極、陰極の直列合成容量（$C_{正負}$）である。本測定系では陰極容量が正極に比べ極めて大きいため、式3-5に従い$C_{正負}$は正極容量（$C_{正}$）となる。正極容量は式3-6で表記できるため、膜厚が計測できれば比誘電率を算出できる。

各種溶液中で生成した酸化皮膜の静電容量、SEM画像から見積った酸化皮膜厚み、比誘電率を表3-2に示す。1 wt%アジピン酸アンモニウム水溶液中で生成

した酸化皮膜の静電容量は140 nF/cm^{2}であることから、比誘電率は13.2と算出される。この値は一般的なAl_2O_3の比誘電率の報告値（8～10、中央値：9）よりもやや大きい。EMIm-ACE、BMIm-MAN、BMIm-BEN中で生成した酸化皮膜の比誘電率はそれぞれ1 wt%アジピン酸アンモニウム水溶液中で生成した酸化皮膜の31.8倍、1.5倍、0.97倍であった。小野らは酸化皮膜中のポア（空隙）に充填されている電解液の量が酸化皮膜の比誘電率に大きな影響を与えると報告しており[3-12]、EMIm-ACE、BMIm-MANの比誘電率が大きい理由は、酸化皮膜中のポア量が多いためであると考えられる。

表 3-2　酸化皮膜の物性（昇電圧法 40 V 化成）

電解質	容量 (nF/cm^2)	厚み (nm)	比誘電率 (−)
EMIm-ACE	3553	105	421 (31.8)
BMIm-BEN	142	80	12.9 (0.97)
BMIm-MAN	198	90	20.1 (1.5)
Adipate(1wt%) 溶液	140	84	13.2 (1.0)

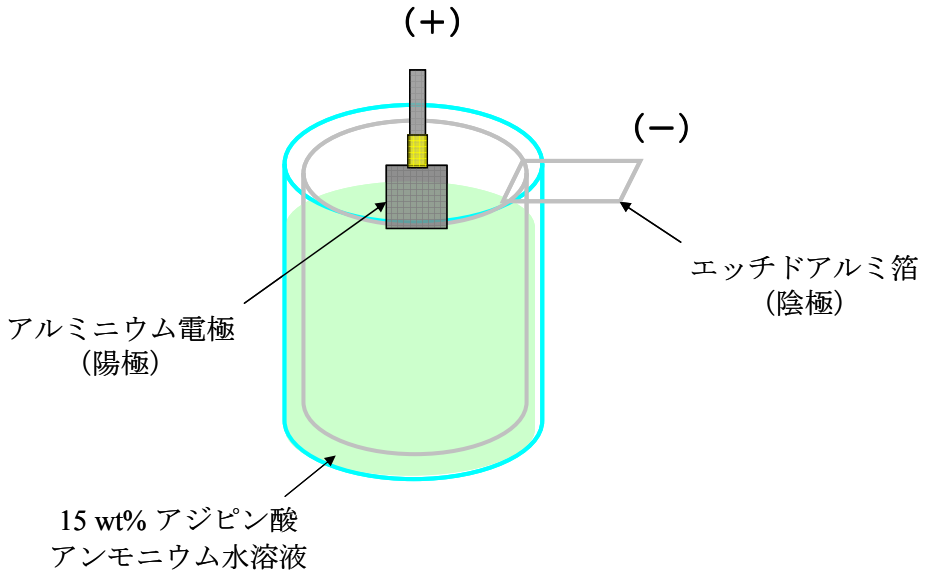


図 3-11 容量測定に用いた電気化学セル

式3-5:

$$\frac{1}{C_{正負}} = \frac{1}{C_{正}} + \frac{1}{C_{負}} = \frac{C_{負} + C_{正}}{C_{正} * C_{負}}$$

$$C_{正負} = \frac{C_{正} * C_{負}}{C_{負} + C_{正}} = \frac{C_{正} * C_{負}}{C_{負}} = C_{正}$$

$$C_{負} >> C_{正}$$

式3-6:

$$C = \frac{\varepsilon S}{d} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{d}$$

S ：電極面積（m^2）
d ：電極間距離（m）
ε ：誘電体の誘電率（F/m）
ε_0：真空中の誘電率（F/m）
ε_r ：誘電体の比誘電率

３．４　考察

３．４．１　ILs中でのアルミニウムの陽極酸化反応メカニズム

高濃度水系電解質中でのアルミニウムの陽極酸化反応メカニズムを図3-12に示す。緒言で述べた通り、主反応はアルミニウム/Al_2O_3界面（領域①）、電解液／Al_2O_3界面（領域②）でのAl_2O_3生成である。Al^{3+}とO^{2-}の反応が起こる際、H_2OあるいはOH^-の脱プロトン反応も起こるため、電解液/ Al_2O_3界面（領域②）のpHは低下し、酸化皮膜の溶解が進み易い雰囲気となる。

電解質濃度が高い場合はAl^{3+}はO^{2-}だけでなく電解質アニオンとも結合し、電解質アニオンとAl^{3+}はゼロ電荷の複合体（$Al_2O_{3-y}An_y$）（An ; アニオン）を生成し、酸化皮膜中に取り込まれる場合（領域③）や、電解液中に負電荷を持つアニオン（$Al_m^{3+}An_n^{nX-}$）$^{3m-Xn}$として電解液中へ溶解する場合（領域④）がある。（ここで$3m-Xn < 0$）

ILs中での陽極反応は概ね上記モデルに従うと考えられる。ILsは高濃度水系電解質と比較しても、電解質濃度が高く、含水量が少ないため、アニオン-Al^{3+}複合体の生成され易さや、生成した複合材料の溶解し易さがアニオン種によって大きく異なる可能性がある。

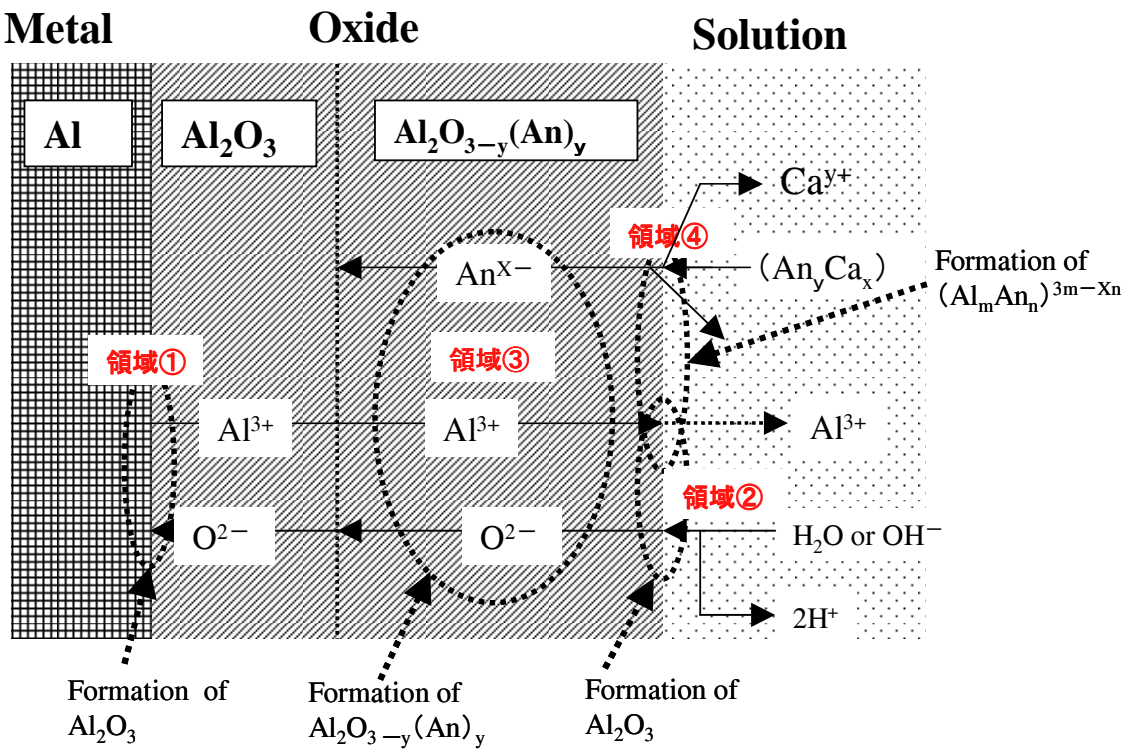


図 3-12　ILs 中でのアルミニウムの陽極酸化メカニズム
（アニオンが酸化皮膜に取り込まれる場合）

３．４．２　ILs種によるアルミニウムの陽極酸化挙動の違い

EMIm-ACE、BMIm-BEN、BMIm-MAN中の陽極酸化の絶縁破壊電圧（V_B）は、図3-4のV-T曲線よりそれぞれ35 V、105 V、118 Vである。V_Bは表3-1に示すpKa、粘度、含水量、イオン導電率などのILsのパラメータと相関がない。水溶液中の陽極酸化では、絶縁破壊電圧（V_B）が電解質の導電率の対数に反比例するとの報告があるが [3-43)] 、ILsに関してはそのような傾向は確認されなかった。

水系電解質中での陽極酸化におけるAl_2O_3の絶縁破壊のメカニズムに関し、電子雪崩理論と電気歪理論の二つが知られている [3-4), 3-7), 3-40), 3-43), 3-44)] 。電子雪崩理論は以下の(1)～(4)のステップで進む。(1)酸化皮膜／溶液界面に印加される電場により、電解液（電解質あるいは水）が酸化分解し、その際生成した電子が酸化皮膜（Al_2O_3）中に注入される。(2)注入された電子は酸化皮膜中で他の原子と衝突して新しい電子が放出される。(3)放出された電子は、他の電子と衝突して次々と電子の数が増える。(4)電子の数が雪だるま式に増大し、酸化皮膜の

絶縁破壊が起こる。

一方、電気歪理論は以下の(1)～(3)のステップで進む。(1)酸化皮膜に印加される電場により、圧縮応力が酸化皮膜にかかる。(2)圧縮応力により酸化皮膜にクラックやスリップが発生する。(3)クラックやスリップに電子電流が集中し電子雪崩が起こり絶縁破壊に至る。

本研究の結果では3種のILsでV_Bが異なる。また、酸化皮膜への電子注入のし易さは電解質アニオンに依存し、濃度が高いほど影響が顕著である報告もあるため[3-9), 3-44), 3-45)]、前者の絶縁破壊メカニズムが当てはまる可能性が高い。

3種のILsで確認された陽極酸化挙動の違いは、以下に示すアニオン構造の違いで説明できると考えている。すなわち、EMIm-ACEが他の2つのILsと比べ陽極酸化性が低い要因は、他のILsよりもアニオンの分子量が小さいため陽極近傍のアニオンのモル濃度が高くなり酸化皮膜が溶解しやすいこと、アニオンサイズが小さいため酸化皮膜（Al_2O_3）中に侵入したアニオンの影響により、純粋なAl_2O_3に比べ酸化皮膜が溶解しやすいことが考えられる。一方、BMIm-BENとBMIm-MANの陽極酸化性の違いは、アニオンサイズがほぼ同じであり、上記の考え方では説明できない。推定の域を出ないが、両者の違いはアニオンのOH基有無に依存すると考えている。すなわち、アニオンにOH基を持つBMIm-MANの方が、BMIm-BENに比べアルミニウムやAl_2O_3層へアニオンが吸着しやすいと考えられる。その結果BMIm-MANの方がBMIm-BENに比べ電極界面のアニオン濃度が高くなることにより、陽極酸化性に有意差が現れたと考えている。

３．４．３　ILs中のアルミニウムの陽極酸化における酸素供給源

陽極酸化反応の総電流(I_{total})はイオン電流(I_i)と電子電流(I_e)から構成される。式3-7中のI_eは電解質の分解に使われる電流が主要因である。一方、I_iは酸化皮膜生成に使われる電流(I_f)、酸化皮膜の溶解やアニオンの酸化皮膜侵入に使われる電流(I_d)から構成される。

式3-7～3-10より陽極酸化の総電荷（Q_{total}）は式3-11で表記できる。

式3-7：$I_{total} = I_i + I_e$

I_{total}；陽極酸化反応の総電流、I_i；イオン電流、I_e；電子電流

式3-8：$Q_{total} = Q_i + Q_e$

Q_{total}；陽極酸化反応の総電荷、Q_i；イオン電流関連電荷、Q_e；電子電流関連電荷

式3-9：$I_i = I_f + I_d$

I_f；酸化皮膜生成に使われる電流、I_d；酸化皮膜の溶解、アニオンの酸化皮膜侵入に使われる電流

式3-10：$Q_i = Q_f + Q_d$

Q_f；酸化皮膜生成に使われる電荷、Q_d；酸化皮膜の溶解、アニオンの酸化皮膜侵入に使われる電荷

式3-11：$Q_{total} = Q_f + Q_d + Q_e$

Q_{total}；陽極酸化反応の総電荷、Q_f；酸化皮膜生成に使われる電荷、Q_d；酸化皮膜の溶解、アニオンの酸化皮膜侵入に使われる電荷、Q_e；ILsの分解に使われる電荷

BMIm-BEN、BMIm-MAN中での陽極酸化反応に使用される電荷の詳細を調べ、陽極酸化における酸素供給源に関して考察した。

C-C法（0.5 mA/cm^2、最高到達電圧；40 V, 80 V）で陽極酸化を行った際の総電荷量、Al溶出量、ILs分解量、酸化皮膜へのアニオン侵入有無を表3-3に示す。なおAl溶出量、ILs分解量の分析はそれぞれ誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）で行い、酸化皮膜へのアニオン侵入はXPS深さ方向原子濃度分布結果での検出元素から判断した。

BMIm-BEN（最高到達電圧；40 V）中ではAl溶出量、ILs分解量が検出限界以下で、XPS結果より酸化皮膜へのアニオン侵入もないため、副反応は発生していない。

酸化皮膜（Al_2O_3）生成の酸素供給源は、ILsアニオンの分解物あるいは、ILs中に含まれる水の何れかである。BMIm-BEN（最高到達電圧；40 V , 80 V）、

BMIm-MAN（最高到達電圧；40 V）ではILsの分解、酸化皮膜へのアニオン侵入がないのでILs中の水が酸素供給源である。一方、BMIm-MAN（最高到達電圧；80 V）ではILsの分解が確認されており、酸素供給源を水のみとは断定できない。

表 3-3　陽極酸化における使用電荷、Al 溶出量、ILs 分解量

電解質	使用電荷 (mC)	Al溶出量 (ppm)	ILs分解量 (%)	酸化皮膜厚み(nm)	酸化皮膜へのアニオン侵入
BMIm-BEN(40V)	237	<0.5	<0.1	80	なし
BMIm-BEN(80V)	471	1.0	<0.1	160	なし
BMIm-MAN(40V)	275	8.2	<0.1	90	なし
BMIm-MAN(80V)	963	15.6	0.8	140	なし
		定量下限 0.5 ppm	定量下限 0.1 %		

３．４．４　BMIm-MANの陽極酸化に使われた電荷に関する考察

BMIm-MAN（最高到達電圧；80 V）中での陽極酸化反応に使われた電荷（Q_{total}）の詳細を調べた。Q_{total}、Q_fは実測値より求めることができ、Q_dはAl溶出量から算出できる。一方、式3-11の関係があるのでQ_{total}、Q_f、Q_dが分かれば四則計算によりQ_eを求めることができる。

BMIm-MAN（最高到達電圧；80 V）の陽極酸化反応で使用された総電荷（Q_{total}）は実測（1 mA, 963s）より963 mCである。酸化皮膜生成に使用した電荷（Q_f）は副反応が起こっていないBMIm-BEN（最高到達電圧；80 V）中での皮膜生成電荷（実測値より471 mC）を代用した。

Q_dは酸化皮膜の溶解、アニオンの酸化皮膜侵入に使われる電荷の和である。酸化皮膜の溶解に使われる電荷は、BMIm-MAN（最高到達電圧；80 V）中でのAl溶出量15.6 ppm (mg/kg)を式3-12に代入し334 mCと算出した。

アニオンの酸化皮膜侵入に使われる電荷は、XPS結果よりBMIm-MAN中での陽極酸化では40 V、80 Vともに酸化皮膜内へのアニオンの侵入は確認されていないため0とした。

Q_{total}、Q_f、Q_dが分かったので式3-11よりBMIm-MANの分解に使用された電荷

（Q_e）は158 mCとなる。BMIm-MAN中でのQ_f、Q_d、Q_eの割合は概ね3：2：1であり、皮膜生成電荷（Q_f）と副反応（$Q_d + Q_e$）に使われる電荷は概ね同じである。一部仮定が必要であるがAl溶出量、ILs分解量の分析値を用いることで、電荷の利用状態を見積ることができた。

式3-12： $Q_{BMd} = (nF/M_{Al}) \times S \times W_d$

$$Q_{BMd} = (3 \times 96500/26.98) \times 2 \times 15.6 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3}$$

$$= 0.334\ C = 334\ mC$$

n；Alの原子価、F；ファラディー定数、M_{Al}；Al分子量

S；試料面積、W_d；単位面積あたりのAlの溶解量(g/cm^2)

３．４．５　ILsの陽極酸化における含水量の影響

有機電解液中のアルミニウムの陽極酸化では、酸化皮膜構造が含水量の影響を受けることが知られており[3-15)]、ILsに関しても含水量の影響を調べた。

BMIm-MANに所定量の水分を添加し、C-C法（0.5 mA/cm^2）でアルミニウムの陽極酸化を行った。結果を図3-13に示す。含水量が0.34 wt%から10 wt%に変化するとV-T曲線の傾きは急になり、50 wt%、90 wt%では0.34 wt%よりも緩やかになった。V_Bの値は0.34 wt%、10 wt%、50 wt%では100 V程度で概ね同じであったが、90 wt%では100 Vを大きく超えた。

含水量0.34 wt%および10 wt%のBMIm-MAN中であらかじめ酸化皮膜を形成したアルミニウムの電極をそれぞれ1.0 wt%のアジピン酸アンモニウム水溶液中に設置し、C-C法（0.5 mA/cm^2）の条件で再アノード酸化した。結果を図3-14に示す。含水率が10 wt%のBMIm-MAN中では、ジャンプ後の電圧は一定の傾きで上昇した。含水量を0.34 wt%から10 wt%に増やすことにより、酸化皮膜の欠陥が減少したと考えられる。図3-14のV-T曲線でも含水量0.34 wt%のBMIm-MAN中に比べ含水量10 wt%のBMIm-MAN中での電圧変化の傾きが急になっており、電流効率が向上していることが確認できる。

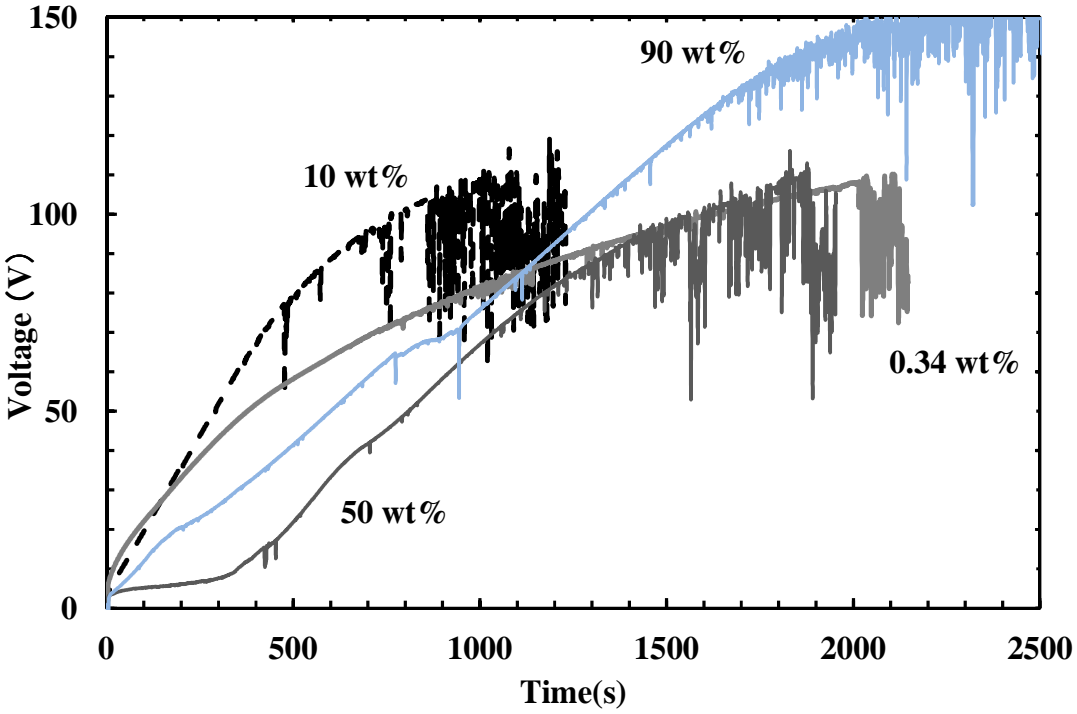


図 3-13　　BMIm-MAN 中でのアルミニウムの陽極酸化における含水量の影響

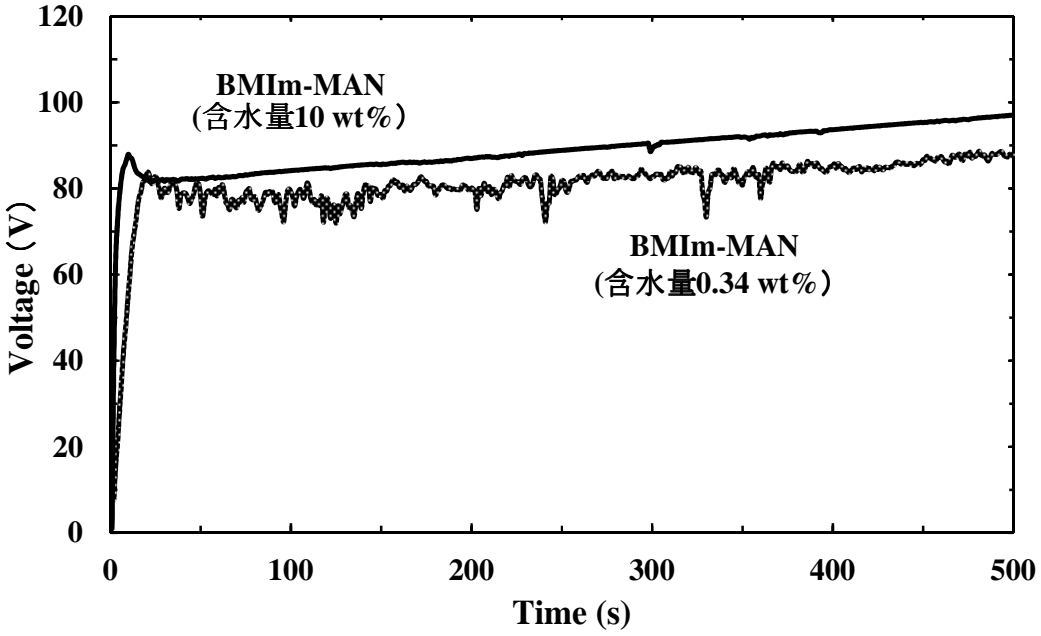


図 3-14　BMIm-MAN 中で生成した酸化皮膜の再アノード酸化特性
（含水量：0.34,10 wt%, 80 V 化成）

EMIm-ACEに所定量の水分を添加しC-C法（0.5 mA/cm^2）でアルミニウムの陽極酸化を行った結果を図3-15に示す。含水量が0.79 wt%から10 wt%に変化するとV_Bは20 V以下から80 V以上となった。また含水量が50 wt%、90 wt%では10 wt%よりもV-T曲線の傾きは緩やかになり、V_Bは60 V以下に低下した。

有機溶媒中でのアルミニウムの陽極酸化では溶媒、溶質、含水量の影響を受け[3-3), 3-18), 3-48)]、生成する酸化皮膜のV_B値は、水溶液中で生成する酸化皮膜のV_B値より小さい傾向がある[3-4)]。V-T曲線が直線性を示し高いV_B値を持つAl_2O_3を生成するためには、最適な含水量のILsを用い陽極酸化を行う必要がある。すなわち、BMIm-BENでは2 wt%（図3-16参照）、BMIm-MANとEMIm-ACEでは10 wt%が最適含水量となる。

イオン液体中におけるアルミニウムの陽極酸化では酸化皮膜の生成と溶解は同時に進行し、イオン液体中での陽極酸化性は、酸素供給源の水を効率的に利用できるかどうかに依存する。イオン液体の種類、含水量が陽極酸化挙動に及ぼす効果に関する議論は、今後の課題としたい。

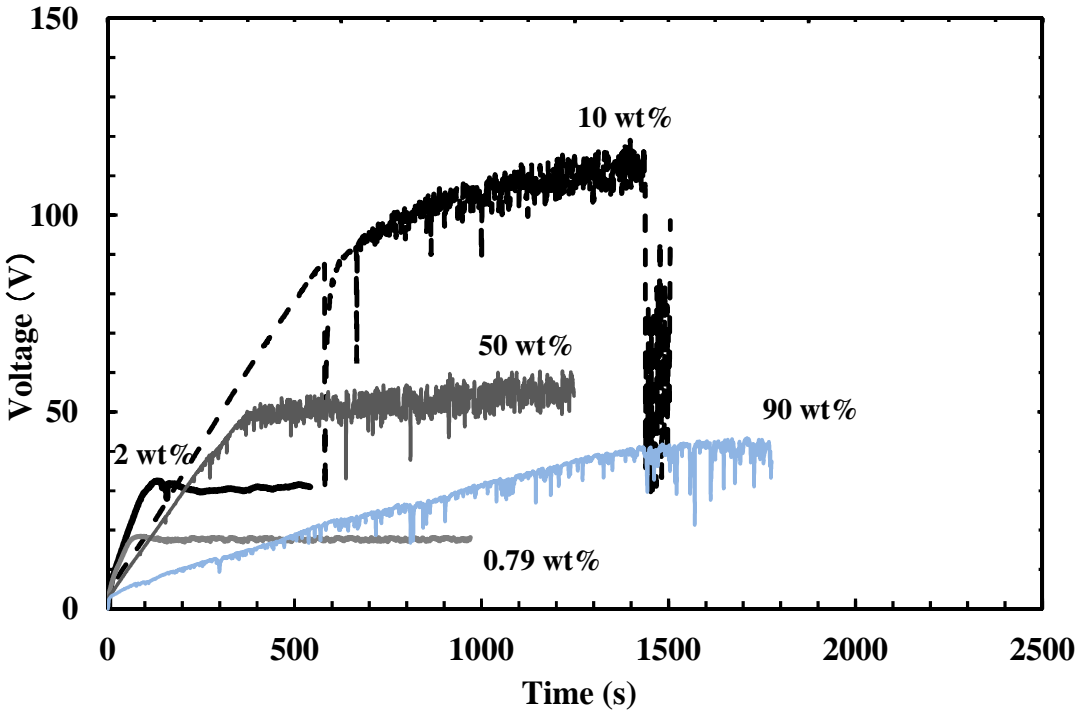


図 3-15　EMIm-ACE 中でのアルミニウムの陽極酸化における含水量の影響

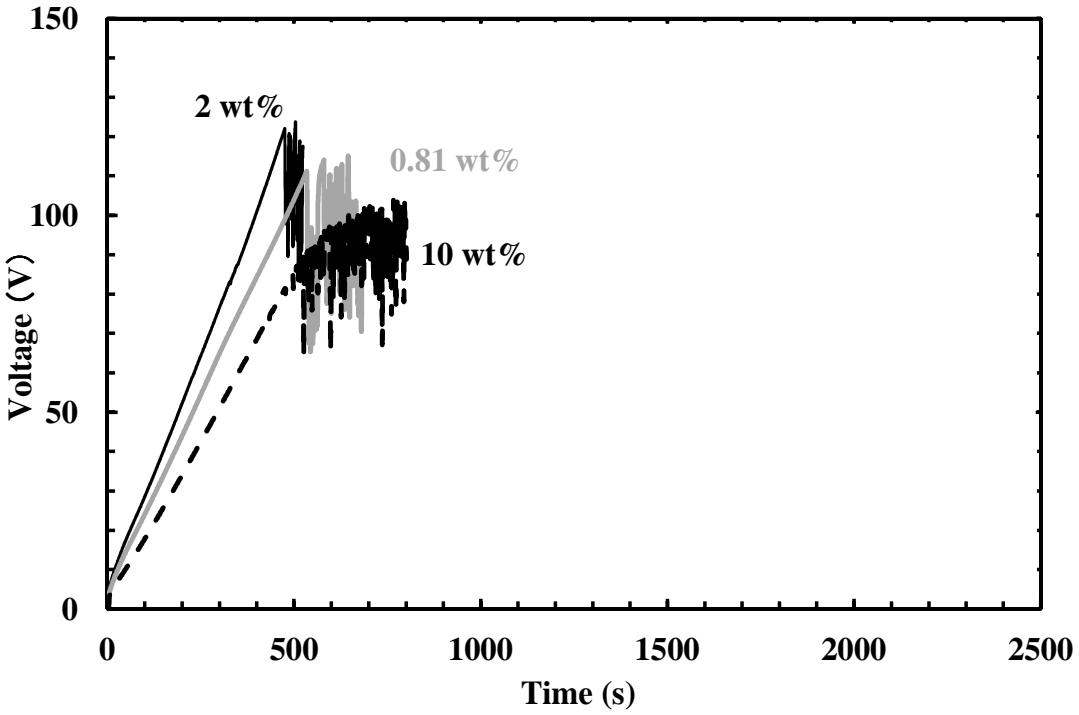


図 3-16　BMIm-BEN 中でのアルミニウムの陽極酸化における含水量の影響

以下、本章で述べた検討の結果をまとめる。

酸化皮膜（Al_2O_3）を形成する3種のILsを用い検討を行った。

EMIm-ACE中のアルミニウムの陽極酸化では、ポーラス型（スポンジ状）のAl_2O_3が生成する。ポーラス型になった要因として陽極近傍のアニオン濃度が高くなるため酸化皮膜が溶解しやすいこと、他ILsに比べアニオンのイオン半径が小さいためアニオンが酸化皮膜へ侵入しやすく、アニオンを含む酸化皮膜が溶解し易いことが考えられる。

BMIm-MAN中のアルミニウムの陽極酸化では、内部に欠陥を有するAl_2O_3が生成する。Al溶出量、ILs分解量から、副反応（酸化皮膜の溶解、ILsの分解）電荷の見積りを行ったところ、80 Vの陽極酸化では酸化皮膜生成に使用された電荷と副反応に使用された電荷が概ね同じであることが分かった。

BMIm-BEN中でのアルミニウムの陽極酸化では、バリヤー型Al_2O_3が生成する。

酸素供給源はILsに微量含まれる水であり、酸化皮膜の膜厚、誘電率はアジピン酸アンモニウム水溶液中で得られた酸化皮膜と概ね同じであった。

ILsの含水量により陽極酸化挙動は変化する。BMIm-MANに関し、含有量の

最適化により酸化皮膜の欠陥が減少することを確認した。

３．５　結言

本章では、水分を微量含むILs中でのアルミニウムの陽極酸化挙動の解明を目的とし、pKaが中程度で構造にFを持たない3種類のILsを選定した。ILs中の陽極酸化で生成した酸化皮膜を用いXPS測定、SEM観察を中心に検討を行い、反応機構に関して考察した。本章で明らかになった要点を以下に示す。

（１） EMIm-ACE中でのアルミニウムの陽極酸化では、ポーラス型BMIm-BEN中ではバリヤー型、BMIm-MAN中では内部に欠陥を有するAl_2O_3が生成する。酸化皮膜構造の違いはアニオンの分子量、イオン半径、ILsの副反応の有無に関係していると推定される。

（２） BMIm-BEN中でのアルミニウムの陽極酸化では、バリヤー型Al_2O_3が生成した。膜厚、誘電率はアジピン酸アンモニウム水溶液中で得られた酸化皮膜と概ね同じであった。

（３） ILs中でのアルミニウムの陽極酸化における酸素供給源はILsに含まれる水であり、ILsの種類により含水量の最適値が存在する。ILs種と含水量の選択を適切に行うことにより、陽極酸化に適した電解質になる。

参考文献

3-1) A. Despic and V. P. Parkhutik; *Modern Aspects of Electrochemistry,* **20**, 401 (1989).

3-2) N. Baba ; *Hyomen Gijutsu,* **40**, 1321 (1989).

3-3) H. Takahashi ; *Hyomen Gijutsu,* **46**, (5), 390 (1995).

3-4) M. Kato, E. Uchida, T. Kudo ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu,* **35**, (10), 475 (1984).

3-5) T. Sato ; *Hyomen Gijutsu,* **40**, 1325 (1989).

3-6) H. Takahashi ; *Hyomen Gijutsu,* **57**, (3), 201 (2006).

3-7) M. Yamada, T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi ; *Hyomen Gijutsu,* **58**, (6), 331 (2007).

3-8) M. Nagayama, H. Takahashi, and M. Koda ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu,* **30**, 438 (1979).

3-9) M. Nagayama ; *Denki Kagaku,* **11**, 862 (1985).

3-10) M. Maejima, K. Saruwatari, M. Hirata, H. Itoh, K. Teramoto, and Y. Kaneko ; *Fujikura Gihou*, **96**, 49 (1999).

3-11) N. Kanzaki, R. Shimatani, H. Takahashi, H. Tokumatsu ; *Hyomen Gijutsu*, **41**, 808 (1990).

3-12) S. Ono, F. Mizutani, M. Ue and N. Masuko ; *PV 2001-22*, **1129**, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2001).

3-13) S. Ono, T. Osaka, and N. Masuko ; *Denki Kagaku*, **64**, 819 (1996).

3-14) C. Wada, H. Asoh, and S. Ono ; *Electrochemistry*, **73**, 145 (2005).

3-15) K. Kuroda ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu,* **30**, (11), 606 (1979).

3-16) K. Kanamura, S. Toriyama, S. Shiraishi, and Z. Takehara ; *J. Electrochem. Soc*., **142**, (5), 1383 (1995).

3-17) K. Oo, T. Nishina, I. Uchida ; *Electrochemistry*, **67**, 145 (1999).

3-18) K. Tachibana, Y. Sato, T. Nishina, T. Endo, K. Matsuki, and S. Ono ; *Electrochemistry,* **69**, 670 (2001).

3-19) M. Ue, F. Mizutani, S. Takeuchi, and N. Sato ; *J. Electrochem. Soc.,* **144**, (11),

3743 (1997).

3-20) M. Ue ; *Electrochemistry*, **75**, (8), 565 (2007).

3-21) K. Tachibana ; *Hyomen Gijutsu*, **58**, 337 (2007).

3-22) T. Welton ; *Chem. Rev.* **99**, 2071 (1999).

3-23) J. G. Huddleston, R. D. Rogers ; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **139**, 57 (2004).

3-24) P. Bonhôte, A. P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzël ; *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).

3-25) M. Yoshizawa, A. Narita, H. Ohno ; *Aust. J. Chem.*, **57**, 139 (2004).

3-26) K. Shiono ; Y, Nitta, *World patent WO 1995/15572*

3-27) H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kuwana, T. Nukuda, Y. Aihara ; *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A695 (2003).

3-28) H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono ; *J. Power Sources*, **160**, 1308 (2006).

3-29) Y. Tanaka, K. Tachibana, T. Endo, T. Nishina, L. Yang, T. Ogata, M. Sugawara ; *ITE Lett. On Batteries, New Technologies & Medicine*, **8**, (3), 34 (2007).

3-30) K. Tateishi, A. Waki, H. Ogino, T. Ohishi, M. Murakami ; *Electrochemistry,* **80**, (8), 556 (2012).

3-31) C. Peng, L.Yang, Z. Zhang, K. Tachibana, Y. Yang, and S. Zhao ; *Electrochimica Acta,* **53**, (14), 4762 (2008).

3-32) M. Takeda ; C*apacitor Gijutsu,* **17**, 13 (2010).

3-33) C. Peng, L. Yang, Z. Zhang, K. Tachibana, and Y. Yang ; *J. Power Sources*, **173**, (1), 510 (2007).

3-34) J. Dippy, S, Hughes, and A, Rozanski ; *J. Chem. Soc.,* **2492** (1959).

3-35) The patent No 2011-184421 published in Japanese.

3-36) K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson, and G. C. Wood ; *Hyomen Gijutsu*, **50**, (1), 2 (1999).

3-37) G. C. Wood, P. Skeldon, G. E. Thompson, and K. Shimizu ; *J. Electrochem Soc.,* **143**, (1), 74 (1996).

3-38) M. Nagayama, H. Takahashi, and M. Koda ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu,* **30**, 438 (1979).

3-39) S. Ono ; *Hyomen Gijutsu,* **58**, (6), 342 (2007).

3-40) H. Takahashi, Y. Saito and M. Nagayama ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu,* **33**, (5), 225 (1982).

3-41) S. Ono, N. Masuko ; *J. Jpn. Inst. Light Metals.*, **43**, 447 (1993).

3-42) S. Ono, C. Wada and H. Asoh ; *Electrochim. Acta*, **50**, 5103 (2005)

3-43) S. Ikonopisov ; *Electrochim. Acta*, **20**, 783 (1975).

3-44) S. Ikonopisov ; *Electrochim. Acta*, **22**, 1077 (1977).

3-45) T. Sato, S. Ono, and M. Rikimaru ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu,* **25**, (7), 368 (1974).

3-46) T. Takahashi, M. Nagayama ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **33**, (5), 225 (1982).

3-47) S. Okuma ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu,* **24**, (11), 626 (1973).

3-48) M. Ue, T. Sato, H. Asahina, K, Ida, and S. Mori ; *Denki Kagaku,* **60**, 480 (1992).

第４章　イオン液体を含む固体電解質／アルミニウム界面での陽極酸化挙動

４．１　緒言

イオン液体（ILs）は、イオン性化合物でありながら室温で液体である化合物で、高いイオン伝導性に基づく機能性、不燃性や不揮発性がもたらす高い安全性、さらにすぐれた耐熱性などを有するので、Liイオン二次電池[4-1)]、湿式太陽電池[4-2)]、電気二重層キャパシタ（EDLC）[4-3)]、金属電析[4-4)]、電解コンデンサ用電解液[4-5), 4-6)]などのエネルギーデバイスとしての幅広い応用展開が期待されている。

アルミ電解コンデンサには極性があり、アルミニウム表面に絶縁性の陽極酸化皮膜を生成して誘電体とした正極（陽極）、電解質、電解紙および負極（陰極）用アルミニウム箔から構成される。電解質には二つの重要な役割がある。一つは接触する陽極上の誘電体から静電容量を引き出す役目であり、高い電気伝導性が必要となる。この電解質の電気伝導性により電解コンデンサのインピーダンス特性が決定される。他の一つはアルミニウムに酸化物を形成する電気化学作用であり、電解コンデンサ製造過程における誘電体酸化皮膜の形成とともにコンデンサとして使用中の酸化皮膜の欠陥修復を可能とする。従って、電解質中でのアノード酸化特性は電解コンデンサの耐電圧を決定する要因の一つとなる。

近年、デジタル家電の高性能化に伴い、電解コンデンサの液体電解質から固体電子伝導体への置換えが進められ、MnO_2等の無機固体導電体、あるいはテトラシアノキノジメタン（Tetracyanoquinodimethane；TCNQ）塩などの導電性錯体へ、さらには導電性高分子へとより高い電気伝導性の材料へ変遷してきた[4-7)]。導電性高分子として、具体的にはポリピロール、ポリアニリン、あるいはポリチオフェン誘導体などが用いられている。これらの導電性高分子は従来の液体電解質と比べて電気伝導度がはるかに高いため、コンデンサの内部インピーダンスを低減でき、特に高周波回路用コンデンサで優れた特性を発現する[4-8)]。しかしながら、導電性高分子は本質的にイオン伝導性を有しておらず、従来型（電解液型）電解コンデンサが有する酸化皮膜の修復性、すなわち酸化皮膜が絶縁破壊した際に陽極酸化により酸化物を再生

させる作用は原理的に期待できない。一般に、高耐圧の電解コンデンサは化成電圧（陽極酸化により酸化皮膜を形成する際に印加する電圧）を大きくする事によって作製され、電解液型のコンデンサでは化成電圧に比例した耐電圧が得られる。しかしながら、導電性高分子アルミ電解コンデンサにおいては化成電圧を大きくしても（例えば100～150 Vで化成処理をしたとしても）得られる耐電圧（破壊電圧）は30～40 V程度である事が知られている[4-9)]。すなわち、導電性高分子アルミ電解コンデンサでは高耐電圧が得られない事が課題であった。

導電性高分子アルミ電解コンデンサの耐電圧特性を向上させる試みとして、導電性高分子と有機酸オニウム塩との併用[4-10)]、導電性高分子と従来の液体電解質の併用[4-11)]などが検討されているが、前者では耐電圧向上には多量の有機酸オニウム塩が必要で、インピーダンス特性が劣化する問題があり、後者では電解液のドライアップ（蒸発）にともなう静電容量低下およびインピーダンス上昇のため、長期信頼性を満足出来ない問題があった。

我々は、ILs中でのアルミニウムの陽極酸化反応について詳細に検討した[4-12), 4-13)]。2章、3章で述べた結果は以下の様にまとめる事ができる。（1）ILs中での陽極酸化にはILs中に存在する微量の水が関与する。（2）ILsには陽極酸化により容易に酸化物を形成する（すなわち、高い陽極酸化性を有する）ものがある。（3）含水量が微量でも高い陽極酸化性を有するILsがある。（4）一方、ILs中の水は、減圧や加熱等では完全には除去できないため、ILsは水を安定に保持しているとみなすことができる。（5）したがって適切なILsの選択により、高い陽極酸化性を有するとともに不揮発性、化学的安定性、高イオン伝導性などの特徴を持つ電解液を得る事ができる[4-12), 4-13)]。

すなわち、これまでの検討により、高い陽極酸化性を有するILsは「高い電圧での陽極酸化が可能となる」、「同じ電圧で陽極酸化を行った時に、より厚い酸化皮膜が形成できる」、「I-V特性の絶縁破壊電圧が高くなる」等の実験事実を確認している[4-12), 4-13)]。

本研究の目的は、導電性高分子を電解質として用いる固体電解コンデンサでは高耐電圧が得られない課題を解決する可能性を見出すことにあり、ILs

と導電性高分子を用いた陽極酸化性を有する複合固体電解質を提案し、その特性を検討した結果を報告する。

４．２　実験

４．２．１　ILsの選定

2章、3章で述べた様にILsは種類によって陽極酸化性が大きく異なる。代表例として、表4-1に6種類のILsの物性値（pKa、粘度、水分量）と陽極酸化性を示す。陽極酸化性を示す指標として、ILs中に浸漬したアルミニウム板（純度：99.99 %、大きさ10 × 10 × 0.5 mm^3）への40 Vの電圧印加によって形成される酸化皮膜のXPSスパッタリング時間、および同アルミニウム板をILs中にて一定速度（100 mV/s）で昇圧した場合の絶縁破壊電圧（100 mA/cm^2の電流が流れた電圧と定義）を示した。各データはいずれも減圧加熱（0.1 Pa、90℃-12 h）で水分除去を行なったILs中での特性である。

pKa値が-2.6以下のILsである1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide（BMIm-TFSA）と1-butyl-3-methylimidazolium Methanesulfonate（BMIm-CH_3SO_3）は40 V印加によって酸化皮膜を形成しない。これらのILsはアニオンの酸性度が高いので、酸化物を形成できないと考えられ、よって印加電圧上昇に伴う絶縁破壊に際しての修復作用が期待できない。従ってBMIm-TFSA、BMIm-CH_3SO_3は本研究の目的には適さない。

残りの4種類のILsはいずれも40 V印加により酸化皮膜を形成するが、1-ethyl-3-methylimidazolium lactate（EMIm-LAC）と1-ethyl-3-methylimidazolium acetate（EMIm-ACE）は酸化皮膜内にアニオン由来の元素が侵入する。また酸化皮膜の厚み、液中耐圧特性は1-butyl-3-methylimidazolium mandelate（BMIm-MAN）および1-butyl-3-methylimidazolium benzoate（BMIm-BEN）に比べて低い傾向にあり、特にEMIm-ACEでその傾向は顕著である。この要因としてアニオンを含む酸化皮膜が純粋な酸化皮膜（Al_2O_3）よりも溶解し易いこと、電極近傍のアニオン濃度が高いために、酸化皮膜の溶解が進行し易いことが考えられる。以上の検討により、本研究では陽極酸化により容易に酸化物が形成でき、さらに酸化皮膜が溶解しないILsとして、BMIm-MAN（以

下BMと略記）およびBMIm-BEN（以下BBと略記）の2種類を用いることとした。

本章では、陽極酸化性を有するILsを固体電解コンデンサ用の電解質として用いるための基礎的検討を行うため、アルミニウム電極棒をペレット成型したPEDOTに接触させた模擬コンデンサを形成し、酸化皮膜形成過程、絶縁破壊電圧などにおよぼすILsの作用を検討した。

表 4-1　　イオン液体の物性値と陽極酸化特性

Ionic Liquids	Anion (pKa)	粘度[1] (mPa･s)	含水量[2] (%)	XPSｽﾊﾟｯﾀ時間(min)[3]	酸化皮膜へのアニオン浸入	液中耐圧 (V)[4]
BMIm-TFSA	-14.0	52	0.06	形成されず	－	83
BMIm-CH_3SO_3	-2.6	176	-	形成されず	－	54
BMIm-MAN	3.4	2950	0.34	140	なし	105
BMIm-BEN	4.2	1570	0.81	155	なし	118
EMIm-LAC	3.9	-	1.2	120	あり	100
EMIm-ACE	4.8	139	0.79	80	あり	35

[1] 25 ℃の粘度、[2] 0.1Pa、90 ℃、12時間処理後の含水量、[3]40 V陽極酸化時のXPSスパッ時間、[4] 100mV/sで昇圧した時の絶縁破壊電圧

本研究で用いた2種類のILsは、ハロゲンの低減を目的にアニオン交換樹脂法にて以下の手順で調製した。

BBはアニオン交換樹脂90 gを約30 cm高さに充填したカラムに1-butyl-3methylimidazolium bromide(BMIm-Br)の5 wt%水溶液（13.695 g，62.5 mmol）を通液し、BMIm-OHを取得した。なお、BMIm-OHのハロゲン濃度が10 ppm以下になるまでこの作業を繰返し行った。続いて5 ℃に保持したBMIm-OHの5 %水溶液に安息香酸（7.633 g，62.5 mmol）の5 wt%水溶液を滴下し1時間攪拌した。反応溶液をろ過後、濃縮して溶媒を除去し目的化合物を薄褐色の油状物として20.26 g得た（収率95 %）。

BMは上記と同じ仕様のアニオン交換樹脂を充填したカラムにBMIm-Brの5

wt%水溶液（13.70 g，62.5 mmol）を通液し、BMIm-OHを取得した。続いて5 ℃に保持したBMIm-OHの5 wt%水溶液にマンデル酸（9.51 g，62.5 mmol）の5 wt%水溶液を滴下し1時間攪拌した。反応溶液をろ過後、濃縮して溶媒を除去し目的化合物を薄褐色の油状物として21.35 g得た（収率92 %）。

合成したILsを減圧下85 ℃で24時間乾燥を行い、カールフィッシャー水分測定装置（三菱化学社製KF-100）にて含水量を確認後、試験に供した。

４．２．２　導電性高分子

導電性高分子としてポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェンなど多くの種類が知られているが、導電性高分子アルミ電解コンデンサの電解質として現在最も良く用いられているのはポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（poly(3,4-ethylenedioxythiophene)；PEDOT）である。これはPEDOTが化学重合法によってエッチングアルミ箔の細孔中に充填され易く、電極と電解質との接触界面の面積が増えるため、高い容量達成率（理論容量に対する発現容量の割合）が期待できる。

PEDOTは3,4-エチレンジオキシチオフェン（EDOT）とパラトルエンスルホン酸第二鉄の50 wt% エタノール溶液をモル比1：2で混合の後、150 ℃にて30分の加熱により合成した。得られた重合体を乾燥後、十分に水洗し、電解質の耐電圧特性に悪影響を与えると予想されるパラトルエンスルホン酸鉄を除いた。水洗後再び十分に乾燥を行い、得られた生成物をメノー乳鉢で粉砕し、粉末状のPEDOTを得た。

４．２．３　耐電圧特性測定試料

固体電解質としてPEDOTのみとPEDOTにILsを混合したILs/PEDOT複合体の2種類を用いた。PEDOTのみは、PEDOT粉末を2000 kg/cm^{2}の条件で加圧し、直径13 mm、厚さ0.7 mmのペレットに成型した。ILs/PEDOT複合体試料は、PEDOT粉末に一定量のILsを加え、乳鉢で均一攪拌後、上記と同様にペレット成型し、I-V特性測定用の試料とした。

４．２．４　耐電圧特性測定実験

陽極酸化機能評価装置を図4-1に示す。さらに導電性高分子アルミ電解コンデンサおよび模擬コンデンサの断面図を図4-2に示す。この装置は固体電解質/アルミニウム界面を実験的にモデル化しており、アルミニウム電極棒をペレット状に成型したTCNQ塩や導電性高分子などの固体電解質面上に所定応力で接触させ、その接触面を模擬界面とするものである[4-14,4-15]。
電極には純度99.99 %、直径1 mm φ、長さ30 mmのアルミニウム棒を使用した。

実験開始直前に、端面をエメリー紙（#2000）で研磨、10 % NaOHで脱脂後、水とアセトンで洗浄した。実験は上記の方法で処理したアルミニウム電極棒表面をそのまま用いる場合（図4-2-b）と、アルミニウム電極棒表面に陽極酸化皮膜（Al_2O_3）を形成した場合（図4-2-c）について行なった。前者は水溶液系に比べ、極めて水分量が少ない固体電解質系における酸化皮膜の形成（のし易さ）を確認するために実施した。後者は実際のコンデンサを想定した実験であり、ILs添加による耐圧向上効果を簡易に確認するために行った。後者では、上記アルミニウム面を 1.0 wt% アジピン酸アンモニウム水溶液中で所定電圧まで昇電圧後、20分間保持して酸化皮膜（Al_2O_3）を形成した。

ILs添加の方法として、アルミニウム電極棒の先端をILsに浸漬させ微量のILsをPEDOTとの界面に介在させる方法、およびPEDOT粉末に一定量のILs（BMおよびBBを10 wt%）を加えたペレットを用いる方法を選択した。前者は少量のILsによる耐圧向上効果を簡易的に確認するために実施し、後者は、実際のデバイスでのILsの添加方法を想定し、耐圧向上効果の確認のために行った。

アルミニウム電極棒を100 kg/cm^2 の圧力で成型ペレットに接触させ、ポテンショガルバノスタット（北斗電工社製HA-3001A）とファンクションジェネレータ（北斗電工社製HB-104）を用いて昇電圧法（100 mV/s）により電圧と電流をモニターした。なお、ILsやPEDOTペレットへの水分の影響を考慮し、これらの作業は所定の湿度に調整したグローブボックス内で行った。なお、固体同士を接触させ、界面に流れる電流値を計測する実験では荷重の大

きさによりデータがばらつく事が知られている。そこで、一定の実験結果が得られる荷重をあらかじめ検討した結果、アルミニウム棒電極を付加する荷重が25～125 kg/cm^{2}の場合に測定データ（耐圧）は安定してほぼ一定値となる事が分かった。よって、本研究では、負荷応力を100 kg/cm^{2}とした。

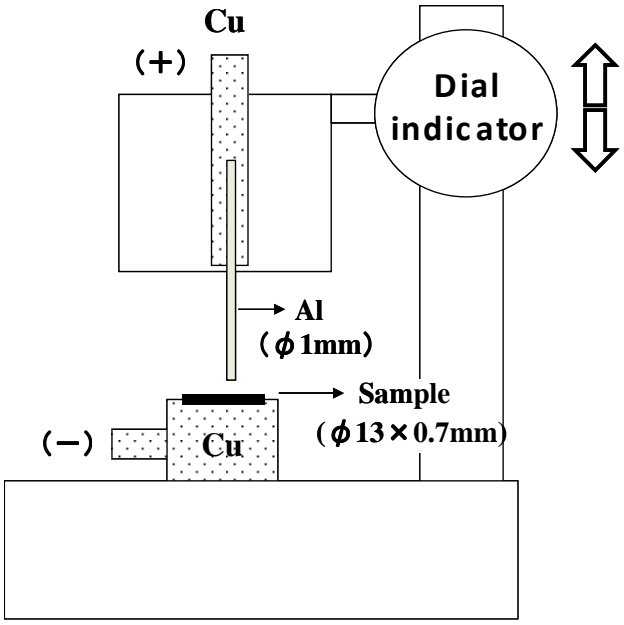
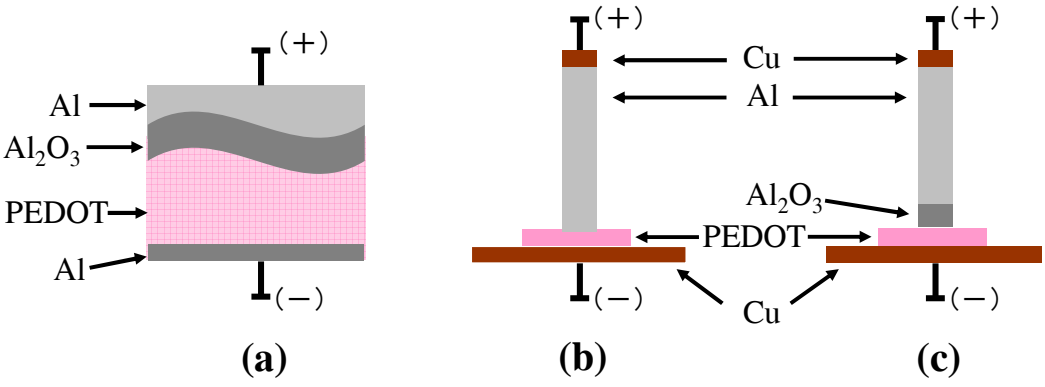


図 4-1　陽極酸化機能評価装置



(a) 導電性アルミ電解コンデンサの断面図
(b) 模擬コンデンサ（酸化皮膜なし）の断面図
(c) 模擬コンデンサ（酸化皮膜あり）の断面図

図 4-2　導電性高分子アルミ電解コンデンサおよび模擬コンデンサの断面図

４．３．結果 及び考察

４．３．１　アルミニウム/PEDOT界面のI-V特性

湿度を20% RH、35% RH、50% RHに保ったグローブボックス中で、アルミニウム電極棒を所定の応力でPEDOTペレット表面に接触させ、100 mV/sの速度で昇圧させた際の電流変化を測定した。

I-V特性の結果を図4-3に示す。すべての実験において、電流は2～5 V付近で急激に増加し、その後減少する傾向を示した。この電流のピーク値は湿度が高いほど小さくなった（20% RHで35～40 mA、35% RHで25～27 mA、50% RHで15 mA）。一方、電流減少後、さらに昇圧を継続すると25 V 付近で電流が急増して絶縁破壊に至るが、その破壊電圧は湿度に依存せず24～27 Vの範囲にあった。

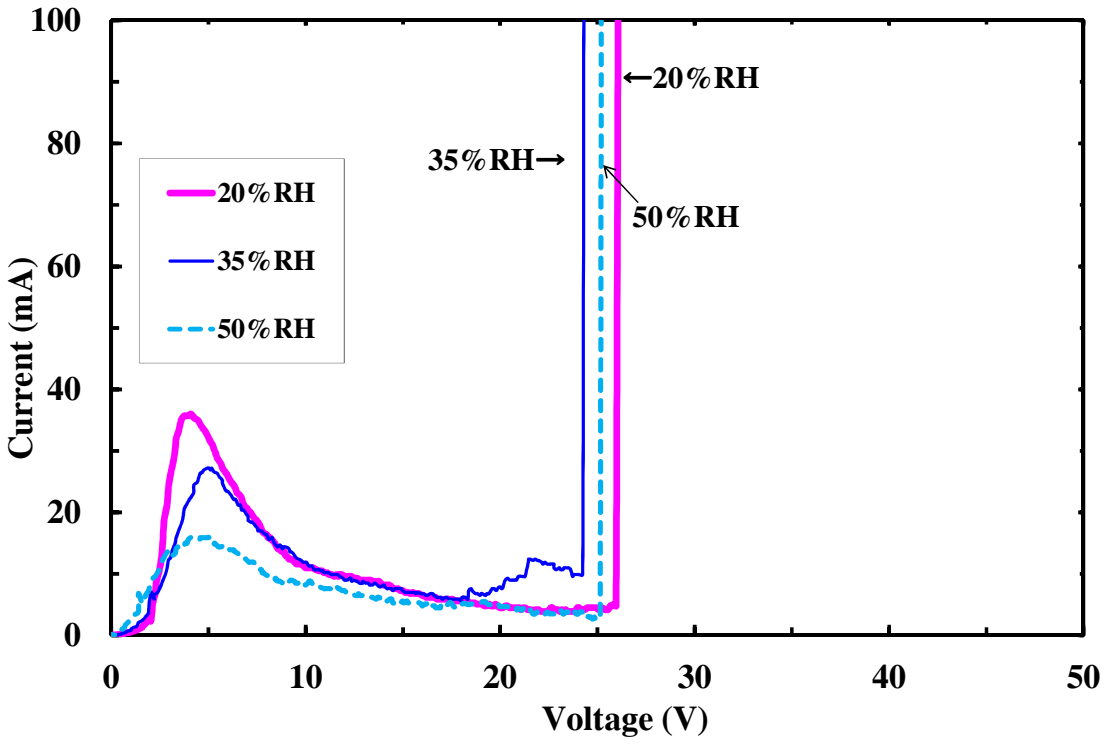


図 4-3　アルミニウム/PEDOT 界面の I-V 特性の湿度依存性

液体電解質中での陽極酸化挙動を確認するため、0.1 wt%のリン酸アンモ

ニウム水溶液中に10 × 10 × 0.5 mm^3のアルミニウム板電極（アルミニウム棒電極の約275倍の表面積）を浸漬させ、模擬コンデンサと同じ100 mV/s の速度で昇圧させた際の電流変化を測定した。図4-4に測定装置の概略図、図4-5にI-V特性の結果を示す。図4-5の結果では2～5 V付近の電流ピークは確認されず、150 V付近まで約1 mAのアノード電流が確認された。

一般にバリヤー皮膜形成時のI-V特性で観察されるアノード電流は、陽極酸化皮膜の形成のための電流がその殆どを占めるが、アルミニウム/固体電解質（PEDOT）界面をモデル化した本検討では、導体同士を接触させているため、2～5 V付近でオーミックな電流が流れたと考えられる。一方、5 V以降での電流減少は、アルミニウム電極棒表面に陽極酸化皮膜が形成され始め、接触界面の抵抗が大きくなったためと考えられる。φ1 mmのアルミニウム電極棒の表面積は図4-4に示すアルミニウム電極の約0.4 %≒（0.785 mm^2/200 mm^2）であり、φ1 mmのアルミニウム電極棒表面の陽極酸化に必要なアノード電流は、図4-5に示すアルミニウム電極のI-V特性結果を考慮すると8×10^{-3} mA（2 mA×0.004）程度であると考えられ、図4-3で観察されたアルミニウム/PEDOT界面を流れた電流の殆どはオーミックな電流である。

固体電解質（PEDOT）を電解質とした場合、陽極酸化に必要な水は大気中の水蒸気に由来する吸着水のみなので、陽極酸化皮膜が形成される速度は電解液中の系よりも遅くなると推定される。湿度が高いほど5 V近傍の電流のピーク値が小さくなった理由は、湿度が高いほど界面に存在する水の量が多いため陽極酸化が速やかに進み、導体同士の接触によるオーミックな電流が流れにくくなったためと考えられる。

村上らはTCNQ塩をペレットに用い、アルミニウム電極棒をアノードとして接触させ10 Vまで昇電圧させたときのI-V挙動を測定し、本研究と同様に初期にオーミックな電流が観察され、その後電流が減少するI-V特性を報告している[4-14)]。

なお、形成された酸化皮膜の破壊電圧は湿度にほとんど依存せず、主にPEDOTの絶縁破壊によって決まるが、これについては後述する。

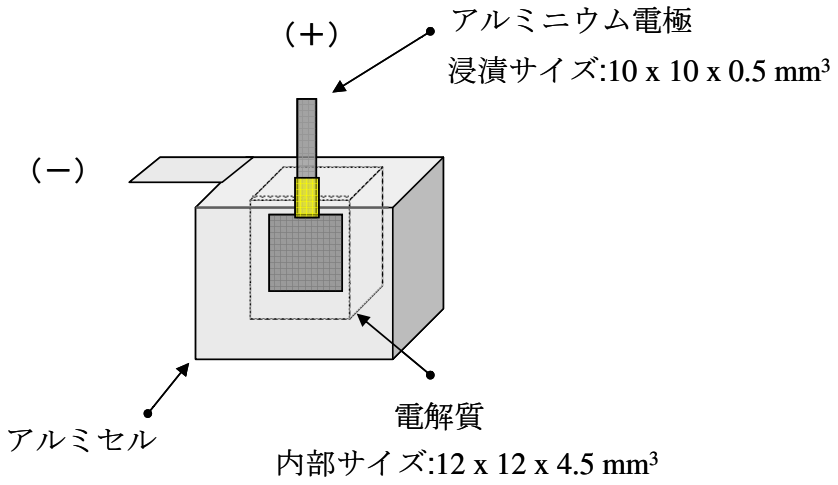


図 4-4　測定装置の概略図

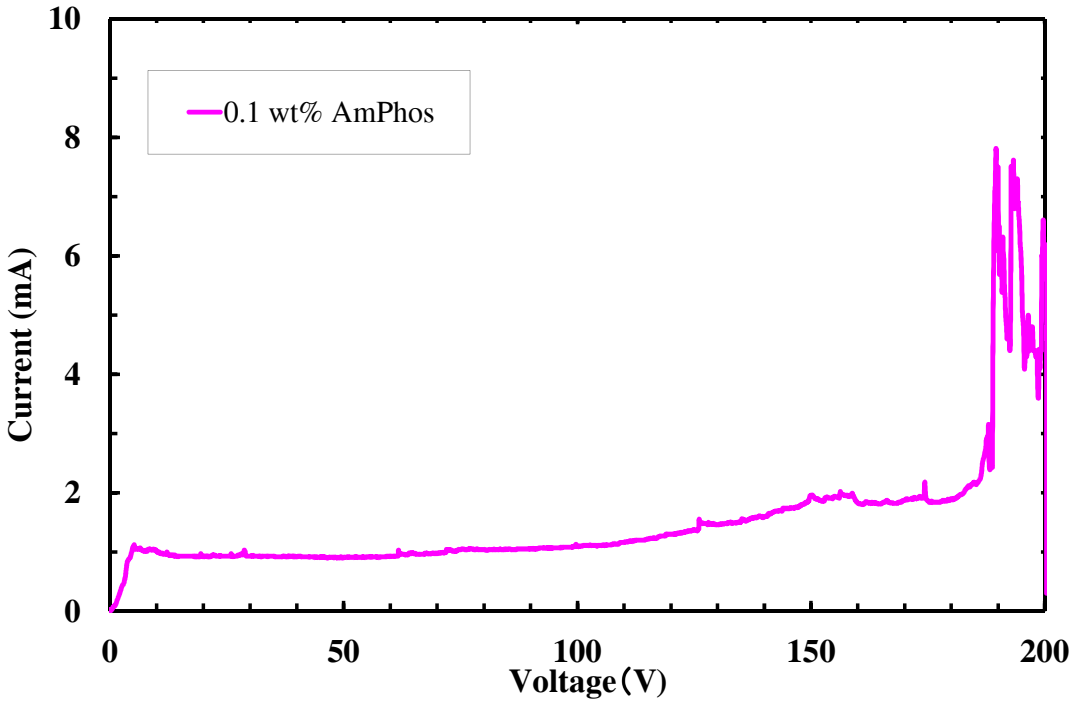


図 4-5　0.1 wt%リン酸アンモニウム水溶液中でのアルミニウムの I-V 特性

４．３．２　ILsが介在するアルミニウム／PEDOT界面のI-V特性

次にアルミニウム電極棒の先端表面に極微量のILs（BMおよびBB）を付着させ、直ちにPEDOTペレット上に所定応力で接触し、湿度35% RH、100 mV/sの速度で昇圧したときのI-V特性を図4-6に示す。ILsを介在させる事により、

2～5 V付近の電流ピークはアルミニウムとPEDOTを直接接触させた場合より小さくなった。前章の結果[4-12), 4-13)]をふまえると、ILs中に含まれる水分子が陽極酸化に関与するため、速やかに酸化皮膜形成が進み、アルミニウム電極とPEDOTペレットの間に流れるオーミックな電流がはやく抑制されたと考えられる。また、ILsを介在させる事により破壊電圧が大幅に上昇し、その値はPEDOT/BM介在系では36 V、PEDOT/BB介在系では42 Vになった。これらの破壊電圧は再現性が良好であり、表4-1に示したBM、BBの液中耐圧値の傾向と一致するため、両者の破壊耐圧の差はBMまたはBBが介在した状況で生成する陽極酸化皮膜の特性の違いと考えられる。

以上の様に、少量のILsを介在させるだけで初期の電流ピークが小さくなり、得られる陽極酸化皮膜の破壊電圧特性も大きく向上することは、導電性高分子/ILs複合体電解質の大きな可能性を示している。また、破壊電圧の値はILsの種類に依存するので、PEDOT/ILs複合体電解質においてILsの選択が極めて重要である。

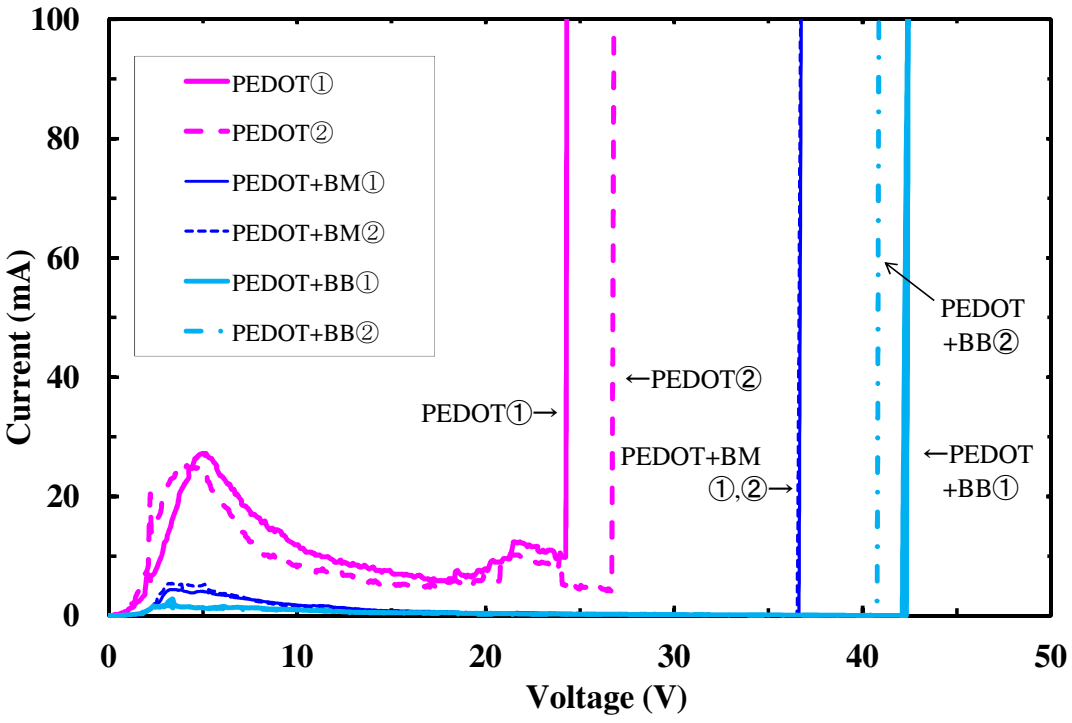


図 4-6　ILs が介在するアルミニウム/PEDOT 界面の I-V 特性

４．３．３　化成皮膜を形成したアルミニウム界面のI-V特性

固体電解コンデンサにより近い系で測定を行うため、アルミ電極棒表面にあらかじめ化成電圧40 Vおよび60 Vで酸化皮膜を形成し、次にアルミニウム電極棒の先端表面に極微量のILs（BMおよびBB）を付着させ、直ちにPEDOTペレット上に所定応力で接触し、湿度35% RH、100 mV/s の速度で昇圧した。

このときのI-V特性をそれぞれ図4-7、4-8に示す。

あらかじめ酸化皮膜を形成した試料では、酸化皮膜を形成していない場合に観察された2～5 V付近での電流上昇は観察されなかった。これは、アルミニウム電極表面にはすでに酸化皮膜が形成されており、導体同士の接触によるオーミックな電流が生じないためである。また酸化皮膜の有無にかかわらず、いずれの試料においても破壊電圧に到達するまでにスパイク電流（0.1 mA以下のスパイク状の電流）が確認された。PEDOTのみではILsをPEDOTに介在させた系と比べて、低い電圧（10 V付近）からスパイク電流が確認され、またその頻度も大きかった。

スパイク電流は酸化皮膜に存在する微小な欠陥部位が電圧印加により破壊し、ただちに修復される際に生じる電流であり、PEDOTなどの導電性高分子との接触界面においては導電性高分子の部分的な絶縁化によって電流が減少する事が知られている[4-16)]。すなわち、ILsがないときのスパイク電流は陽極酸化による欠陥修復ではなく、PEDOTの脱ドープなどによる絶縁化によるものである。一方、化成電圧40 Vで酸化皮膜を形成したPEDOT/BM介在系では20 V以上で、またPEDOT/BB介在系では40 V以上でスパイク電流が確認された。40 V化成皮膜を形成したアルミニウム界面において PEDOTが脱ドープなどにより絶縁化した部位は、30 V程度の耐圧しかないことがわかっており[4-9)]、ILs介在系における30 V以上の高い電圧でのスパイク電流は、PEDOTのみの場合と異なり、酸化皮膜を修復する際の電流である可能性が高い。

一方、破壊電圧の値はPEDOTのみとPEDOTにILsを介在させた系とで顕著な相違がみられた。あらかじめ酸化皮膜を形成（40 V、60 V）したILsを含まないアルミニウム/PEDOT界面の破壊電圧はいずれも27～29 Vであり、酸化

皮膜がない場合（アルミニウム/PEDOT界面）とほぼ同じであった。

これは、あらかじめ酸化皮膜を形成しておいても、破壊電圧特性は改善されないことを示している。この結果は導電性高分子アルミ電解コンデンサにおいて実現できるコンデンサの耐圧は化成電圧が30 V前後までは、ほぼ化成電圧と同等であるが、30 V以上に化成電圧を高くしても耐電圧はほとんど向上しないという知見に一致している [4-9)] 。先に述べた様に、ILsがない場合の耐電圧発現の機構は導電性高分子の絶縁化であり、したがって耐電圧は形成された絶縁体の耐圧特性に依存するためであると考えられる。

一方、BMやBBなどのILsを介在させた系では、あらかじめ40 V化成皮膜を形成した場合、絶縁破壊電圧はBM介在系では38～39 V、BB介在系では42 Vであった。すなわち、ILs介在系ではほぼ化成電圧近くまで絶縁破壊が起こらない事を示している。また、あらかじめ60 Vで化成皮膜を形成した場合、破壊電圧はPEDOT/BM介在系では48 V、PEDOT/BB介在系では55 Vであり、40 Vの化成皮膜を形成した場合に比べて10 V以上の破壊電圧の上昇が観察された。

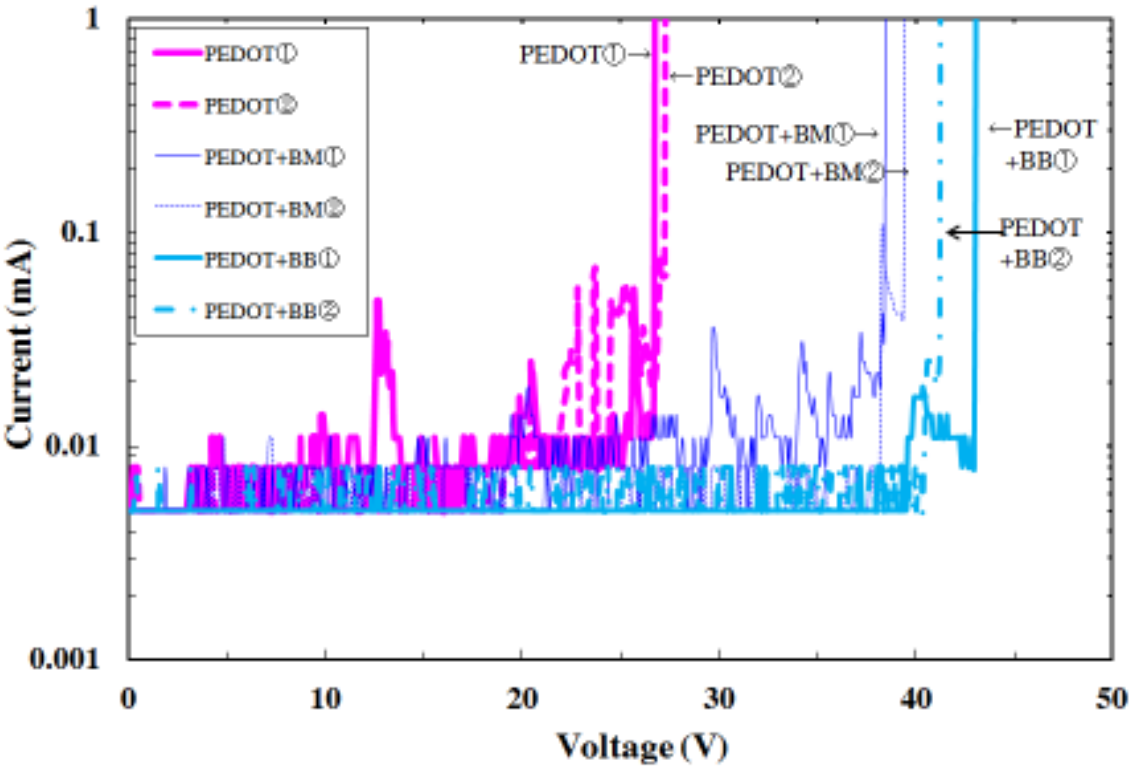


図 4-7　化成皮膜(40 V)を形成したアルミニウム界面の I-V 特性

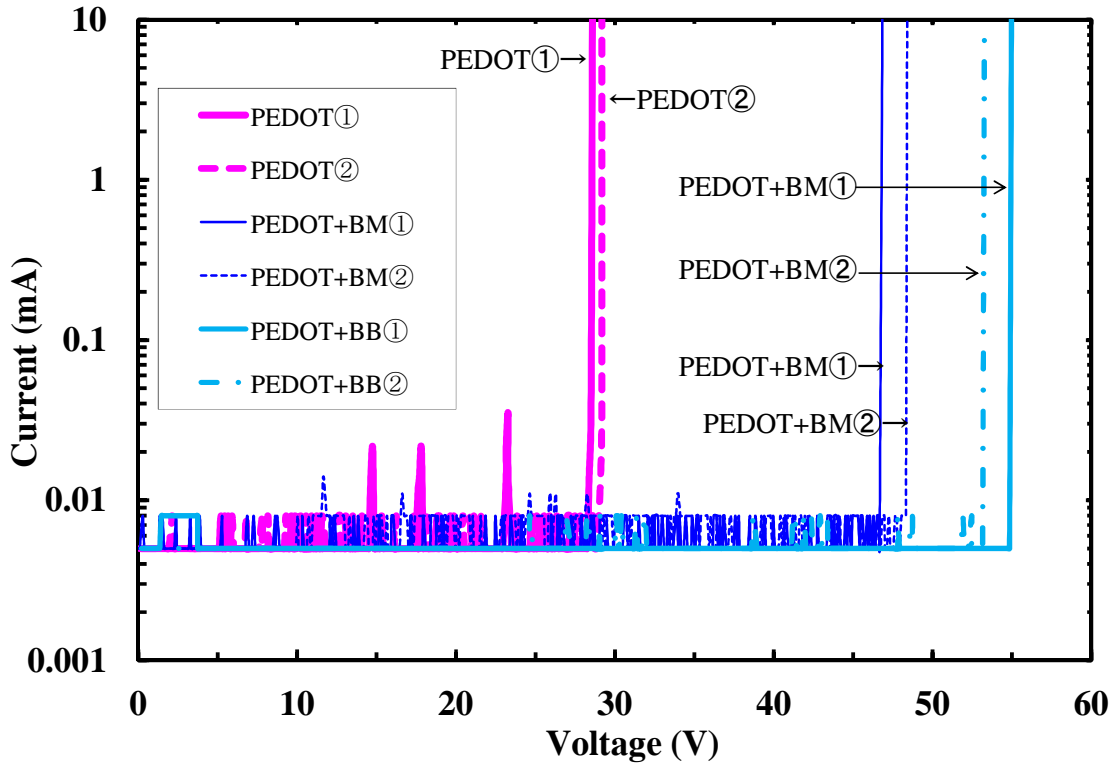


図 4-8　化成皮膜(60 V)を形成したアルミニウム界面の I-V 特性

化成皮膜形成電圧と破壊電圧の関係を図4-9に示す。ILsを含まないPEDOTのみの場合は、すでに述べた様にあらかじめ化成皮膜を形成しても破壊電圧の向上は見られない。一方、ILs介在系では破壊電圧の上昇が確認できる。しかし40 Vで化成皮膜を形成した場合にはほぼ化成電圧に相当する破壊電圧が観察されるが、60 Vで化成皮膜を形成した場合には、PEDOT/BM介在系およびPEDOT/BB介在系のいずれにおいても60 Vの破壊電圧は実現できなかった。

このことはILsを介在させたPEDOT固体電解質の耐圧特性の限界を示している。しかしながら、60 Vで化成皮膜を形成した場合でもILsの種類の違いによって破壊電圧特性は異なっており、より高い耐圧特性実現のためにはILsの選択が重要である。

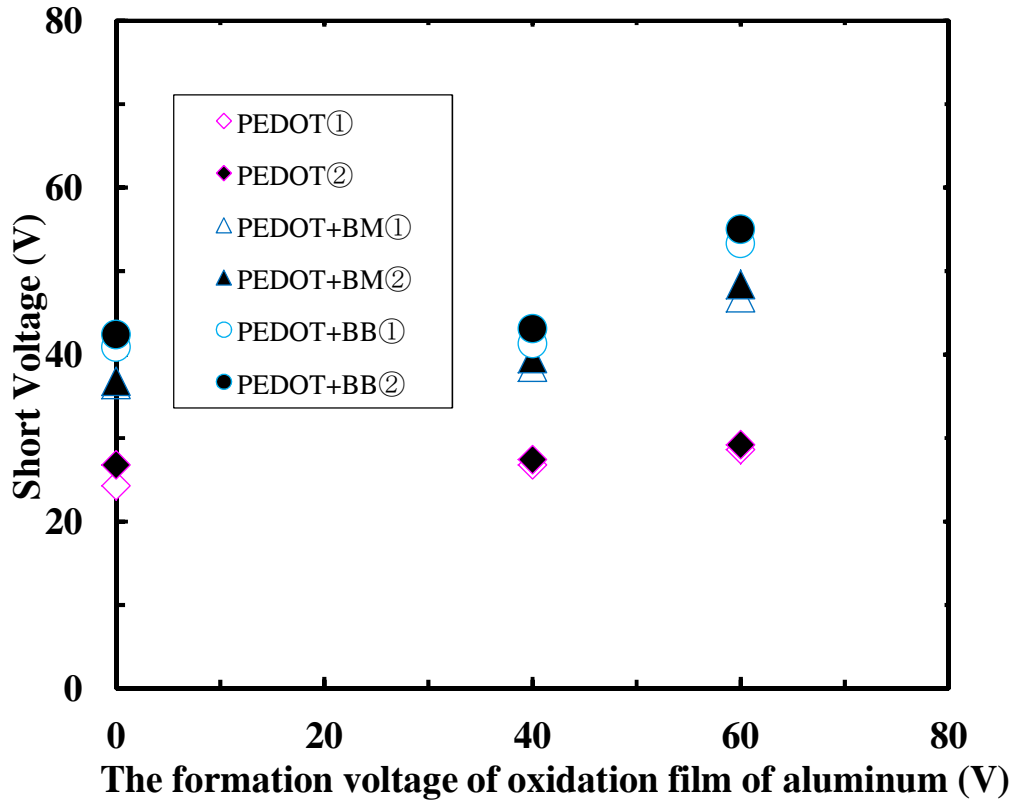


図 4-9　化成皮膜形成電圧と破壊電圧の関係

表4-1に各種ILs中でのアルミニウムの陽極酸化の指標となる酸化皮膜のXPSスパッタ時間、絶縁破壊電圧の結果を示したが、BBとBMの結果を比較すると、40 V印加時のスパッタ時間はBMで140 min、BBでは155 minであり、絶縁破壊電圧はILs中で昇圧時（100 mV/s）にBMで110 V、BBでは130 Vである。さらに、図4-10にBMおよびBB中でのアルミニウムのI-V特性を示す。BBでは破壊電圧までほぼ電流が一定であるのに対し、BMでは50 V付近から徐々に電流が増加し破壊電圧に達する。50 Vからの電流の上昇は酸化皮膜の溶解が顕著となり、酸化皮膜の形成が電圧上昇に追随できていないために生じるものと推定される。以上の結果はアルミニウムのILs中での陽極酸化性はBMがBBよりも劣る事を示している。従ってBMとBB中での陽極酸化挙動の違いが図4-9に示したPEDOTにILsを介在させた電解質での破壊電圧の変化に対応していると考えられる。

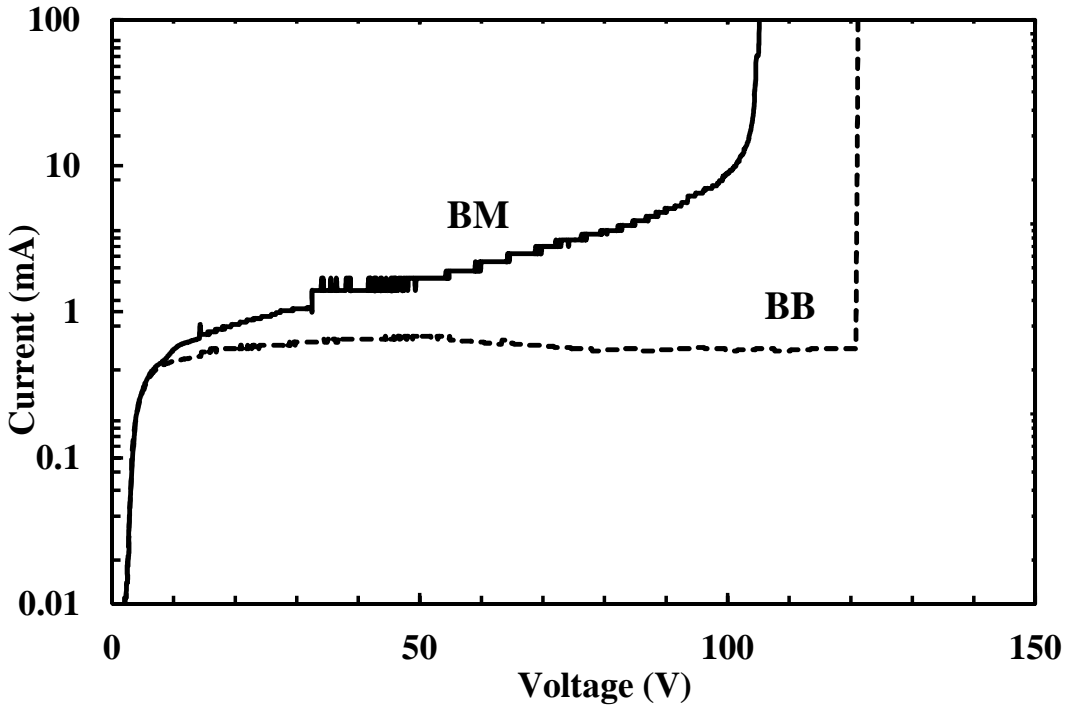


図 4-10　BM および BB 中でのアルミニウムの I-V 特性

電解質にPEDOTおよびPEDOTにILsを介在させた場合での、欠陥修復過程の模式図を図4-11に示す。PEDOTのみの場合、前述の通りPEDOTは陽極酸化性を有しておらず、動作中に発生した欠陥部の修復は、①絶縁性の低い欠陥部へ電流が集中する。②欠陥部周辺のPEDOTが発熱する。③導電率向上のためPEDOTにドープされたドーパントイオンが脱ドープする。④脱ドープ部分のPEDOTが高抵抗化する。のスキームで進む [4-9]。一方、ILsを介在させたPEDOTでは欠陥部の修復は、ILsが欠陥部に浸入し、ILs中に安定的に保持される水により次項に示す陽極反応が進み、欠陥の修復が行なわれると共に、水素イオンと電子が放出される。陰極では$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$の反応が起こり、水素ガスが発生する。この反応は電解液中での欠陥修復と同じメカニズムであり、PEDOTのみに比べ高い耐圧特性が得られると考えられる。

＜陽極での反応＞

① アルミニウム電極側で、$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ が起こる（Alの溶解）

② Al^{3+}が酸化皮膜表面（ILs側）に移動する

③ ILs側で、$H_2O \rightarrow 2H^+ + O^{2-}$の反応が起こる（$H_2O$の電気分解）

④ 電場がかかるとO^{2-}はILs側からアルミニウム電極側に移動する

⑥ Al^{3+}とO^{2-}がお互いに反対側に移動していき、

そこで$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3$の反応が起こり皮膜を形成する。

表4-1に示したBMやBB中での耐圧値がPEDOTにILsを介在させた電解質では実現できない理由は、導電率がILsでは約1 mS/cmに対しPEDOTは約1 S/cmであるので、ILs中よりもPEDOT中で破壊電流が流れ易いことが主要因であると考えられる。

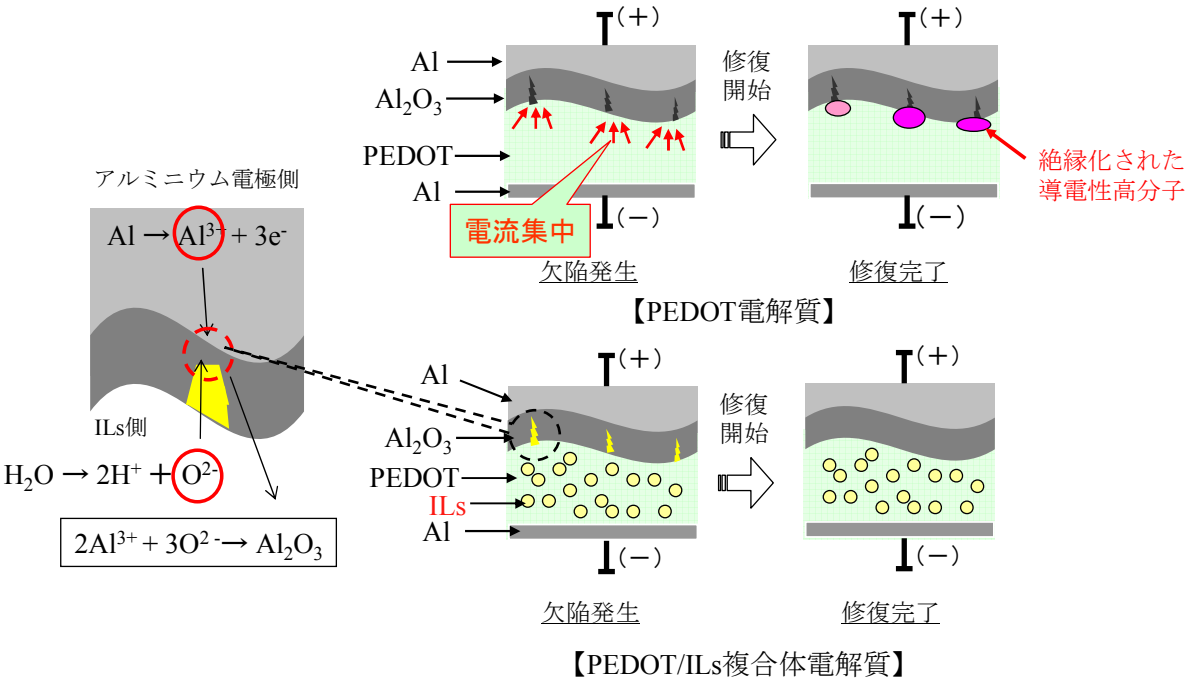


図 4-11　PEDOT/ILs 複合体の欠陥修復過程の模式図

４．３．４　PEDOT/ILs複合体とアルミニウムの界面のI-V特性

化成皮膜を形成したアルミニウム表面にILsを介在させることにより、耐

圧の向上が確認されたので、実デバイスに近いILs添加方法で、耐圧向上効果を調べた。

ILsの添加は添加量の再現性を考慮し、PEDOT粉体にILsを添加して複合体とする方法とし、ILs添加量と破壊電圧との関係を検討した。PEDOTにBMまたはBBを10 wt% 添加したPEDOT/ILs複合体とアルミニウム界面とのI-V特性を図4-12に示す。BMを添加した複合体では耐電圧は37～38 V，BBを添加した複合体では耐圧は41～44 Vとなり、いずれもアルミニウム電極棒の先端表面に極微量のILs（BMまたはBB）を付着させた場合とほぼ同じ破壊電圧特性が得られた。

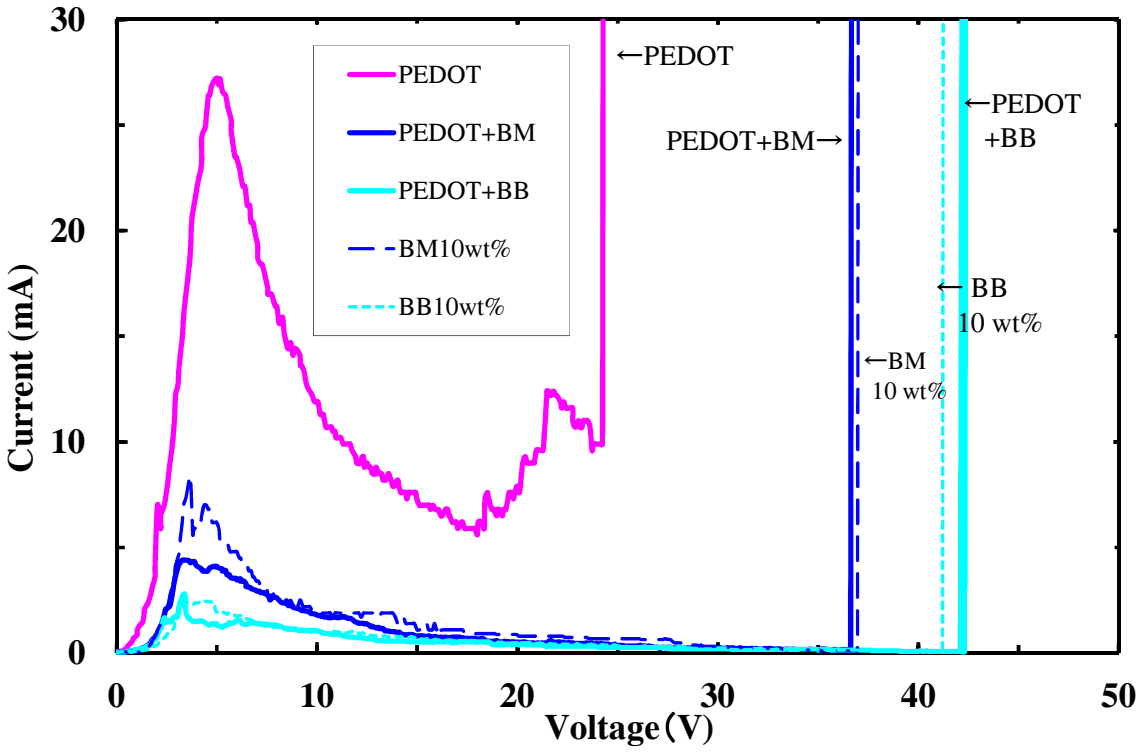


図 4-12　PEDOT/ILs 複合体とアルミニウム界面との I-V 特性

PEDOT/ILs複合体電解質を電解コンデンサ用電解質として用いる場合には、耐圧特性のみでなく、コンデンサのインピーダンス特性、周波数特性（tanδ）、容量発現特性など多くの要因を考慮してILsの添加量を決めなければならない。インピーダンス特性の面からはILsの電気伝導度はPEDOTのおよそ1/1000であるので、その添加量は少ない方が好ましい。一方、ILs添加に

より破壊電圧が上昇するので、ILsの添加量が多いほど良好な特性が期待できる。インピーダンス特性と耐圧特性の両立は、PEDOT/ILs複合体電解質の実デバイスへの適用に向け不可欠となる。実デバイスの製造方法を考慮して作製した複合体電解質を用いたコンデンサ特性は今後の検討課題である。

以下、本章で述べた検討の結果をまとめる。

本研究ではアルミニウム電極棒をペレット成型したPEDOTに接触させる模擬コンデンサを用いた試験により、固体電解質（PEDOT）の酸化皮膜形成能力が液体電解質と比べて低いことを確認した。さらにアルミニウム/PEDOT界面にILs（BM、BB）を介在させると破壊電圧は上昇し、固体電解質との接触でも陽極酸化性が発現することを明らかにした。すなわち、コンデンサ電極を想定して、あらかじめ酸化皮膜を形成したアルミニウム電極棒を用いた試験、および実デバイスでのILs添加方法を想定し、PEDOT中にILsを添加した複合体電解質を用いた試験のいずれでも、ILsの導入により破壊電圧が上昇した。

４．４．結言

本研究では、導電性高分子（PEDOT）と優れた陽極酸化性を示す2種類のILs（BM，BB）とからなる複合体電解質を電解コンデンサ用固体電解質として用いるための基礎検討を行った。本章で明らかになった要点を以下に示す。

（１）高純度アルミニウムとPEDOT界面でのBMおよびBBの介在により破壊電圧が向上するとともに、PEDOT/ILs複合体電解質が陽極酸化性を有することを明らかにした。

（２）PEDOT/ILs複合体電解質はILsの不揮発性、化学的安定性、高イオン伝導性、陽極酸化性などの特徴を生かした電解コンデンサ用高性能固体電解質であり、従来の導電性高分子アルミ電解コンデンサでは得られなかった高耐圧の実現が期待される。

参考文献

4-1）M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, et al. ; *J. Power Sources*, **162**, (1), 658 (2006).

4-2）Gratzel, M ; *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, **164**, (1-3), 3 (2004).

4-3）T. Sato, G. Masuda, K. Takagi ; *Electrochimi. Acta*, **49**, (21), 3603 (2004).

4-4）A. Michel, E. Frank, M. Douglas R ; *Nature Materials*, **8**, 8, 621 (2009).

4-5）Y. Song, X. Zhu, X. Wang, M. Wang ; *J. Power Sources*, **157**, 610 (2006).

4-6）Q. Zhu, Y. Song, X. Zhu X. Wang ; *J. Electroanal. Chem.*, **601**, 229 (2007).

4-7）H.Nishimoto, Y. Kojima ; *Transistor Gijutsu*, **38**, 4, 246 (2001).

4-8）M. Sato ; *IEICE., Soc., Conf.,* **C2**, 200 (1998).

4-9）K. Inoue, S. Yamamoto, M. Kikuchi, M. Oshima, and H. Yamamoto ; *Electrolytic Condenser Review*, **53**, 95 (2002).

4-10）K. Shiono ; JP2003-022938 (2003).

4-11）T. Aoyama ; *Panasonic Technical Journal*, **58,** (1), 65 (2012).

4-12）K. Tateishi, A. Waki, H, Ogino, T. Ohishi, and M. Murakami ; *Electrochemistry*, **80,** (8), 556 (2012).

4-13）K. Tateishi, H. Ogino, A. Waki, T. Ohishi, M. Murakami, H. Aso, and S. Ono ; *Electrochemistry*, **81**, (6), 440 (2013).

4-14）S. Yoshimura and M. Murakami ; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, (12), 3153 (1977).

4-15）H. Yamamoto, K. Kanemoto, M. Oshima, and I. Isa ; *Electrochemistry*, **67**, (8), 855 (1999).

4-16）H. Yamamoto, M. Oshima, M. Fukuda, I. Isa, and K. Yoshino ; *J. Power Sources*, **60**,173 (1996).

第５章　結論

本論文では、立案した仮説「ILsにはアルミニウムに酸化皮膜を形成する陽極酸化性があり、ILsを固体電解コンデンサ用電解質である導電性高分子と組合せることで、導電性高分子アルミ電解コンデンサの課題である高耐電圧化を実現できる。」の検証を進めることにより、ILsにアルミニウムを陽極酸化する能力があることを確認した。さらに模擬コンデンサを作製し、導電性高分子／ILs複合電解質の耐電圧向上効果を調べた。これらの結果については、各章毎に結言として述べているので、ここでは要点をまとめて以下に示す。

（１）アニオンにFを持つILs中にてアルミニウムの陽極酸化の検討を行った。BMIm-TFA中の陽極酸化では、Al_2O_3とAlF_3から構成される不均一な複合皮膜が生成し、BMIm-TFSA中の陽極酸化では、酸化皮膜の溶解が進んだ。ILsアニオンのpKaは陽極酸化性を決定する重要なパラメータであり、酸化皮膜の生成に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

（２）アニオンのpKaが中程度で、アニオンにFを持たないILs中にてアルミニウムの陽極酸化の検討を行った。EMIm-LAC、BMIm-BEN中ではバリヤー型Al_2O_3が生成し、EMIm-ACE中ではポーラス型Al_2O_3が生成した。ポーラス型になった要因として他ILsに比べアニオンのイオン半径が小さいため陽極近傍のアニオン濃度が高くなるため酸化皮膜が溶解しやすいこと、酸化皮膜に浸入したアニオンの影響により、アニオンを含まないAl_2O_3に比べ酸化皮膜が溶解しやすいことが考えられた。

（３）BMIm-BEN中で生成した酸化皮膜の膜厚、誘電率はアジピン酸アンモニウム水溶液中で得られた酸化皮膜と概ね同じであった。この結果はILsがアルミニウムの陽極酸化用電解質として使用できる可能性を示していると考えられた。

（４）ILs中での陽極酸化における酸素供給源はILsに含まれる水であり、ILsの種類により含水量の最適値が存在することが明らかとなった。ILs種と含水量の選択を適切に行うことにより、陽極酸化に適した電解質になる。

（５）アルミニウム電極棒をペレット成型したPEDOTに接触させる模擬コンデンサを用いた試験で、ILs の使用により耐圧が向上することを確認し、PEDOT/ILs複合体電解質が陽極酸化性を有することを明らかにした。
複合体電解質の使用により、導電性高分子アルミ電解コンデンサでは得られなかった高耐圧の実現が期待される。

導電性高分子を電解質に持つコンデンサは優れたインピーダンス特性を持つため、エレクトロニクス機器の高機能化に貢献できるものと期待されるが、既存のコンデンサと並ぶ汎用コンデンサとしての地位を確立するためには、さらなる高耐電圧化および小型化が必要である。

高耐電圧化のためには、より高い陽極酸化能力を導電性高分子に付与させることが不可欠であり、ILsの陽極酸化性向上によるILs複合化電解質の陽極酸化性向上が解決手段として有効である。

高い陽極酸化能力を有する導電性高分子の使用は、小型化にも寄与する。すなわち、絶縁破壊によるショート発生を抑制するため大きく設計されている化成電圧と定格電圧の電圧差を圧縮できることが可能となり、結果として単位体積あたりの容量を増加させることができる。

このような観点から、高い陽極酸化能力を付与した導電性高分子の開発を目的とし、ILsおよびILs複合化電解質の研究を進めていかなければならない。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始ご指導ご鞭撻いただきました、指導教員である大阪大学大学院マテリアル生産科学専攻教授　藤本慎司博士には心から感謝の意を表します。また本論文の内容に関し、有益なご討論とご指導をいただいた工学院大学先進工学部応用化学科名誉教授　小野幸子博士、同科准教授　阿相英孝博士に深く感謝申し上げます。

本研究の作成にあたり、副査として本論文をご査読いただき、多くの有意貴なご助言を賜りました、大阪大学大学院マテリアル生産科学専攻教授　中谷亮一博士、大阪大学大学院マテリアル生産科学専攻教授　山下弘巳博士、大阪大学大学院マテリアル生産科学専攻准教授　土谷博昭博士に深く感謝し、お礼申し上げます。

本研究は、（株）カネカ　Material Solutions Research Institute（旧先端材料開発研究所）にて、村上睦明博士の指揮の下に行われた。本論文は 2005 年から 2010 年までの成果をまとめたものである。村上博士には研究の初期から本日まで、企業研究における新規テーマ選定のポイント、論文や特許作成を意識した研究開発取り組む姿勢の重要性について教えていただきました。深く感謝申し上げます。さらに本研究の実施に際し、共同研究者である（株）カネカ　生産技術研究所　大石孝洋博士、同社　知的財産部　脇晶子氏、同社　メディカルデバイス開発研究所　荻野弘幸氏から多大なご協力と、有益な助言をいただきました。これらの方々に深く感謝いたします。

なお、酸化皮膜の XPS 分析の面でご協力をいただいた、（株）カネカテクノリサーチ　岩田谷正純氏に感謝いたします。

本研究に直接関連する学術論文

1）Formation of Al_2O_3 Film and AlF_3 Containing Al_2O_3 Film by an Anodic Polarization of Aluminum in Ionic Liquids.

K. Tateishi, A. Waki, H, Ogino, T. Ohishi, and M. Murakami ; *Electrochemistry*, **80**, (8), 556 (2012).

2）Anodization Behavior of Aluminum in Ionic Liquids with a Small Amount of Water.

K. Tateishi, H. Ogino, A. Waki, T. Ohishi, M. Murakami, H. Aso, and S. Ono ; *Electrochemistry*, **81**, (6), 440 (2013).

3）イオン液体を含む固体電解質/アルミニウム界面での陽極酸化挙動

立石 和幸, 脇 晶子, 荻野 弘幸, 大石 孝洋, 村上 陸明, 藤本 慎司 ; 表面技術, **68**, (2), 106 (2017).

本研究に直接関連する知的所有権

1）立石 和幸, 村上 睦明, 古谷 浩行, 山岸 英雄 ; 特許第 4847399 号 (2008).

2）立石 和幸, 村上 睦明 ; 特許第 4818196 (2011).

3）村上 睦明, 古谷 浩行, 立花 正満, 山岸 英雄 ; 特許第 4685631 号 (2011).

4）山岸 英雄, 立石 和幸, 村上 睦明 ; 特許第 4927604 号 (2012).

5）塚田 康弘, 立花 正満, 古谷 浩行, 山岸 英雄, 古谷 浩行, 村上 睦明 ; 特許第 5009627 号 (2012).

6）大石 孝洋, 荻野 弘幸, 立石 和幸, 村上 睦明 ; 特許第 5069189 号 (2012).

7）村上 睦明, 立花 正満, 古谷 浩行, 山岸 英雄 ; 特許第 5167333 号 (2012).

8）立石 和幸, 村上 睦明, 古谷 浩行 ; 特許第 5192245 号 (2013).

9）脇 晶子, 大石 孝洋, 立石 和幸, 荻野 弘幸 ; 特許第 5336141 号 (2013).

10）大石 孝洋, 脇 晶子, 立石 和幸, 村上 睦明 ; 特許第 5459843 号 (2014).

11）村上 睦明 ; 特開 2006-228993 (2006).

12）立石 和幸 ; 特開 2006-257288 (2006).

13）小川 熟人, 立石 和幸, 村上 睦明, 古谷 浩行, 山岸 英雄, 塚田 康弘 ; 特開 2008-153628 (2008).

14）立石 和幸, 古谷 浩行, 村上 睦明 ; 特開 2008-218985 (2008).

15）脇 晶子, 立石 和幸, 村上 睦明 ; 特開 2008-262991 (2008).

16）塚田 康弘, 立石 和幸, 山岸 英雄 ; 特開 2008-283136 (2008).

17）村上 睦明, 荻野 弘幸, 大石 孝洋 ; 特開 2008-288342 (2008).

18）大石 孝洋, 脇 晶子, 荻野 弘幸, 立石 和幸, 村上 睦明 ; 特開 2009-295882 (2009).

19）荻野 弘幸, 村上 睦明, 大石 孝洋, 立石 和幸 ; 特開 2009-54925 (2009).

20）立石 和幸, 脇 晶子, 荻野 弘幸, 大石 孝洋, 村上 睦明 ; 特開 2010-98104 (2010).

21）荻野 弘幸, 大石 孝洋, 立石 和幸, 村上 睦明 ; 特開 2010-287727 (2010).

22）立石 和幸, 荻野 弘幸, 大石 孝洋, 村上 睦明 ; 特開 2010-287850 (2010).

23）大石 孝洋, 村上 睦明 ; 特開 2011-9499 (2011).

24）立石 和幸, 大石 孝洋, 村上 睦明 ; 特開 2011-9568 (2011).

25）脇 晶子, 大石 孝洋, 村上 睦明 ; 特開 2011-9569 (2011).

26）大石 孝洋, 立石 和幸, 村上 睦明 ; 特開 2011-108880 (2011).

27）荻野 弘幸, 大石 孝洋, 村上 睦明 ; 特開 2011-114208 (2011).

28）大石 孝洋, 立石 和幸 ; 特開 2011-119588 (2011).

29）脇 晶子, 立石 和幸, 大石 孝洋 ; 特開 2011-219852 (2011).

30）村上 睦明, 立石 和幸, 脇 晶子 ; 特開 2012-151147 (2012).

31）立石 和幸, 荻野 弘幸 ; 特開 2012-191085 (2012).

32）脇 晶子, 立石 和幸, 大石 孝洋 ; 特開 2012-92177 (2012).