アルミニウムを用いた二次電池の開発

王　曄哲

要旨

アルミニウムの陽極酸化による二次電池を開発するため、放電を最大化する条件を調べた。硫酸中での処理において、アルマイト皮膜の多孔質層を埋める、封孔処理の有無は起電力に影響しない。一方、固定電流値を高めると平均起電力が増加し、これは電流密度上昇に伴うバリヤ層が厚くなったことが原因であると考えられる。結論として、放電圧の最大化には封孔処理は不要であり、固定電流値を高く設定することが有効であるとわかった。

キーワード：二次電池、アルミニウム、アルマイト、陽極酸化処理、酸化皮膜

Ⅰ．はじめに

自動車のバッテリー、スマートフォン、電気自動車などをはじめ、近年、二次電池の需要が高まっている。スマホに多用されるリチウムイオン電池は小型高容量であるが、リチウムのの供給量の減少など問題がある。一方、アルミニウムはナトリウムと同様、製造コストはかかるものの、地殻に豊富に含まれ、枯渇しがたい資源である。このようにアルミニウムは、二次電池の代替金属として注目されている。

アルミニウムを酸性の電解液中で陽極酸化処理(電気分解･充電操作)するとアルミニウム表面が酸化されてアルマイト皮膜が生成される(土屋, 2020)。図 1 ではアルマイト皮膜の生成の仕組みを模式的に表している。アルマイト皮膜は式(1)の通り、陽極では水が電気分解によって酸化物イオンが生成される。アルミニウムは溶解して電子を失ってアルミニウムイオン(式(2))になる。そのアルミニウムと酸素イオンが結びつき不溶性の酸化アルミニウム（アルマイト）としてアルミニウム表面に固着することで生成(式(3))する。

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + O^{2-} \cdots 式(1)$$

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \cdots 式(2)$$

$$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 \cdots 式(3)$$

なお、陰極では式(4)の通り、硫酸水溶液中の水素イオンが電子を受け取って水素が発生する。

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \cdots 式(4)$$

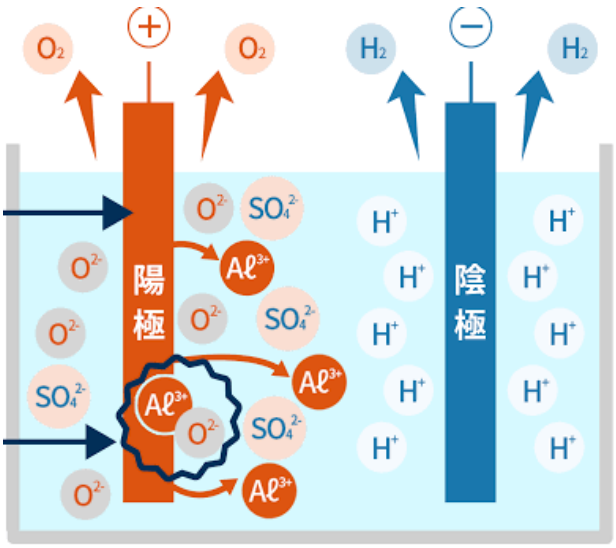


図 1 アルマイトの処理の仕組み

硫酸電解質を用いたアルマイト皮膜は不動態のような緻密な酸化皮膜のバリヤー層と、多孔質の酸化皮膜の多孔質層(図 2)で構成されていて、通常は封孔処理をする必要がある。式(4)のように、封孔処理によってアルミニウムと熱水が反応し水酸化アルミニウムが生成され、これが多孔質層の微細孔を埋める。

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2 \cdots 式(5)$$

さらにアルマイト皮膜(酸化アルミニウム)は両

性酸化物であり陽極酸化処理中、および電流を遮断した後も自然溶解をする。(山本, 1977; 大久保, 1968)。そのため、電気分解後にアルマイト皮膜が自然溶解し、放電現象が生じうるのではないかと考えた。この放電時の起電力を増やせれば、アルミニウムの陽極酸化処理を用いて二次電池を開発できるのではないかと考えた。

本研究の目的は、どのような陽極酸化処理条件でアルマイト電極が最も放電するかを調べることである。特に封孔処理の有無と、陽極酸化時の固定電流値の影響に着目した。なお本研究における、測定電圧、放電圧、起電力は同じものを指す。

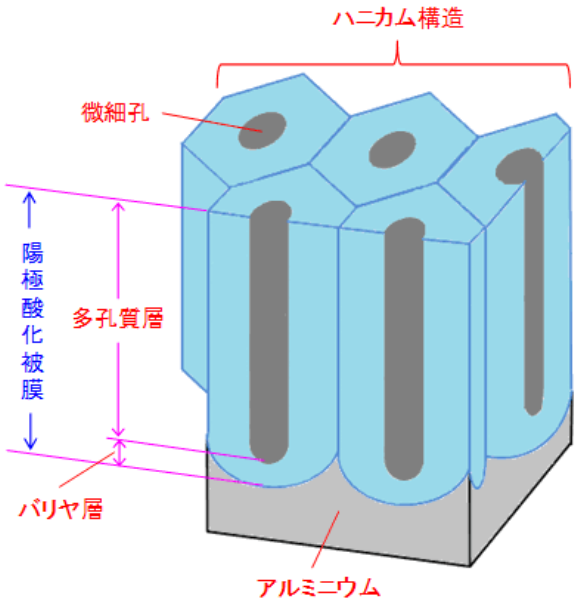


図 2 アルマイト皮膜の層構造

Ⅱ. 手法

1) 比較対象となる基準の実験(実験 1)

山本(1973)は、アルミニウムの陽極酸化処理の実験方法を紹介しており、本研究ではその方法での実験を基準の実験として比較対象実験を行った。

1-1) 材料及び装置

- 1.0 mol/L 硫酸(H_2SO_4) 200 mL
- 0.5 mol/L 塩酸(HCl) 200 mL
- 粉末の炭酸水素ナトリウム $NaHCO_3$
- 水(H_2O) 200 mL(常温)
- アルミニウム板(0.5mm×20mm×100mm)
- 鉛板(0.5mm×30mm×100mm)
- ビーカー
- 電源装置 PSW-025(直流安定化電源装置)
  型番：B10-2272
  製造元：NARIKA CORPORATION
- 電極固定装置(発泡スチロール)
- 導線
- ガスバーナー
- 三脚
- 金網

1-2) 実験の手法

1. 厚さ 0.3 mm、縦 20 mm、横 100 mm の鉛板、厚さ 0.5mm、縦 25mm、横 100 mm のアルミニウム板を用意する。
2. アルミニウム板を粉末の炭酸水素ナトリウム $NaHCO_3$ で研磨をする。
3. ビーカーに 0.5 mol/L 塩酸 HCl を 200 mL 入れ、研磨したアルミニウム板を入れて数秒ほど洗う。
4. ビーカーに 1.0 mol/L 硫酸(H_2SO_4) 200 mL を入れる。
5. 発泡スチロールの電極固定装置を使ってアルミニウム板と鉛板を挿す。この時、図 2 のようにアルミニウム板と鉛板をそれぞれ 50mm 硫酸に浸している状態にする。その後すぐさま、導線を用いて電源装置の陽極にアルミニウム板を接続し、電源装置の陰極に鉛板を接続する。
6. 電源装置の電源を起動し、電気分解を開始する。可変電圧にして電圧を調整しながら電流を 0.1 A で固定し、30 分間流す。
7. その間、ガスバーナーでビーカーに入れた水 200 mL を三脚、金網を用いて沸騰するまで加熱する。電気分解終了時に水の蒸発によって体積が 200 mL より少なくなってしまわないよう、加熱している間に適宜水の量を足して調整する。
8. アルミニウム板を電解液から取り出して 100℃の沸騰水 200 mL に 30 分ほど入れ(封孔処理)、再び同じ硫酸液に浸す。
9. アルミニウム板を負極、鉛板を正極にしてテスターで 30 秒ごとに、計 5 分間起電力(電圧)を測定する。

2) 封孔処理をなくす(実験 2)

実験 1 において、8. の封孔処理をなくし、同様に行った。

3) 固定電流値をかえる(実験 3)

実験 1 において、8. の封孔処理をなくした上(理由は後述)、5. の電気分解での固定電流値を 0.3 A、0.5 A、0.7 A、1.0 A に変更して同様に行った。

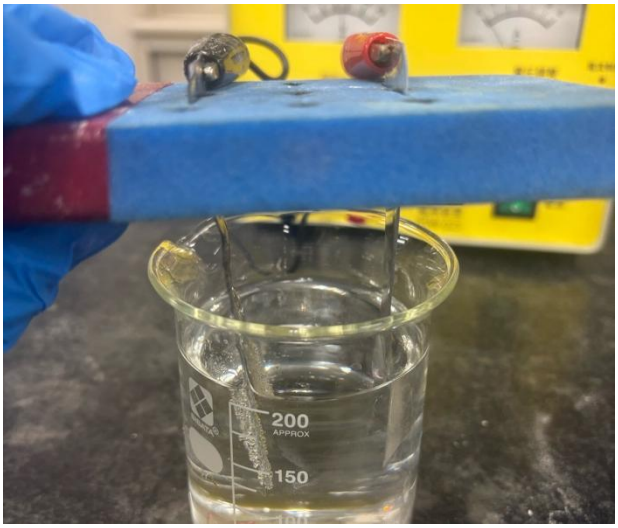


図 2 電気分解の様子

III. 結果

1) 実験 1 と実験 2 の結果(結果 1)

実験 1 と 2 では、表 1、表 2 のようにどちらも放電圧が 0.01 ~ 0.03 V を推移していた。

表 1 実験 1 の結果

測定を開始してからの経過時間[s]	測定電圧[V]
0	0.02
30	0.02
60	0.02
90	0.02
120	0.02
150	0.02
180	0.01
210	0.01
240	0.01
270	0.01
300	0.01

表 2 実験 2 の結果

測定を開始してからの経過時間[s]	測定電圧[V]
0	0.02
30	0.03
60	0.03
90	0.03
120	0.03
150	0.03
180	0.03
210	0.03
240	0.03
270	0.03
300	0.03

2) 実験 1 と実験 3 の結果(結果 2)

図 3、図 4 の結果が得られた。

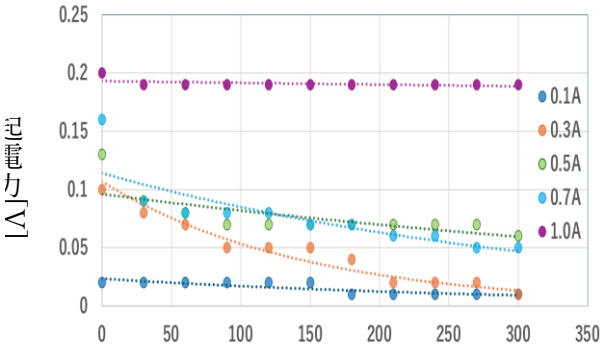
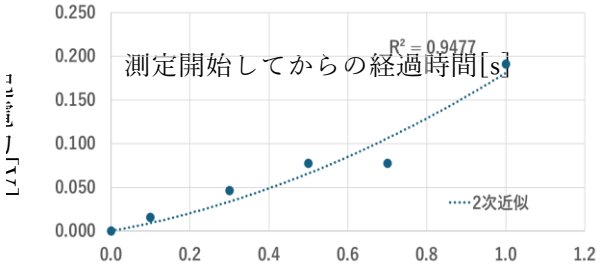


図 3 経過時間ごとの起電力の推移



電気分解時の固定電流値[A]

図 4 固定電流値と平均起電力の関係

IV. 考察

1） 放電の仕組み

本研究における放電の仕組みを、次のように考えた。酸化アルミニウムは硫酸によって溶解しアルミニウムイオンとなる。アルミニウムイオンは硫酸イオンと反応し硫酸アンモニウムが生成(式(6)および式(7))される。

$$Al_2O_3+6H^+ \rightarrow Al^{3+}+3H_2O \quad \cdots式(6)$$

$$Al_2O_3+3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3+3H_2O \quad \cdots式(7)$$

2） 結果 1 の考察

図 1、図 2 よりどちらも 0.01~0.03V を推移していて、封孔処理をした場合としてない場合ではほとんど起電力が変わらなかった。そのため、二次電池に活用しやすいのは封孔処理をしない方だと考え、実験 3 では封孔処理をしないで実験を行った。また、結果から分かるとおり、どちらの場合も起電力がほとんど得られなかった。

3） 結果 2 の考察

図 3 より、例えば 0.5 A に固定するとき、出力した電圧は 30 秒ごとに 0.13 A、0.09 A、0.08 A、…と減少している。よって時間が経つほど起電力は低下する傾向にある。図 4 より、固定電流値を大きくすると平均起電力も増加している。これらの現象について、放電圧はアルマイト皮膜の厚さが関係していると考えた。

3-1）起電力の低下(0.3 A、0.5 A、0.7 A)

初めの起電力が高く、特に固定電流値が 0.3 A、0.5 A、0.7 A ではその後すぐに起電力が低下している。しばらくすると、放電圧の減少幅は小さくなり、やがて一定の値になっているように見える。鳥居ら(1977)によると、電気分解を止めた後、アルマイト皮膜は二段階の反応がおこる。電流を遮断した直後は電場の影響でバリヤ層の表面が活性化した状態で残り、皮膜は急激に溶解する(以下、初期溶解反応と呼ぶ)。電流を遮断してしばらくすると、バリヤ層の活性化状態がなくなり皮膜の溶解速度が一定となる。つまり初期溶解反応で皮膜の厚さが短時間で大幅に減少した後、皮膜は一定の速度で減少する。これは固定電流値が 0.3 A、0.5 A、0.7 A においての起電力の低下と一致し、すなわちアルミニウムの陽極酸化処理後の起電力は生成されたアルマイト皮膜の厚さと関係があると考えられる。

3-2）起電力が横ばい(0.1 A、1.0 A)

一方で固定電流値が 0.1 A、1.0 A の時は、他の 0.3 A、0.5 A、0.7 A の時と比べて起電力があまり変化していない、横ばいの状態である。

3-2-1）固定電流値が 0.1A の時

0.1 A では、そもそも起電力が低いため、図 3 のグラフにおいては横ばいに見えているだけだと考えられる。

3-2-2）固定電流値が 1.0 A の時

各固定電流値においての 0 秒時と 30 秒時の測定電圧(放電圧)を比較する(表 3)と、1.0 A を除いて電流値が上がるほど減少幅が大きくなっている。これはすなわち、固定電流値をあげるほど初期溶解反応の時間が短くなっているということである。そのため、1.0 A で起電力がほぼ横ばいに推移しているのは、電気分解を止めてから測定開始(0 秒時)までにすでに初期溶解反応が完了していて定常状態になっているからと考えられる。

表 3　各固定電流値における 0 秒時から 30 秒時への測定電圧の減少幅

固定電流値［A］	0 秒時の測定電圧 V_1［V］	30 秒時の測定電圧 V_2［V］	減少幅 V_1-V_2［V］
0.1A	0.02	0.02	0.00
0.3A	0.1	0.08	0.02
0.5A	0.13	0.09	0.04
0.7A	0.16	0.09	0.07
1.0A	0.2	0.19	0.01

3-3）平均起電力の増加

固定電流値が上がると測定開始からの 5 分間の平均起電力も増加する。鳥居ら(1977)によると、バリヤ層の厚さ d [Å]は標準水素電極の定常陽極電位 E [V]を用いて式(8)のように一次関数で表せる。鳥居ら(1977)の研究は陽極酸化処理の電流密度が

5 mA/cm^2 であるのに対し、本研究での電流密度は 10 ~ 100 mA/cm^2 であるため導かれるのは異なる式である可能性が高いが、d と E には一次関数で表せることに重点を置くためここでは無視する。

$$d = 9.7\,E + 12.0 \quad \cdots式(8)$$

式(8)から分かるように、バリヤ層の厚さは電位が高くなるほど厚くなる。本研究では全ての実験において同じ実験器具を用いているため抵抗は等しいと考えてよい。Hunter ら(1953)によると、定常状態の電位は電流密度に依存する。すなわち、固定電流値を大きくすれば(電流密度の値を大きくすれば)電位は上昇するので、バリヤ層の厚さも厚くなる。これにより、皮膜の厚さは増え、起電力も増加すると考えられる。

V. 結論

放電時の起電力を最大にする上で、封孔処理の有無は無関係である。放電時の起電力を最大にするには固定電流値を高くすればよい。

謝辞

本研究において、市川高校の西村一成先生には、アルマイト皮膜の理論についてご指導をいただきました。
申し上げます。

文　献

F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson (1953)：Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. Journal of the Electrochemical Society, 100, 9

大久保　敬吾(1968)：硫酸-シュウ酸-クエン酸浴による硬質陽極酸化皮膜について皮膜の溶解と生成率, 金属表面技術, 19, 8, 313-318.

鳥居　久道, 真嶋　宏, 田中　督士(1977)：硫酸浴中におけるアルミニウム陽極酸化. 皮膜の生成と溶解, 電気化学および工業物理化学, 45, 4, 218-222.

土屋　正一(2020)：アルミニウム陽極酸化処理プロセスにおける応用技術.軽金属, 70, 530-535.

山本　大二郎(1973)：化学実験事典. 講談社, 534-535.