

《様式B》

研究テーマ	「 アルミ電解コンデンサ用の新規高性能電解質の開発 」		
研究責任者	所属機関名	三重大学大学院工学研究科	
	官職又は役職	教授	
	氏名	鳥飼 直也	メールアドレス ntorikai@chem.mie-u.ac.jp
共同研究者	所属機関名	三重大学大学院工学研究科	
	官職又は役職	准教授	
	氏名	溝田 功	
	所属機関名	ニチコン株式会社	
	官職又は役職	課長	
	氏名	清澤 潤一	
	所属機関名	サンワ化学	
	官職又は役職	専務取締役	
	氏名	西野 和成	

(平成30年度募集) 第31回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1, 000字程度)
※産業技術として実用化の可能性や特許出願 (予定も含む) の有無についてもご記載ください。

アルミ電解コンデンサ用の電解液に必要とされる高耐電圧の発現メカニズムを分子レベルで理解するために、モデル電解液として、分子構造が異なる二塩基酸アンモニウム塩のエチレングリコール (EG) 溶液について、水晶振動子マイクロバランス (QCM) 法を用いて、アルミニウム (Al) 界面への二塩基酸の吸着特性をナノグラムスケールの極めて高い精度で調べた。QCM 測定は、SEIKO EG&G 社の水晶振動子測定システム QCM922A に、Al が成膜された水晶振動子を装着して行なった。

直鎖ジカルボン酸のコハク酸とセバシン酸のアンモニウム中和塩について、それぞれ異なる濃度の EG 溶液では、溶液濃度が高い方が Al 界面への吸着量が多く、同じ濃度であれば炭素数の多いセバシン酸の方がコハク酸より吸着量が多かった。また、同じ濃度の EG 溶液で比較すると、直鎖ジカルボン酸の炭素数、すなわち分子量がコハク酸からアジピン酸、セバシン酸と高い方が、Al 界面への吸着量が多かった。さらに炭素数が大きいジカルボン酸については、直鎖上のカルボキシ基の位置や二重結合の存在によって、吸着量が減少した。直鎖モノカルボン酸については、

溶液中のカルボニル基濃度を揃えるためにジカルボン酸の倍の溶液濃度であったにも関わらず、吸着量は二塩基酸より大幅に減少した。一方、二塩基酸の EG 溶液に対する小角 X 線散乱測定からは、二塩基酸アンモニウム塩が EG 中でミセルなどの会合体を形成していることを示唆するデータは得られなかった。

本助成研究による最大の成果は、アルミ電解コンデンサ用のモデル電解液として、二塩基酸のアンモニウム中和塩の EG 溶液に QCM 測定を初めて適用し、サブマイクログラムスケールの極めて微少な吸着量の差を計測したことにより、QCM 測定が、電解液の耐電圧特性に対応する二塩基酸の Al 界面への吸着特性の評価に有効であることを示したことである。ここでは、二塩基酸の吸着特性を分子レベルで完全に理解するには至らなかったが、今後、QCM 測定をはじめとする種々の吸着特性評価を重ね、電解液の高耐電圧の発現メカニズムを理解することで、さらなる高性能な電解液の開発に結びつくことが期待される。

本研究での QCM 測定の予備的な実験結果をまとめ、以下に掲載された。

東海化学工業会会報 No. 308 号 (2020 年 10 月号) 10-14.

「高機能アルミ電解コンデンサの開発を目指す産学連携」

溝田功, 八谷巖, 加藤敬介, 鳥飼直也, 横森万

2. 実施内容および成果の説明 (A 4 で、5 ページ以内)

アルミ電解コンデンサ用の電解液に必要とされる高耐電圧の発現メカニズムを分子レベルで理解するために、モデル電解液として、分子構造の異なる二塩基酸のアンモニア中和塩のエチレンジグリコール (EG) 溶液について、水晶振動子マイクロバランス (QCM) 法を利用して、アルミニウム (Al) 界面への二塩基酸の吸着特性をナノグラムスケールの極めて高い精度で調べた。また、二塩基酸塩の EG 溶液中でのミセルなどの会合体の形成の有無を、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を用いて調べた。

QCM 測定は、SEIKO EG&G 社の水晶振動子測定システム QCM922A に、Al

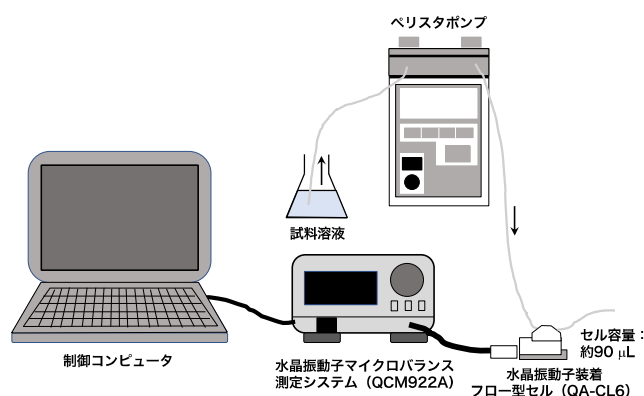


図 1 QCM 測定装置の構成概略図

あるいは金 (Au) が成膜された水晶振動子をフロー型セルに装着して行った。QCM 測定装置の構成概略図を図 1 に示す。三角フラスコに入れた試料溶液をフロー型セルに、ペリスタポンプを使って、流速を考慮してセル内が試料溶液で置換されるように十分長い時間 (5 分) をかけて送液してから、フローを止めて QCM シグナルの時間変化を計測した。試料溶液の測定の前には、セル内および水晶振動子の洗浄状態の確認を兼ねて、EG 単独で測定を行った。各試料溶液の測定は 3 回繰り返し、その測定毎に、水晶振動子をフロー型セルより取り出し、エタノール中で超音波洗浄してから測定に用いた。

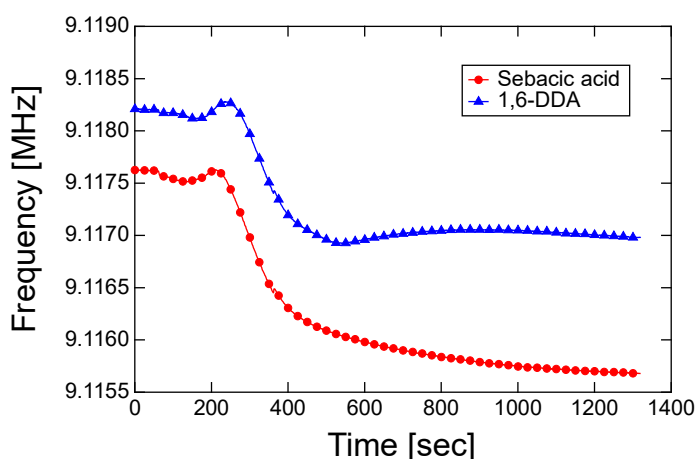


図 2 セバシン酸および 1,6-DDA のアンモニウム塩の EG 溶液に対する水晶振動子の振動数の時間変化

典型的な二塩基酸として、セバシン酸 (炭素数 8) と 1,6-デカンジカルボン酸 (1,6-DDA, 炭素数 10) のアンモニウム中和塩の EG 溶液に対して計測された水晶振動子の周波数の時間変化を図 2 に示す。それぞれ計測を開始した時間 0 秒における周波数は純粋な EG の値に対応する。その後、図中で色が付された領域の 5 分間で、フローによりセル内が EG から試料溶液に置き換えられた。どちらの二塩基酸もフローを止めてからも振動数は変化し続け、その変化の仕方は二塩基酸によって異なるが、さらに時間が経過すると最終的にはどちらも一定値に収束した。これら EG 溶液は希薄で、二塩基酸が低分子であることから、水晶振動子の振動数変化 Δf が金属界面に吸着した二塩基酸の吸着量 Δm に起因すると仮定すると、 Δm は、

典型的な二塩基酸として、セバシン酸 (炭素数 8) と 1,6-デカンジカルボン酸 (1,6-DDA, 炭素数 10) のアンモニウム中和塩の EG 溶液に対して計測された水晶振動子の周波数の時間変化を図 2 に示す。それぞれ計測を開始した時間 0 秒における周波数は純粋な EG の値に対応する。その後、図中で色が付された領域の 5 分間で、フローによりセル内が EG から試料溶液に置き換えられた。どちらの二塩基酸もフローを止めてからも振動数は変化し続け、その変化の仕方は二塩基酸によって異なるが、さらに時間が経過すると最終的にはどちらも一定値に収束した。これら EG 溶液は希薄で、二塩基酸が低分子であることから、水晶振動子の振動数変化 Δf が金属界面に吸着した二塩基酸の吸着量 Δm に起因すると仮定すると、 Δm は、

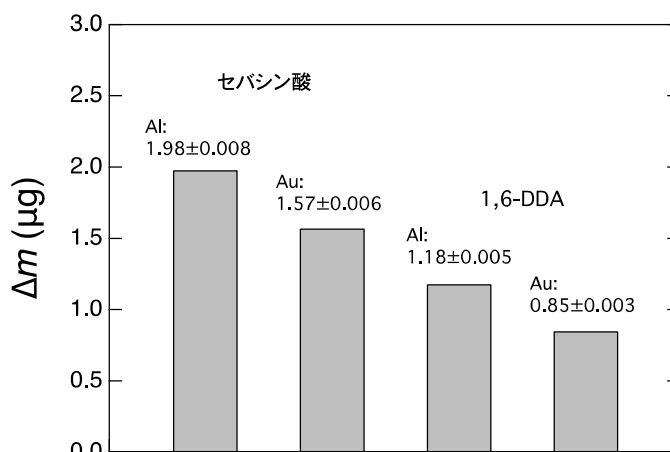


図 3 セバシン酸および 1,6-DDA の Al および Au 界面における吸着量の比較

$$\Delta m = 8.67 \times 10^4 / f_0^2 \times \Delta f \quad (1)$$

により見積もられる。ここで、 f_0 は水晶振動子の基本共振周波数を表し、本研究で使用した Al 製膜された振動子の場合には $9.13\text{MHz} \pm 30\text{kHz}$ であった。その結果、Al 界面上では、セバシン酸および 1,6-DDA の吸着量は、それぞれ $1.98 \pm 0.008 \mu\text{g}$ および $1.18 \pm 0.005 \mu\text{g}$ と見積もられ、セバシン酸の方が炭素数の多い 1,6-DDA よりも吸着量が多かった。この Al 界面での結果を、同じ二塩基酸の EG 溶液で Au 界面で得られた結果とまとめて図 3 に示す。Au 界面上でもセバシン

酸の方が 1,6-DDA より吸着量は多かったが、どちらの二塩基酸も Au 界面上では吸着量が減少した。これは Au の表面不活性な性質に起因すると考えられる。

次に、コハク酸とセバシン酸について、EG 溶液の濃度の違いによる Al 界面への吸着量に対する影響を調べた結果を図 4 に示す。どちらの場合も EG 溶液の濃度が高い方が吸着量は多かった。また、濃度の違いに依らず、炭素数の多いセバシン酸の方が、コハク酸よりも吸着量は多かった。EG 溶液の濃度は同じだが二塩基酸の分子量による Al 界面上の吸着量に対する影響を調べた。図 5 に結果を示す。コハク酸からセバシン酸までは分子量、すなわち分子中の炭素数の増加に伴い吸着量が増加する傾向が見られた。比較的分子量が低い二塩基酸については、分子中の炭素数が増加することにより分子としての見掛けの疎水性が上がるために Al 界面への吸着量が増加したと考えられる。一方、セバシン酸より分子量が高い 1,10-デカン

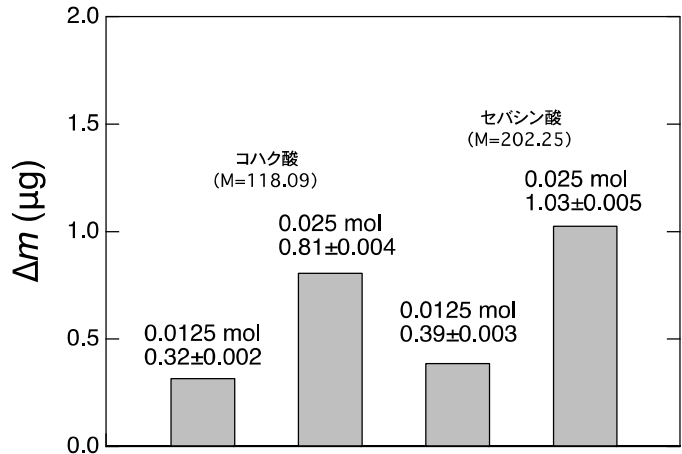


図 4 コハク酸およびセバシン酸の EG 溶液の濃度に対する吸着量の比較

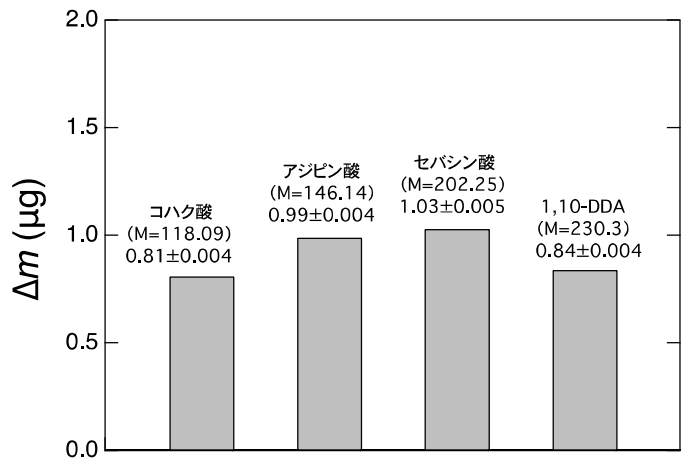


図 5 分子量が異なる二塩基酸に対する、同濃度の EG 溶液の吸着量の比較

ジカルボン酸 (1,10-DDA) では、逆に吸着量の低下が見られた。これに対する明確な理由は現時点では明らかになっていないが、炭化水素鎖が長くなることにより分子の屈曲性が高くなったことが理由の一つとして考えられる。このことをさらに追求するために、分子中の炭素数は同じだが、分子上での二つのカルボニル基の位置が異なる 1,6-DDA と 1,10-DDA について、同濃度の EG 溶液からの Al 界面への吸着量を比較したところ、1,6-DDA (吸着量 $0.61 \pm 0.003 \mu\text{g}$) の方が 1,10-DDA (吸着量 $0.84 \pm 0.004 \mu\text{g}$) より吸着量が少なくなった。

また、ここまで調べてきた二塩基酸に対応するモノカルボン酸の EG 溶液についても、分子量の違いによる Al 界面への吸着量の影響を調べた。図 6 に結果をまとめる。モノカルボン酸溶液については、図 5 に示した二塩基酸とカルボニル基濃度を揃えるために、溶液の濃度が倍であったにも関わらず、吸着量は二塩基酸より大きく減少した。さらに分子量が増加すると、二塩基酸の場合とは異なり、吸着量は減少する傾向が見られた。

図 7 に、異なる二塩基酸の EG 溶液に対して得られた小角 X 線散乱 (SAXS) プロファイルを、散乱ベクトル $q (=4\pi/\lambda)\sin\theta$ 、ここで λ は X 線の波長、 2θ は散乱角を表す。) の関数として示す。測定は、大型放射光施設 SPring-8 (兵庫県佐用郡) の BL40B2 で実施した。X 線の波長 λ は 0.15 nm で、二次元検出器として Pilatus-2M を

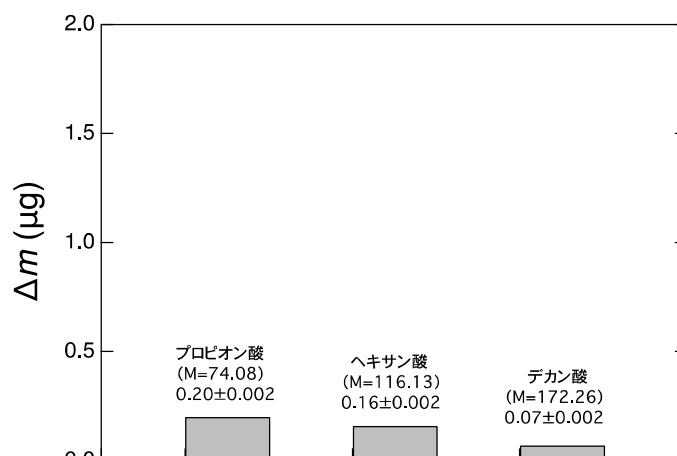


図 6 分子量が異なる二塩基酸に対する、同濃度の EG 溶液の吸着量の比較

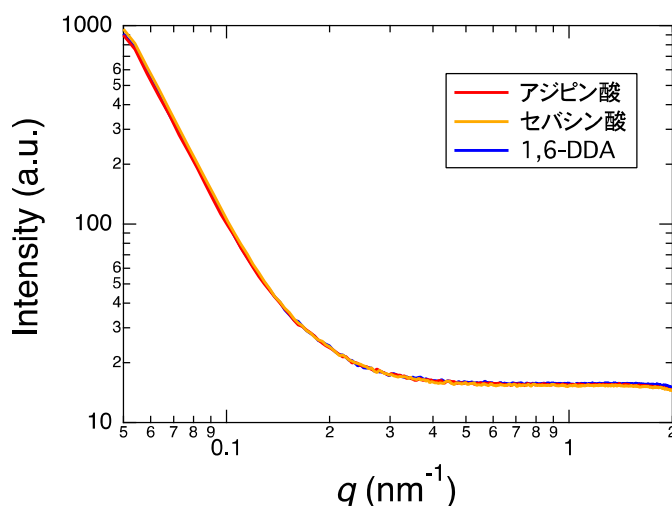


図 7 二塩基酸の EG 溶液に対して得られた SAXS プロファイル

試料からの距離（カメラ長）が約 2.3 m の位置に設置し、直径 2 mm の石英キャピラリー中に注入した試料溶液に対して測定を行った。得られた SAXS プロファイルは、二塩基酸の種類に依らず、どれもほぼ同じ q 依存性を示し、これらにミセルなどの会合体の形成を示唆する特徴は見られなかった。これは溶媒としての EG の誘電率が水と比べるとかなり低く二塩基酸が持つカルボニル基が十分に解離していないこと、またここで調べた二塩基酸の炭素数が溶液中で会合体を形成するには少ないこと、が理由として考えられる。

このように、本助成研究では、アルミ電解コンデンサ用のモデル電解液として、二塩基酸のアンモニウム中和塩の EG 溶液に QCM 測定を初めて適用し、サブマイクログラムスケールの極めて微少な吸着量の差を計測できたことにより、QCM 測定が、電解液の耐電圧特性に対応する二塩基酸の Al 界面への吸着特性の評価に有効であることを示した。二塩基酸の吸着特性を分子レベルで完全に理解するには至らなかったが、今後、QCM 測定をはじめとする種々の吸着特性評価を重ね、電解液の高耐電圧の発現メカニズムを理解することで、さらなる高性能な電解液の開発に結びつくことが期待される。