

アルミニウムおよびタンタル液体素子の負性抵抗

籠 田 和 徳*

Negative Resistance of Aluminum and Tantalum Electrolytic Diode

KAZUNORI KOMORITA

Abstract

This paper states following matters :

- (1) The measuring results of V-I characteristics of Ta electrolytic diode.
- (2) Forward and negative resistance of Ta or Al electrolytic diode in case of added high voltage.
- (3) Aluminum electrolytic diode negative resistance in backward few voltages.
- (4) The essential difference between the matters (2) and (3).

The electrical and physical properties of those electrolytic diodes are influenced by the variety of surface states on the metal oxide of used electrodes.

1. ま え が き

アルミニウムおよびタンタルなどの Valve metal を電解形の整流素子などに利用する場合には、金属表面の酸化皮膜の状態が変化するため、種々の特性についての測定値が不安定となる場合が生ずる。特に、電極素子と電解液間に放電現象が発生するような大きさの電圧を印加した場合には、この事柄が著しくあらわれる。

本報では、このような現象について、特にタンタル液体素子の場合を取扱っている。またタンタル、アルミニウムの整流素子では、順方向の高い印加電圧時において負性抵抗があらわれ、また逆方向においてもアルミニウム箔を使用した場合には4~5Vの近傍で同様な現象がみられた。

しかし、このようなアルミニウムおよびタンタルの電解形整流素子における、順方向および逆方向の負性抵抗の性質は本質的に異なるものと考えられる。

以上の事柄についての実験結果を示し、かつ考察および検討を行なっている。

2. 実 験 結 果

<2-1> Ta-Ta₂O₅-電解液の系 まずタンタル(純度99.9%)を使用した場合についてのべる。素子の構造および測定回路は前報¹⁾の場合と同様である。

Cathodic な針状のタンタル電極と対極の白金との間に300~500Vの電圧を印加すると、Ta₂O₅(都市ガスの熔で約5秒間酸化処理)の針先端と電解液(H₂SO₄, 10%(V/V))間に放電が発生する。

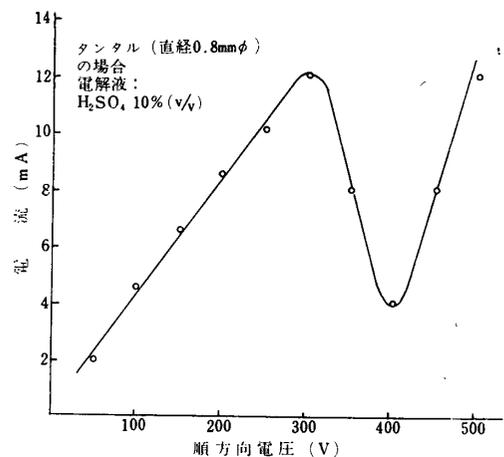


図1 順方向電圧—電流特性

図1は印加電圧をDC 500Vより降下して行った場合における順方向の電圧—電流特性を示したものである。図よりわかるように、電圧を降下するにつれて電流も減少して行き谷部があらわれて電流が増加するが、300V近傍になって放電が消滅すると同時に急速に電流が更に増大して最大値I_mに達する。この300~400Vの電圧範囲は、他の印加電圧領域よりも測定が困難なところである。

* 電気工学教室

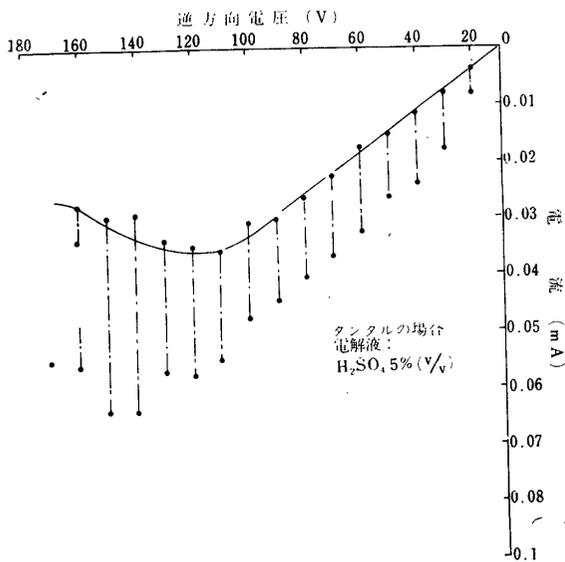


図 2 逆方向電圧—電流特性

実線は測定開始より約60秒後の値

次に逆方向の特性についてのべる。図2に測定結果を示した。図よりわかるように、逆方向の電圧が増加するにつれて測定電流値が不安定となり、電流の変動範囲がかなり大きくなっていることがわかる。

測定中に、ある電圧値の所で急に電流が流れる場合がある。しかし、しばらく放置すればもとに戻ってくる。さらに電圧を上昇すれば同様な現象が生ずる。このようにして、凡そ図の実線の上に落ちつくわけであるが(実線は測定開始より約60秒後の値を示した)、その間の経過時間は一定でない。逆方向の電圧が高くなるにつれて、その回復時間は長くなる傾向がある。そして同じ電圧印加時においても、同様な状態を示さず、電流が著しくふらつくようになる。そのために電流の測定が難かしくなってくる。

このような現象の起る原因として考えられることは、まづ(1) Ta₂O₅ 酸化皮膜が絶縁破壊を生ずること。(2)その結果、絶縁不良酸化皮膜部を通して流れる逆方向電流の大きさが不安定であること。つぎに(3)動作状態では、陽極酸化が行なわれているゆえに酸化皮膜は自己回復性が生ずるということである。

印加電圧が大きいほど(1)、(2)および(3)などの現象が同時におこるので、測定電流のふらつきや過大電流が流れるものと考えられる。

図3は、印加電圧の範囲がさらに広がった場合における逆方向の特性を示した。図より、高い電圧の領域では著しく不安定な状態になっていることがわかる。降伏電圧は250V 近傍となっている。なおこの場合、電極と電解液間に放電現象がよく観測される。

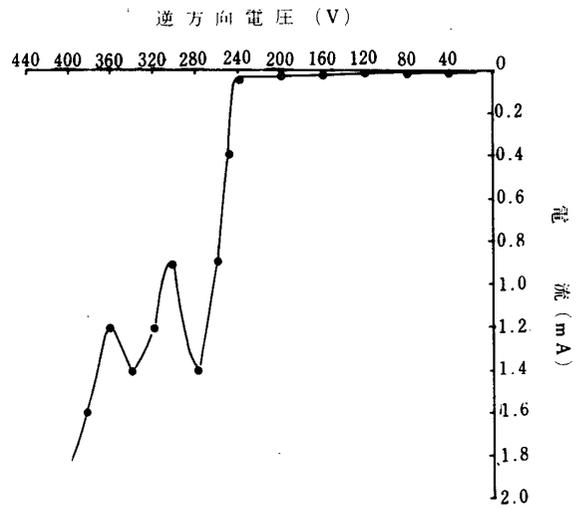


図 3 印加電圧範囲を広げた場合の逆方向電圧—電流特性

<2-2> Al—Al₂O₃—電解液の系 低い周波数による陽極酸化皮膜の負性抵抗については、すでに Al—SiO—Au, Al—Al₂O₃—Au, Ta—Ta₂O₅—Au 等サンドスイッチ型のものについて報告されている²⁾。

負性抵抗は上述の系では印加電圧が2~4Vの範囲に存在し、その特性において最大電流に対する電圧 V_M は酸化膜の厚さに依存しないようである。

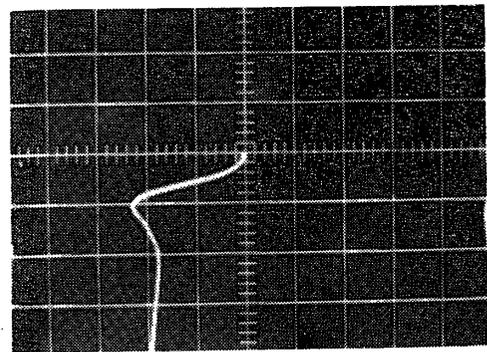


図 4—A 水平軸 2V/div, 垂直軸 10mA/div

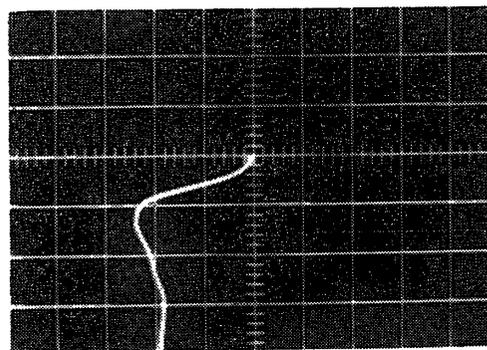


図 4—B: 上図より、多小時間が経過した場合

図 4 逆方向負性抵抗特性

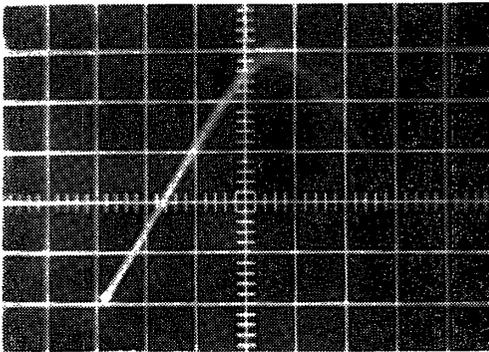
Al₂O₃ (厚さ0.02mm) 使用
電解液: H₂SO₄10% (V/V) 20°C

図4には、不純物の多いアルミニウム箔(厚さ:0.02 mm)を使用したAl—Al₂O₃—Pt液体素子の負性抵抗特性の例を示している。

この場合には、電流値に対する電圧の極大値V_mが観測される。測定結果によれば、V_mの値も膜厚による依存性は小さく4~5V近傍の電圧値をとる。

しかし、電解型素子の場合には固体のサンドウィッチ薄膜系の場合に比較して、負性抵抗の存在は再現性はあるがかなりの不安定性がある。印加電圧の大きさや電極素子の電解液中の長さによって影響され易い。

つぎに、Al₂O₃針状電極を使用して順方向電圧値を増加すれば、電極と電解液間に放電が生ずるようになり、170V近傍より電流が電圧の増加に従って振動しながら減少する様子がみられる。



水平軸 50V/div 垂直軸 100mA/div,
電解液: H₂C₂O₄ · 2H₂O : H₂SO₄ = 8 : 2

図5 正方向の電圧—電流特性

振動しているのはガスの発生による。
Al₂O₃針使用、液中針長: 約1 mm

図5はこの状態を示したものである。この場合には、流れる電流はかなり大きいことがわかる。

3. 負性抵抗について

負性抵抗についての物性的な解析は複雑であり種々の不明な点も多いが、電気的特性などの解析から負性抵抗を説明した例はある³⁾。そこで、これらを参考にして電解形素子についても、等価回路などより検討してみる。

電解形整流素子の測定等価回路を図6に示した。ここでR_Dは整流素子自身の有する逆方向抵抗、Rは負荷抵抗(電解液も含む)、V_Bは印加電圧、V_Eは電源およびIは回路電流とする。

さきに、図4に示したようにアルミニウム整流素子では、端子電圧V_D(実際にはRが小さいため、V_D=V_B-IR≒V_B)に対する電流特性は負性抵抗になることがわかったが、このような場合には、測定値より計算して

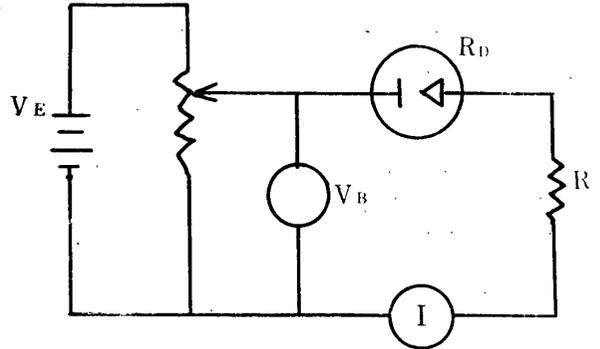


図6 特性測定等価回路

- R_D: 電解形素子の逆方向抵抗
- R: 負荷抵抗
- V_B: 印加電圧
- I: 回路電流

も印加電圧の一定な領域において著しく電流の増大するところがみられる筈であるから、これより抵抗R_Dと電圧V_Bの関係は指数関数にて表わされることになる³⁾。そこで、R_D-V_B曲線を

$$R_D = \frac{R_d}{\epsilon^{KV_B - I}} = \frac{R_d}{\epsilon^{K'I - I}} \quad (1)$$

とおけるものとする。

ただし、KおよびK'は定数、R_dはV_B≒0のときに おける素子の高い抵抗である。

いま、RがR_Dに比較して充分小さければ(電解液の抵抗は殆ど0とおける)

$$V_D = V_B - IR \div IR_D = \frac{IR_d}{K'I + \frac{1}{2}(K'I)^2} \quad (2)$$

これより

$$I = \frac{2}{K'} \left(\frac{R_d}{K'V_D} - I \right) \quad (3)$$

すなわち

$$\frac{dI}{dV_D} = -\frac{2R_d}{(K'V_D)^2} = -\frac{A}{V_D^2} \quad (4)$$

ただし

$$A = \frac{2R_d}{K'^2} \geq 0 \quad (5)$$

となり電圧—電流の関係は負性抵抗を示す。

しかるに、アルミニウムなどの液体素子では動作状態において陽極酸化などの影響により、酸化皮膜の状態が変化するので(4)式をそのまま使用できない。素子の逆方向抵抗R_Dの代りにR_{DF}を用いることにすれば

$$R_{DF} = R_D + R_f(V_B) \quad (6)$$

ここでR_f(V_B)は酸化皮膜の形成により、さらにアルミニウムの表面に生じた抵抗とする。これより、負性抵抗を示す(4)式は次のようになる。

$$\frac{dI'}{dV_{D'}} = - \frac{A}{[I' (R_D + R_{DF})]} \quad (7)$$

ところで、 dI/dV_D の場合に対して $dI'/dV_{D'}$ の場合は変化し易いので、電解形素子では負性抵抗の存在が比較的に不安定となる。 $dI'/dV_{D'} \geq 0$ となれば負性抵抗を示さないことになる。

つぎに、順方向に高い電圧を印加した場合を考える。金属の不動態化過程における分極曲線において、活性態から不動態に移る領域に、一般に非常に不安定な領域の存在することが知られている。

いま R_s を電解槽に直列に入る全抵抗とすれば、通常の分極回路では R_s が非常に大きいので、過電圧 η と Faraday 電流 J との間には安定なところで次式⁴⁾が成立つと考えられる。

$$\frac{\delta J}{\delta \eta} \geq \frac{1}{R_s} \approx 0 \quad (8)$$

また一方、電極反応にしたがって界面の状態が変化し分極曲線の不安定な点のところでは

$$\frac{\delta J}{\delta \eta} \leq 0 \quad (9)$$

となり負性抵抗があらわれる⁴⁾ことになる。

しかるに、使用した電解形素子では順方向の抵抗 R_s は大きくないが、放電を起すような高い電圧の印加時には電極表面の絶縁皮膜の厚さが増加し、そのために抵抗は大きくなるものと考えられる。しかし、(8)式において $\delta J/\delta \eta \approx 0$ とまではならない筈である。

以上のことより考えてタンタルおよびアルミニウムの液体素子の場合に順方向の高い電圧印加時に負性抵抗が生ずるのは、 Ta_2O_5 や Al_2O_3 酸化皮膜およびこれと

電解液間の界面の状態の変化が(9)式を満足するようになるためであろうと推察される。

4. む す び

タンタルおよび不純物の多いアルミニウムを使用した電解形素子についての順方向および逆方向における負性抵抗について、また逆方向電圧印加時におけるタンタル酸化皮膜を通して流れる電流の不安定性などの実測結果をのべ、これらについて多少の吟味、考察を行なった。

例えばアルミニウム素子において、数Vの電圧印加時に生ずる負性抵抗はサンドウィッチ型の金属薄膜素子の場合と類似しているところがある。

また、アルミニウムおよびタンタルの電解形素子にて順方向および逆方向にあらわれる負性抵抗の性質は、本質的に異なるものであると推察できる。

終りに、タンタル液体素子についての実験を主として行なった本学卒業生舌間周太および中村哲郎両君に感謝する次第である。

文 献

- 1) 例えば、籠田：宇部高専研究報告，No. 4，15～20 (1966)
- 2) 例えばT. W. Hickmott：J. Appl. Phys. 33, 9, 2669～2682 (1962)
- 3) 河野，中村他：電気四学会連大講演論文集1735 (1965)
- 4) 押田：液体の電気物性，232，槇書店 (昭和41年12月26日受理)