

铝电解电容器用铝箔的研究

谭惠忠¹, 钱国庆¹, 王文宝¹, 孙 岚^{2*}, 林昌健²

(1. 肇庆华锋电子铝箔股份有限公司, 广东 肇庆 526060;

2. 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、失重法和电化学方法,研究了硬态铝箔和软态铝箔的成分差别及其腐蚀行为。结果表明,硬态铝箔和软态铝箔在表面形貌、元素成分和晶型结构上均有差异。软态铝箔比硬态铝箔更适合于在低酸度条件下进行腐蚀,这为研发电容器制作工艺的低酸度体系腐蚀提供了参考。

关键词: 硬态铝箔; 软态铝箔; 电化学测试方法

中图分类号: TM535

文献标识码: A

电容器一直是我国电子元器件产业的重要产品之一,电容器作为电子整机系统的必须元件,历来受到各国的重视。我国国家计委在关于高技术产业化公告(续)第一项新型电子元器件专项(1)表面贴装元器件中,将发展片式铝电解电容器列为国家火炬计划项目。铝电解电容器性能优良、质量可靠、工艺成熟、价格低廉、易于加工、使用方便,因而被广泛地应用于低频滤波、音频耦合、隔直流、储能等领域,如手提电脑、摄像机、液晶显示器、电源、DVD、卫星定位仪、数字彩电、LED、电动车等。据估算,铝电解电容器的产值约占各种类型电容器产值的一半。近年来,随着大量电器生产企业向东南亚地区和我国大陆转移,我国铝电解电容器的生产发展迅速,应用范围不断扩大,市场需求不断增长。随着电子产品向小型化和片式化方向发展,对铝电解电容器性能的要求也越来越高,高比容、高强度和低接触电阻的阳极电子铝箔是提高铝电解电容器性能的关键之一,而此种铝箔生产的关键技术是铝箔的腐蚀工艺。经腐蚀处理后的铝箔即可形成孔径较小、孔密度大且均匀的表面结构,以期尽可能最大限度地提高铝箔的比表面积。传统的腐蚀工艺是以含有添加剂的高浓度盐酸(大于4 mol/L)作腐蚀电解液,但因其中含有大量的 Cl^- ,况且铝箔表面存在缺陷,在腐蚀过程中,缺陷之处极易吸附 Cl^- ,导致大部分蚀孔集

中在缺陷处,表面孔密度不均匀,局部区域孔密度过高形成大孔,在 H^+ 的作用下大孔溶解合并、脱落,从而使铝箔表面掉粉、减薄。此外,高浓度的盐酸挥发严重,不利于清洁生产。因而,研发可在低酸度电解液中实现铝箔腐蚀的工艺迫在眉睫。

近年来,毛卫民^[1-2]等对高纯度铝箔的腐蚀展开研究,杨邦朝^[3-5]、阎康平^[6-7]等也先后报道了在低压铝箔腐蚀工艺的研究工作。本文应用失重法、SEM、XRD和电化学方法,探讨了硬态铝箔和软态铝箔的性能差别,在为开发低酸度体系铝箔腐蚀工艺提供参考的同时,对净化生产过程,保护环境也有重要的意义。

1 实验部分

1.1 铝箔的形貌和晶型表征

硬态铝箔和软态铝箔的表面形貌使用S4800扫描电子电镜观测。晶型结构由Panalytical X'pert PRO X射线衍射仪测试。

1.2 失重法

将铝箔切成10 cm × 10 cm薄片,在pH 1.8、60 ℃的磷酸溶液中浸渍150 s,取出经纯水冲洗后烘干称重 W_1 ,然后再浸入温度各为30 ℃和35 ℃含有添加剂的2.5 mol/L盐酸溶液中,时间分别为5、10、15和20 min,取出经纯水冲洗后称重 W_2 ,计算失重量 $\Delta W = W_1 - W_2$,以 $\Delta W \sim t$ 作图。

1.3 电化学测试方法

将铝箔切成 2 cm × 3 cm 薄片,四周用透明胶带包封,工作面积为 1 cm × 1 cm,在 pH 1.8、60 ℃ 的磷酸溶液中浸渍 2.5 min,经纯水冲洗后立即进行电化学测试. 采用三电极体系,铝箔为工作电极,Pt 为对电极,饱和甘汞电极为参比电极. 电解液为含添加剂的 2.5 mol/L 盐酸溶液. Tafel 极化曲线扫描电位区间为 -10 ~ 20 mV(相对开路电位),扫描速率为 2 mV · s⁻¹;交流阻抗谱频率范围为 10⁴ ~ 10⁻² Hz,扰动电压 10 mV;恒电位阶跃测试的阶跃电位 0.2 V,作用时间 20 s.

2 结果与讨论

2.1 化学组分

实验用铝箔均为国产的高纯度铝箔,其化学成分由电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析. 表 1 列出硬态铝箔和软态铝箔化学成分对比. 可看出,硬态铝箔的铝含量略高于软态的,铁、铜、硅、镁微量元素的含量也稍有差别,但二者均以铜元素含量最高.

2.2 SEM 形貌

图 1 为硬态铝箔和软态铝箔腐蚀前的 SEM 照片. 可以看出,前者的轧制纤维条纹大而深,而后者的条纹小且密. 由于整个箔面遍布蚀坑,因而在大的条纹内可以形成大而深的蚀坑,容易出现并孔现象导致孔径较大而孔密度较小;反之,小的条纹内则形成孔径小而浅孔密度大的蚀坑.

2.3 XRD 图谱

图 2 是硬态铝箔和软态铝箔的 XRD 图谱. 可以看出,两者均在 45°、65°和 78°处分别出现表征 Al(100)、(110)和(311)晶面的衍射峰. 此外,硬态铝箔还在 38°处出现与 Al(111)晶面对应的衍射峰,硬态铝箔以(110)晶面衍射峰最强,而软态铝箔则(100)晶面衍射峰最强. 据报道,Al的点蚀电

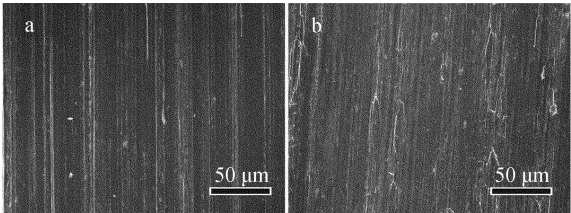


图 1 硬态铝箔(a)和软态铝箔(b)SEM 照片
Fig.1 SEM images of the hard foil (a) and soft foil (b)

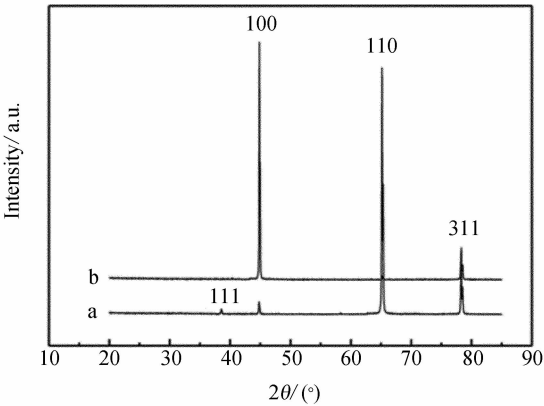


图 2 硬态铝箔(a)和软态铝箔(b)的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of the hard foil (a) and soft foil (b)

位因不同晶面而不同^[8],其中(100)晶面点蚀电位最高,(110)晶面次之,(111)晶面最低. 表现在腐蚀速率上,其大小顺序也与此一致. 由此可见,软态铝箔由于它的(100)晶面占有率比硬态箔高,更易适于低酸度体系腐蚀.

2.3 失重 ~ 时间变化

图 3 是硬态铝箔和软态铝箔在不同温度腐蚀过程中失重随腐蚀时间的变化. 失重的量(ΔW)与腐蚀速率相对应,在同一时刻内,ΔW 越大,腐蚀速率越快. 由图可见,二者腐蚀速率均随温度升高而增加,而且硬态铝箔的腐蚀速率明显低于软态铝箔,对比之下,35 ℃ 时软态铝箔的腐蚀速率最快.

2.4 极化曲线

图4给出硬态铝箔和软态铝箔的极化曲线.

表 1 硬态铝箔和软态铝箔化学成分对比表
Tab.1 Chemical compositions of the hard foil and soft foil

	Al	Fe	Cu	Si	Mg	other
Hard foil/%	99.992	0.0011	0.0043	0.0017	0.0026	<0.001
Soft foil/%	99.988	0.0021	0.0033	0.0024	0.0012	<0.001

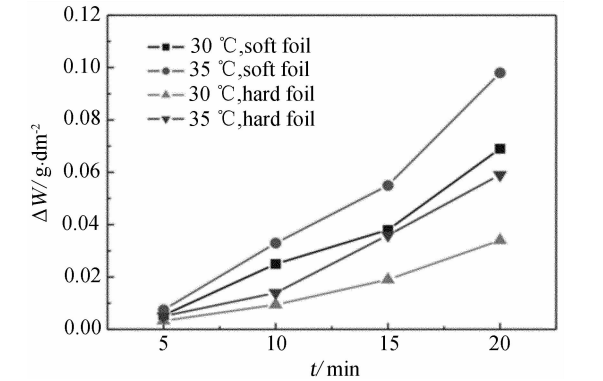


图 3 硬态铝箔和软态铝箔在不同温度腐蚀过程中失重随腐蚀时间的变化

Fig. 3 Changes in weight loss of the hard foil and soft foil with time during corrosion process at different temperatures

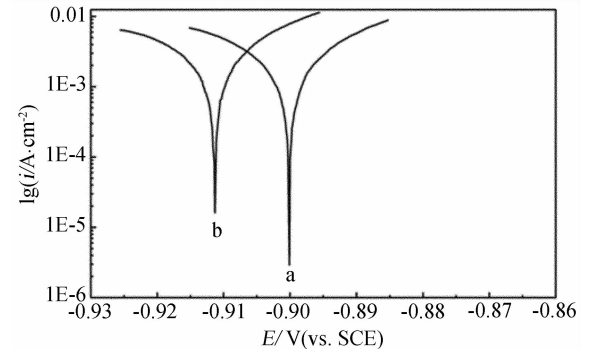


图 4 硬态铝箔 (a) 和软态铝箔 (b) 在 2.5 mol/L HCl 溶液中的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of the hard foil (a) and soft foil (b) in 2.5 mol/L HCl solution

表 2 为其相关以及拟合的 Tafel 参数. 可以看出, 软态铝箔的腐蚀电位更负, 腐蚀电流密度更大, 超过硬态铝箔的腐蚀电流密度约 40 倍, 即前者表现出更快的腐蚀速率. 同时软态铝箔的阳极 Tafel 常数(b_a)小于阴极 Tafel 常数(b_c), 表明其腐蚀反应可能受阴极过程控制. 而硬态铝箔的阳极 Tafel 常数(b_a)大于阴极 Tafel 常数(b_c), 即腐蚀反应可能受阳极过程控制.

表 2 硬态铝箔和软态铝箔在 2.5 mol/LHCl 溶液中 Tafel 拟合参数					
Tab. 2 Corrosion fitting parameters from Tafel curves for the hard foil and soft foil in 2.5 mol/L HCl solution					
	$I_{\text{corr}}/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	E_{corr}/V	$b_a/\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	$b_c/\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$	$R_p/\Omega \cdot \text{cm}^2$
Soft foil	5.278 E-3	-0.913	3.0	6.0	1.5
Hard foil	1.212 E-4	-0.900	14.0	8.0	1.9

2.5 交流阻抗图谱

图 5 为硬态铝箔和软态铝箔的交流阻抗图谱. 由图可见, 二者的阻抗谱都由两个半圆弧组成, 即高频段的容抗弧和低频段的感抗弧, 其等效电路如图 6 所示. 高频段的容抗弧代表高纯铝的电化学活性溶解阻抗, 可用 $R_t \sim C_{dl}$ 回路表示, R_t 、 C_{dl} 分别代表铝/溶液界面的电化学反应电阻与双电层电容; R_e 代表铝外层钝化膜的电阻, 低频的感抗弧代表铝表面氧化膜的感抗由 $R_e \sim L$ 表示. 当铝阳极表面出现点蚀现象时, 如钝化膜的厚度越小, 则感抗弧越小, 点蚀情况越严重, 点蚀主要是由溶液中 Cl^- 造成的. 圆弧的半径由溶液体系决定. 由图可知至少有 2 个时间常数, 即高频的电容时间常数和低频的电感时间常数. 高频的电容时间常数表示铝氧化膜的形成, 低频的电感时间常数表示 H^+ 吸附的弛豫和铝的溶解^[9-10]. 软态铝箔阻抗谱的圆弧半径明显小于硬态铝箔, 即其电化学反应电阻较后者的小, 表明其适合低酸度腐蚀.

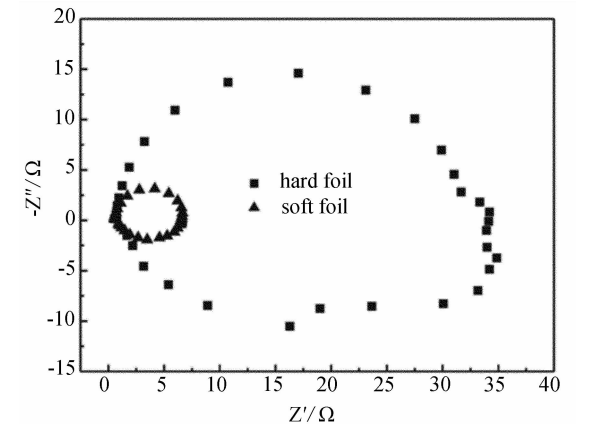


图 5 硬态铝箔和软态铝箔 2.5 mol/L HCl 溶液中的交流阻抗图谱

Fig. 5 EIS of the hard foil and soft foil in 2.5 mol/L HCl solution

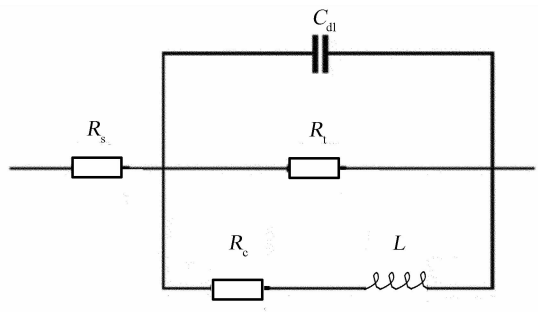


图6 硬态铝箔和软态铝箔在 2.5 mol/L HCl 溶液中的电化学交流阻抗图谱等效电路

Fig. 6 An equivalent circuit proposed for fitting EIS of the hard foil and soft foil in 2.5 mol/L HCl solution

2.6 恒电位(0.2 V)阶跃图谱

图7为硬态铝箔和软态铝箔的恒电位(0.2 V)阶跃图谱。由图可知,二者的腐蚀电流均随着时间而增大,在1 s内,铝双电层充放电过程导致电流瞬时增大,在其随后的4 s内,电流增加缓慢,5 s以后,电流达到稳态,硬态铝箔的稳态电流比软态铝箔的稍大,表明在0.2 V电位下,前者的电阻比后者的稍小。

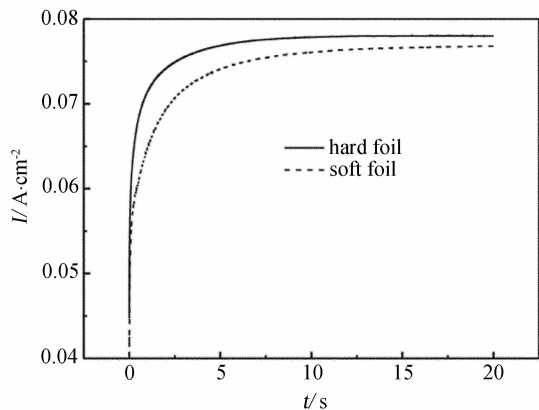


图7 硬态铝箔和软态铝箔的恒电位(0.2 V)阶跃图谱

Fig. 7 Potential step spectra of the hard foil and soft foil

3 结 论

硬态铝箔和软态铝箔在表面形貌、元素成分和晶型结构上均有差异,实验表明在有关电容器制作工艺中软态铝箔比硬态铝箔更适于低酸度的工艺条件下实现腐蚀。

参考文献(References):

- [1] Mao W M (毛卫民). Surface microstructure of aluminum foils for low voltage anode capacitor with high specific capacity[J]. World Sci Technol (世界科技与发展), 2004, 26(3): 16-21.
- [2] Mao W M (毛卫民), Chen L (陈雷), Sa L M (萨丽曼), et al. Influence of grain boundaries on corrosion structure of low voltage aluminum foil[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2004, 14(1): 1-5.
- [3] Yang B C (杨邦朝), Yu Z (余忠). Study on alternating current etching of low voltage anode foil[J]. Electronic Components Materials (电子元件与材料), 1998, 17(1): 9-12.
- [4] Feng Z S (冯哲圣), Xiao Z W (肖占文), Yang B C (杨邦朝). Inhibition mechanism of SO_4^{2-} in AC. etching of Al-foil[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection (中国腐蚀与防护学报), 2003, 23(1): 70-74.
- [5] Chen J J (陈金菊), Feng Z S (冯哲圣), Yang B C (杨邦朝). Comparative research on etched aluminum foils fabricated by different techniques for aluminum electrolytic capacitor[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2005, 36(10): 1521-1523.
- [6] Yan K P (闫康平), Xiang H (向华), Chen S M (陈书明). Effect of initiative pitting of AC. etching on anode aluminum foil[J]. Electronic Components Materials (电子元件与材料), 1996, 15(2): 49-51.
- [7] Wang G (王刚), Yan K P (闫康平), Yan J X (严季新). The influence of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$ ratio and Al^{3+} content on the tunnel growth of high purity aluminum foil[J]. Electronic Components Materials (电子元件与材料), 2003, 22(10): 10-12.
- [8] Gao K Z (高亢之). The survey of aluminum foil for electrolytic capacitor[J]. Light Alloy Fabrication Technology (轻合金加工技术), 2000, 28(11): 9-15.
- [9] Metikos-Hukovic M, Babic R, Grubac Z. The study of aluminium corrosion in acidic solution with nontoxic inhibitors[J]. J Appl Electrochem, 2002, 32: 35-41.
- [10] Scherer J, Magnussen O M, Ebel T, et al. Initial stages of the anodic etching of aluminum foils studied by atomic force microscopy[J]. Corros Sci, 1999, 41: 35-55.

Study on Aluminum Foils for Aluminum Electrolytic Capacitor

TAN Hui-zhong¹, QIAN Guo-qing¹, WANG Wen-bao¹, SUN Lan^{2*}, LIN Chang-jian²
(1. *Zhaoqing Hua Feng Electronic Aluminium Foil CO., LTD, Zhaoqing 526060, Guangdong, China;*
2. *Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

Abstract: Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), weight-loss method and electrochemical testing method were employed to study the chemical compositions and corrosion behaviors of hard foil and soft foil. The results showed that the surface morphology, chemical composition and crystal structure of hard foil and soft foil are different. It is found from electrochemical tests that the soft foil is suitable to the corrosion under low acidity conditions, which provides the base for developing the corrosion techniques under low acidity conditions.

Key words: hard foil; soft foil; electrochemical testing method