

文章编号: 1004-0609(1999)03-0582-04

电流对高纯铝箔交流电侵蚀的影响^①

阎康平¹ 罗春晖¹ 涂铭旌²

(1. 四川大学化工机械系; 2. 金材系, 成都 610065)

摘 要: 研究了在 HCl 溶液中 50Hz 交流电侵蚀下电流密度对电解电容器用高纯铝箔的腐蚀行为的影响。结果表明, 侵蚀初期的真实电流密度决定铝箔蚀孔的尺寸和表面膜, 大电流在铝箔表面产生厚膜, 阻碍交流电侵蚀的阴、阳极反应过程和蚀孔深入。随着电流密度减小, 试样的蚀孔孔径增大, 在 $< 0.2 \text{ A/cm}^2$ 电流下的蚀孔比其它大电流下的蚀孔孔径大 4 倍左右。先用 $< 0.2 \text{ A/cm}^2$ 的小电流侵蚀, 再用 $0.2 \sim 0.5 \text{ A/cm}^2$ 大电流侵蚀组合, 铝箔电容量随电量的增加直线上升。用 50Hz 交流电可以使铝箔获得良好的起始发孔, 得到具有较大孔径和多向堆垒型海绵层蚀孔的大容量电解电容器用铝箔。

关键词: 铝箔; 侵蚀; 孔蚀

中图分类号: TG172.8

文献标识码: A

中低压电解电容器用铝箔是在含有 Cl^- 的各种酸性电解液中用交流电侵蚀高纯铝箔制成的。这种侵蚀方孔多达 $10^6 \sim 10^7/\text{cm}^2$, 随着侵蚀电量的增加, 由方孔接方孔构成的蚀孔群(称为“海绵层”)均匀整齐地向铝箔中心推进, 这种侵蚀形态的电极铝箔强度高、电容量大。开发优质的电解电容器用高纯铝箔, 不仅要从材料入手, 还必须对基本侵蚀条件的影响进行研究和理解^[1, 2]。曾研究过侵蚀添加剂、频率等^[3, 4]的作用, 并提出过侵蚀模型, 研究了铝箔中铁、硅、铜等元素和热处理^[5, 6]对侵蚀形态的影响。一般认为 50Hz 交流电侵蚀得到的蚀孔孔径太小, 海绵层随侵蚀电量增加到一定厚度后即不再增加, 此后施加的电量仅侵蚀铝箔表面, 形成黑粉脱落, 铝箔电容量较低, 因而工业上常采用 20~30 Hz 的低频交流电^[7, 8]。然而用 50Hz 交流电侵蚀在设备和工业应用上具有显著的优点。本文研究了高纯铝箔在 50Hz 交流电侵蚀时的发孔对海绵层蚀孔成长行为及电容量的影响, 以寻求提高铝箔电

容的新途径。

1 实验材料及方法

实验材料采用国产高纯铝箔, 它的主要化学成分(质量分数, %)为: $\text{Si} < 0.015$, $\text{Fe} < 0.015$, $\text{Cu} < 0.005$, Al 余量; 厚度为 90 μm 。铝箔试样在 6% NaOH 和 5% HNO_3 溶液中预处理后, 水洗干燥备用。

实验采用交流电恒电流电解侵蚀, 在电解槽中以铝箔和石墨板作为对电极, 以 Ag/AgCl 为参比电极测量铝箔的电极电位, 并通过 HY-8020A/D 转换器传输到计算机中储存和分析, 得到电位-时间曲线, 实验装置见图 1。

实验条件为: 电解液组成 5.5 mol/L HCl (化学纯) + H_2SO_4 (化学纯), 温度 35 $^\circ\text{C}$, 交流电频率 50Hz, 电流密度 $0.05 \sim 0.5 \text{ A/cm}^2$ 。

侵蚀后的铝箔在磷酸溶液中用 20 V 阳极氧化, 按 JCC 方法用 YY2810-LRC 数字电桥测量比电容 C 。然后把氧化铝箔样品放入 10%

① 国家自然科学基金资助项目 59371054 收稿日期: 1998-04-29; 修回日期: 1998-09-09

阎康平(1954-), 男, 硕士, 教授

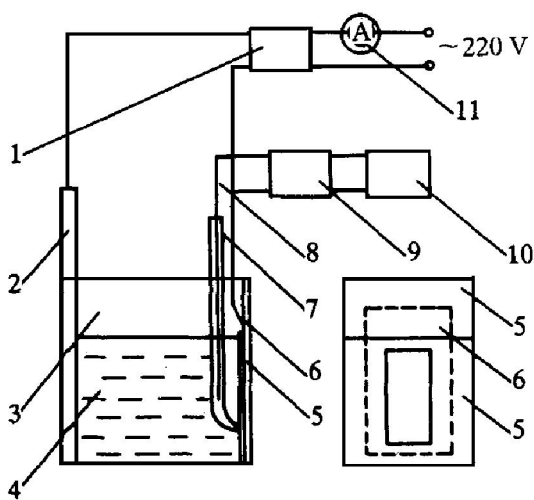


图 1 侵蚀实验和计算机监测装置

Fig. 1 Apparatus scheme for AC etching

- 1—AC power supply; 2—Graphite electrode;
3—Etching cell; 4—Solution;
5—Specimen holder; 6—Al specimen;
7—Capillary; 8—Ag/AgCl electrode;
9—A/D conversion; 10—Computer;
11—Current meter

碘- 甲醇溶液中经 50 ℃恒温处理24 h，使残留的铝全部溶解，保留氧化膜复型的海绵层蚀孔形貌，用扫描电镜分析腐蚀形貌特征。

2 实验结果及讨论

图 2 显示施加不同侵蚀电流密度的试样在 5.5 mol/L HCl 溶液中蚀孔海绵层的形貌。可

见，随着电流密度的减小，试样的蚀孔孔径增大，小于 0.2 A/cm² 电流下的蚀孔比其余大电流下的蚀孔孔径大 4 倍左右。另外，前者的蚀孔发展是多方向堆垒型，铝的利用率很高；而大电流的蚀孔发展是单方向孔串型，铝的利用率较低。

图 3 是实验电流下的侵蚀电位- 时间 ($E-t$) 关系曲线，曲线上方是交流电阳极半周电位，出现峰值是铝箔表面膜被击破，该峰值电位为铝箔孔蚀的击破电位 E_p 。另外，曲线阳极峰值到阴极峰值的大小(即电位峰- 峰值)反映了铝箔表面膜质量和厚度对阳极和阴极电化学反应的极化作用。大电流(0.3~ 0.5 A/cm²)的电位峰- 峰值很高，约 2.4 V；铝箔孔蚀击破电位 E_p 亦很高，约 1 V。而小于 0.2 A/cm² 的电位峰- 峰值仅 0.7 V，击破电位 E_p 仅 0.4 V。表明大电流在铝箔表面产生了厚膜，阻碍交流电侵蚀的阴、阳极反应过程。

先用 < 0.2 A/cm² 的电流侵蚀铝箔发孔，接着施加 0.2~ 0.5 A/cm² 电流继续侵蚀，获得的样品形貌如图 4。可见，后续侵蚀继承了起始蚀孔的几何尺寸和表面膜，蚀孔孔径较大，呈堆垒型，相应的 $E-t$ 曲线也表现出很小的电位峰- 峰值和击破电位。

铝箔电容量随侵蚀交流电电量的变化关系见图 5。仅用大电流时，铝箔电容增加缓慢，并且当电量达到一定时电容不再增加^[4]，而先

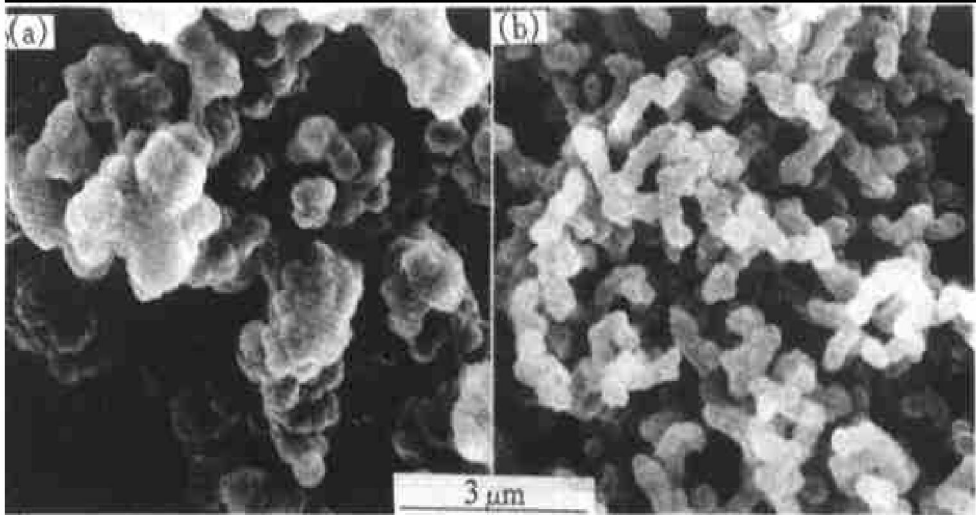
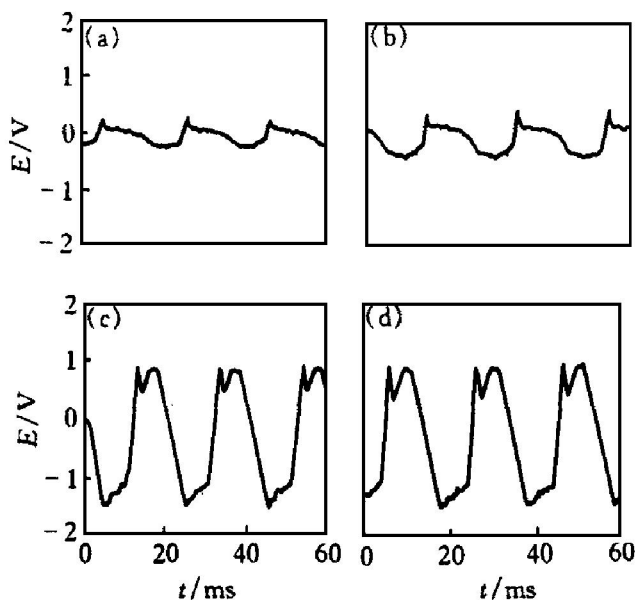


图 2 不同电流密度侵蚀铝箔的蚀孔分布及形貌

Fig. 2 Distribution and morphology of etch pit at different AC current densities

(a) —< 0.2 A/cm²; (b) —> 0.2 A/cm²

图3 交流电侵蚀的 $E-t$ 曲线Fig. 3 $E-t$ curves of AC etchings

(a) -0.05 A/cm^2 ; (b) -0.2 A/cm^2 ;
(c) -0.3 A/cm^2 ; (d) -0.5 A/cm^2

用 $< 0.2 \text{ A/cm}^2$ 的小电流侵蚀再用大电流侵蚀的样品, 其电容量随失重(侵蚀电量)的增加直线上升。

铝箔的交流电侵蚀机制是周期循环的发孔-溶解-重钝化过程^[2]。图3的交流电阳极半周电位表现出尖峰, 表明发生了铝箔表面膜的击破, 接着进行小孔阳极溶解腐蚀, 形成蚀孔, 交流电阴极半周使铝箔电位回到重钝化电位, 同时阴极反应析出 H_2 消耗 H^+ , 使蚀孔内

pH 急剧上升, 产生铝的氧化物或氢氧化物构成的侵蚀膜(etch film), 保护已形成的蚀孔不被 HCl 破坏; 下一个交流周期在侵蚀膜的薄弱处击破发孔, 如此周期地进行发孔-溶解-重钝化过程, 形成方孔接方孔构成的蚀孔群“海绵层”均匀整齐地向铝箔中心推进。在大电流下, 交流电阴极半周大量析出 H_2 , 引起铝箔蚀孔表面 pH 上升很大, 但由于蚀孔很小, H^+ 扩散进孔和 Al^{3+} 扩散出孔速度都较慢^[3, 4], 从而在蚀孔内生成很厚的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀膜, 阻碍交流电侵蚀的阴、阳极反应过程, 使击破发孔困难, 孔只能发展成单向孔串, 铝的利用率不高。相反, 在 $< 0.2 \text{ A/cm}^2$ 条件下阴极析出 H_2 相对较少, 而且生成的蚀孔较前者大 4 倍, 因而 H^+ 扩散进孔和 Al^{3+} 扩散出孔都容易, 在低 pH 时侵蚀膜是钝化型的薄膜而不生成沉淀型的厚膜, 它既能保护蚀孔又对交流电侵蚀的阴、阳极反应的阻碍和极化很小, 击破发孔容易, 孔能够发展成多向堆垒型, 铝的利用率高。

经 $< 0.2 \text{ A/cm}^2$ 交流电侵蚀发孔后, 铝箔已具有较大的蚀孔面积, 降低了后续施加 $0.2 \sim 0.5 \text{ A/cm}^2$ 电流在铝箔上的真实电流密度; 同时, 蚀孔的孔径也较大, 从而改变了蚀孔内的 pH 条件, 不形成阻碍侵蚀反应的沉淀膜, 能获得良好的蚀孔结构和较大电容量。

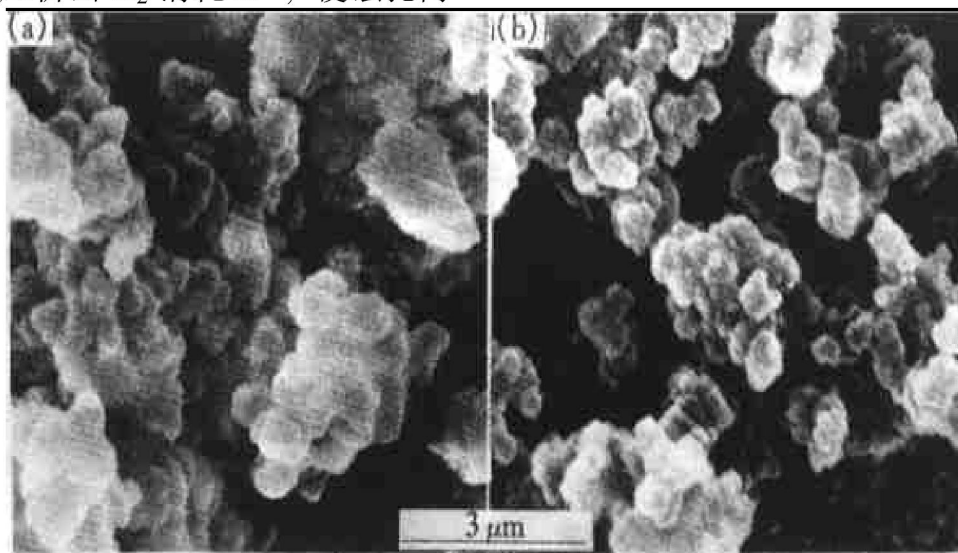


图4 不同电流密度组合侵蚀铝箔的蚀孔分布及形貌

Fig. 4 Distribution and morphology of etch pit at different current density combination

(a) $-< 0.2 \text{ A/cm}^2 + 0.2 \text{ A/cm}^2$; (b) $-< 0.2 \text{ A/cm}^2 + 0.5 \text{ A/cm}^2$

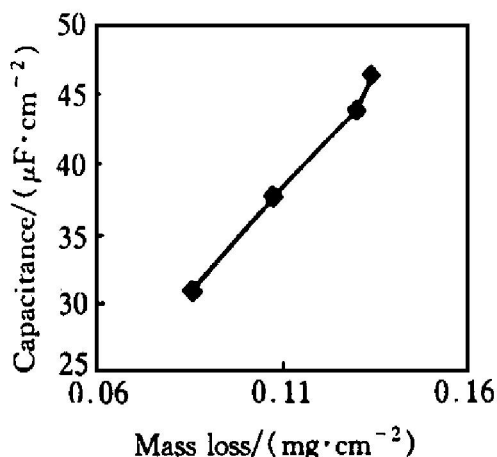


图5 侵蚀失重与铝箔电容量的关系

Fig. 5 Relationship between amount of Al dissolved and capacitance of etched Al foil

3 结论

(1) 铝箔侵蚀初期的电流密度决定蚀孔的尺寸和表面膜, 大电流生成小孔和厚膜, 小电流生成大孔和薄膜。改变电流密度, 用 50 Hz 交流电可以使铝箔获得良好的起始发孔。

(2) 大电流侵蚀造成的铝箔表面减薄和掉黑粉是由于蚀孔孔径小, 生成沉淀膜阻碍了蚀

孔深入所致。

(3) 小电流和大电流的组合侵蚀可以获得孔径大、多向堆垒型的海绵层蚀孔, 从而得到大容量的电解电容器用铝箔。

REFERENCES

- 1 Izaya Nagata. Japanese J Light Metal, 1988, 38(9): 552.
- 2 Dyer C R and Alwitt R S. J Electrochem Soc, 1981, 128(2): 300.
- 3 Quang K V. J Electrochem Soc, 1983, 130(6), 1248.
- 4 Yan K P and Shen X S. Chinese J Appl Chem, 1986, 3(5): 48.
- 5 Yan K P and Shen X S. Chinese J Appl Chem, 1987, 4(4): 12.
- 6 Kiyoshi S and Mamoru K. Japanese J Light Metal, 1991, 41(5): 304.
- 7 Atsushi H, Masazumi O and Takeo O. Japanese J Light Metal, 1988, 38(9): 552.
- 8 Kiyoshi F, Shigeaki S and Masaharu K. Sumitomo Light Metal Technical Reports, 1995, 36(3): 127.

Effect of AC current density on etching of aluminum foil

Yan Kangping, Luo Chunhui, Tu Mingjing
 Department of Chemical Engineering Machinery,
 Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China

Abstract: Aluminum foil for low voltage aluminum electrolytic capacitors was etched by different current density of 50Hz AC in hot choleric solution. The results showed that the current density of AC has definite effect on the initial pit growth size and etch film of pits in etched Al foil. Using AC 0.3~ 0.5 A/cm², the potential peak-peak value of $E-t$ was about 2.4 V and the breakdown potential E_p was about 1.0 V, but using AC < 0.2 A/cm², the potential peak-peak value was only 0.7 V and the E_p was only 0.4 V. It was showed that the thicker etch film was formed by bigger current. The size of cubic pits in AC < 0.2 A/cm² was 4 times larger than that in other bigger AC current density. Etching combined current density may get etch pit of bigger aperture and etch aluminum foil of bigger capacitance, first step using AC < 0.2 A/cm², and second step using AC 0.2~ 0.5 A/cm², the larger area and capacitance of etched aluminum foil can be obtained by 50Hz AC.

Key words: aluminum foils; etching; pitting

(编辑 袁赛前)