

微量 Zn 对高压电解电容器阳极铝箔比电容的影响

左 宏^{1,2}, 刘春明¹

(1. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819;

2. 新疆众和股份有限公司, 乌鲁木齐 830013)

摘 要: 采用 X 射线衍射仪定量检测立方织构, 采用二次离子质谱仪分析铝箔表层 Zn 元素分布, 采用扫描电子显微镜观察腐蚀结构, 研究 Zn 含量对高压电解电容器阳极铝箔腐蚀结构及比电容的影响。结果表明: 当 Zn 含量由 1.9×10^{-6} (质量分数, 下同) 提高至 2.0×10^{-5} 时, 铝箔立方织构的体积分数仍可达到 95%, Zn 更多地富集于铝箔表面, 导致腐蚀结构均匀, 进而使阳极在 520 V 时的比电容由 $0.666 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 增加到 $0.689 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。

关键词: 电解电容器; 高压铝箔; 微量锌; 比电容

中图分类号: TB383

文献标志码: A

Influence of trace Zn on specific capacitance of high voltage aluminum anode foil used in high voltage electrolytic capacitors

ZUO Hong^{1,2}, LIU Chun-ming¹

(1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education,

Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Xinjiang Joinworld Co., Ltd., Urumqi 830013, China)

Abstract: The influences of the Zn content on the corrosion structure as well as the specific capacitance of the aluminum anode foils used in high voltage electrolytic capacitors were investigated. The cube texture of the foils was characterized by X-ray diffractometer (XRD) quantitatively and the distribution of Zn in the foils was measured by secondary ion mass spectrometer (SIMS). The corrosion structure of the etched foils was characterized by scanning electron microscope (SEM). The results show that when the Zn content of the foils varies from 1.9×10^{-6} (mass fraction) to 2.0×10^{-5} , the cubic texture maintains at 95% (volume fraction), the surface segregation of Zn significantly increases, the corrosion structure becomes more homogeneous and the specific capacitance of the anode foils measured at 520 V increases from $0.666 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ to $0.689 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Key words: electrolytic capacitor; high voltage aluminum foil; trace zinc; specific capacitance

为了适应铝电解电容器小型化和高性能的发展趋势, 提高单位面积上的比电容是关键。增加高压电解电容器阳极铝箔立方织构含量, 在电化学腐蚀时利用隧道腐蚀机理可以大幅增加铝箔的表面积, 进而提高电解电容器的比电容。国内外学者对提高铝箔立方织构含量进行了大量的研究^[1-4]。结果表明: 通过对铝箔

成分、加工工艺和退火过程等方面的调控可以制备出立方织构含量在 90% (体积分数) 以上的电子铝箔。然而, 在高压阳极箔腐蚀化成的生产过程中, 时常出现立方织构含量相同的电子铝箔, 化成后的高压阳极箔的比电容存在一定的差别。因此, 铝箔中微量元素对高压电解电容器阳极铝箔的组织 and 腐蚀性能的影响也

引起了人们越来越多的关注,目前,对高压电解电容器阳极铝箔中的 Fe、Cu 和 Mg 等元素的影响已进行了较多的研究^[5-12]。高压电解电容器阳极铝箔中 Fe 元素能阻碍立方织构的形成,降低其立方织构比率,从而降低高压阳极箔的比电容。因此,Fe 在高压阳极铝箔中的含量应严格控制在 1.0×10^{-5} (质量分数) 以下^[5]。微量 Mg 能在高压阳极铝箔表面富集,导致腐蚀过程中的侧向腐蚀加剧,并使比电容下降^[6]。适量的 Cu、Pb、Sn、Be 及稀土等元素可提高高压电解电容器阳极铝箔在电化学腐蚀过程的发孔率,增加其比电容^[7-12]。Zn 元素是制备高压电解电容器阳极铝箔原料中常见的残存元素,目前对其在高压电解电容器阳极铝箔中分布规律及其对比电容的影响研究尚未见报道,因此,本文作者采用 X 射线衍射仪、二次离子质谱仪和扫描电镜等手段对铝箔的织构、表面 Zn 元素分布和腐蚀箔的表面形貌特征进行分析,研究微量 Zn 对高压电解电容器阳极铝箔比电容的影响。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料选用新疆众和股份有限公司生产的高纯铝锭。高纯铝锭经熔炼合格后,取一部分铝液铸造成 $6\,000\text{ mm} \times 300\text{ mm} \times 240\text{ mm}$ 的板锭(A),另一部分铝液加入一定量铝锌中间合金,铸造成同样大小的板锭(B)。在相同的设备及工艺条件下,将两块板锭进行均匀化退火($600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、10 h),热轧(11 道次)、冷轧(7 道次)、中间退火($200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、10 h),成品轧制(加工率为 30%)及成品退火($500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、12 h)等工序后得到厚度为 0.115 mm 的高压电解电容器阳极铝箔。将由 A 和 B 两种坯料轧制的高压电解电容器阳极铝箔分别命名为正常箔和试验箔,其化学成分如表 1 所列。

表 1 铝箔的化学成分

Table 1 Chemical compositions of aluminum foil

Sample	Mass fraction/ 10^{-6}				
	Fe	Si	Cu	Zn	Al
Normal foil	8.3	11.0	53.0	1.9	Bal.
Test foil	9.5	12.0	50.8	20.0	Bal.

1.2 实验方法

腐蚀前预处理:将试样先在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、浓度为 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液中处理 60 s,用蒸馏水冲洗后吹干,再在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、浓度为 1 mol/L 的 HCl 溶液中处理

180 s,蒸馏水冲洗、吹干。

腐蚀发孔:将试样装在试样夹中,试样腐蚀区域面积为 40 cm^2 ;发孔电流密度为 0.2 A/cm^2 ;发孔溶液为浓度 1 mol/L 的 HCl 和 3.5 mol/L 的 H_2SO_4 混合溶液,发孔温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$;发孔时间为 120 s。

织构检测在 Bruker D8 Discover 全自动 X 射线衍射仪上进行,采用 Schulz 反射法测得 $\{111\}$ 、 $\{200\}$ 和 $\{220\}$ 3 张不完整极图。Cu 靶辐射, $\lambda_{\text{K}\alpha}=1.54\text{ \AA}$,管电流为 40 mA ,管电压为 40 kV 。极图测量范围 $\alpha=0^{\circ}\sim 80^{\circ}$, $\beta=0^{\circ}\sim 360^{\circ}$,测量步长为 5° 。用 Bunge 球函数谱分析与级数展开法($l_{\text{max}}=22$)计算相应的取向分布函数(ODF),并计算立方织构的体积分数。

采用二次离子质谱仪(NANO SIMS50)检测铝箔表面 Zn 元素分布,用氧离子在高真空中持续轰击待测试样 30 min,使轰击深度达到距铝箔表面约 $6\text{ }\mu\text{m}$ ^[13]。

采用扫描电镜(EVO50)分析腐蚀发孔后样品的表面形貌,用专用软件对所得 SEM 像进行处理,并统计腐蚀孔洞的平均孔径和孔密度。

同时将这两批铝箔送到生产高压电极箔的企业,在工业化生产线上进行电化学腐蚀,检测电极箔的比电容和折弯次数。

2 实验结果

表 2 和图 1 所示分别为试验箔和正常箔的立方织构含量和 ODF 图。由图 1 和表 2 可以看出,试验箔和正常箔的立方织构含量均较高。由此可知,适当增加微量元素 Zn 的含量对高压阳极铝箔的立方织构含量不会产生明显影响,且可提高化成箔的比电容和折弯次数。

表 2 试样立方织构的体积分数和 520 V 时阳极箔的比电容

Table 2 Volume fraction of cube texture and specific capacity of the anode foils measured at 520 V

Sample	Volume fraction of cube texture/%	Specific capacitance/ ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Bending cycle
Normal foil	95	0.666	66
Test foil	95	0.689	80

图 2 所示为两种试样中 Zn 元素在铝箔表层的深度分布情况。从图 2 可以看出:铝箔表面的 Zn 元素含量明显高于内部的,Zn 元素在两铝箔表面均有不同

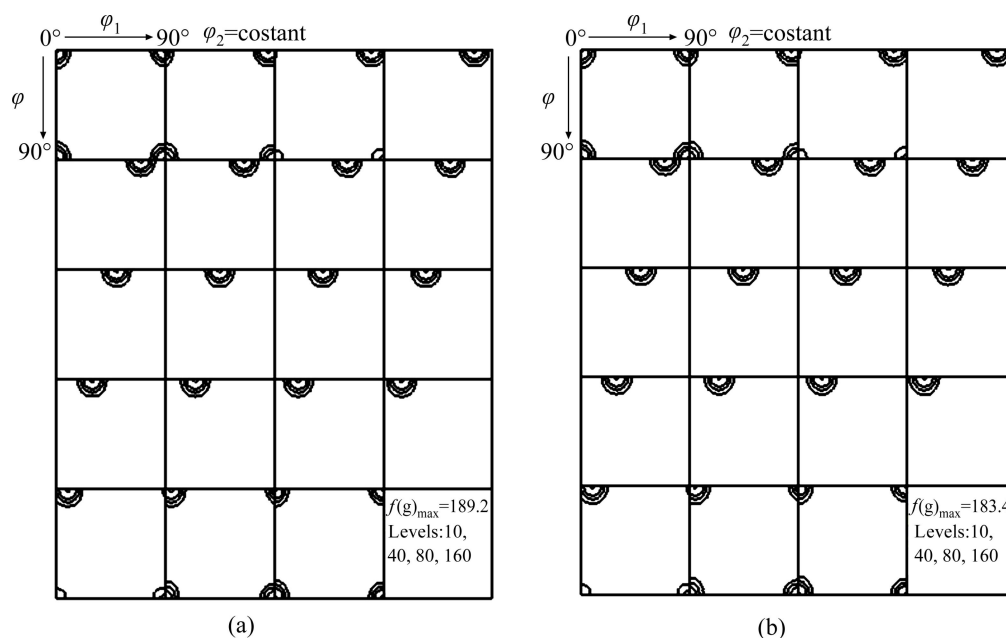


图 1 两种铝箔的立方织构的 ODF 图

Fig. 1 Cube texture ODF figures of two kinds of aluminum foils: (a) Test foil; (b) Normal foil

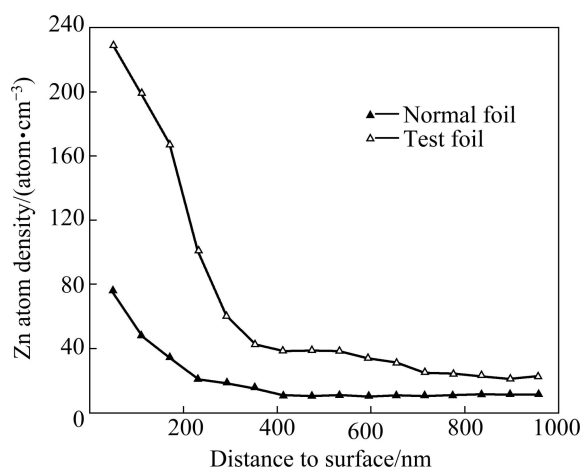


图 2 元素 Zn 在铝箔表层的分布

Fig. 2 Distribution of element Zn in surface layer of aluminum foil

程度的富集。试验箔基体内 Zn 元素含量略高于正常箔的, 但两者相差并不十分明显; 而在铝箔表面, 试验箔的 Zn 含量显著高于正常箔的, 且前者是后者的 3 倍。这表明, 在铝箔中添加 2.0×10^{-5} (质量分数) 的 Zn 元素后, Zn 元素的表面富集效应更加明显。

图 3 所示为两种铝箔经腐蚀后的表面 SEM 像。由图 3(a)可以看出, 试验箔表面发孔分布较均匀, 孔径较小; 正常箔表面发孔分布不均匀, 局部腐蚀较严重, 形成大量的并孔, 如图 3(b)中深色部分所示; 由图 3(c)和(d)可以看出, 试验箔表面较为平整, 腐蚀孔整齐, 而正常箔表面有剥蚀的小坑, 造成铝箔表面起

伏较大, 铝箔减薄明显, 比电容降低。

在上述实验的基础上, 应用专用软件对孔径大小和孔密度等参数进行定量分析(见表 3), 并绘制孔径分布直方图(见图 4)。结果表明: 添加微量 Zn 后高压铝箔的平均孔径为 $1.27 \mu\text{m}$, 平均孔密度为 $0.08/\mu\text{m}^2$, 未加 Zn 的正常高压铝箔的平均孔径为 $1.58 \mu\text{m}$, 平均孔密度为 $0.06/\mu\text{m}^2$ 。添加微量 Zn 后, 铝箔表面的孔径在 $2.00 \mu\text{m}$ 以内, 集中在 $0.80 \mu\text{m}$ 左右; 而未添加 Zn 的铝箔表面孔径在 $4.80 \mu\text{m}$ 以内, 孔径大小分布范围较广。可见, 添加微量 Zn 元素能够促进高压电解电容器阳极铝箔在腐蚀过程中均匀发孔。

3 讨论

由表 2 可知, 试验箔的比电容较正常箔的比电容有一定程度的提高。除了提高铝箔的立方织构含量外, 调整退火工艺、改变微量元素在铝箔基体的分布对提高高压电解电容器阳极铝箔的比电容也有较大影响^[4], 高立方织构含量是高压电解电容器阳极铝箔获得高比电容的前提。由图 1 和表 2 可以看出, 两种铝箔均获得了 95% (体积分数) 的立方织构含量, 满足获得高比电容的前提。对比两种铝箔, 除了 Zn 元素含量不同外, 加工工艺和腐蚀工艺均相同, 由此可知, 添加微量 Zn 元素可提高高压电解电容器阳极铝箔的比电容。

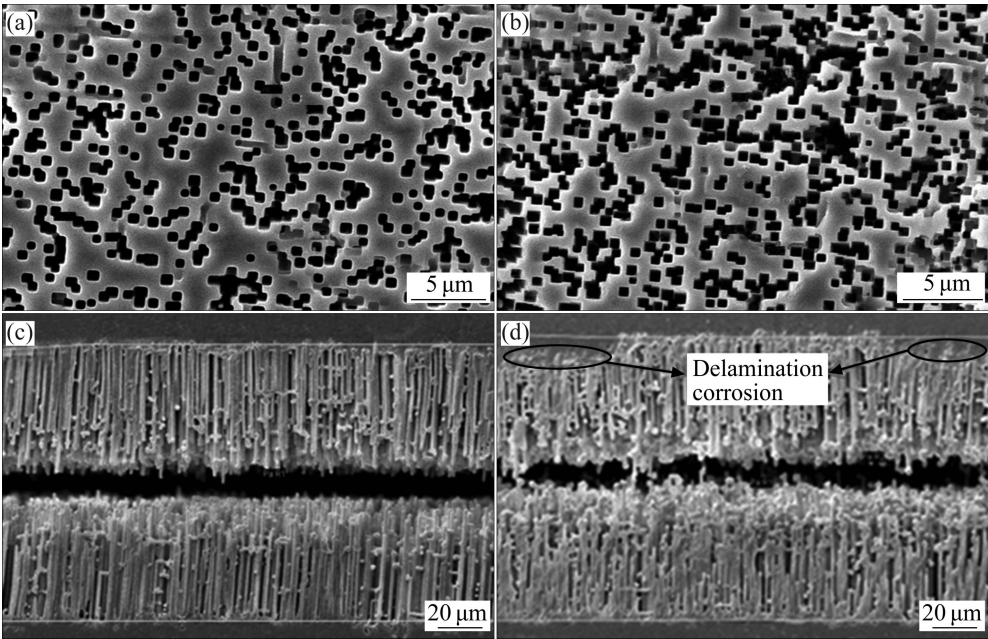


图 3 经腐蚀后铝箔表面的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of surface of etched aluminum foil: (a), (c) Test foil; (b), (d) Normal foil

表 3 铝箔表面蚀孔的定量分析结果

Table 3 Quantitative analysis results of aluminum foil surface pores					
Sample	Average diameter/ μm	Total number of pore	Average pore density/ μm ⁻²	Average diameter of single pore/μm	Number of single pore
Normal foil	1.58	2 250	0.06	0.84	1 002
Test foil	1.27	2 767	0.08	0.79	1 525

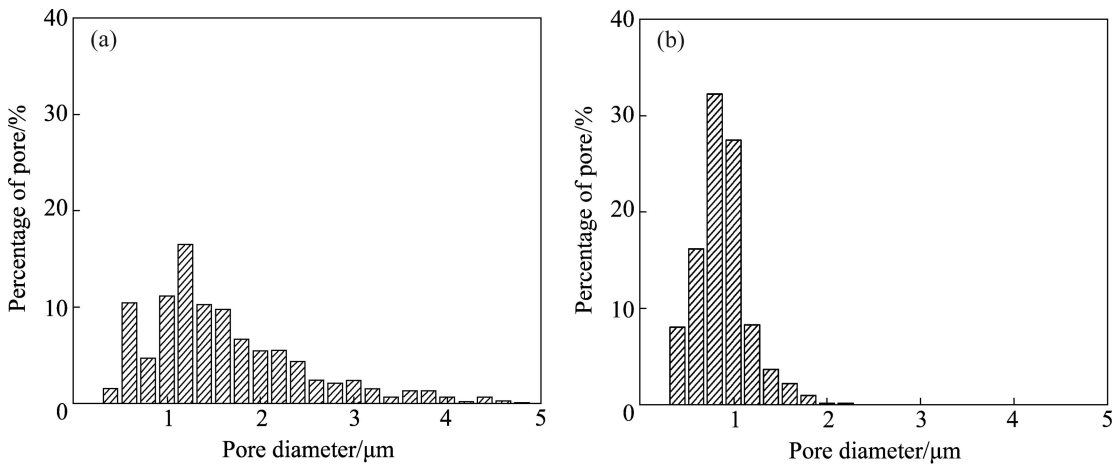


图 4 铝箔表面的孔径分布直方图

Fig. 4 Pore diameter distribution histograms of aluminum foil surface: (a)Normal foil; (b) Test foil

Zn 的原子半径(0.125 nm)大于 Al 的原子半径 (0.118 nm)及铝箔中常见其他元素(Fe、Si、Cu 等)的原子半径,研究表明,原子半径大于 Al 原子半径的元素容易在表面发生偏聚,而掺杂原子半径比 Al 原子半径小的杂质原子在表面不发生偏聚^[15]。因此, Zn 元素易在铝箔表面偏聚,使铝晶体发生晶格畸变,在铝箔表面产生大量缺陷和位错,使之成为腐蚀形核的起点,增加铝箔的发孔密度。由图 2 可知,提高 Zn 元素含

量可强化Zn原子向铝箔表面偏聚,使发孔密度增大,这与表3中两种箔的发孔密度的变化趋势一致;且Zn元素的标准电极电位为 -0.762 V ,高于Al元素的标准电极电位(-1.67 V),在电化学腐蚀过程中Zn和Al会形成微电池,促进表面缺陷附近的Al原子被腐蚀并萌生腐蚀小孔,依据隧道腐蚀原理,沿铝箔晶体的 $\langle 100 \rangle$ 方向腐蚀,出现大量垂直隧道孔^[16],使腐蚀后铝箔的表面积增加。

从表3的数据可以看出,试验箔的发孔总数和单孔数均大于正常箔的,且并孔数量(孔总数与单孔数之差)相近,但是平均孔径小于正常箔的。由表2可知,试验箔的容量和折弯性能较正常箔均有所提高。Zn元素含量增加提高了其在铝箔表面的浓度,增加了其分布的均匀性,从而影响表面腐蚀发孔数量和分布,如图3(c)和表3所示。在电化学腐蚀过程中,试验箔单位面积上发孔数量增加,且分布较均匀,每个孔上的电流减小,因此腐蚀形成的孔洞较小;正常箔的发孔数量较少,分布不均匀,每个孔上电流较大,腐蚀形成的孔洞较大,局部过腐蚀增大,出现表面剥蚀现象(见图3(d)),使正常箔的比电容降低。

4 结论

1) 在高压电解电容器阳极铝箔中添加 2.0×10^{-5} 的Zn能促进Zn元素在铝箔表面富集;在电化学腐蚀过程中,铝箔表面发孔数量增加且分布均匀,腐蚀孔径变小,表面剥蚀减少,能增加高压电解电容器阳极铝箔的表面积。

2) 在高压阳极铝箔中添加微量Zn,既不影响高压阳极铝箔立方织构的形成,又能提高高压电解电容器阳极铝箔的折弯强度和比电容。

REFERENCES

- [1] SUZUKI T, ARAI K, SHIGA M. Impurity effect on cube texture in pure aluminum foils[J]. Metallurgical Transactions A, 1985, 16: 27–36.
- [2] 徐进, 毛卫民, 冯惠平, 舒龙卫. 退火加热过程对高压电解电容器阳极铝箔立方织构的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(S2): s42–s46.
XU Jin, MAO Wei-min, FENG Hui-ping, SHU Long-we. Influence of annealing process on cube texture formation in aluminum foil of high voltage anode electrolytic capacitor[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(S2): s42–s46.
- [3] XIAO Ya-qing, LIU Chu-ming, JIANG Shu-nong, CHEN Zhi-yong, ZHANG Xin-ming. Influence of hot-rolling temperature and multistage annealing upon the cube texture of high purity aluminum capacitor foils[J]. Material Science Forum, 2002, 408/412(11): 1449–1452.
- [4] IKEDA K, TAKATA N, YOSHIDA F, NAKASHIMA H, ABE H. Influence of partial annealing temperature on cube texture in high purity aluminum foils[J]. Materials Science Forum, 2002, 396/402(1): 569–574.
- [5] 张新明, 孟亚, 周卓平, 周鸿章. Fe杂质对高纯铝箔再结晶织构及比电容的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(1): 19–23.
ZHANG Xin-ming, MENG Ya, ZHOU Zhuo-ping, ZHOU Hong-zhang. Effects of Fe impurity on recrystallization textures and specific capacitances of high-pure aluminum foils[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 19–23.
- [6] 毛卫民, 杨宏, 余永宁, 冯惠平, 徐进. 微量Mg对高压电子铝箔腐蚀结构的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1057–1060.
MAO Wei-min, YANG Hong, YU Yong-ning, FENG Hui-ping, XU Jin. Influence of trace Mg on corrosion structure of high voltage aluminum foil[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1057–1060.
- [7] 徐进, 毛卫民, 冯惠平, 舒龙卫. Cu对高压电解电容器阳极铝箔再结晶织构的影响[J]. 北京科技大学学报, 2002, 24(2): 134–136.
XU Jin, MAO Wei-min, FENG Hui-ping, SHU Long-we. Influence of Cu content on the recrystallization texture of aluminum foil for high voltage anode electrolytic capacitor[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2002, 24(2): 134–136.
- [8] LIN W, TU G C, LIN C F, PENG Y M. The effect of lead impurity on the DC-etching behavior of aluminum foil for electrolytic capacitor usage[J]. Corrosion Science, 1996, 38(6): 889–907.
- [9] 宋婧波, 毛卫民, 杨宏, 冯惠平. 微量Sn对高压阳极铝箔再结晶织构的影响[J]. 金属热处理, 2007, 32(7): 1–4.
SONG Jing-bo, MAO Wei-min, YANG Hong, FENG Hui-ping. The influence of micro-additive Sn on recrystallization texture of high voltage anode aluminum foils[J]. Heat Treatment of Metals, 2007, 32(7): 1–4.
- [10] 刘楚明, 张新明, 周鸿章. 微量铍对高压阳极电容铝箔再结晶织构形成的影响[J]. 轻合金加工技术, 2001, 29(6): 15–18.
LIU Chu-ming, ZHANG Xin-ming, ZHOU Hong-zhang. The effect of trace beryllium on recrystallization texture of high-purity aluminium foils for high voltage electrolytic capacitors[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2001, 29(6): 15–18.
- [11] LIU Chu-ming, ZHANG Xin-ming, CHEN Zhi-yong. Effect of trace yttrium on cube texture of high-purity aluminum foils[J].

- Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2001, 11(2): 222-225.
- [12] 李文学, 任慧平, 李德超. 稀土高纯铝箔组织、织构研究[J]. 包头钢铁学院学报, 2006, 25(2): 166-169.
- LI Wen-xue, REN Hui-ping, LI De-chao. Study on texture and microstructure of the RE high pure aluminum foil[J]. Journal of Baotou University of Iron and Steel Technology, 2006, 25(2): 166-169.
- [13] 王 铮, 曹永明, 李越生, 方培源. 二次离子质谱分析[J]. 上海计量测试, 2003, 30(3): 42-46.
- WANG Zheng, CAO Yong-ming, LI Yue-sheng, FANG Pei-yuan. Analysis of secondary ion mass spectrum[J]. Shanghai Computational Measurement, 2003, 30(3): 42-46.
- [14] 毛卫民, 杨 宏, 杨 平, 冯惠平. 退火对高压电解电容器铝箔微量元素分布和腐蚀性能的影响[J]. 金属热处理, 2004, 29(9): 3-6.
- MAO Wei-min, YANG Hong, YANG Ping, FENG Hui-ping. Influence of annealing on distribution of trace elements and corrosion properties of aluminum foil for high voltage electrolytic capacitor[J]. Heat Treatment of Metals, 2004, 29(9): 3-6.
- [15] 刘建才, 张新明, 陈明安, 唐建国, 刘胜胆. 密度泛函理论预测微量元素在 Al(100)表面的偏聚[J]. 物理化学学报, 2009, 25(12): 2519-2523.
- LIU Jian-cai, ZHANG Xin-ming, CHEN Ming-an, TANG Jian-guo, LIU Sheng-dan. Prediction of the surface segregation of trace elements on the Al(100) surface by density functional theory[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(12): 2519-2523.
- [16] JEONG J, CHOI C H, LEE D Y. A model for the (100) crystallographic tunnel etching of aluminum[J]. Journal of Materials Science, 1996, 31: 5811-5815.

(编辑 陈卫萍)