

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_ 密级\_\_\_\_\_

学号: 19120051301879

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

铝电解电容器低压阳极箔交流变频腐蚀研究

Study on Varing-Frequency Alternating Current Etching of Low  
Voltage Anode Foil for Aluminum Electrolytic Capacitor

钱 国 庆

指导教师姓名: 林昌健 教 授

孙 岚 副 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2008 年 6 月

论文答辩时间: 2008 年 6 月

学位授予日期:

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2008年 6 月

**Study on Varing -Frequency Alternating Current Etching of Low  
Voltage Anode Foil for Aluminum Electrolytic Capacitor**



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Degree of  
**Master of Science**

By

**Guo-Qing Qian**

Directed by **Prof. Chang-Jian Lin**

**Asso. Prof. Lan Sun**

Department of Chemistry, Xiamen University

June, 2008

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。  
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（），在三年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

# 目 录

摘要 .....	I
Abstract.....	II
<b>第一章 绪 论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 铝电解电容器简介</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 铝电解电容器的现状.....	1
1.1.2 铝电解电容器的性能.....	1
1.1.3 铝电解电容器的应用领域.....	2
1.1.4 铝电解电容器的发展趋势.....	3
1.1.5 铝电解电容器的结构特征及其比容特性.....	3
1.1.6 铝电解电容器用阳极箔的比容.....	5
<b>1.2 术语说明</b> .....	<b>6</b>
<b>1.3 高比容阳极箔的制造技术及工艺发展</b> .....	<b>7</b>
1.3.1 铝金属及其化合物的性质.....	8
1.3.2 高比容铝阳极制造技术及其研究进展.....	11
1.3.3 高比容铝阳极箔制造工艺的研究进展.....	13
1.3.4 高介电常数铝氧化复合膜制造技术及发展.....	14
1.3.5 电化学测试在铝箔腐蚀机理研究中的应用.....	15
1.3.6 我国铝阳极箔制造技术发展及研究概况.....	15
<b>1.4 本论文的研究意义和内容</b> .....	<b>16</b>
参考文献 .....	<b>18</b>
<b>第二章 铝电解电容器低压阳极箔交流变频腐蚀工艺研究</b> .....	<b>22</b>
<b>2.1 引言</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2 变频腐蚀理论分析</b> .....	<b>22</b>
<b>2.3 实验试剂与测试仪器</b> .....	<b>23</b>
2.3.1 实验试剂.....	23

2.3.2 测试仪器.....	23
<b>2.4 实验装置.....</b>	<b>24</b>
<b>2.5 实验流程.....</b>	<b>24</b>
<b>2.6 实验结果.....</b>	<b>25</b>
2.6.1 国产硬态铝箔和日本软态铝箔的对比分析.....	25
2.6.2 频率、槽液温度、腐蚀时间、酸度、波形对 E <sub>1</sub> 布孔的影响.....	26
2.6.3 E <sub>1</sub> 布孔频率、电流密度、腐蚀时间、槽液温度、酸度和波形对比容的影响.....	29
2.6.4 七级变频腐蚀.....	35
<b>2.7 腐蚀机理讨论.....</b>	<b>39</b>
2.7.1 点蚀的萌生—布孔.....	40
2.7.2 点蚀的发展—扩孔工艺.....	43
本章小结.....	46
参考文献.....	47
<b>第三章 高介电常数铝氧化复合膜的制备与应用.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1 引言.....</b>	<b>49</b>
<b>3.2 实验试剂和测试仪器.....</b>	<b>50</b>
3.2.1 实验试剂.....	50
3.2.2 测试仪器.....	50
<b>3.3 Sol-gel 法.....</b>	<b>50</b>
3.3.1 制备机理.....	50
3.3.2 Sol-gel 法制备溶胶特点.....	51
<b>3.4 溶胶的制备.....</b>	<b>52</b>
3.4.1 TiO <sub>2</sub> 溶胶和 PbTiO <sub>3</sub> 溶胶的制备.....	52
3.4.2 各因素对铝箔比容的影响.....	52
3.4.3 技术路线.....	53
<b>3.5 实验结果.....</b>	<b>55</b>
3.5.1 实验数据分析.....	55

3.5.2 SEM 分析 .....	56
3.5.3 XRD 分析 .....	57
3.5.4 XPS 分析 .....	57
本章小结 .....	59
参考文献 .....	61
<b>第四章 铝箔腐蚀行为的电化学研究 .....</b>	<b>62</b>
4.1 引言 .....	62
4.2 电化学测试方法 .....	62
4.2.1 线性极化曲线法 .....	62
4.2.2 交流阻抗法 .....	62
4.2.3 恒电位阶跃法 .....	63
4.3 化学试剂与测试仪器 .....	63
4.4 实验方法 .....	63
4.5 实验结果与讨论 .....	64
4.5.1 线性极化曲线的测试 .....	64
4.5.2 交流阻抗的测试 .....	68
4.5.3 恒电位阶跃的测试 .....	70
本章小结 .....	73
参考文献 .....	74
作者攻读硕士学位期间发表的论文 .....	75
致谢 .....	76

---

## Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	II
<b>Chapter I .Introduction.....</b>	<b>1</b>
1.1 Basic Conception of Aluminum Electrolytic Capacitor .....	1
1.1.1 Status quo of Aluminum Electrolytic Capacitor .....	1
1.1.2 Properties of Aluminum Electrolytic Capacitor.....	1
1.1.3 Applications of Aluminum Electrolytic Capacitor.....	2
1.1.4 Development of Aluminum Electrolytic Capacitor .....	3
1.1.5 Configuration and Specific Capacitance Characteristic of Aluminum Electrolytic Capacitor .....	3
1.1.6 Specific Capacitance of Foil for Anode .....	5
<b>1.2 Terms Explanation.....</b>	<b>6</b>
<b>1.3 The Techniques and Process Development of Manufacturing Foils with         High Capacitance .....</b>	<b>7</b>
1.3.1 Aluminum and its Compound Properties .....	8
1.3.2 The Techniques and Research Development of Manufacturing Foils with High Capacitance .....	11
1.3.3 The Process Development of Manufacturing Foils with High Capacitance .....	13
1.3.4 Techniques and Development of Aluminum Oxide Films with High Dielectric Constant.....	14
1.3.5 Electrochemical techniques are Applied in Foil Etching .....	15
1.3.6 General Situation of Foil for Anode in China.....	15
<b>1.4 Objective and Motivation of This paper.....</b>	<b>16</b>
<b>References .....</b>	<b>18</b>

## Chapter II . Study on Varing -Frequency Alternating Current Etching of



---

<b>Low Voltage Anode Foil for Aluminum Electrolytic Capacitor..</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Introduction.....</b>	<b>22</b>
<b>2.2 Theory of Varing -frequency A.C. Etching.....</b>	<b>22</b>
<b>2.3 Reagents and Instruments .....</b>	<b>23</b>
2.3.1 Reagents of Experiment.....	23
2.3.2 Instruments for Experiment .....	23
<b>2.4 Experiment Simple Device.....</b>	<b>24</b>
<b>2.5 Experiment Process.....</b>	<b>24</b>
<b>2.6 Results and Discussions .....</b>	<b>25</b>
2.6.1 Contrast of China Hard-foil and Japan Soft-foil.....	25
2.6.2 Frequency、Temperature、Time、Acidity and Wave Shape Affect Pitting Etching .....	26
2.6.3 Pitting Etching of Frequency、Density、Temperature、Time、Acidity and Wave Affect Specific Capacitance .....	29
2.6.4 Seven-level of Varing -Frequency A.C. Etching .....	35
<b>2.7 Discussions of Etching mechanism.....</b>	<b>39</b>
2.7.1 Pit Etching Initiation Mechanism of High-purity Aluminum.....	40
2.7.2 Pit Etching Growth Mechanism of High-purity Aluminum .....	43
<b>Summary .....</b>	<b>46</b>
<b>References.....</b>	<b>47</b>

### **Chapter III. Preparation and Application of Aluminum Oxide Films**

<b>with High Dielectric Constant.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>49</b>
<b>3.2 Reagents and Instruments .....</b>	<b>50</b>
3.2.1 Reagents of Experiment.....	50
3.2.2 Instruments for Experiment .....	50
<b>3.3 Sol-gel Method.....</b>	<b>50</b>
3.3.1 Preparation Mechanism .....	50
3.3.2 Characteristic of Sol-gel Method .....	51
<b>3.4 Preparation of Sol.....</b>	<b>52</b>

---

3.4.1 Preparation of TiO <sub>2</sub> Sol.....	52
3.4.2 Preparation of PbTiO <sub>3</sub> Sol.....	52
3.4.3 Techniques Path .....	53
<b>3.5 Results and Discussions .....</b>	<b>55</b>
3.5.1 Data Analysis .....	55
3.5.2 SEM Photograph of Etching Pits in Etched Foils.....	56
3.5.3 XRD Spectrum of Composite Oxide Film on Aluminum Etched Foil ..57	
3.5.4 XPS Spectrum of Composite Oxide Film on Aluminum Etched Foil ..57	
<b>Summary .....</b>	<b>59</b>
<b>References.....</b>	<b>61</b>
<b>Chapter IV. Electrochemical Study on Aluminum Foil Etching.....</b>	<b>62</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>62</b>
<b>4.2 Electrochemical Methods .....</b>	<b>62</b>
4.2.1 Introduction of LSV .....	62
4.2.2 Introduction of EIS .....	62
4.2.3 Introduction of Chronopotentiometry .....	63
<b>4.3 Reagents and Instruments .....</b>	<b>63</b>
<b>4.4 Preparation of Experiment.....</b>	<b>63</b>
<b>4.5 Results and Discussions .....</b>	<b>64</b>
4.5.1 LSV Test.....	64
4.5.2 EIS Test .....	68
4.5.3 Chronopotentiometry Test.....	70
<b>Summary .....</b>	<b>73</b>
<b>References .....</b>	<b>74</b>
<b>Papers Published during the Study for Master Degree.....</b>	<b>75</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>76</b>

## 摘要

铝电解电容器具有容量大、工作电压高、价格低廉等优点，是各类电容器产品中需求量最大的一种，被广泛地应用于各种电子整机系统中。铝电解电容器主要由腐蚀铝箔构成，高比容的铝箔是实现铝电解电容器小型化的关键。本文从提高铝电极箔电蚀扩面倍率和提高介质膜介电常数两个不同的角度出发，对低压铝腐蚀箔的增容工艺进行了研究，所取得的主要结果如下：

1. 在国内首次开展变频交流预处理工艺研究。在低酸度电解液中对低压电子铝箔进行电化学预布孔处理，产生较为均匀的初期蚀孔，使得后段腐蚀过程铝箔表面溶解减少，比容提高。具体分析了预处理交流电电源频率、电流密度、处理时间、槽液温度以及  $C_{Al^{3+}}/C_{H^+}$  值对比容的影响。获得了最佳交流变频布孔工艺，使得铝电解电容器腐蚀箔的比容提高了约 10%。同时，还探索了多级复合变频腐蚀工艺。

2. 研究了 sol-gel 技术在制备高介电常数复合氧化膜中的应用，以钛酸丁酯作前驱物，乙酰乙酸乙酯作螯合剂制备了稳定的  $TiO_2$  溶胶和  $PbTiO_3$  溶胶。将铝腐蚀箔在此稳定的溶胶中进行浸渍处理，然后高温热处理后将其阳极氧化，得到复合铝氧化膜。应用 SEM、XRD、XPS 分析手段对复合铝氧化膜的成分进行分析，结果表明，利用 sol-gel 技术可在铝腐蚀箔表面成功制备出高介电常数的 Al-Ti 或 Al-Ti-Pb 复合氧化膜，从而使腐蚀箔比容有了不同程度的提高。

3. 应用电化学方法(如线性极化、电化学阻抗和恒电位阶跃)对国产硬态铝箔和日本软态铝箔进行的电化学测试，结果表明，日本软态铝箔比国产硬态铝箔较易腐蚀且比容较高。

**关键词：** 低压阳极箔；变频腐蚀；高介电常数；电化学测试

## Abstract

Aluminum electrolytic capacitors have excellent properties such as huge capacitance, high working voltage and preponderant price. As the rapid development of electronic technologies, now they have been in the most demand in all kinds of electrolytic capacitors and widely applied in many systems of electronic machines. Aluminum electrolytic capacitor is made by aluminum foils. The etched aluminum foils with high specific capacitances play a key role in the micro-volume of aluminum electrolytic capacitor. In this paper, the techniques for increasing capacitance of aluminum foils is studied by two different approaches-enlarging surface area of aluminum foils and increasing the dielectric constant of dielectric films on aluminum foils. The main results obtained are as follows:

1. The study on varying-frequency alternating current (A. C.) etching progress is for the first time carried out in China. The electrochemical initiation etching process is carried out in electrolytic solution of low acid concentration. With the pretreatment, uniform nucleate pits are produced. Therefore, in the following electrochemical etching process, less foil surface is dissolved and specific capacitance increases. The effect of current frequency, current density, pretreatment time, solution temperature and the ratio of  $C_{Al^{3+}}/C_{H^+}$  on specific capacitance is analyzed. The most optimum parameters for varying-frequency A.C. etching process are obtained. As the result, the capacitance of etched aluminum foils increase by 10% at the rated withstanding voltage of 20 V by normal pit growth processes. At the same time, multi-level of varying-frequency A. C. etching for foils is also studied.

2. In order to further increase capacitance of aluminum foils, a sol-gel technique is used in making composite oxide films which have high dielectric constant. The stable  $TiO_2$  sol and  $PbTiO_3$  sol is prepared by using  $Ti(OC_4H_9)_4$  as precursor and EAcAc as chelate additive. A  $TiO_2$  layer prepared by dipping in the stable  $TiO_2$  sol and  $PbTiO_3$  sol is deposited on the surface of etched aluminum foils. After heat treatment, the composite oxide films are obtained by a normal formation. The compositions of the composite films are examined by means of SEM, XRD and XPS. The results show that the capacitance of

aluminum foils is increased at the different extent.

3. The etching behavior of Chinese hard-foil and Japanese soft-foil are studied by electrochemical techniques such as linear sweep voltammetry, electrochemical impedance spectra and chronopotentiometry. The results show that the Japanese soft-foil is more active to electrochemical etching and easier to have higher capacitance.

**Keywords:** Low Voltage Anode Foil; Varing-Frequency Etching; High Dielectric Constant; Electrochemical Measurement

厦门大学博硕士学位论文摘要

## 第一章 绪论

1746年,莱顿瓶是最原始的电容器,这种结构简单的装置实现了人们对电荷人为控制的梦想。1830年,法拉第确定了电容器的基本原理。依据电容器特性原理不同,可以将其分为化学电容器和非化学电容器,而化学电容器又可分为电解电容器和超级电容器两类;依据使用介质材料可分为电解电容器、陶瓷电容器和有机薄膜电容器。所有用电化学方法在金属表面上形成氧化膜,并把该氧化膜作为电介质的一类电容器称之为电解电容器。常用的金属有铝、钽和铌,以铝电解电容器最富有代表性。1938年,德国人制造出世界上第一个高纯铝箔电解电容器。

### 1.1 铝电解电容器简介

#### 1.1.1 铝电解电容器的现状<sup>[1-3]</sup>

铝电解电容器因具有性能优良、质量可靠、工艺成熟、价格低廉、易于加工、使用方便等优点而得到广泛的应用,如低频滤波、音频耦合、隔直流、储能以及手提电脑、摄像机、液晶显示器、电源、DVD、卫星定位仪、数字彩电等。近年来,铝电解电容器的市场份额不断地增长,据估算,铝电解电容器的产值约占所有类型电容器产值的一半,日本、韩国、新加坡、马来西亚和中国大陆、台湾是全球铝电解电容器的主要生产国家和地区,而产品的关键技术仍为日本企业所掌握,其铝电解电容器的产量与产值分别约占全球市场的40%与70%。日本一直是铝电解电容器生产和消费大国,但随着大量电容器生产企业向东南亚地区和中国大陆的转移,我国铝电解电容器的生产发展很快,应用范围不断扩大,市场需求量不断增长。虽然我国可称铝电解电容器的生产大国,但不是强国,在我国快速发展的同时,国际上的相关技术也在不断的更新换代,整体上国产品牌仍落后国际先进水平,我们的产品仍以中低档为主。

#### 1.1.2 铝电解电容器的性能

铝电解电容器与其它电容器相比在性能上有其独特之处<sup>[4-6]</sup>:

1. 单位体积的电容量大,而且电容量范围很宽。铝阳极箔和阴极箔通过腐

蚀其表面积可增加几十倍到几百倍,因而电解电容器单位体积电容量比其它电容器大几倍到几十倍。

2. 额定电容量非常大。电解电容器采用卷绕结构,很容易扩大体积,因此可以很容易地做到几万微法甚至几十万微法的额定电容量。

3. 具有自愈能力。电容器内部有电解液,在工作时电容器阳极箔上的电介质一旦发生局部性破坏,电解液中的氧离子在电场的作用下迅速到达破坏位置,并将破坏的氧化膜修复,使电容器在短时间内恢复正常状态。

4. 工作电场强度高。铝阳极氧化膜工作场强可达到769 kV/mm,远远大于薄膜电容器和陶瓷电容器的工作场强。

5. 具有较高的性价比。铝电解电容器的制造以高纯电子铝箔为主要原料,所用设备属于一般工业设备,自动化程度也较高,因此制造成本相对较低,尤其是单位容量的制造成本比其它类型的电容器具有压倒性优势。

基于上述优点,铝电解电容器被广泛地应用于电子整机系统中。

然而,铝电解电容器也有自身的缺点,如介质损耗较大,难以适应电路高频化发展趋势;漏电流相对较大;隔离直流效果受到一定影响;使用温度范围较窄;长期储存寿命相对较低等。1982年,日本三洋电机使用有机半导体(TCNQ盐)作为固体电解质成功地解决了铝电解电容器电解质固体化技术难题并随后使之商品化,此后日本松下公司研制成功了温度范围为 $-50^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ 、频率特性超过传统MLCC的有机导电膜(聚吡咯)固体铝电解电容器,以上两项发明大大改善了铝电解电容器的上述缺陷,拓展了铝电解电容器的使用范围,促进了对铝电解电容器需求量的激增。

### 1.1.3 铝电解电容器的应用领域

随着电子整机系统的高速发展,铝电解电容器得以广泛应用<sup>[7-10]</sup>,主要领域如下:

1. 通信市场。21世纪是信息化时代,各种通信手段、网络技术得到蓬勃发展,程控交换机、手机、笔记本电脑、传真机等得到迅速普及,其电源部分大量使用铝电解电容器。从低压到高压、从小容量到大容量,种类繁多,需求量巨大。

2. 汽车电子。传统汽车电子化涉及到的十大电子系统,如电子仪表盘、汽

车音像系统、自动驾驶系统、全球定位系统等或多或少地使用铝电解电容器。未来的电动汽车更是铝电解电容器新的增长点。

3. 家用电器。彩色电视机、音响、照相机、洗衣机、微波炉、电饭锅以及数字电视、机顶盒等都是铝电解电容器的使用大户。尤其现在数字电视的普及以及数字机顶盒的使用,一台数字机顶盒中铝电解电容器的需求量是普通电视机的3倍,使铝电解电容器的用量大大增加。

4. 工业领域。随着计算机集成制造系统、数字加工中心、自动装配机等自动化技术的广泛应用,促进了变频技术的发展,工业领域大量使用的开关电源、不间断电源、逆变器监控器、数控设备以及变频电机,都需要大量使用铝电解电容器。

5. 军事领域。军队作战中的电子对抗、航空航天领域使用的先进电子设备中都大量使用铝电解电容器。

总之,只要是使用电子设备的地区,基本上都离不开铝电解电容器。电子工业的蓬勃发展同时也给铝电解电容器带来了空前的发展机遇。

#### 1.1.4 铝电解电容器的发展趋势<sup>[8,11]</sup>

1. 片式化。片式铝电解电容器是适合于表面贴装技术(SMT)的铝电解电容器的总称。在各种片式化电子元器件中铝电解电容器的片式化难度最大,此技术的开发和应用加速了电子设备的小型化,拓展了铝电解电容器的应用范围。

2. 固体化。所谓固体化就是不再使用电解液和衬垫纸,而改用固体有机电解质做阴极的铝电解电容器技术。铝电解电容器的固体化克服了自身的缺点,如介质损耗较大,难以适应电路高频化发展趋势、漏电流相对较大、使用温度范围较窄和长期储存寿命相对较低等。

3. 高比容阳极箔制造技术<sup>[12]</sup>。无论是液体铝电解电容器还是固体铝电解电容器,要提高容量,缩小体积,都需要高比容阳极箔制造技术作为支持。目前高比容阳极箔制造的主要研究方向为:高纯度原箔技术、腐蚀技术和阳极氧化技术。

#### 1.1.5 铝电解电容器的结构特征及其比容特性

铝电解电容器之所以具有很高的比容与其结构有着密切的关系。铝电解电容



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库