



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113611539 B

(45) 授权公告日 2022.04.22

(21) 申请号 202110791080.7

H01G 9/045 (2006.01)

(22) 申请日 2021.07.13

G25F 3/04 (2006.01)

G23C 8/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113611539 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2021.11.05

CN 112080787 A, 2020.12.15

CN 1974843 A, 2007.06.06

(73) 专利权人 乳源县立东电子科技有限公司

CN 102212861 A, 2011.10.12

地址 512000 广东省韶关市乳源县乳城镇

CN 101423972 A, 2009.05.06

东阳光工业园化成箔二期低压厂房

CN 1920114 A, 2007.02.28

专利权人 韶关东阳光科技研发有限公司

CN 105405658 A, 2016.03.16

(72) 发明人 冉亮 刘俊英 杨海亮

CN 109786113 A, 2019.05.21

CN 101246779 A, 2008.08.20

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限

CN 110400697 A, 2019.11.01

公司 44102

代理人 苏晶晶

审查员 王雪

(51) Int. Cl.

H01G 9/055 (2006.01)

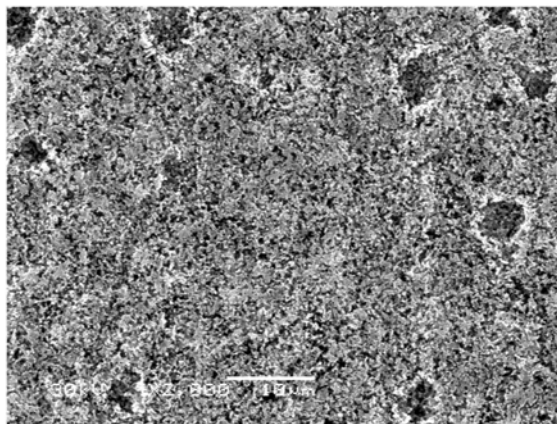
权利要求书1页 说明书12页 附图7页

(54) 发明名称

一种低压软态腐蚀阳极铝箔及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种低压软态腐蚀阳极铝箔及其制备方法和应用。低压软态腐蚀阳极铝箔的制备方法包括如下步骤：S1电化学腐蚀：在酸中进行加电腐蚀，腐蚀完成后进行水洗；S2烧片处理：使铝箔的表面形成氧化膜；S3中处理：将铝箔在钝化液中钝化处理；S4水洗：将中处理后的铝箔用水清洗；S5重复步骤S1~S4，重复10~12次；S6经化学清洗后，进行水洗，再进行安定处理、烘干处理，得到低压软态腐蚀阳极铝箔，步骤S2中烧片温度为200~400℃，烧片的时间为0.3~1分钟。本发明低压软态腐蚀阳极铝箔在70V和140V下化成比容为18.3~19.97 μf/cm<sup>2</sup>以及5.23~5.51 μf/cm<sup>2</sup>。



1. 一种阳极铝箔的低压软态腐蚀方法,其特征在于,包括如下步骤:
  - S1. 电化学腐蚀:将低压软态阳极电子铝箔在酸中进行加电腐蚀,腐蚀完成后进行水洗;
  - S2. 烧片处理:使铝箔的表面形成氧化膜;
  - S3. 中处理:将铝箔在钝化液中钝化处理;
  - S4. 水洗:将中处理后的铝箔用水清洗;
  - S5. 重复步骤S1~S4,重复10~12次;
  - S6. 经化学清洗后,进行水洗,再进行安定处理、烘干处理,得到低压软态腐蚀阳极铝箔,步骤S2.中烧片温度为250~350℃,烧片的时间为0.3~1分钟。
2. 如权利要求1所述方法,其特征在于,步骤S2.中烧片温度为300℃,烧片的时间为0.5分钟。
3. 如权利要求1所述方法,其特征在于,步骤S3.中,钝化液为能与铝发生水解反应的含磷化合物。
4. 如权利要求1所述方法,其特征在于,步骤S5.中,重复10次。
5. 权利要求1~4任意一项阳极铝箔的低压软态腐蚀方法制备得到的低压软态腐蚀阳极铝箔。
6. 如权利要求5所述低压软态腐蚀阳极铝箔,其特征在于,所述低压软态腐蚀阳极铝箔在70V下的化成比容为 $18.8\sim 19.97\mu\text{f}/\text{cm}^2$ ,所述低压软态腐蚀阳极铝箔在140V下的化成比容为 $5.28\sim 5.51\mu\text{f}/\text{cm}^2$ 。
7. 如权利要求5所述低压软态腐蚀阳极铝箔,其特征在于,所述低压软态腐蚀阳极铝箔的拉伸强度为23.5~25.1N/cm。
8. 权利要求5所述低压软态腐蚀阳极铝箔在制备铝电解电容器中的应用。
9. 一种铝电解电容器,其特征在于,包括阴极箔和阳极箔,所述阳极箔为权利要求5所述低压软态腐蚀阳极铝箔。

## 一种低压软态腐蚀阳极铝箔及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及腐蚀箔电极技术领域,更具体地,涉及一种低压软态腐蚀阳极铝箔及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 铝电解电容器是基础电子元件之一,广泛应用于通讯、家电、汽车、电子、航空等传统行业和轨道交通、平板显示、太阳能、风能电池等环保节能新领域,具有体积小、容量大及成本低特性。

[0003] 电极铝箔是铝电解电容器关键性基础材料,电极箔完整的产业链为:精铝(高纯度铝锭)——电子铝箔(光箔)——腐蚀箔——化成箔——铝电解电容器——电子整机。其中,腐蚀箔是产业链中生产难度最大、工艺最复杂的环节,腐蚀箔是制造铝电解电容器的关键材料。

[0004] 电子铝箔可以分为低压阳极电子铝箔(可应用于150V以下的铝电解电容器)、高压阳极电子铝箔(可应用于150V以上的铝电解电容器)和负极箔(也叫阴极箔),高压阳极电子铝箔为柱孔状腐蚀,低压阳极电子铝箔为海绵状腐蚀,中压段的电子铝箔为虫蛀状腐蚀。其中,低压阳极电子铝箔有硬态和软态之分,低压硬态阳极电子铝箔在制备的过程中没有经过淬火处理,手感偏硬。在腐蚀的过程中,低压硬态阳极电子铝箔依靠晶界、位错增加腐蚀点。而低压软态阳极电子铝箔在制备的过程中经过了淬火处理,手感偏软。在腐蚀的过程中,低压软态阳极电子铝箔依靠再结晶的晶粒腐蚀。

[0005] 现在,低压软态腐蚀已得到应用,包括多段腐蚀、多段中处理,此中处理与硬态腐蚀的中处理不同,硬态腐蚀的中处理的作用为表面活化处理,软态腐蚀方法的中处理的作用为表面钝化处理,并且每次腐蚀完及中处理完都要水洗。相对于硬态腐蚀工艺,低压软态腐蚀分多次腐蚀及中处理,可灵活设计生产线,并且多段短腐蚀能更好地控制腐蚀量,而且减少化学腐蚀的参与,能更充分地利用电化学腐蚀从而达到控制工艺的目的。

[0006] 现有技术CN111048317A公开了一种低压软态腐蚀铝箔的方法,其中处理方法为利用己二酸铵进行加电处理,替代现有工艺中的纯化学法中处理,中处理原料能够长时间使用,避免使用氨或磷化合物,减少氨磷排放,成本较低,有利于环保,而且能够提升腐蚀箔的比容,相对于纯化学法中处理,能以相同厚度的铝箔得到更高的比容,其在70V测试比容为 $17.5\mu\text{f}/\text{cm}^2$ ,在140V测试比容为 $5.22\mu\text{f}/\text{cm}^2$ 。然而,该方法在一段中处理后,已经腐蚀好的孔洞表面会被下一段的中处理过程剥蚀,从而导致已经腐蚀好的孔洞无法继续向深处发展,因此无法进一步提升比容,无法达到应用端的需求。而且,由于低压软态腐蚀已经发展到一定程度,比容的进一步提高的空间很小,即在此基础上进一步提高比容的难度大幅增加。

### 发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是克服现有采用己二酸铵加电中处理得到的低压软态

腐蚀阳极铝箔的比容低、中处理钝化效果差的缺陷和不足,提供一种低压软态腐蚀阳极铝箔的制备方法。

[0008] 本发明的目的是提供一种阳极铝箔的低压软态腐蚀方法。

[0009] 本发明的再一目的在于提供一种低压软态腐蚀阳极铝箔在制备铝电解电容器中的应用。

[0010] 本发明的又一目的在于提供一种铝电解电容器。

[0011] 本发明上述目的通过以下技术方案实现:

[0012] 一种阳极铝箔的低压软态腐蚀方法,包括如下步骤:

[0013] S1. 电化学腐蚀:将低压软态阳极电子铝箔在酸中进行加电腐蚀,腐蚀完成后进行水洗;

[0014] S2. 烧片处理:使铝箔的表面形成氧化膜;

[0015] S3. 中处理:将铝箔在钝化液中钝化处理;

[0016] S4. 水洗:将中处理后的铝箔用水清洗;

[0017] S5. 重复步骤S1~S4,重复10~12次;

[0018] S6. 经化学清洗后,进行水洗,再进行安定处理、烘干处理,得到低压软态腐蚀阳极铝箔。

[0019] 步骤S2. 中烧片温度为200~400℃,烧片的时间为0.3~1分钟。

[0020] 发明人前期研究了低压软态腐蚀的方法,发现中处理为利用己二酸铵进行加电处理,中处理原料能够长时间使用,避免使用氨或磷化合物,减少氮磷排放,成本较低,有利于环保,而且能够提升腐蚀箔的比容,105微米腐蚀箔在70V测试比容为 $17.5\mu\text{f}/\text{cm}^2$ ,在140V测试比容为 $5.22\mu\text{f}/\text{cm}^2$ ,已经达到行业内较好的水平,但随着科技的发展,还需要更高比容的产品来进行换代。发明人发现,采用己二酸铵加电处理的中处理方法,在一段中处理后,已经腐蚀好的孔洞表面会被下一段的中处理过程剥蚀,从而导致已经腐蚀好的孔洞无法继续向深处发展,发明人发现低压软态腐蚀阳极铝箔的比容还有一定的提升空间。

[0021] 为了进一步提升比容,发明人意外地发现,在电化学腐蚀水洗后、在中处理之前增加了烧片处理,烧片处理的目的在于仅使铝箔表面形成较薄的氧化膜,但是铝箔的内部保持湿润,能够与后续中处理的钝化作用相匹配,达到更好得保护已经腐蚀好的孔洞的作用,即烧片处理能够强化中处理的钝化效果,提高中处理的钝化能力,使铝箔表面孔洞得到更好的保护,在下一循环的电化学腐蚀过程中,已经形成的孔洞不会发生溶解,促进腐蚀孔洞向深入发展,微观上增加孔洞的容积,宏观上达到提升比容的目的。

[0022] 步骤S2. 中烧片处理的目的在于仅使铝箔表面形成较薄的氧化膜,但是铝箔的内部保持湿润,表面形成氧化膜是起到更好的保护作用,内部需要保持湿润是为了在下一步腐蚀时内部可以更好的传质氯及氢离子,可以进行深入腐蚀,如果内部也形成氧化膜,则会对下一步的腐蚀造成阻碍。

[0023] 烧片处理的温度较低时,不能使得铝箔表面形成氧化膜;温度过高,则会导致铝箔内层也形成保护膜,反而不利于下一循环电化学腐蚀的进行。

[0024] 烧片时间过长,比容下降。这是因为烧片时间过长,铝表面氧化膜过厚,以及孔内变干,使下一步氯离子的孔内传质受阻碍,阻止了进一步腐蚀。

[0025] 另外,烧片处理还具有增加铝箔表面光滑程度的作用,这是因为若生成的氧化铝

结合不够牢固,会在铝箔表面形成一层粉尘,而烧片处理中的高温能够将粉尘固定在铝箔的表面,形成一层光滑的膜。

[0026] 优选地,步骤S2.中烧片温度为250~350℃。

[0027] 优选地,步骤S2.中烧片温度为300℃,烧片的时间为0.5分钟。

[0028] 优选地,步骤S3.中,钝化液为能与铝发生水解反应的含磷化合物。中处理为纯化学法中处理,具体的中处理钝化液能与铝发生水解反应,在铝箔的表面生成磷酸铝保护膜,水铝保护膜主要起到钝化在电化学腐蚀中形成孔洞的作用。

[0029] 在步骤S1之前,还包括将低压软态阳极电子铝箔进行前处理;前处理为除油处理。除油是为了得到更好的均质表面,及活化铝箔表面,防止因油层不均造成腐蚀发孔不均。

[0030] 步骤S1.中电化学腐蚀为非正弦波交流电加电腐蚀,电流密度为 $0.05\sim 0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 。电化学腐蚀的目的在于通过电化学反应在铝箔表面形成细小而多的孔洞,非正弦波可以影响到腐蚀过程中孔洞的密度及发孔的数量以及孔洞的形状。电化学腐蚀可以采用3wt%~15wt%的盐酸及0.001wt%~2wt%硫酸的混合液。

[0031] 步骤S1.中电化学腐蚀为酸性腐蚀,在电化学腐蚀后,铝箔内会存在残留的酸液,如果不清洗干净残留的酸液,酸液带入后续烧片或中处理中,都会对箔片产生破坏性的影响,还会污染中处理药液甚至腐蚀烧片设备,因此,在S1电化学腐蚀后需要用水清洗电化学腐蚀中的酸。

[0032] 步骤S4.中水洗的作用是去除中处理过程中产生的黑色铝粉。由于铝箔在步骤S3.中处理时会发生化学反应生成很多黑色的铝粉,如果铝粉混入后工序中会对影响后工序处理液,因此,步骤S4需要将中处理后的铝箔用水清洗。

[0033] 步骤S5.中由于软态腐蚀的特点为多次电化学腐蚀、多次中处理、多次水洗,第一次中处理即可保护第一次电化学腐蚀后形成的孔洞结构。由于第一次电化学形成的孔洞结构已经被中处理钝化液保护起来,在第二次电化学腐蚀时,第一次形成的孔洞结构表面不会发生剥蚀,新形成的孔洞结构会向铝箔的深处发展,循环若干次后,达到设定要求的腐蚀量,孔洞也会向更深处发展,从而增加同一孔洞的容积,宏观上即增加铝箔的比容。经过多次电化学腐蚀、多次烧片处理、多次水洗后,达到需要的铝箔腐蚀量。

[0034] 步骤S6.的作用是通过化学溶解去除铝箔表面残存的铝粉及铝箔内部氯离子杂质;将铝箔用含弱碱化合物溶液浸泡,以去除水铝保护膜,烘干后,即可得到低压软态腐蚀阳极铝箔。

[0035] 优选地,步骤S5.中,重复10次。通常情况下,腐蚀次数对于比容的影响最大。腐蚀次数和腐蚀量有关系,达不到腐蚀次数时,就无法达到设计的腐蚀量,进而无法达到比容的要求。当重复腐蚀10次时,在70V下的化成比容就可以达到 $18.3\mu\text{f}/\text{cm}^2$ ,在140V下的化成比容为 $5.23\mu\text{f}/\text{cm}^2$ ,再增加腐蚀次数后,对比容的提升幅度较小,而且,增加腐蚀次数会大幅增加成本。因此,出于成本和腐蚀效果的综合考虑,在达到比容要求的腐蚀次数时即可。

[0036] 上述阳极铝箔的低压软态腐蚀方法制备得到的低压软态腐蚀阳极铝箔也在本发明的保护范围之内。

[0037] 优选地,所述低压软态腐蚀阳极铝箔在70V下的化成比容为 $18.8\sim 19.97\mu\text{f}/\text{cm}^2$ ,所述低压软态腐蚀阳极铝箔在140V下的化成比容为 $5.28\sim 5.51\mu\text{f}/\text{cm}^2$ 。

[0038] 优选地,所述低压软态腐蚀阳极铝箔的拉伸强度为 $23.5\sim 25.1\text{N}/\text{cm}$ 。

[0039] 本发明还保护一种低压软态腐蚀阳极铝箔在制备铝电解电容器中的应用。

[0040] 本发明方法制备的低压软态腐蚀阳极铝箔比容高、拉伸强度高,能够满足小型化和片式化铝电解电容器的要求,因此本发明制备的低压软态腐蚀阳极铝箔可以应用在铝电解电容器的制备中。

[0041] 本发明还保护一种铝电解电容器,包括阴极箔和阳极箔,所述阳极箔为上述所述低压软态腐蚀阳极铝箔。

[0042] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0043] 本发明的阳极铝箔的低压软态腐蚀方法中,在电化学腐蚀水洗后、在中处理之前增加了烧片处理,烧片处理的目的在于仅使铝箔表面形成较薄的氧化膜,但是铝箔的内部保持湿润,能够与后续中处理的钝化作用相匹配,达到更好得保护已经腐蚀好的孔洞的作用,即烧片处理能够强化中处理的钝化效果,提高中处理的钝化能力,使铝箔表面孔洞得到更好的保护,在下一循环的电化学腐蚀过程中,已经形成的孔洞不会发生溶解,促进腐蚀孔洞向深入发展,微观上增加孔洞的容积,宏观上达到提升比容的目的。

[0044] 通过本发明方法制备的低压软态腐蚀阳极铝箔制备成铝电解电容器,在70V 下的化成比容为 $18.3\sim 19.97\mu\text{f}/\text{cm}^2$ ,低压软态腐蚀阳极铝箔在140V下的化成比容为 $5.23\sim 5.51\mu\text{f}/\text{cm}^2$ ,拉伸强度为 $23.5\sim 25.1\text{N}/\text{cm}$ 。

#### 附图说明

[0045] 图1为实施例1的方法制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的表面形貌图(放大倍数2000倍)。

[0046] 图2为对比例1的方法制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的表面形貌图(放大倍数2000倍)。

[0047] 图3为对比例2的方法制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的表面形貌图(放大倍数2000倍)。

[0048] 图4为对比例3的方法制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的表面形貌图(放大倍数2000倍)。

[0049] 图5为对比例4的方法制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的表面形貌图(放大倍数2000倍)。

[0050] 图6为实施例1的方法制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的夹心图(放大倍数 600倍)。

[0051] 图7为对比例1的方法制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的夹心图(放大倍数 600倍)。

[0052] 图8为对比例2的方法制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的夹心图(放大倍数 600倍)。

[0053] 图9为对比例3的方法制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的夹心图(放大倍数 600倍)。

[0054] 图10为对比例4的方法制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的夹心图(放大倍数 600倍)。

[0055] 图11为实施例1、对比例2和对比例3制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的孔径直径的正态分布图。

[0056] 图12为压汞仪测试实施例1制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的数据截图。

[0057] 图13为压汞仪测试对比例2制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的数据截图。

[0058] 图14为压汞仪测试对比例3制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的数据截图。

## 具体实施方式

[0059] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明。下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明,但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非另有说明,本发明实施例采用的原料试剂为常规购买的原料试剂。

### [0060] 实施例1

[0061] 一种阳极铝箔的低压软态腐蚀方法,包括如下步骤:

[0062] S1.准备样片面积 $5.5\text{cm}\times 13\text{cm}$ 的 $105\mu\text{m}$ 低压软态阳极电子铝箔(光箔),在温度为 $70^{\circ}\text{C}$ 、浓度为 $1.5\text{wt}\%$ 的磷酸中进行除油处理 $1\text{min}$ ;

[0063] S2.电化学腐蚀:将S1中的低压软态阳极电子铝箔在 $10\text{wt}\%$ 的盐酸及 $0.02\text{wt}\%$ 硫酸的混合液中,用电流密度为 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 的非正弦波交流电进行加电腐蚀 $60\text{s}$ ,腐蚀完成后进行水洗;

[0064] S3烧片处理:将S2得到的铝箔置于烧片炉中在 $300^{\circ}\text{C}$ 的条件下烧片 $0.5$ 分钟;

[0065] S4.中处理:将S3中得到的铝箔放置于为能与铝发生水解反应的含磷和氮的碱性盐溶液钝化液中处理 $1$ 分钟;

[0066] S5.水洗:将S4中处理后得到的铝箔用水清洗;

[0067] S6.重复步骤S2~S5,重复 $10$ 次;

[0068] S7.用 $5\text{wt}\%$ 的硝酸在 $60^{\circ}\text{C}$ 温度下清洗铝箔 $2\text{min}$ ,然后水洗;再将铝箔用含弱碱化合物溶液浸泡除水铝保护膜,形成磷酸膜;烘干铝箔,并进一步形成铝的氧化膜,得到低压软态腐蚀阳极铝箔。

### [0069] 实施例2

[0070] 一种阳极铝箔的低压软态腐蚀方法,包括如下步骤:

[0071] S1.准备样片面积 $5.5\text{cm}\times 13\text{cm}$ 的 $105\mu\text{m}$ 低压软态阳极电子铝箔(光箔),在温度为 $70^{\circ}\text{C}$ 、浓度为 $1.5\text{wt}\%$ 的磷酸中进行除油处理 $1\text{min}$ ;

[0072] S2.电化学腐蚀:将S1中的低压软态阳极电子铝箔在 $3\text{wt}\%$ 的盐酸及 $2\text{wt}\%$ 硫酸的混合液中,用电流密度为 $0.05\text{A}/\text{cm}^2$ 的非正弦波交流电进行加电腐蚀 $60\text{s}$ ,腐蚀完成后进行水洗;

[0073] S3烧片处理:将S2得到的铝箔置于烧片炉中在 $250^{\circ}\text{C}$ 的条件下烧片 $0.5$ 分钟;

[0074] S4.中处理:将S3中得到的铝箔放置于为能与铝发生水解反应的含磷和氮的碱性盐溶液钝化液中处理 $1$ 分钟;

[0075] S5.水洗:将S4中处理后得到的铝箔用水清洗;

[0076] S6.重复步骤S2~S5,重复 $10$ 次;

[0077] S7.用 $5\text{wt}\%$ 的硝酸在 $60^{\circ}\text{C}$ 温度下清洗铝箔 $2\text{min}$ ,然后水洗;再将铝箔用含弱碱化合物溶液浸泡除水铝保护膜,形成磷酸膜;烘干铝箔,并进一步形成铝的氧化膜,得到低压软态腐蚀阳极铝箔。

### [0078] 实施例3

[0079] 一种阳极铝箔的低压软态腐蚀方法,包括如下步骤:

[0080] S1.准备样片面积 $5.5\text{cm}\times 13\text{cm}$ 的 $105\mu\text{m}$ 低压软态阳极电子铝箔(光箔),在温度为 $70^{\circ}\text{C}$ 、浓度为 $1.5\text{wt}\%$ 的磷酸中进行除油处理 $1\text{min}$ ;

[0081] S2.电化学腐蚀:将S1中的低压软态阳极电子铝箔在 $15\text{wt}\%$ 的盐酸及 $0.001\text{wt}\%$

硫酸的混合液中,用电流密度为 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 的非正弦波交流电进行加电腐蚀60s,腐蚀完成后进行水洗;

[0082] S3烧片处理:将S2得到的铝箔置于烧片炉中在 $350^\circ\text{C}$ 的条件下烧片0.5分钟;

[0083] S4.中处理:将S3中得到的铝箔放置于为能与铝发生水解反应的含磷和氮的碱性盐溶液钝化液中处理1分钟;

[0084] S5.水洗:将S4中处理后得到的铝箔用水清洗;

[0085] S6.重复步骤S2~S5,重复10次;

[0086] S7.用5wt%的硝酸在 $60^\circ\text{C}$ 温度下清洗铝箔2min,然后水洗;再将铝箔用含弱碱化合物溶液浸泡除水铝保护膜,形成磷酸膜;烘干铝箔,并进一步形成铝的氧化膜,得到低压软态腐蚀阳极铝箔。

[0087] 实施例4

[0088] 一种阳极铝箔的低压软态腐蚀方法,包括如下步骤:

[0089] S1.准备样片面积 $5.5\text{cm}\times 13\text{cm}$ 的 $105\mu\text{m}$ 低压软态阳极电子铝箔(光箔),在温度为 $70^\circ\text{C}$ 、浓度为1.5wt%的磷酸中进行除油处理1min;

[0090] S2.电化学腐蚀:将S1中的低压软态阳极电子铝箔在10wt%的盐酸及0.02wt%硫酸的混合液中,用电流密度为 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 的非正弦波交流电进行加电腐蚀60s,腐蚀完成后进行水洗;

[0091] S3烧片处理:将S2得到的铝箔置于烧片炉中在 $200^\circ\text{C}$ 的条件下烧片0.5分钟;

[0092] S4.中处理:将S3中得到的铝箔放置于为能与铝发生水解反应的含磷和氮的碱性盐溶液钝化液中处理1分钟;

[0093] S5.水洗:将S4中处理后得到的铝箔用水清洗;

[0094] S6.重复步骤S2~S5,重复10次;

[0095] S7.用5wt%的硝酸在 $60^\circ\text{C}$ 温度下清洗铝箔2min,然后水洗;再将铝箔用含弱碱化合物溶液浸泡除水铝保护膜,形成磷酸膜;烘干铝箔,并进一步形成铝的氧化膜,得到低压软态腐蚀阳极铝箔。

[0096] 实施例5

[0097] 一种阳极铝箔的低压软态腐蚀方法,包括如下步骤:

[0098] S1.准备样片面积 $5.5\text{cm}\times 13\text{cm}$ 的 $105\mu\text{m}$ 低压软态阳极电子铝箔(光箔),在温度为 $70^\circ\text{C}$ 、浓度为1.5wt%的磷酸中进行除油处理1min;

[0099] S2.电化学腐蚀:将S1中的低压软态阳极电子铝箔在10wt%的盐酸及0.02wt%硫酸的混合液中,用电流密度为 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 的非正弦波交流电进行加电腐蚀60s,腐蚀完成后进行水洗;

[0100] S3烧片处理:将S2得到的铝箔置于烧片炉中在 $400^\circ\text{C}$ 的条件下烧片0.5分钟;

[0101] S4.中处理:将S3中得到的铝箔放置于为能与铝发生水解反应的含磷和氮的碱性盐溶液钝化液中处理1分钟;

[0102] S5.水洗:将S4中处理后得到的铝箔用水清洗;

[0103] S6.重复步骤S2~S5,重复10次;

[0104] S7.用5wt%的硝酸在 $60^\circ\text{C}$ 温度下清洗铝箔2min,然后水洗;再将铝箔用含弱碱化合物溶液浸泡除水铝保护膜,形成磷酸膜;烘干铝箔,并进一步形成铝的氧化膜,得到低压



软态腐蚀阳极铝箔。

[0105] 实施例6

[0106] 一种阳极铝箔的低压软态腐蚀方法,包括如下步骤:

[0107] S1.准备样片面积 $5.5\text{cm}\times 13\text{cm}$ 的 $105\mu\text{m}$ 低压软态阳极电子铝箔(光箔),在温度为 $70^{\circ}\text{C}$ 、浓度为 $1.5\text{wt}\%$ 的磷酸中进行除油处理 $1\text{min}$ ;

[0108] S2.电化学腐蚀:将S1中的低压软态阳极电子铝箔在 $10\text{wt}\%$ 的盐酸及 $0.02\text{wt}\%$ 硫酸的混合液中,用电流密度为 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 的非正弦波交流电进行加电腐蚀 $60\text{s}$ ,腐蚀完成后进行水洗;

[0109] S3烧片处理:将S2得到的铝箔置于烧片炉中在 $300^{\circ}\text{C}$ 的条件下烧片 $0.3$ 分钟;

[0110] S4.中处理:将S3中得到的铝箔放置于为能与铝发生水解反应的含磷和氮的碱性盐溶液钝化液中处理 $1$ 分钟;

[0111] S5.水洗:将S4中处理后得到的铝箔用水清洗;

[0112] S6.重复步骤S2~S5,重复 $10$ 次;

[0113] S7.用 $5\text{wt}\%$ 的硝酸在 $60^{\circ}\text{C}$ 温度下清洗铝箔 $2\text{min}$ ,然后水洗;再将铝箔用含弱碱化合物溶液浸泡除水铝保护膜,形成磷酸膜;烘干铝箔,并进一步形成铝的氧化膜,得到低压软态腐蚀阳极铝箔。

[0114] 实施例7

[0115] 一种阳极铝箔的低压软态腐蚀方法,包括如下步骤:

[0116] S1.准备样片面积 $5.5\text{cm}\times 13\text{cm}$ 的 $105\mu\text{m}$ 低压软态阳极电子铝箔(光箔),在温度为 $70^{\circ}\text{C}$ 、浓度为 $1.5\text{wt}\%$ 的磷酸中进行除油处理 $1\text{min}$ ;

[0117] S2.电化学腐蚀:将S1中的低压软态阳极电子铝箔在 $10\text{wt}\%$ 的盐酸及 $0.02\text{wt}\%$ 硫酸的混合液中,用电流密度为 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 的非正弦波交流电进行加电腐蚀 $60\text{s}$ ,腐蚀完成后进行水洗;

[0118] S3烧片处理:将S2得到的铝箔置于烧片炉中在 $300^{\circ}\text{C}$ 的条件下烧片 $1$ 分钟;

[0119] S4.中处理:将S3中得到的铝箔放置于为能与铝发生水解反应的含磷和氮的碱性盐溶液钝化液中处理 $1$ 分钟;

[0120] S5.水洗:将S4中处理后得到的铝箔用水清洗;

[0121] S6.重复步骤S2~S5,重复 $10$ 次;

[0122] S7.用 $5\text{wt}\%$ 的硝酸在 $60^{\circ}\text{C}$ 温度下清洗铝箔 $2\text{min}$ ,然后水洗;再将铝箔用含弱碱化合物溶液浸泡除水铝保护膜,形成磷酸膜;烘干铝箔,并进一步形成铝的氧化膜,得到低压软态腐蚀阳极铝箔。

[0123] 实施例8

[0124] 一种阳极铝箔的低压软态腐蚀方法,包括如下步骤:

[0125] S1.准备样片面积 $5.5\text{cm}\times 13\text{cm}$ 的 $105\mu\text{m}$ 低压软态阳极电子铝箔(光箔),在温度为 $70^{\circ}\text{C}$ 、浓度为 $1.5\text{wt}\%$ 的磷酸中进行除油处理 $1\text{min}$ ;

[0126] S2.电化学腐蚀:将S1中的低压软态阳极电子铝箔在 $10\text{wt}\%$ 的盐酸及 $0.02\text{wt}\%$ 硫酸的混合液中,用电流密度为 $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ 的非正弦波交流电进行加电腐蚀 $60\text{s}$ ,腐蚀完成后进行水洗;

[0127] S3烧片处理:将S2得到的铝箔置于烧片炉中在 $300^{\circ}\text{C}$ 的条件下烧片 $0.5$ 分钟;

[0128] S4. 中处理:将S3中得到的铝箔放置于为能与铝发生水解反应的含磷和氮的碱性盐溶液钝化液中处理1分钟;

[0129] S5. 水洗:将S4中处理后得到的铝箔用水清洗;

[0130] S6. 重复步骤S2~S5,重复12次;

[0131] S7. 用5wt%的硝酸在60℃温度下清洗铝箔2min,然后水洗;再将铝箔用含弱碱化合物溶液浸泡除水铝保护膜,形成磷酸膜;烘干铝箔,并进一步形成铝的氧化膜,得到低压软态腐蚀阳极铝箔。

[0132] 实施例9

[0133] 本实施例提供一种铝电解电容器,包括阴极箔和阳极箔,所述阳极箔为实施例1~8任一项低压软态腐蚀阳极铝箔。

[0134] 对比例1

[0135] 与实施例1不同的是,本对比例的方法不包括S3烧片处理。

[0136] 其他原料和步骤与实施例1相同。

[0137] 对比例2

[0138] 与实施例1不同的是,本对比例的方法S3烧片处理的温度为300℃,时间为2分钟;

[0139] 其他原料和步骤与实施例1相同。

[0140] 对比例3

[0141] 与实施例1不同的是,本对比例的方法S3烧片处理的温度为500℃,时间为0.5分钟;

[0142] 其他原料和步骤与实施例1相同。

[0143] 对比例4

[0144] 一种阳极铝箔的低压软态腐蚀方法,包括如下步骤:

[0145] S1. 准备铝箔,在磷酸中进行除油处理1min;铝箔为105微米低压光箔,样片面积5.5cm×13cm;酸溶液具体为磷酸,温度为70℃,浓度为1.5wt%;

[0146] S2. 电化学腐蚀:在10wt%的盐酸及0.02wt%硫酸的混合液中,用交流电及特定的频率进行加电腐蚀,电流密度0.25A/cm<sup>2</sup>,腐蚀时间60s,腐蚀完成后进行水洗;

[0147] S3. 中处理:将铝箔在作为阳极在己二酸铵溶液中加入电处理;己二酸铵溶液的浓度为15wt%,温度为85℃,加电处理的电流密度0.07A/cm<sup>2</sup>,时间60s,设定电压5V,达到1V;

[0148] S4. 进行水洗:将中处理后的铝箔用水清洗;

[0149] S5. 重复步骤S2~S4,重复10次;

[0150] S7. 用5wt%的硝酸在60℃温度下清洗铝箔2min,然后水洗;再去除水铝膜,形成磷酸膜;烘干铝箔,并进一步形成铝的氧化膜,得到低压软态腐蚀铝箔。

[0151] 对比例5

[0152] 与实施例1不同的是,S6. 重复步骤S2~S5,重复13次;

[0153] 其他原料和步骤与实施例1相同。

[0154] 性能测试

[0155] (1) 用扫描电子显微镜(SEM)扫描实施例1及对比例1~4制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的表面形貌和断面形貌,如图1~10所示,夹心图的三层厚度数据如表1所示。

[0156] (2) 用型号为AutoPoreIV9500&Gemini VII2390的压汞仪分别测试实施例1、对比例

2和对比例3制得的低压软态腐蚀阳极铝箔,测试方法为:

[0157] 在含有测试腐蚀箔的膨胀计中先抽真空,然后注入汞,加高压,利用汞填充低压软态腐蚀阳极铝箔的孔洞,利用汞表面张力与不同压力下的进汞量,进行微分计算,得出孔洞大小及数量,进而得到孔径直径的正态分布图,如图11所示,并对孔径进行微分处理得到孔的总面积,结果如图11~14和表2所示。

[0158] (3)将低压软态腐蚀阳极铝箔制备成铝电解电容器,用LCR测试仪检测铝电解电容器在64V、143V、70V和140V四种设定电压下检测达到的比容,如表 3所示。

[0159] 表1:实施例1及对比例1~4制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的夹心厚度结果

[0160]

序号	实施例1	对比例1	对比例2	对比例3	对比例4
上腐蚀层(μm)	36.3	44.3	33.0	29.0	39.3
未腐蚀铝层(夹心层)(μm)	31.0	20.3	38.0	45.0	22.3
下腐蚀层(μm)	36.7	42.0	33.0	30.0	44

[0161] 表2:实施例1、对比例2和对比例3的孔径直径正态分布图

[0162]

序号	平均孔径直径(nm)	孔的总面积(m <sup>2</sup> /g)
实施例1	276.2	10.926
对比例2	301.1	4.693
对比例3	386.2	4.113

[0163] 表3:实施例1~8及对比例1~5制得的低压软态腐蚀阳极铝箔的比容测试结果

[0164]

组别	原始重量(g)	余重(g)	64V 电压正向电压(V)比容(μf/cm <sup>2</sup> )	143V 电压正向电压(V)比容(μf/cm <sup>2</sup> )	70V 电压正向电压(V)比容(μf/cm <sup>2</sup> )	140V 电压正向电压(V)比容(μf/cm <sup>2</sup> )	拉伸强度(N/cm)		
实施例 1	0.2058	0.1138	19.80	70.6	5.57	138.4	19.97	5.51	24.6

[0165]	实施例 2	0.2058	0.1122	19.31	70.6	5.36	138.2	19.47	5.29	23.5
	实施例 3	0.2058	0.1131	18.9	70.6	5.31	139.2	18.8	5.28	23.9
	实施例 4	0.2058	0.1115	18.3	70.6	5.29	138.9	18.4	5.25	23.6
	实施例 5	0.2058	0.1135	18.2	70.4	5.27	138.8	18.3	5.23	25.1
	实施例 6	0.2058	0.1130	19.5	70.6	5.45	138.3	19.6	5.38	24.1
	实施例 7	0.2058	0.1135	19.1	70.5	5.39	138.4	19.2	5.32	23.9
	实施例 8	0.2058	0.1088	20.5	70.6	5.61	138.4	20.6	5.54	23.1
	对比例 1	0.2058	0.1131	18.16	70.2	5.193	138.2	18.2	5.12	22.6
	对比例 2	0.2058	0.1117	14.81	70.6	4.378	137	14.9	4.28	26.8
	对比例 3	0.2058	0.1111	14.5	70.7	3.733	137.2	14.6	3.65	29.7
	对比例 4	0.2058	0.1110	17.39	70.6	5.278	138.4	17.5	5.22	23.1
	对比例 5	0.2058	0.1068	21	70.6	5.65	138.4	21.1	5.58	22.8

[0166] 从图1、图2和图5中可以看出,用本发明实施例1的方法处理得到的低压软态腐蚀阳极铝箔表面状态更平整光滑,相对于对比例1,没有出现腐蚀表面塌陷大坑及粉尘。因此本发明的低压软态腐蚀阳极铝箔能够减少因铝箔表面在后续工序中脱粉而造成的孔洞改变及比容衰减,在铝箔做成电容器时,有减少钉接阴抗及减少漏电流的作用,并且减少因粉尘引起的电容器鼓包及穿刺。

[0167] 从图1、图3和图4中,可以看出,对比例2和对比例3得到的铝箔的孔洞直径比实施例1得到的孔洞直径略大。

[0168] 表2为实施例1、对比例2和对比例3的孔径直径正态分布图。从表2中可以看出,实施例1的腐蚀孔洞的总面积为 $10.9\text{m}^2/\text{g}$ ,腐蚀孔洞的平均孔径为 $276\text{nm}$ 。对比例2的腐蚀孔洞的总面积为 $4.7\text{m}^2/\text{g}$ ,腐蚀孔洞的平均孔径为 $301\text{nm}$ 。对比例3的腐蚀孔洞的总面积为 $4.1\text{m}^2/\text{g}$ ,腐蚀孔洞的平均孔径为 $386\text{nm}$ 。从上述数据可以看出,实施例1中的腐蚀孔的总面积最大,说明实施例1中的腐蚀孔的数量最多,较少发生腐蚀层孔洞合并的现象。而对比例2由于烧片时间为 $2\text{min}$ ,腐蚀孔洞的总面积相对于实施例1大幅减小,而且平均孔径有增加,说明腐蚀孔洞合并现象比较严重,更多的电流不是更加深入腐蚀加深腐蚀层,而在在原有的腐蚀层进行无效的合并,导致比容降低,夹芯层变厚。对比例3由于烧片温度为 $500^\circ\text{C}$ ,腐蚀孔洞的面积总面积相对于对比例2更小,而且平均孔径增加更多,说明孔洞合并现象特别严重,更多的电流不是更加深入腐蚀加深腐蚀层,而在在原有的腐蚀层进行无效的合并,导致比容降低,夹芯层变厚。

[0169] 发明人研究发现,夹心层厚度越大,拉伸强度越高;然而,夹心层厚度增加,腐蚀层厚度会相应减小,导致比容降低。因此,夹心层厚度不能过大,也不能过小,相应的,腐蚀层厚度不能过小,也不能过大,从而实现拉伸强度和比容的平衡。

[0170] 从表1~3的实施例1、对比例1和对比例4可以看出,在中处理前增加烧片工艺后,

本发明制备的低压软态腐蚀阳极铝箔的夹心层厚度增加,说明实施例1中的铝箔在每段腐蚀前都保持较好的保护状态,即保护了已经腐蚀的铝层结构不被下一次腐蚀破坏,因此夹心层厚度增加,使得拉伸强度增大。

[0171] 从表1~3的实施例1和对比例2可以看出,烧片时间过长,夹心层厚度过大,这是因为已经被腐蚀的孔洞结构被长时间的烧片过程保护过度,阻止了进一步腐蚀,因此夹心层厚度大幅增加,进而使得拉伸强度也增大,但是比容也会降低。

[0172] 从表1~3的实施例1和对比例3可以看出,烧片温度增加,夹心层厚度过大,这是因为高温烧片使得腐蚀孔的孔径变小甚至堵塞孔洞,阻止了进一步腐蚀,因此夹心层厚度大幅增加,进而使得拉伸强度也增大,但是比容也会降低。

[0173] 从表3中可以看出,本发明实施例1~8制备低压软态腐蚀阳极铝箔在烧片过后再中处理,在70V下的化成比容为 $18.3\sim 19.97\mu\text{f}/\text{cm}^2$ ,在140V下的化成比容为 $5.23\sim 5.51\mu\text{f}/\text{cm}^2$ ,达到了提高比容的目的。这是因为在实施例1的制备方法中,在每次烧片与中处理的结合,使铝箔在每段腐蚀前都保持较好的保护状态,即保护了已经腐蚀的铝层结构不被下一次腐蚀破坏,同时恰好的处理也没有形成过度保护避免下一次腐蚀不能深入,因此能够在同样的腐蚀深度下,得到更高的比容。

[0174] 从表3的实施例1~5可以看出,烧片时间相同,烧片时间在 $250\sim 350^\circ\text{C}$ 时,比容更高。从实施例1和实施例6~7可以看出,烧片温度相同,烧片时间在 $0.3\sim 1\text{min}$ 之内均能提高比容。从实施例1和实施例8可以看出,增加腐蚀次数,能提高比容,但是,比容提升的比例较小,同时也会增加设备运行的经济成本。

[0175] 从表3的实施例1和对比例1可以看出,对比例1没有使用烧片处理,在一段中处理后,已经腐蚀好的孔洞表面被保护程度不如本发明,从而导致已经腐蚀好的孔洞在下一段腐蚀中因重复腐蚀造成表面塌陷或合并,导致孔洞减少,因此低压软态腐蚀铝箔比容相对于实施例1较低。

[0176] 从表3的实施例1和对比例2可以看出,烧片时间过长,比容下降。这是因为烧片时间过长,铝表面氧化膜过厚,以及孔内变干,使下一步氯离子的孔内传质受阻碍,孔结构保护过度,阻止了进一步腐蚀,因此比容相较于本发明实施例大幅下降。

[0177] 从表3的实施例1和对比例3可以看出,烧片温度过高,比容下降。这是因为腐蚀的孔洞生成较厚的氧化膜,使孔径变小甚至堵塞孔洞,阻止了进一步腐蚀,而且铝箔内外层结构已经改变,比容下降更多,尤其在高电压段比容下降幅度更大。

[0178] 从表3的实施例1~7和对比例4可以看出,对比例4采用己二酸铵作为中处理液加电进行电化学处理,没有增加烧片处理,比容已经达到在70V测试比容为 $17.5\mu\text{f}/\text{cm}^2$ ,在140V测试比容为 $5.22\mu\text{f}/\text{cm}^2$ ,比容均不如本发明。

[0179] 从表3的实施例1和对比例5可以看出,重复次数增加到13次后,比容提升比例幅度变小,另外,多次中处理会大幅增加设备运行成本。

[0180] 另外,本发明的低压软态腐蚀阳极铝箔的拉伸强度为 $23.5\sim 25.1\text{N}/\text{cm}$ ,也能满足现有铝电解液电容器对于阳极铝箔的需求。

[0181] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本

发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

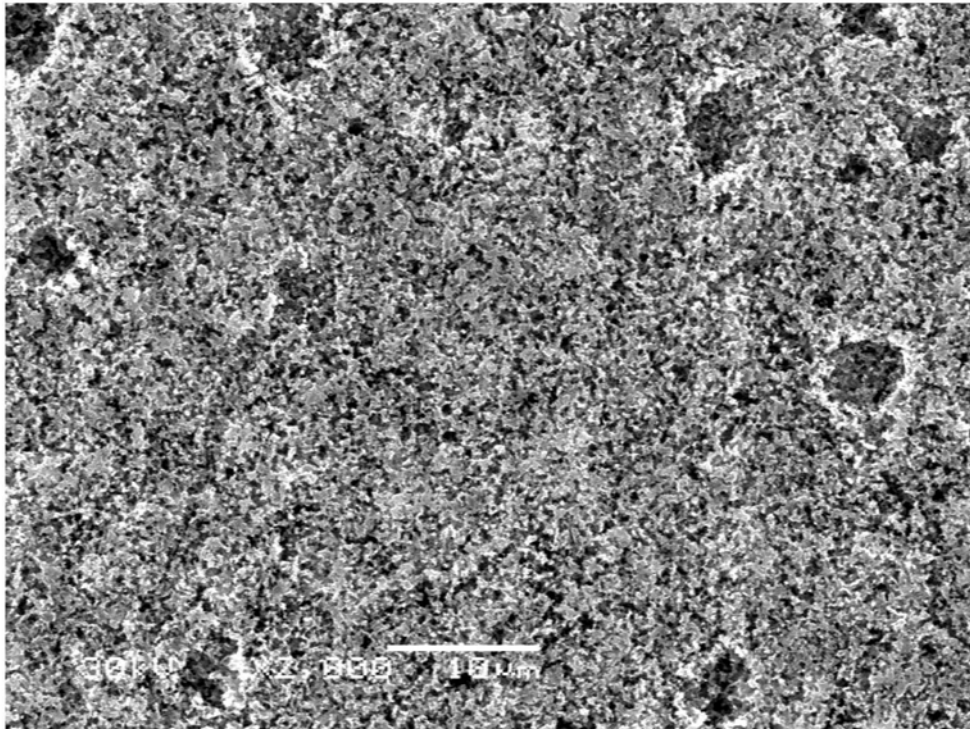


图1

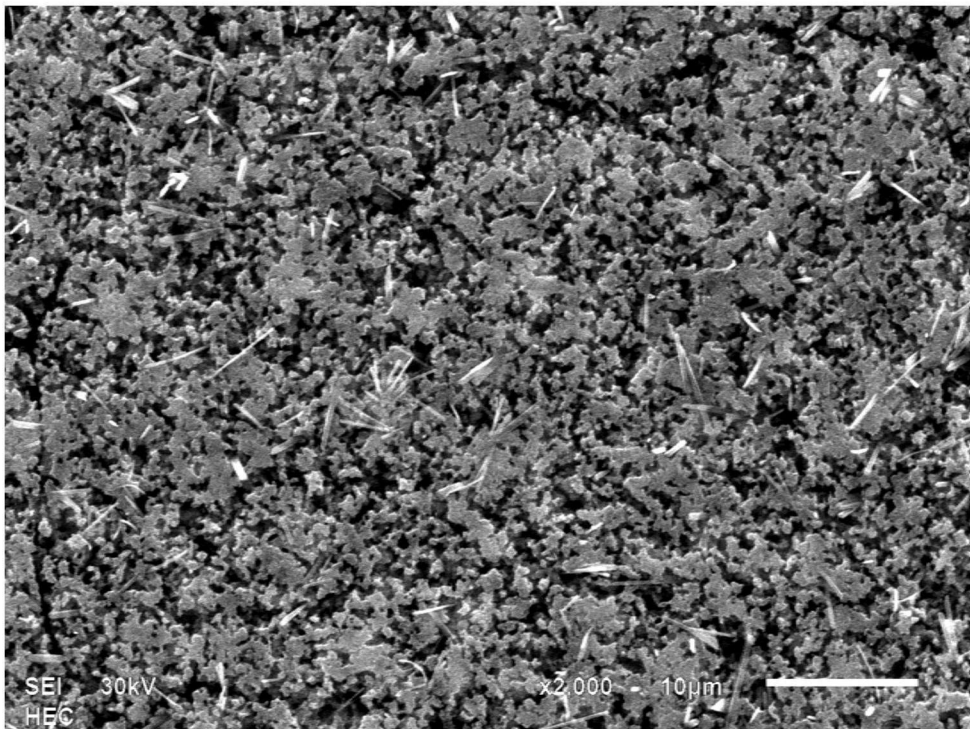


图2



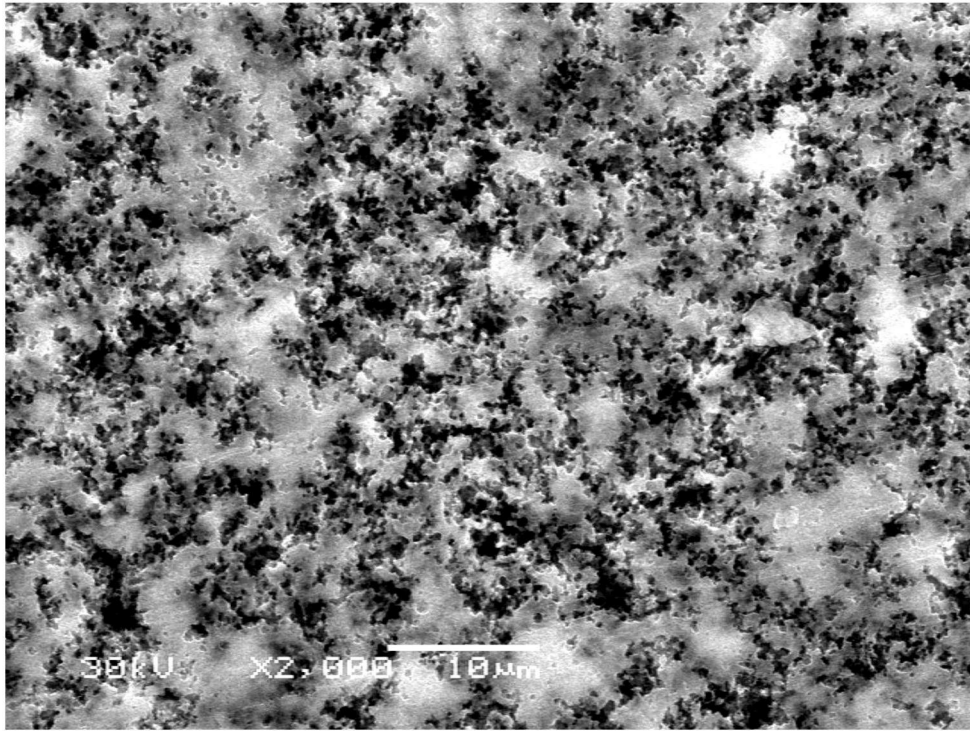


图3

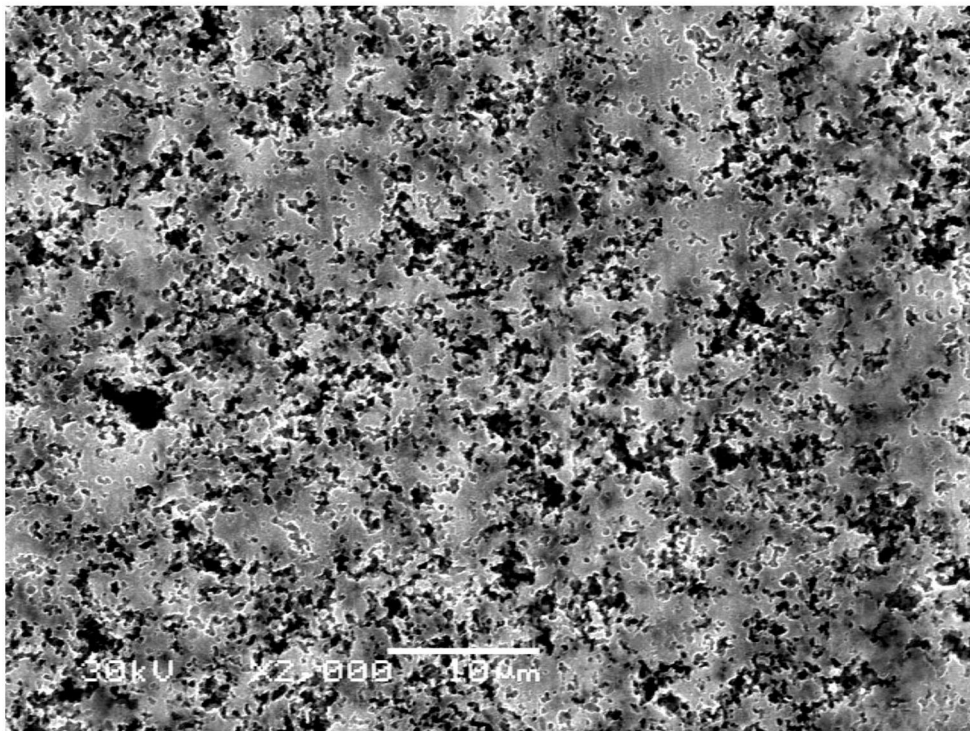


图4



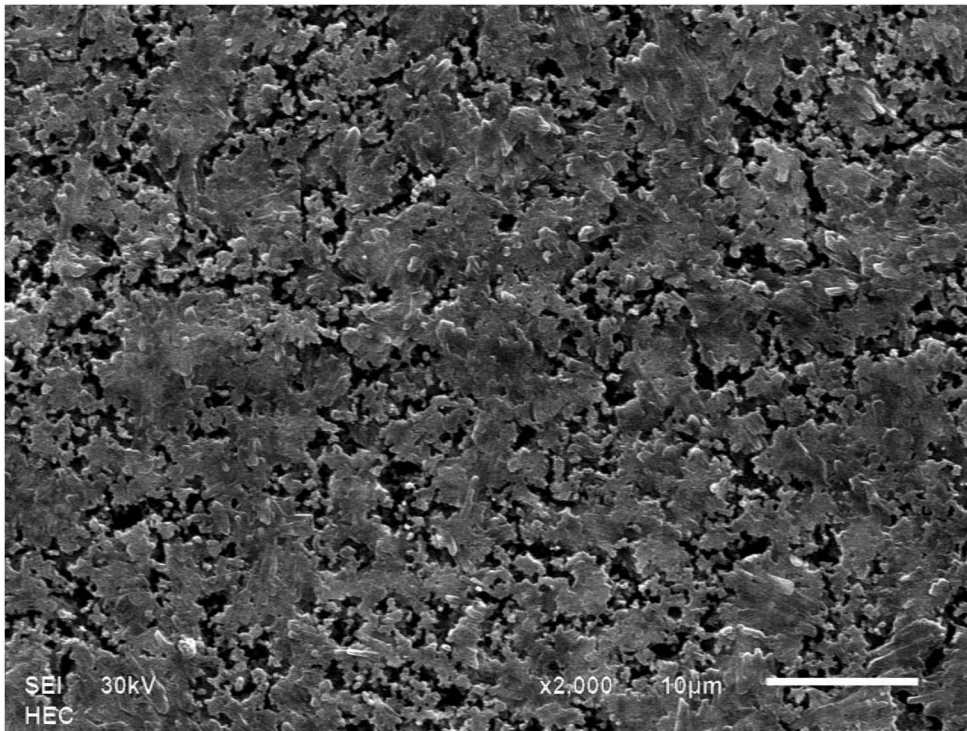


图5

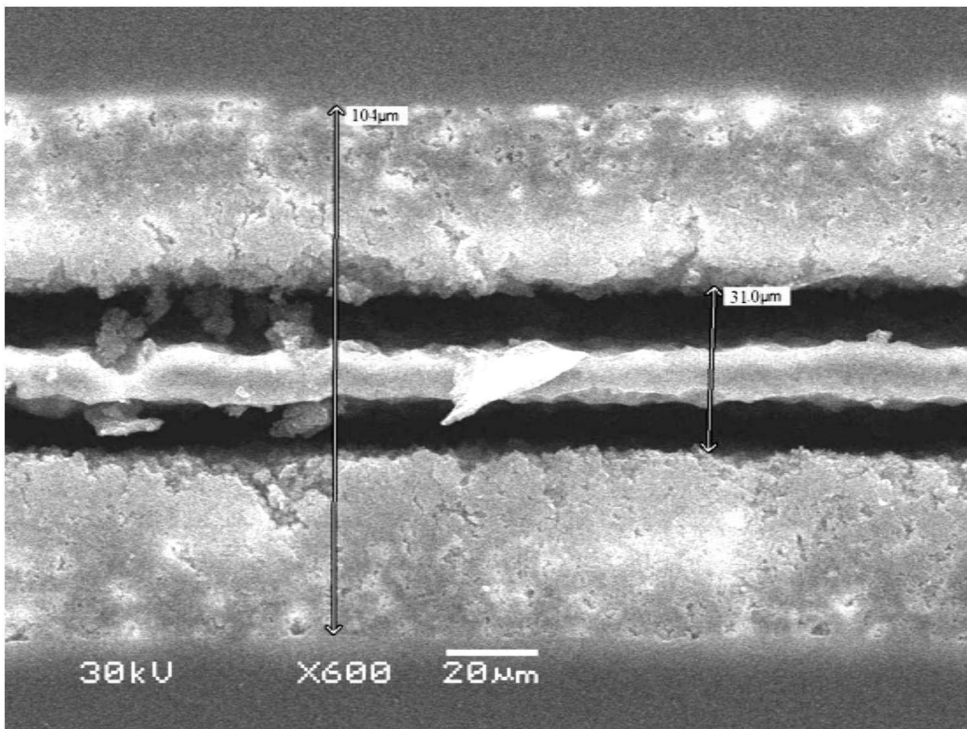


图6

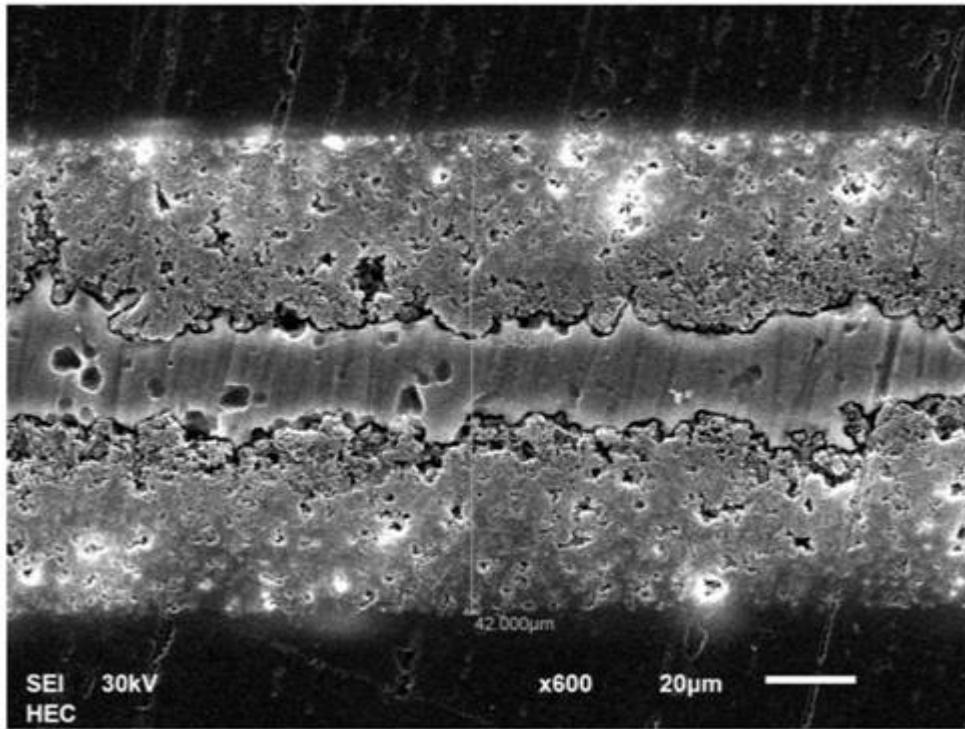


图7

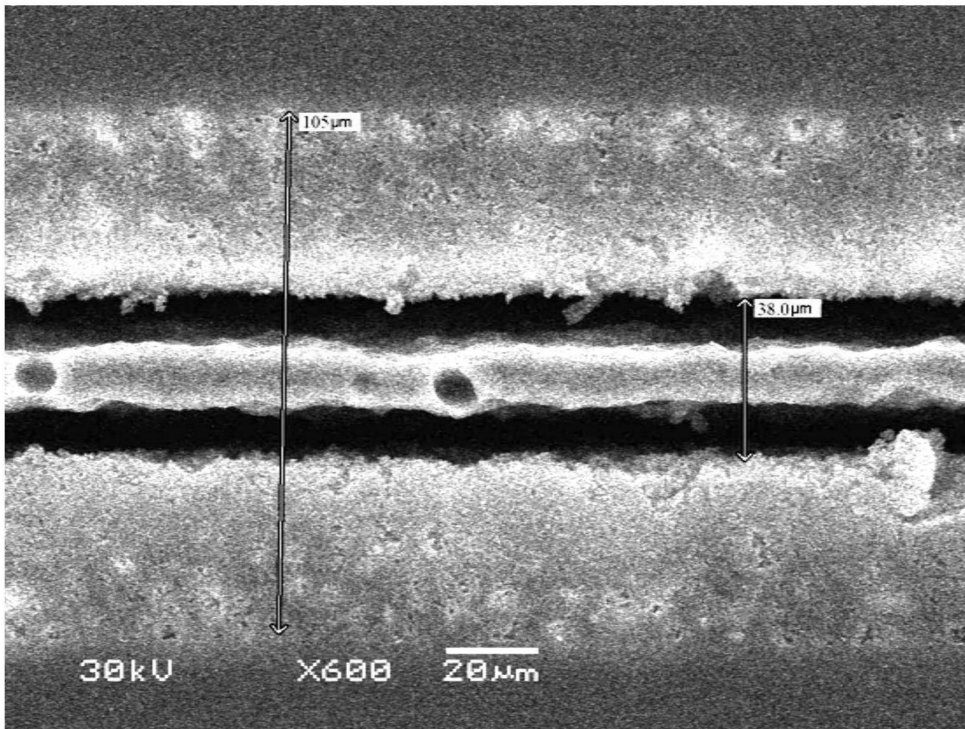


图8

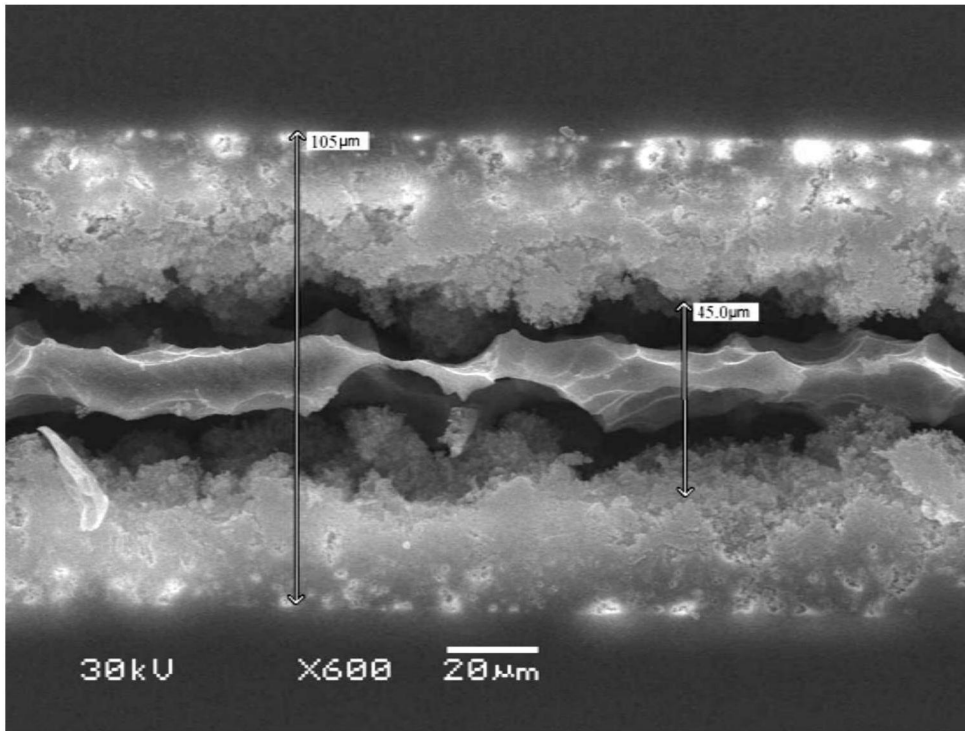


图9

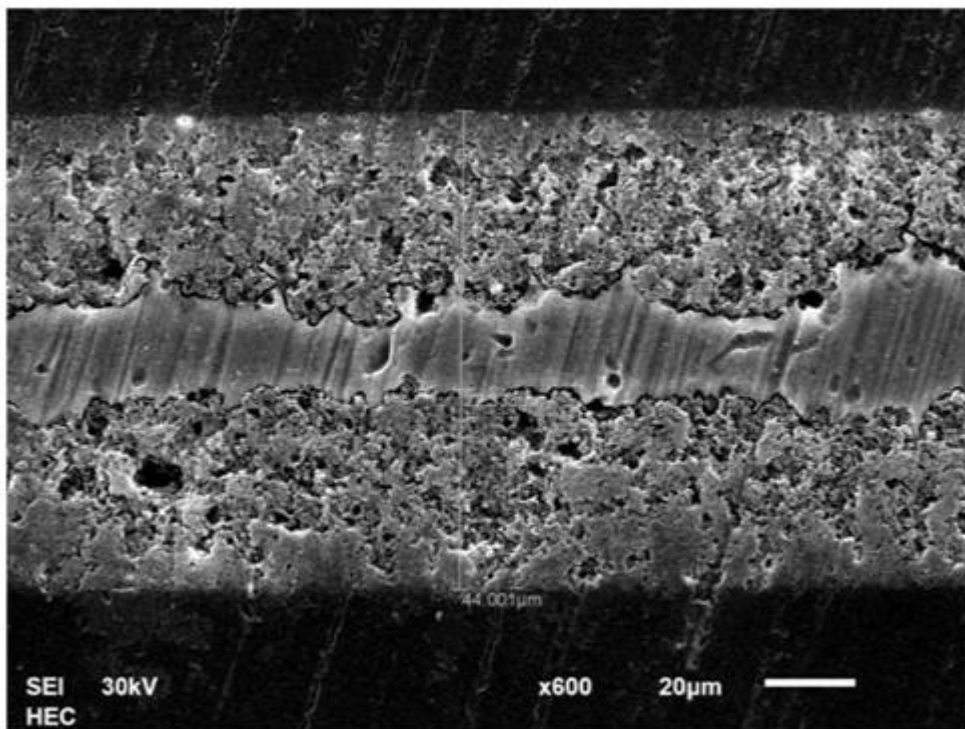


图10

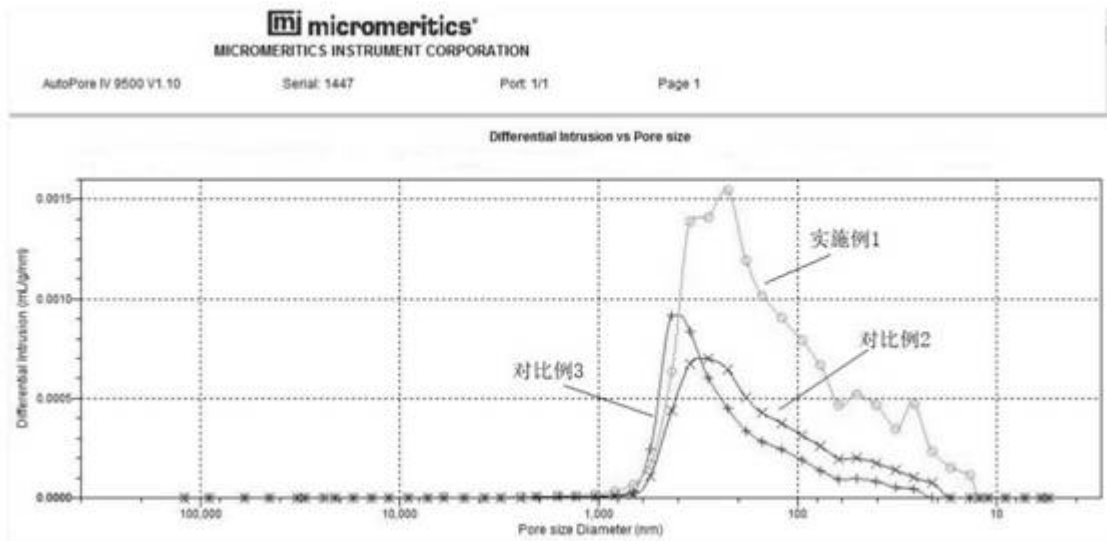


图11

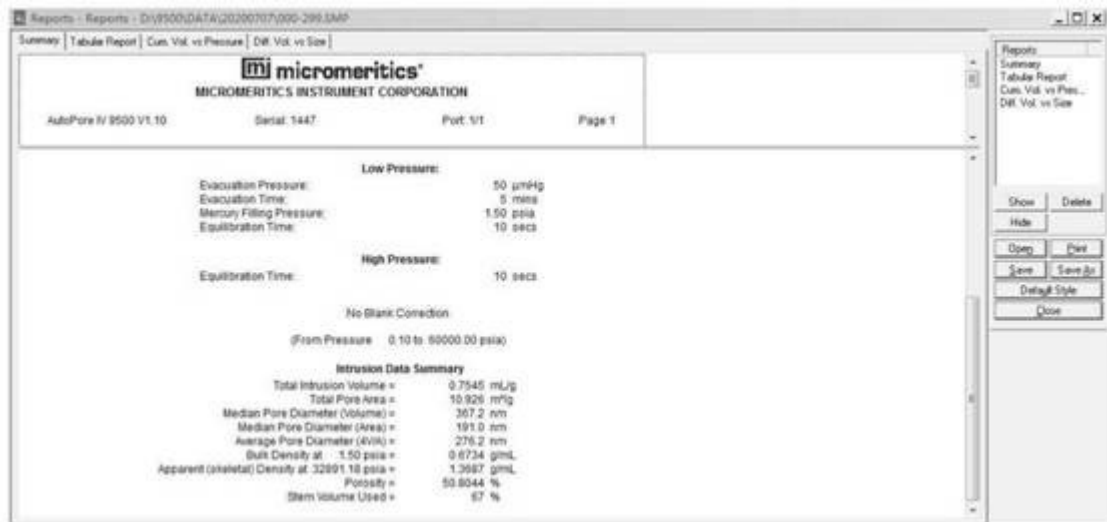


图12

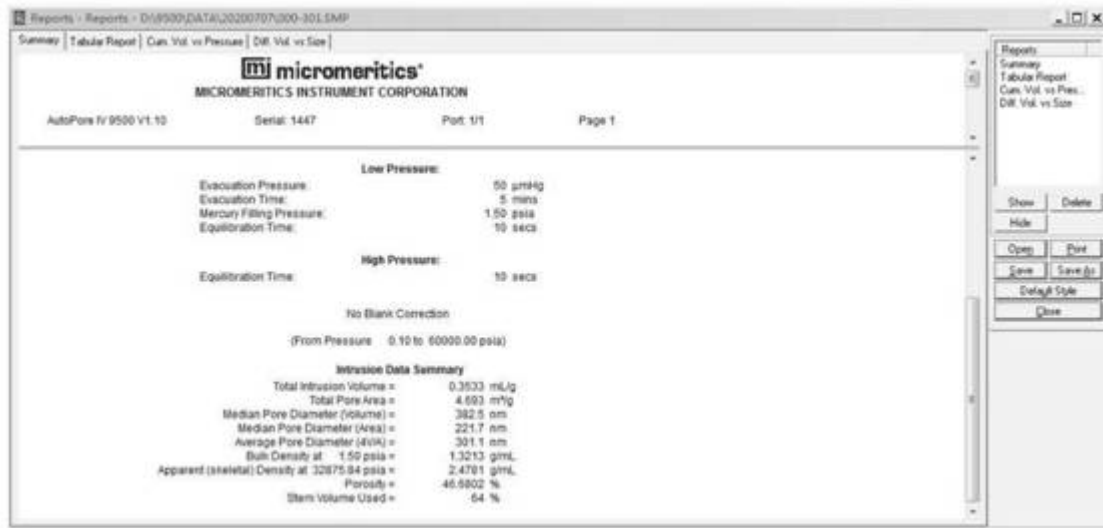


图13

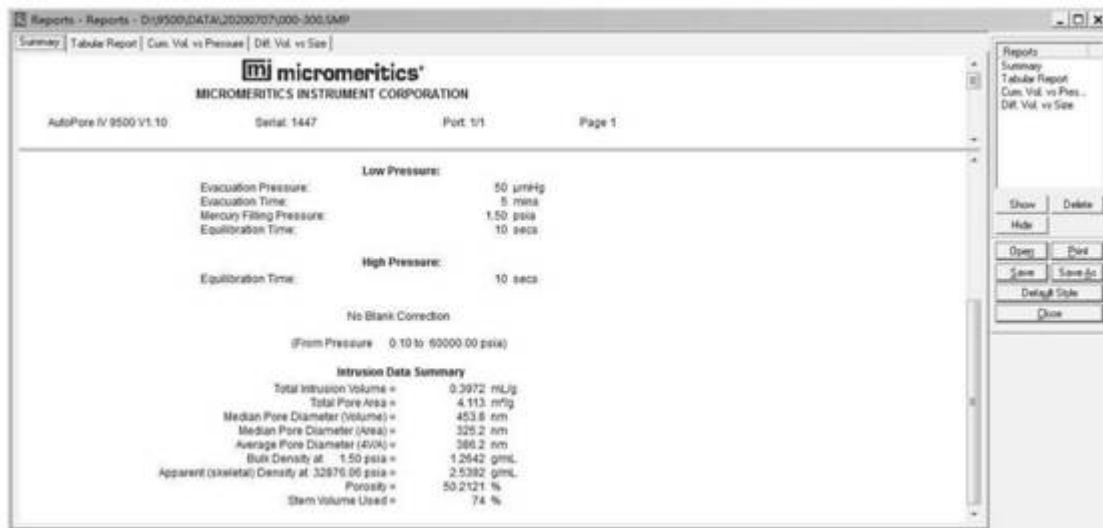


图14