



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **265 181 A1**

4(51) **C 23 G 1/12**
C 25 F 3/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 23 G / 307 362 8	(22)	29.09.87	(44)	22.02.89
(71)	VEB Mansfeld Kombinat Wilhelm Pieck, Forschungsinstitut für NE-Metalle, Lessingstraße 41, Freiberg, 9200, DD				
(72)	Schliemann, Karin, Dipl.-Ing.; Rensch, Uta, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Gabler, Marion, DD				
(54)	Verfahren zur Oberflächenreinigung geätzter Aluminiumfolie für Elektrolytkondensatoren				

(55) Oberflächenreinigung, Aluminiumfolie, Elektrolytkondensator, elektrochemisches Ätzen, Reinigungslösung, Phosphorsäure, Oxalsäure, Chloridionen, Flächenkapazität

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung der Oberfläche geätzter Aluminiumfolie für Elektrolytkondensatoren, das unmittelbar im Anschluß an das Ätzen sowohl von Anoden- als auch von Katodenfolie für Elektrolytkondensatoren angewendet wird. Die Reinigung erfolgt ohne vorherige Spülung in destilliertem Wasser mit einer wäßrigen Lösung, die 0,01 bis 1 % Phosphorsäure und 1 bis 10 % Oxalsäure enthält, bei 15 bis 25°C in einer Zeit von 30 bis 90 s. Mit dem Verfahren kann der Chloridgehalt auf der Oberfläche der geätzten Folie auf < 0,5 mg/m² verringert und gleichzeitig ein Zuwachs an spezifischer Flächenkapazität nach Lagerung der Folie erreicht werden.

Patentanspruch

Verfahren zur Oberflächenreinigung geätzter Aluminiumfolie für Elektrolytkondensatoren unter Verwendung einer sauren Lösung, gekennzeichnet dadurch,

daß die Oberfläche der elektrochemisch geätzten Aluminiumfolie im Anschluß an den Ätzprozeß ohne Zwischenspülung in destilliertem Wasser mit einer wäßrigen Lösung, die 0,01 bis 1 % Phosphorsäure und 1 bis 10 % Oxalsäure enthält, bei 15 bis 25°C in einer Zeit von 30 bis 90 s behandelt wird und anschließend in bekannter Weise mit destilliertem Wasser gespült und weiterbehandelt wird.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Oberflächenreinigung geätzter Aluminiumfolie für Elektrolytkondensatoren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung wird angewendet bei der Herstellung geätzter Aluminiumfolie für Elektrolytkondensatoren.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Oberfläche von Aluminiumfolie für Elektrolytkondensatoren wird elektrochemisch aufgeraut, um eine möglichst hohe spezifische Flächenkapazität zu erzielen, die wiederum Voraussetzung für die Miniaturisierung der Elektrolytkondensatoren ist. Für das Ätzen von Katodenfolie (niedrig legiertes Aluminium) und Anodenfolie (Al 99,99) werden gleichermaßen wäßrige chlorid-ionenhaltige Elektrolyte verwendet. Die nach dem Ätzprozeß auf der Oberfläche verbleibenden Verunreinigungen, insbesondere aber die Chloridionen, führen in den nachfolgend aufzubringenden Oxidschichten, mit denen die Folien formiert oder stabilisiert werden, zu Fehlstellen. Damit werden das Reststromverhalten der Kondensatoren beeinträchtigt und die Korrosion begünstigt. Aus diesen Gründen wird dem Ätzprozeß üblicherweise eine Reinigungsstufe nachgeschaltet, in der die erreichten Werte der spezifischen Flächenkapazität nicht verschlechtert werden dürfen.

In einfachster Weise werden die Folien nach dem Ätzen mit Wasser gereinigt. Da diese Reinigung jedoch zu langsam verläuft und nicht sicher ist, sind andere mit sauren Lösungen arbeitende stromlose Reinigungsverfahren eingeführt worden.

Bekannt ist aus US 2396 685 ein einstufiges Reinigungsverfahren mit Salpetersäure und aus US 4432 846 ein zweistufiges Reinigungsverfahren mit Salpetersäure in der ersten und Chrom- und Phosphorsäure in der zweiten Stufe. Diese Verfahren sind nur eingeschränkt anwendbar für die Reinigung von Folien mit großen Ätzkapillaren, wie sie bei Hochvoltanodenfolie vorliegen. Bei allen anderen geätzten Folien sind die Ätzstrukturen so fein, daß sich aus ihnen mit den vorgeschlagenen Lösungen die Chloridionen nicht ausreichend entfernen lassen. Weitere Verfahrensmängel sind das Entstehen toxischer und stark korrosiver Dämpfe und hohe Kosten für die Entfernung der Nitrationen aus dem Spülwasser. Die Verwendung von Salpetersäure führt in jedem Fall zu Umweltschäden.

In DE-AS 1546 196 und GB 1130 627 wird die Verwendung wäßriger phosphorsäurehaltiger Lösungen vorgeschlagen. Die Entfernung der Chloridionen aus der aufgerauhten Oberfläche wird dabei mit Einbußen an spezifischer Flächenkapazität erkauft, da durch die Phosphorsäure die sehr feinen Ätzstrukturen teilweise wieder zerstört werden. Insbesondere müssen beim Verfahren nach DE-AS 1546 196, da hier Arbeitstemperaturen von 50 bis 100°C vorgeschrieben werden, die Verdunstungs- und Ausschleppungsverluste an Phosphorsäure verhindert werden, da es sonst bei diesen Temperaturen unvermeidbar zur kapazitätsmindernden Böhmitbildung kommt.

Das Verfahren nach DE-PS 1227 561 zur Reinigung der Oberfläche von Chloridionen, die in schwerlöslicher Form vorliegen, sieht die Verwendung wäßriger Salzsäure vor. Hohe Verfahrenskosten sind erforderlich, um zu verhindern, daß bei Abweichungen von der vorgegebenen Konzentration an Salzsäure und von der Badtemperatur das Nachätzen der Folie so stark ist, daß die bereits vorhandene Ätzstruktur wieder zerstört wird. Damit werden die spezifische Flächenkapazität gesenkt und die Lagerstabilität vermindert.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in einem Verfahren für die Oberflächenreinigung geätzter Aluminiumfolie für Elektrolytkondensatoren, welches abproduktarm ist und ohne zusätzlichen Energieaufwand mit kurzer Expositionszeit arbeitet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem die nach dem elektrochemischen Ätzen von Aluminiumfolie für Elektrolytkondensatoren auf der Oberfläche verbleibenden Chloridionen entfernt werden und dadurch die spezifische Flächenkapazität und die Lagerstabilität der Folie erhöht wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Oberfläche der elektrochemisch geätzten Aluminiumfolie im Anschluß an den Ätzprozeß, d.h. ohne eine Zwischenspülung in destilliertem Wasser, mit einer wäßrigen Lösung, die 0,01 bis 1 % Phosphorsäure und 1 bis 10 % Oxalsäure enthält, bei 15 bis 25°C in einer Zeit von 30 bis 90 s behandelt wird und anschließend in bekannter Weise mit destilliertem Wasser gespült und mit Formier- oder Stabilisierungsverfahren weiterbehandelt wird. Die gemeinsame Verwendung von Phosphor- und Oxalsäure in der wäßrigen Lösung ermöglicht den unmittelbaren Anschluß des Reinigungsverfahrens an den Ätzprozeß, was sich vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren selbst auswirkt. Es wird dadurch verhindert, daß sich auf der beim Ätzprozeß stark aufgerauhten Oberfläche weitere Schichten, insbesondere aus Chloridionen in schwerlöslicher Form, bilden. Die Verwendung des Gemisches von Phosphor- und Oxalsäure in der wäßrigen Lösung bei den erfindungsgemäßen Arbeitstemperaturen verhindert, daß die im Ätzprozeß erzeugten Ätzstrukturen teilweise wieder abgebaut werden. Die bei diesen Temperaturen an sich niedrige Reinigungsgeschwindigkeit der Phosphorsäure wird durch den Zusatz von

Oxalsäure dadurch erhöht, daß durch sie eine Aktivierung der im Ätzprozeß erzeugten Schichten bewirkt wird. Die auf der Oberfläche haftenden Verunreinigungen, insbesondere die Chloridionen, werden daraufhin mit hoher Geschwindigkeit und bis auf Werte $< 0,5 \text{ mg/m}^2$ abgetragen. Das ist für die üblicherweise kontinuierlich arbeitenden Verfahren zur Herstellung geätzter Aluminiumfolie von Vorteil. Die hohe Sicherheit, mit der die Chloridionen bis auf niedrige nicht störende Werte abgetragen werden, und die leichte Aufarbeitungsmöglichkeit der verbrauchten Reinigungslösung mittels CaO machen das Verfahren umweltfreundlich und abproduktarm. Durch die gemeinsame Verwendung von Phosphor- und Oxalsäure in der wäßrigen Lösung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Vergleich zur Reinigung mit nur phosphorsäurehaltiger Lösung ein Zuwachs der spezifischen Flächenkapazität erreicht. Darüberhinaus tritt überraschenderweise nach Lagerung der so behandelten Folie kein sonst üblicher Abfall, sondern ein Zuwachs an spezifischer Flächenkapazität auf.

Ausführungsbeispiel

Niedrig legierte Katodenfolie aus $\text{AlMg}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}$ von 30 μm Dicke wurde elektrochemisch geätzt und unmittelbar danach, d.h. ohne eine Zwischenspülung, mit einer wässrigen Lösung, die 0,1 % Phosphorsäure und 5 % Oxalsäure enthielt, gereinigt. Die Reinigung erfolgte bei 25°C in einer Zeit von 90 s. Die Reinheit der Oberfläche bezüglich des Gehaltes an Chloridionen wurde mittels eines Spekol 11 bestimmt.

Die Tabelle zeigt die Ergebnisse der Reinigung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und vergleichsweise dazu die Ergebnisse der Reinigung der gleichen Folie mit einer nur phosphorsäurehaltigen Lösung.

Reinigungs- lösung	Gehalt an Chloridionen (mg/m^2)	Kapazität ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	
		sofort	nach 30 Tagen
0,1 % Phosphor- säure	4	248	198
0,1 % Phosphor- säure + 5 % Oxalsäure	0,45	288	328