

电容器用 TiCN/Al 复合铝箔的制备及其耐蚀性研究

潘应君, 宣圣柱, 谭 密, 周青春

(武汉科技大学 材料与冶金学院, 武汉 430081)

摘 要: 基于多弧离子镀技术制备了一种新的高容量电容器用 TiCN/Al 复合铝箔, 研究了 C_2H_2 和 N_2 流量比及沉积后冷却方式对 TiCN/Al 复合铝箔比电容的影响. 通过极化曲线的测定, 对比研究了 TiCN/Al 复合铝箔和传统工艺刻蚀铝箔的耐蚀性能. 研究表明, 多弧离子镀技术制备的 TiCN/Al 复合铝箔的比电容高达 $1600\mu F/cm^2$, 比传统工艺刻蚀的铝箔提高约 2 倍. TiCN/Al 复合铝箔在电容器用电解质溶液中存在较宽范围的稳定钝化区, 其耐蚀性能明显高于传统工艺刻蚀铝箔.

关 键 词: 多弧离子镀; 电容器; 铝箔; 耐蚀性

中图分类号: TG174

文献标识码: A

Preparation and Corrosion Resistance of TiCN/Al Composite Foil for Capacitor

PAN Ying-Jun, XUAN Shen-Zhu, TAN Mi, ZHOU Qing-Chun

(Department of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: A new TiCN/Al composite foil for capacitor negative applications was prepared by multi-arc ion plating method. The effects of cooling process and flow ratio of C_2H_2 to N_2 for deposition on specific capacitance were investigated. The polarization curves were measured for TiCN/Al composite foil and traditional etching aluminum foil and their corrosion resistance were compared and discussed. Specific capacitance of TiCN/Al composite foil obtained is as high as $1600\mu F/cm^2$ which is over two times higher than that of the aluminum foil prepared using the traditional etching process. The TiCN/Al composite foil shows a wide range of stable passivation zone in the capacitor electrolyte solution and its corrosion resistance is significantly higher than that of the aluminum foil fabricated by the traditional etching process.

Key words: multi-arc ion plating; capacitor; aluminum foil; corrosion resistance

随着电子技术的迅猛发展, 电容器作为关键的、不可集成的分立元件, 正向着小体积、大容量、低成本、高频低阻抗方向发展. 提高电容器容量的关键是电容器的阴、阳极所用铝箔的制备技术^[1-2]. 目前, 电解电容器铝箔的制备技术主要是刻蚀法, 即化学腐蚀和电化学腐蚀, 其原理均是通过增大铝箔的表面积以提高容量^[3-4]. 但这两种方法存在不可避免的缺点, 如: 比电容不高、使用寿命短、腐蚀工艺复杂、对铝箔纯度及织构要求较高、环境污染

严重等^[5-6].

表面复合与涂层技术在超级电容器的研究中得到了较广的应用, 但在铝电解电容器中很少涉及^[7-9]. 基于多弧离子镀涂层沉积温度低、膜层材料选择范围广、涂层纯度高、无污染等优点^[10-11], 可以采用离子镀技术制备新型高容量铝电解电容器用 TiCN/Al 复合铝箔. 由于铝箔表面沉积的 TiCN 介质层具有高的介电常数, 并且可通过控制沉积层的生长方式获得足够大的扩面倍率, 从而可以获得高比

收稿日期: 2009-11-11; 收到修改稿日期: 2010-03-05

基金项目: 湖北省教育厅重点科技资助项目(D20091107); 武汉科技大学绿色制造与节能减排科技研究中心开放基金(B0902)
Key Project of Science & Technology of Education Department of Hunan Province(D20091107); Green Manufacturing and Energy Conservation Technology Research Center Open Funds of Wuhan University of Science and Technology (B0902)

作者简介: 潘应君(1965—), 男, 博士, 教授. E-mail: hbwhpyj@163.com

电容的电容器用铝箔. 同时离子镀技术避免了传统的刻蚀工艺中普遍存在的污染问题, 且对铝箔的纯度和织构无特殊要求, 大幅降低了材料成本.

电容器在使用过程中, 铝箔在酸性电解质溶液中不断腐蚀, 最终因腐蚀贯穿或溶解而失效, 因此耐蚀性是决定电容器使用寿命的重要因素. 本工作在探讨多弧离子镀技术制备 TiCN/Al 复合铝箔的工艺及其结构表征基础上, 对 TiCN/Al 复合铝箔在酸性电解质中的耐蚀性与传统工艺刻蚀铝箔进行了对比研究.

1 试验方法

1.1 复合铝箔的制备

试验用原材料为厚度 0.1mm、纯度 99% 的铝箔. 沉积前铝箔在 60℃ 10% NaOH 溶液浸泡 15~20s, 然后用丙酮脱水、烘干后, 装入 DHD-8B 型多弧离子镀沉积室.

多弧离子镀沉积 TiCN 涂层的工艺流程: 先将真空室抽至真空度 $\leq 1.5 \times 10^{-3}$ Pa, 对试样进行氩气辉光清洗和靶的弧光清洗 5min. 清洗结束后通入一定比例的 C_2H_2 和 N_2 , 以 99.9% 的 Ti 靶在试样表面沉积 TiCN 涂层. 沉积工艺参数为: 温度 200℃, 时间 10min, 负偏压 900V, 靶电流 70A.

1.2 TiCN/Al 复合铝箔的耐蚀性

常温下在 CHI660A 型电化学分析仪上分别测试 TiCN/Al 复合铝箔和传统刻蚀铝箔的极化曲线, 比较其耐蚀性. 测试中所用电解质为标准电容器电解质, 其成分组成为:

酸度: 46%; 酸比: (硫酸: 硝酸)=2:3; 去极化剂: 2.5% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

1.3 显微结构分析

TiCN/Al 复合铝箔的表面微观形貌和物相结构分别采用 NOVA NAND-400 场发射电镜和 X 射线衍射分析仪(χ 'Pert MPD, Philips)进行观察分析.

1.4 比电容测试

TiCN/Al 复合铝箔的比电容在 Chroma LCR METER MODEL-100 型电容器测试仪上测定. 测试液为 15% 的己二酸铵水溶液, pH 值为 6.7.

2 实验结果及讨论

2.1 工艺参数对 TiCN/Al 复合铝箔比电容影响

实验分别采用四种不同的工艺参数制备了 TiCN/Al 复合铝箔, 其中主要变化的是 C_2H_2 和 N_2

流量比及试样沉积后的冷却方式, 结果如表 1 所示.

由表 1 可以看出, C_2H_2 和 N_2 流量比及试样沉积后的冷却方式对复合铝箔的比电容有显著影响. 试样采用液氮快速冷却时的比电容比随炉冷却工艺高出约 3 倍, 而 C_2H_2 和 N_2 流量比为 1:1 时, 制备获得的 TiCN/Al 复合铝箔具有最高的比电容, 可达到 $1614 \mu F/cm^2$, 比目前通用的腐蚀工艺获得的铝箔比电容提高 2 倍左右. 对各试样表面 TiCN 涂层的电子探针分析结果显示, 当 C_2H_2 和 N_2 流量比为 2:1 时, TiCN 涂层中 C、N 和 Ti 的原子摩尔比为 4:1:1; 而 C_2H_2 和 N_2 流量比为 1:1 时, TiCN 涂层中 C、N 和 Ti 的原子摩尔比为 2:1:2. 由此可见, 在多弧离子镀技术制备 TiCN/Al 复合铝箔工艺中, C_2H_2 和 N_2 流量比的确定及试样沉积后冷却方式的选择是获得高容量复合铝箔的关键因素.

2.2 TiCN/Al 复合铝箔的显微结构分析

试样沉积后的冷却方式对复合铝箔的表面相貌有显著影响, 图 1 是在 C_2H_2 和 N_2 流量比为 1:1 时, 液氮快速冷却和随炉冷却 TiCN/Al 复合铝箔的表面相貌, 从图中可以明显看出, 液氮快速冷却时 TiCN 涂层以疏松的小岛状或胞状沿铝箔表面向外生长, 并且颗粒细小均匀. 而随炉冷却时 TiCN 颗粒聚集长大为与表面平行的层状结构, 涂层表面致密. 因此液氮冷却方式下 TiCN 涂层的有效表面积远远大于随炉冷却方式获得的涂层, 因此其比电容显著提高.

图 2 是 TiCN/Al 复合铝箔的 XRD 衍射图谱. 结果显示, 液氮快速冷却时 TiCN 涂层以非晶形式存在, 在衍射角 2θ 约为 36° 和 42° 时出现宽化散漫的衍射峰, 这是典型的非晶态结构特征^[12]; 而随炉冷却未见非晶态的 TiCN 涂层. 可见, 铝箔表面 TiCN 涂层以微晶或非晶的形式存在对提高比电容具有重要作用.

表 1 不同制备工艺下的 TiCN/Al 复合铝箔比电容
Table 1 Capacitance of TiCN / Al composite foil prepared under different process

Sample	Flow ratio (C_2H_2 : N_2)	Cooling process	Specific capacitance/ ($\mu F \cdot cm^{-2}$)
1	2:1	Inside furnace	161
2	1:1	Inside furnace	581
3	2:1	Liquid nitrogen	682
4	1:1	Liquid nitrogen	1614

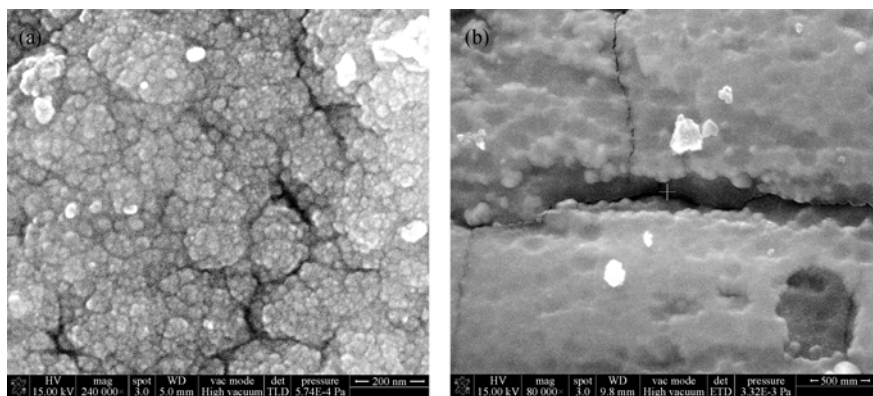


图1 不同冷却方式下 TiCN 涂层的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of TiCN coatings colled with different processes

(a) Quenched in liquid nitrogen; (b) Cooled inside furnace

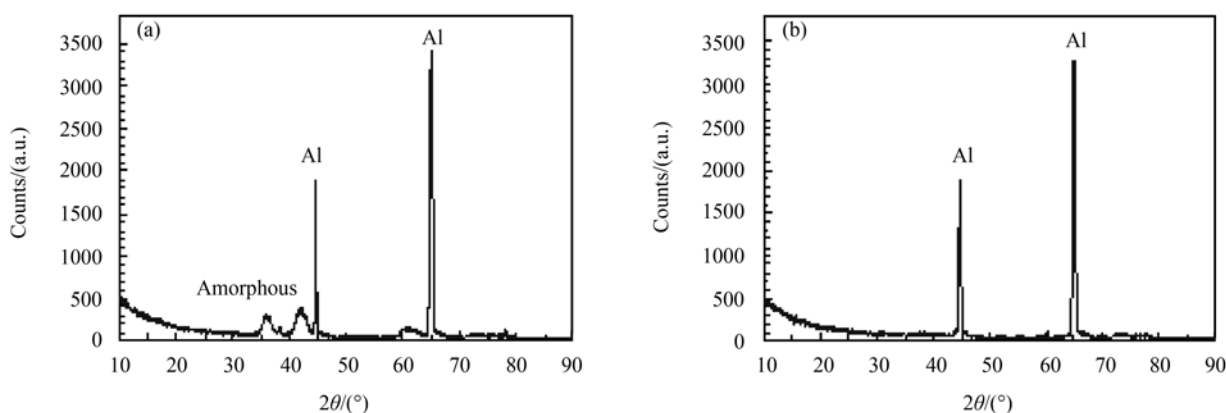


图2 不同冷却方式下铝箔表面 TiCN 涂层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of TiCN/Al composite foil cooled with different processes

(a) Quenched in liquid nitrogen; (b) Cooled inside furnace

2.3 TiCN/Al 复合铝箔的耐蚀性

图3和表2分别是实验所得极化曲线图和腐蚀电化学参数。可以看出, TiCN/Al 复合铝箔极化曲线的各项电化学参数所表征的钝化能力和抗腐蚀性能显著高于传统的腐蚀化成铝箔。传统的腐蚀化成铝箔的自腐蚀电位和电流密度分别为 121mV 和 $-2.871\text{mA}/\text{cm}^2$, 且没有明显的活化-钝化转变区, 在测量范围内阳极极化始终处于活性溶解状态, 从测试后的样片可以看到宏观腐蚀贯穿现象。

与腐蚀化成铝箔相比, TiCN/Al 复合铝箔的耐蚀性明显要高, 其自腐蚀电位比腐蚀化成铝箔高 50mV, 电流密度比腐蚀化成铝箔低 $0.914\text{mA}/\text{cm}^2$, 且存在较宽范围的钝化区, 其临界钝化电位较低, 活化-钝化转变区较窄, 当腐蚀电位超过临界钝化电位后便快速进入稳定钝化区。从测试后的样片看不出明显变化。由此可以看出 TiCN/Al 复合铝箔的耐蚀性能明显高于传统刻蚀工艺铝箔, 因此

TiCN/Al 复合铝箔的使用寿命会大大高于传统的腐蚀化成铝箔。

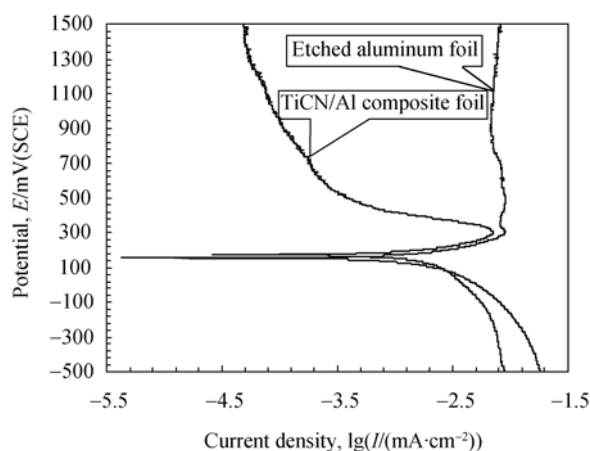


图3 TiCN/Al 复合铝箔和传统刻蚀铝箔的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of TiCN / Al composite foil and etched aluminum foil

表 2 实验样片的极化电化学参数
Table 2 Electrochemical polarization parameters of experimental samples

Sample	Corrosion potential/mV(SCE)	Corrosion current density/(mA · cm ⁻²)	Critical passivation potential/mV(SCE)
TiCN/Al composite foil	171	-1.957	299
Etched aluminum foil	121	-2.871	639

2.4 讨论

金属的阳极溶解过程是金属离子从金属相转移到溶液相, 故在这个电极反应过程中, 电荷在两相之间的转移, 是由金属离子来实现的, 因此流过两相之间的电流是离子电流. 如果金属表面薄膜是不良的离子导体, 即, 如果金属离子通过膜的阻力很大, 那么, 当金属表面上一旦形成了这种膜层, 金属的阳极溶解过程速度就会降得很低^[13]. 因此只要是金属离子不易通过的表面膜, 无论其为电子导体还是非电子导体, 都会阻抑金属的阳极溶解过程.

但是表面上覆盖有这两种不同膜的金属电极的电化学行为有如下的不同: 如果金属电极表面覆盖着完整的非电子导体膜, 则不仅金属的阳极溶解过程难于进行, 其它的电极反应也难于进行. 如果覆盖在金属电极表面的是电子导体膜, 则虽然金属的阳极溶解过程会受到这层膜的阻抑, 但其它依靠电子来实现两相的电荷转移过程的电极反应仍可以进行.

本试验对比研究的两种电容器用铝箔材料中, TiCN/Al 复合铝箔表面的 TiCN 陶瓷涂层是非电子导体, 它强烈阻抑金属铝的阳极溶解过程, 起到保护作用, 因此具有较好的耐蚀性能. 而传统的刻蚀铝箔表面的氧化铝薄膜在酸性溶液中溶解后就会露出活性金属铝, 即出现稳定的活性溶解过程, 因此其极化曲线阳极极化部分随后的腐蚀电流密度基本保持不变. 从测试后的样片表面形貌也印证了这一结果, 传统的刻蚀铝箔表面可以看到宏观腐蚀贯穿现象, 而 TiCN/Al 复合铝箔测试后的样片表面看不出明显变化.

3 结论

1) 采用多弧离子镀技术, 可以获得比电容高达 1600μF/cm² 的 TiCN /Al 复合铝箔, 比电容较传统的刻蚀铝箔提高约 2 倍, 且避免了传统刻蚀工艺普遍存在的污染问题.

2) 表面形貌和物相结构分析表明, 铝箔表面 TiCN 涂层颗粒细小且呈非晶结构, 其生长方式主要是以小岛状或胞状沿铝箔表面向外生长, 从而大大提高铝箔的有效表面积.

3) 极化曲线表明, TiCN/Al 复合铝箔在电容器用电解质溶液中存在较宽范围的稳定钝化区, 其耐蚀性明显高于传统刻蚀工艺铝箔.

参考文献:

[1] 徐友龙. 铝电解电容器技术的新进展. 电子元件与材料, 2008, 27(9): 5-7.

[2] 杨 宏, 毛卫民. 铝电解电容器铝箔的研究现状和技术发展. 材料导报, 2005, 19(9): 1-4.

[3] 黄新民, 吴玉程, 刘衍芳, 等. 铝电解电容器用腐蚀箔的 SEM 与 EBSD 研究. 电子显微学报, 2008, 27(6): 478-481.

[4] Takata Naoki, Ikeda Ken-Ichi, Yoshida F, *et al.* Influence of purity on the formation of cube texture in aluminium foils for electrolytic capacitors. *Mater. Trans.*, 2004, 145(5): 1687-1692.

[5] Tsubakino H, Nogami A, Yamanoi T. Segration of lead in oxide film of high-purity aluminum containing 100 ppm lead. *Appl. Sci.*, 2002, 185(3/4): 298-303.

[6] 冯哲圣, 杨邦朝. 日本铝电极箔制造技术研究的新进展. 电子元件与材料, 2001, 20(2): 23-25.

[7] 吴 锋, 徐 斌. 碳纳米管在超级电容器中的应用研究进展. 新型炭材料, 2006, 21(2): 176-182.

[8] 张宝宏, 张 娜(ZHANG Bao-Hong, *et al.*) 纳米 MnO₂ 超级电容器的研究. 物理化学学报(Acta Phys-Chim. Sin.), 2003, 19(3): 286-288.

[9] Wang Xiao-feng, Ruan Dian-bo, You Zheng. Pseudo-capacitive behavior of cobalt hydroxide / carbon nanotubes composite prepared by cathodic deposition. *Chinese Journal Chemical Physics*, 2006, 19(6): 499-505.

[10] 潘应君, 周 磊, 王 蕾. 等离子体在材料中的应用. 武汉: 湖北科技出版社, 2003.

[11] Tsutomu Ikeda, Hiroshi Satoh. Phase formation and characterization of hard coatings in the TiAlN system prepared by the cathodic arc ion plating method. *Thin Solid Films*, 1991, 195(1/2): 99-110.

[12] Yokoyama A, Komiyama H, Inoue H, *et al.* The hydrogenation of carbon monoxide by amorphous ribbons. *Journal of Catalysis*, 1981, 68(4): 355-361.

[13] 潘应君, 张 恒, 刘 静. 材料环境学. 北京: 冶金工业出版社, 2004.