

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК 1,2-ДИАМИНЦИКЛОГЕКСАНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ТУННЕЛЬНОЕ ТРАВЛЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ

© 2019 г. Ю. Сяо<sup>a, b, \*</sup>, Ф. Хе<sup>c</sup>, С. Жан<sup>c</sup>, Ю. Сиан<sup>c</sup>, К. Ю<sup>c</sup>, С. Луо<sup>a</sup>, Г. Лю<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Компания Донгиангуан промышленного развития автономного района Руюань Яо, Шаогуань, 512721 КНР

<sup>b</sup>Сычуаньский университет, Чэнду, 610065 КНР

<sup>c</sup>Компания Донгиангуан промышленного развития Шэньчжэня, Донгуан, 523871 КНР

\*e-mail: xiaoyuanlong@hectmail.com

Поступила в редакцию 25.11.2018 г.

После доработки 21.02.2019 г.

Принята к публикации 30.03.2019 г.

Исследовано влияние добавок 1,2-диаминциклогексантауксусной кислоты к раствору  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$  на электрохимическое туннельное травление алюминиевой фольги. Полученные результаты показывают, что 1,2-диаминциклогексантауксусная кислота способна активировать поверхность Al-фольги, снижая потенциалы самокоррозии и пробоя. Это можно объяснить тем, что 1,2-диаминциклогексантауксусная кислота образует хелатные соединения с ионами  $\text{Al}^{3+}$ , подавляя образование оксидной пленки. Добавлением 1,2-диаминциклогексантауксусной кислоты можно повысить плотность и эффективное число туннелей травления на поверхности фольги, а также их однородность по длине в травленной фольге. Кроме того, добавление следовых количеств 1,2-диаминциклогексантауксусной кислоты увеличивает удельную емкость травленной фольги.

**Ключевые слова:** алюминий, 1,2-диаминциклогексантауксусная кислота, сканирующая электронная микроскопия, туннельное травление, удельная емкость

DOI: 10.1134/S0424857019090135

### ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевый электролитический конденсатор — самый важный компонент электронной техники, благодаря своим преимуществам: высокой емкости и способности выдерживать высокое напряжение. В настоящее время получение анодов алюминиевых электролитических конденсаторов с большой площадью поверхности путем электрохимического травления постоянным током в горячем растворе кислоты, содержащем хлориды, — это вполне разработанный процесс [1–3]. Под влиянием кристаллографического фактора ямки травления на поверхности Al-фольги могут расти вдоль направления [100] со скоростью несколько микрон в секунду, что приводит к образованию на поверхности большой плотности вытравленных туннелей [4–6]. В ходе роста ямок травления их боковые стенки пассивируются, в то время как в основании туннеля растворение продолжается, и его глубина растет [5, 7]. Большое число прекрасных исследований свидетельствует о том, что рост туннелей контролируется массопереносом, омическим сопротивлением или синергическим образом, т.е. одно-

временно массопереносом и омическим фактором [8–12].

В ходе травления постоянным током алюминий растворяется в горячем растворе кислоты, содержащем ионы  $\text{Cl}^-$ , с обильным образованием ионов  $\text{Al}^{3+}$  внутри и снаружи вытравленного туннеля. Присутствие в туннеле продуктов растворения ( $\text{Al}^{3+}$ ) может повысить как значение pH, так и сопротивление ионного транспорта в нем. Уже давно является признанным тот факт, что ион  $\text{Al}^{3+}$  оказывает существенное влияние на рост ямок травления [8, 9]. Предполагали, что ультразвуковое воздействие облегчает рост плотности ямок травления тем, что препятствует образованию анодной оксидной пленки, и способствует равномерному распределению туннелей по длине, облегчая перенос продукта коррозии ( $\text{AlCl}_3$ ), присутствующего внутри каждого туннеля; это приводит к росту удельной емкости [8]. Традиционно для определения содержания иона металла в воде в аналитической химии используется комплексометрическое титрование этилендиаминтетрауксусной кислотой или 1,2-диаминцикло-

гексаметрауксусной кислотой [13, 14]. Можно ожидать, что этилендиаминтетрауксусная и 1,2-диаминциклогексаметрауксусная кислоты могут образовывать с ионом  $Al^{3+}$  хелатные соединения и таким образом облегчать перенос  $Al^{3+}$  между основанием туннеля и его устьем, повышая площадь поверхности анодированной фольги. Насколько нам известно, до настоящего времени не исследовалось влияние хелатных соединений на ход травления Al-фольги.

В настоящей работе мы исследовали влияние добавок 1,2-диаминциклогексаметрауксусной кислоты (**ДЦТК**) на рост туннелей при травлении алюминиевой фольги, используя методы поляризационных кривых, сканирующей электронной микроскопии и технологию травления постоянным током. Полученная информация может быть полезна во всестороннем исследовании повышения площади поверхности анодированной фольги.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Образцы коммерческой грубой алюминиевой фольги для высоковольтных применений были приобретены у компании НЕС; толщина, чистота и кубическая текстура фольги составляют соответственно: 130 мкм, 99,99% и более 95%. Из этой Al-фольги были вырезаны образцы прямоугольной формы размером  $9 \times 15$  см для травления постоянным током.

### Травление постоянным током

Перед травлением постоянным током Al-фольга была предварительно обработана последовательно в 0,25 М растворе NaOH при 318 К и в смеси кислот 1 М HCl + 3,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 333 К в течение 1 мин, а затем вымочена в деионизованной воде. После такой предобработки Al-фольга была использована в качестве анода: закреплена на держателе, помещенном в травильный раствор 1 М HCl + 3,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 345 К. Далее к ней на 120 с была приложена средняя плотность тока 0,40 А см<sup>-2</sup>. Для того чтобы исследовать влияние добавок 1,2-диаминциклогексаметрауксусной кислоты на рост туннелей в алюминиевой фольге, в вышеописанный травильный раствор добавляли различные количества 1,2-диаминциклогексаметрауксусной кислоты вплоть до 2,27 г л<sup>-1</sup>. Для того чтобы обеспечить достаточно большой диаметр туннеля и предотвратить его закупоривание пленкой оксида, образующейся в ходе процесса, проводили расширяющее туннель травление в 0,4 М растворе HNO<sub>3</sub> при 344 К с постоянной плотностью тока 0,15 А см<sup>-2</sup> в течение 480 с. После операции расширения туннеля Al-фольгу

промывали деионизованной водой в течение 30 мин и сушили при 353 К (обозначим ее, как *травленную фольгу*). Наконец, эту травленную фольгу анодировали при напряжении формовки 520 В и измеряли ее удельную емкость цифровым индуктивно-резистивно-емкостным (LCR-) прибором (4263В), следуя протоколу EIAJ (Японская ассоциация электронной промышленности), что является самым популярным процессом в производстве электролитических конденсаторов (обозначим ее, как *отформованную фольгу*). Вкратце, травленную фольгу обрабатывали кипятком в течение 10 мин, а затем напряжение на образцах поднимали до 520 В с помощью постоянного тока (0,05 А см<sup>-2</sup>) и анодировали их при 520 В в течение 25 мин в растворе борной кислоты с концентрацией 10 вес. % при 363 К. За этим следовала термообработка при 773 К в течение 2 мин. После термообработки образцы повторно анодировали при 520 В в течение 5 мин в вышеописанном растворе борной кислоты. Проводили три параллельных эксперимента с травлением постоянным током, при этом ошибка измерения не превышала 0,6%.

### Электрохимическое тестирование

Анодную поляризационную кривую на предобработанной алюминиевой фольге снимали в травильном растворе 1 М HCl + 3,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с различными количествами добавленной 1,2-диаминциклогексаметрауксусной кислоты при 345 К, сканируя потенциал со скоростью 50 мВ с<sup>-1</sup>; измеряли также транзистенты потенциала при наложении средней плотности тока 0,40 А см<sup>-2</sup>. В качестве противоиэлектрода и электрода сравнения использовали соответственно Pt-фольгу и насыщенный каломельный электрод (НКЭ).

### Характеристика морфологии

Морфологию поверхности и поперечного сечения травленной фольги характеризовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа JSM-6510LV. Для того чтобы яснее наблюдать распределение туннелей, травленную фольгу подвергали электрохимической полировке, прикладывая напряжение 20 В в смеси 90 об. % этанола и 10 об. % HClO<sub>4</sub> при 298 К, споллировывая слой толщиной, соответственно, 10 и 30 мкм. Диаметр туннеля и плотность туннелей рассчитывали, анализируя фронтальное СЭМ-изображение травленной фольги. Далее для того, чтобы получить структуру туннеля, отформованную фольгу запечатывали в смолу и механически полировали, после чего удаляли нестравленный слой в растворе 10 вес. % I<sub>2</sub> в метаноле.

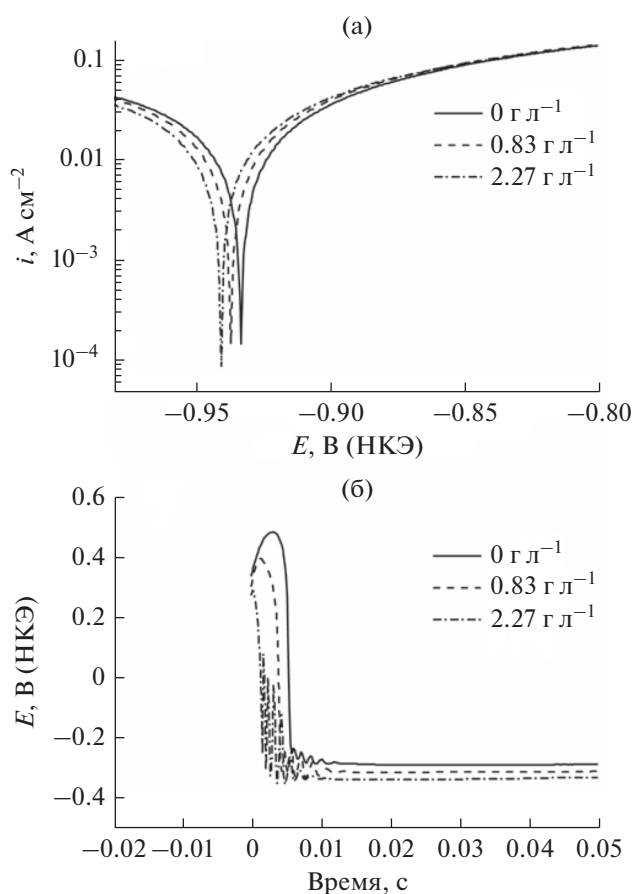


Рис. 1. Анодная поляризация (а) и транзистент потенциала (б) при различных добавках ДЦТК в травильный раствор 1 М HCl + 3.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 345 К.

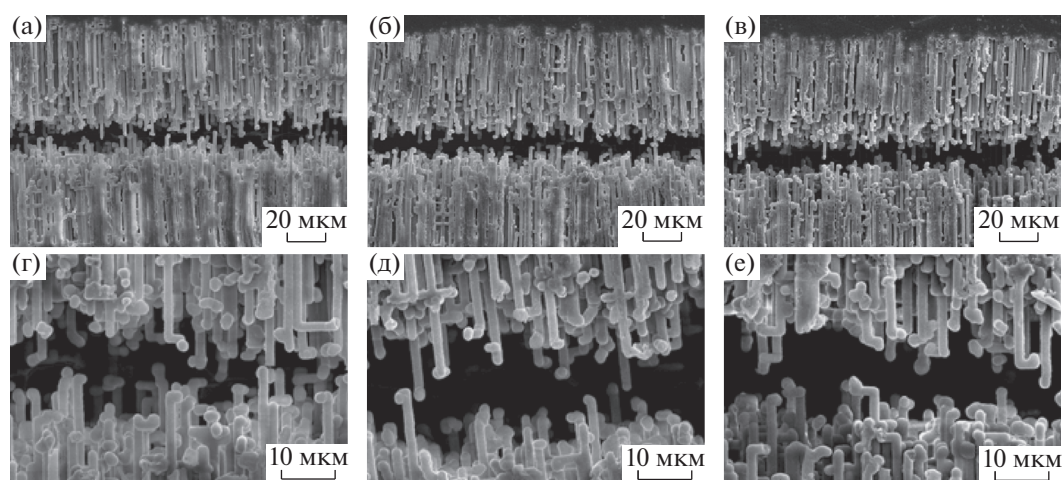
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны поляризационные кривые и транзистенты потенциала при различных концентрациях 1,2-диаминциклогексантетрауксусной кислоты, добавленной в травильный раствор (1 М HCl + 3.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), измеренные при 345 К. Из рис. 1а видно, что потенциал самокоррозии алюминиевой фольги в травильном растворе с добавками 1,2-диаминциклогексантетрауксусной кислоты сдвигается к отрицательным значениям. Более того, из рис. 1б видно, что при добавлении ДЦТК потенциал пробоя Al-фольги уменьшается с 0.5 до 0.3 В (НКЭ). Это позволяет предположить, что добавление ДЦТК в травильный раствор HCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> предотвращает первоначальное образование оксидной пленки в ходе травления [8, 15]. Эти результаты подразумевают, что коррозионное сопротивление алюминиевой фольги в травильном растворе с добавкой ДЦТК ниже, чем в том же растворе, не содержащем ДЦТК. Эти изменения можно объяснить образованием хелатного соединения между ДЦТК и ионом Al<sup>3+</sup> в растворе. Действительно, образование хелатного со-

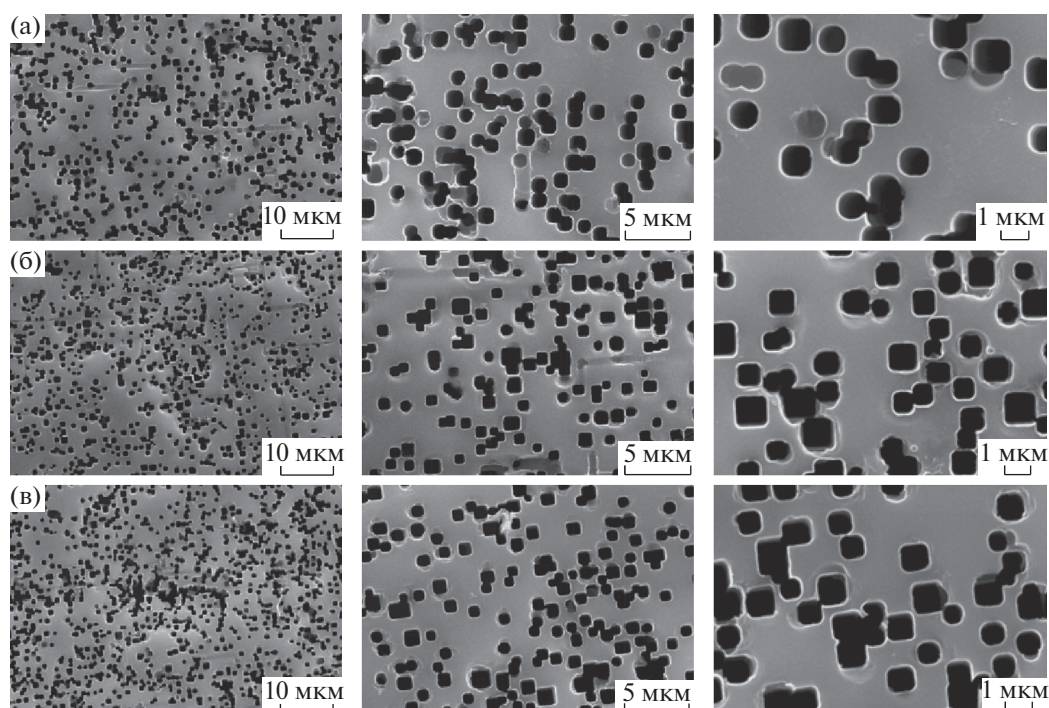
единения между ДЦТК и ионом Al<sup>3+</sup> в сильно кислом растворе затруднено [14]. Однако, вблизи поверхности алюминиевой фольги значение pH может возрасти из-за миграции и обеднения раствора свободным ионом H<sup>+</sup> и накопления продукта — иона Al<sup>3+</sup> [12]. В этом случае ДЦТК может образовать комплекс с растворенным Al<sup>3+</sup> и сделать локальное окружение поверхности алюминиевой фольги более благоприятным, активируя таким образом поверхность Al-фольги и подавляя образование оксидной пленки на ней.

На рис. 2 показано поперечное сечение оксида на травленной фольге, анодированной при напряжении 520 В в растворе борной кислоты. Поскольку условия расширения туннелей травления были такими же, мы посчитали, что влияние ДЦТК на морфологию туннелей также может быть отражено в их расширении. Видно, что толщина нестравленного слоя Al-образцов, травленных без добавок ДЦТК (рис. 2а), меньше, чем с ДЦТК (рис. 2б и 2в). Более того, длина туннелей на образцах без добавок ДЦТК не столь однородна, как в случае травления образцов с добавлением ДЦТК. По сравнению с другими анионами, такими как SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Cl<sup>-</sup>, у ДЦТК сложная молекулярная структура (молекулярный вес 346 г моль<sup>-1</sup>). Таким образом, ДЦТК предпочтительно остается на внешней поверхности, а не диффундирует в туннели алюминиевой фольги. Если ДЦТК образует хелатное соединение с продуктом травления (Al<sup>3+</sup>), то перенос Al<sup>3+</sup> из туннелей наружу может усиливаться из-за повышения градиента концентрации, что может облегчить рост туннелей в ходе травления постоянным током.

На рис. 3 и 4 даны микрофотографии поверхности образцов травленной фольги, сполитованных на 10 и 30 мкм с добавлением различных количеств ДЦТК. Для лучшего понимания деталей поверхностной морфологии образцов травленной фольги мы вычислили статистическое распределение плотности туннелей по диаметру (рис. 5). На рис. 5а дано распределение туннелей по диаметру на глубине 10 мкм под поверхность. Видно, что с ростом концентрации ДЦТК пик распределения смещается к меньшим значениям диаметра. Рисунок 5а также показывает, что при добавлении ДЦТК плотность туннелей значительно возрастает: с  $2.10 \times 10^7$  см<sup>-2</sup> в отсутствие ДЦТК до  $2.94 \times 10^7$  см<sup>-2</sup> при концентрации ДЦТК 2.27 г л<sup>-1</sup>. Следует отметить, что при добавлении больших количеств ДЦТК наблюдается явление слипания кластеров из-за избыточного образования ямок травления, как это видно на рис. 3в. Было показано, что плотность ямок травления может заметно вырасти с ростом концентрации Al<sup>3+</sup> в растворе при постоянной концентрации ионов Cl<sup>-</sup> [9]. Как упоминалось выше, ДЦТК может образовывать



**Рис. 2.** СЭМ-микрофотографии поперечного сечения пленки оксидов на травленной фольге, анодированной при 520 В; концентрация ДЦТК 0.0 (а), 0.83 (б) и 2.27 г л<sup>-1</sup> (в).



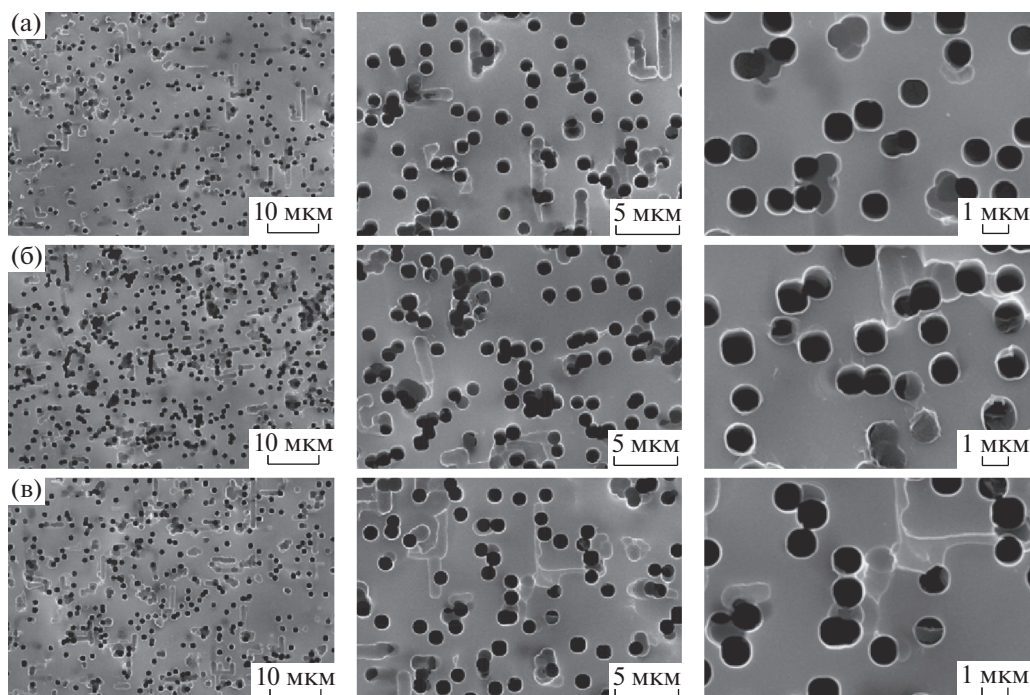
**Рис. 3.** Морфология поверхности травленной фольги на глубине 10 мкм от поверхности после травления при концентрации ДЦТК 0.0 (а), 0.83 (б) и 2.27 г л<sup>-1</sup> (в).

хелатное соединение с  $\text{Al}^{3+}$  в растворе и таким образом снижать концентрацию  $\text{Al}^{3+}$  у поверхности алюминиевой фольги и, таким образом, способствовать возникновению ямок травления.

На рис. 5б даны результаты статистической обработки распределения туннелей после полировки на глубину 30 мкм, отображающие внутреннюю морфологию туннелей. Как видно из рис. 5б, плотность туннелей после добавления

ДЦТК изменяется от  $1.53 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$  в отсутствие ДЦТК до  $2.12 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$  при концентрации ДЦТК 0.83 г л<sup>-1</sup> и  $1.29 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$  при концентрации 2.27 г л<sup>-1</sup>. По сравнению с результатами, представленными на рис. 5а, плотность туннелей на глубине 30 мкм ниже, что указывает на неоднородную длину туннелей, образующихся при травлении на постоянном токе, поскольку образование ямок травления на поверхности  $\text{Al}$  происхо-





**Рис. 4.** Морфология поверхности травленной фольги на глубине 10 мкм от поверхности после травления при концентрации ДЦТК 0.0 (а), 0.83 (б) и 2.27 г л<sup>-1</sup> (в).

дит не одновременно. Дополнительно, мы вычислили средний диаметр туннеля на глубине 10 и 30 мкм под поверхностью, см. табл. 1. Из этой таблицы видно, что при добавлении ДЦТК в травильный раствор HCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> различие между “внутренним” и “внешним” диаметрами туннеля ( $\Delta d$ ) постепенно уменьшается. Действительно, из данных по анодной поляризации и транзидентам потенциала следует, что ДЦТК активирует поверхность алюминиевой фольги и подавляет образование оксидной пленки. Поэтому поверхность этой фольги становится активнее по отношению к образованию ямок травления. В этом случае при добавлении ДЦТК плотность туннелей существенно увеличивается и, как и ожидалось, устье туннеля сужается. С другой стороны, ДЦТК, благодаря своему молекулярному строению, предпочтительно остается на внешней поверхности и образует хелатные соединения с про-

дуктом травления (Al<sup>3+</sup>), облегчая таким образом перенос ионов Al<sup>3+</sup> из глубины туннеля к его устью. Такое изменение может ускорить растворение Al и увеличить размер травления внутри туннеля. Эти результаты показывают, что ДЦТК оказывает важное влияние на рост туннелей.

Удельная емкость – это важный параметр при оценке применимости травленной фольги для высоковольтных приложений. Хорошо известно, что электрические свойства травленной фольги тесно связаны с ее туннельной структурой [8, 16–18]. Для того, чтобы предотвратить блокирование туннелей пленкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе формовки, необходимо, чтобы диаметр туннелей был достаточно велик. Обычно морфология туннелей травленной фольги для высоковольтных приложений после их расширения сохраняет циркулярный характер. В соответствии с балансом массы, принимается, что в идеальном случае количество растворенного Al равняется количеству образовавшегося в процессе формовки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что можно выразить с помощью следующей формулы:

$$\frac{\left[ \pi \left( \frac{d + 2a_1}{2} \right)^2 - \pi \left( \frac{d + 2a_1 - 2t}{2} \right)^2 \right] l \times 3.4}{\left[ \pi \left( \frac{d + 2a_1}{2} \right)^2 - \pi \left( \frac{d}{2} \right)^2 \right] l \times 2.7} = \frac{102}{54}, \quad (1)$$

где  $d$  – диаметр туннелей травленной фольги,  $a_1$  – толщина слоя растворившегося Al,  $l$  – длина тун-

**Таблица 1.** Средний диаметр туннелей на глубине 10 и 30 мкм от поверхности и разница внутреннего и внешнего средних диаметров туннелей ( $\Delta d$ )

Концентрация ДЦТК, г л <sup>-1</sup>	$d$ , мкм при глубине		$\Delta d$ , %
	10	30	
0.0	1.117	0.887	20.6
0.83	0.931	0.896	3.76
2.27	0.959	0.952	0.73

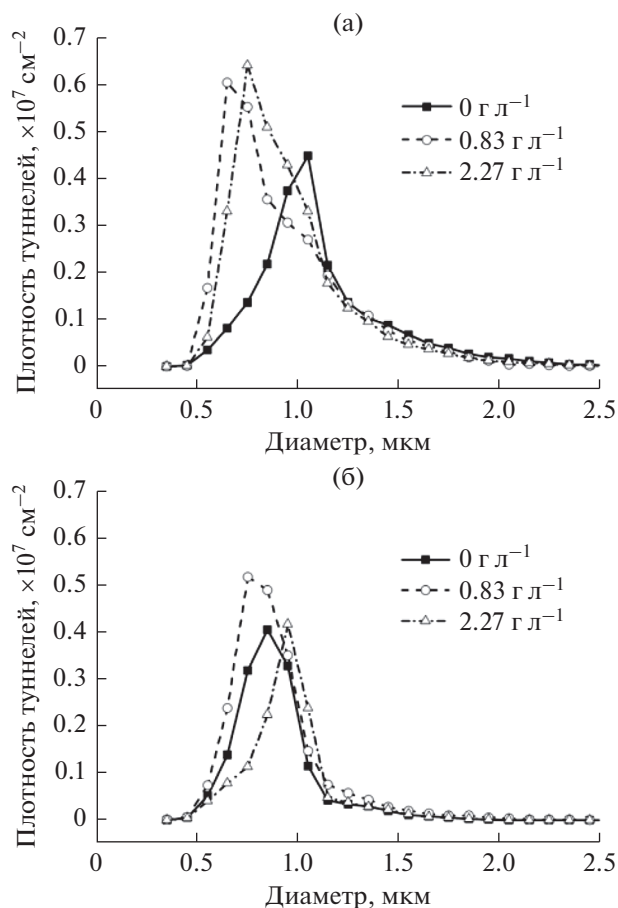


Рис. 5. Распределение туннелей по диаметру на травленной фольге на глубине 10 мкм (а) и 30 мкм (б) от поверхности.

неля, а  $t$  – толщина пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , изображенной на рис. 6а. Толщина пленки  $t$  пропорциональна напряжению анодирования, т.е.  $t = k \times V$ , где  $k$  – коэффициент формовки ( $1.2 \text{ нм В}^{-1}$ ), а  $V$  – напряжение анодирования. Если туннель полностью заблокирован пленкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , то, как следует из расчета, его критический диаметр  $d_0$  составляет  $0.72 \text{ мкм}$  при напряжении анодирования, равном  $520 \text{ В}$ . Другими словами, только те туннели, диаметр которых превышает  $d_0$ , могут дать вклад в емкость травленной фольги. Поэтому, исходя из данных рис. 5а, можно утверждать, что эффективное число туннелей травленной фольги, полученной с добавлением ДЦТК, заметно выше, чем в отсутствие ДЦТК. Далее, плотность туннелей на поверхности  $\text{Al}$  может достичь своего максимального значения, когда ямки травления распределены по поверхности идеальным образом, т.е. в гексагональной решетке, как показано на рис. 6б. В этом случае плотность туннелей  $N$  дается формулой

$$N = \frac{1}{\frac{\sqrt{3}}{2}(d + 2a_1 + a_2)^2} \times 10^8 \text{ (см}^{-2}\text{)}, \quad (2)$$

где  $a_2$  – расстояние между двумя соседними ямками травления, образовавшимися в ходе процесса формовки. В рамках цилиндрической модели удельную емкость  $C_1$  можно представить как функцию диаметра туннеля  $d$  и величины  $a_2$ :

$$C_1 = 2 \frac{2\pi\epsilon l}{\ln \frac{\sqrt{9d^2 - 8t^2} + 4t}{\sqrt{9d^2 - 8t^2} - 2t}} \frac{10^8}{2(d + 2a_1 + a_2)^2}, \quad (3)$$

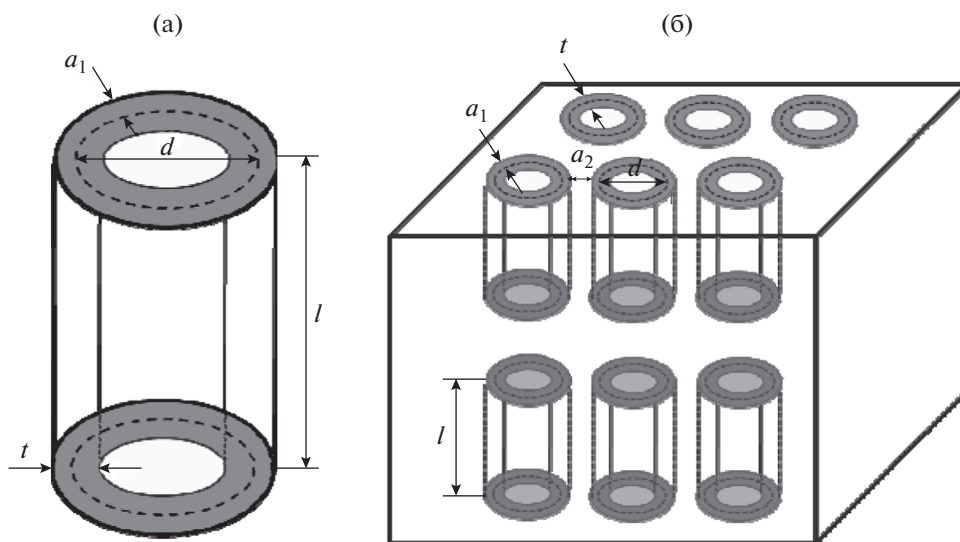
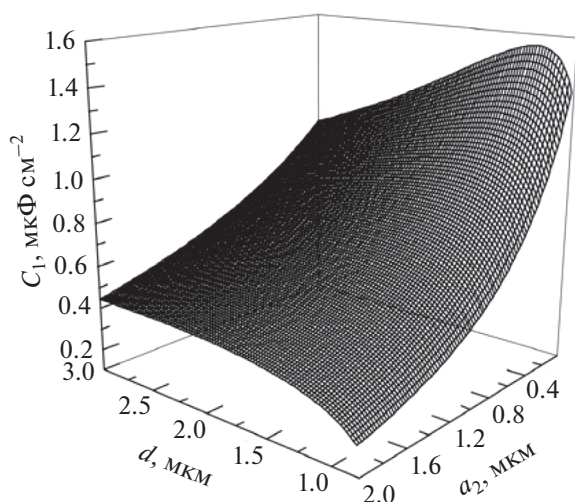


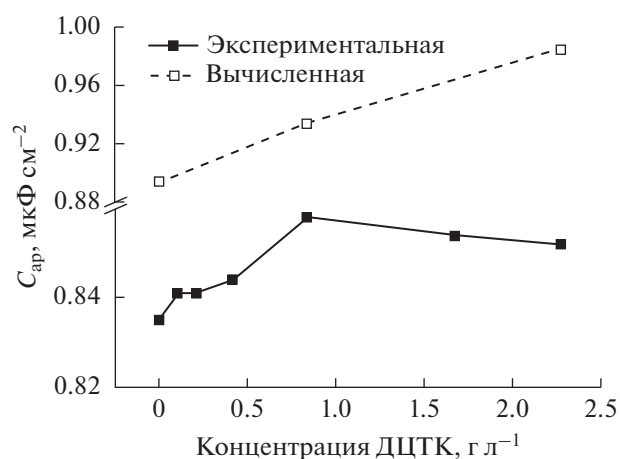
Рис. 6. Схема модели туннельной структуры:  $d$  – диаметр туннеля на травленной фольге,  $a_1$  – толщина стравленного слоя  $\text{Al}$ ,  $l$  – длина туннеля,  $t$  – толщина пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $a_2$  – расстояние между двумя соседними ямками травления после процесса формовки.



**Рис. 7.** Значение  $C_1$ , полученное при напряжении анодирования 520 В, как функция  $d$  и  $a_2$ , вычисленное в предположении, что туннели имеют одинаковую длину  $l = 55$  мкм.

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная ( $7.43 \times 10^{-11} \text{ Ф м}^{-1}$ ). На рис. 7 вычисленное значение  $C_1$  для напряжения анодирования 520 В представлено как функция диаметра туннеля  $d$  и величины  $a_2$ , в предположении о том, что длина туннеля  $l$  однородна и равна 55 мкм. При заданном диаметре туннеля  $d$  с ростом величины  $a_2$  удельная емкость уменьшается. Таким образом, для того, чтобы достичь относительно большой площади поверхности, необходимо выдерживать некоторое небольшое значение  $a_2$ . При заданной величине  $a_2$  значение  $C_1$  круто возрастает до максимума при относительно небольшом диаметре туннеля, а при дальнейшем росте диаметра быстро спадает. Более того, оптимальное значение диаметра туннеля ( $d_{\text{opt}}$ ) тесно связано с  $a_2$ . Например, можно показать, что предельное значение  $d_{\text{opt}}$  при нулевом значении  $a_2$  равняется 1.09 мкм. Поэтому вклад туннелей слишком маленького или слишком большого диаметра в емкость травленной фольги незначителен.

Поскольку ДЦТК оказывает большое влияние на структуру туннелей при травлении постоянным током, то можно ожидать, что добавки ДЦТК повлияют и на удельную емкость. На рис. 8 показано влияние добавок различных количеств ДЦТК на экспериментальное значение удельной емкости, получаемой при напряжении формовки 520 В. Видно, что измеряемая удельная емкость резко возрастает с ростом концентрации ДЦТК вплоть до  $0.83 \text{ г л}^{-1}$ , а при дальнейшем ее увеличении постепенно снижается. Рисунок 8 также дает удельную емкость, вычисленную на основе результатов, приведенных на рис. 5а, в соответствии с вышеприведенным уравнением. Очевидно, что удельная емкость возрастает с ростом кон-



**Рис. 8.** Влияние различных добавок ДЦТК на удельную емкость, полученную при напряжении формовки 520 В; залитые и светлые квадраты — соответственно экспериментальная и вычисленная удельная емкость.

центрации ДЦТК. Тот факт, что вычисленная удельная емкость оказалась намного больше, чем экспериментальная, можно объяснить тем, что реальные диаметр, длина и распределение туннелей не однородны, как это показано на рис. 2 и 5. При высокой концентрации ДЦТК вычисленные значения емкости отличаются от измеренных. Следует отметить, что в рассмотренной модели не было учтено явление слипания кластеров, которое может еще сильнее снизить площадь поверхности травленной фольги [18]. Поэтому добавление следовых количеств ДЦТК может существенно увеличить емкость травленной фольги.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние 1,2-диаминциклогексантетрауксусной кислоты на туннельное травление алюминиевой фольги при 345 К путем ее добавления в травильный раствор ( $1 \text{ М НСl} + 3.5 \text{ М Н}_2\text{SO}_4$ ). Полученные результаты показывают, что ДЦТК оказывает влияние на рост туннелей при травлении постоянным током. Они позволяют сделать следующие выводы:

1. Анализ первоначального транзientа потенциала и поляризационной кривой показывают, что добавление ДЦТК снижает коррозионное сопротивление алюминиевой фольги в травильном растворе. Это можно объяснить тем, что ДЦТК образует хелатное соединение с  $\text{Al}^{3+}$  и таким образом активирует поверхность алюминиевой фольги.

2. Плотность туннелей и их эффективное число на алюминиевой фольге можно сильно увеличить, благодаря уменьшению концентрации иона

$Al^{3+}$  у поверхности травленной фольги. Более того, добавление ДЦТК делает длину туннелей в алюминиевой фольге более однородной.

3. Повышается удельная емкость травленной фольги при напряжении формовки 520 В.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа профинансирована Компанией Донгиангуан промышленного развития Шэньчжэня (Shenzhen Dongyangguang Industrial Development Co., Ltd.).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы Ю. Сяо, Ю. Сиан и К. Ю проводили эксперименты по травлению постоянным током. Ю. Сяо выполнил теоретические расчеты. С. Жан провел электрохимическое тестирование. Ю. Сяо, Ф. Хе, С. Луо и Г. Лю участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ono, S. and Habazaki, H., Pit growth behaviour of aluminium under galvanostatic control, *Corros. Sci.*, 2011, vol. 53, p. 3521.
2. Osawa, N. and Fukuoka, K., Pit nucleation behavior of aluminium foil for electrolytic capacitors during early stage of DC etching, *Corros. Sci.*, 2000, vol. 42, p. 585.
3. Flis, J. and Kowalczyk, L., Effect of sulphate anions on tunnel etching of aluminium, *J. Appl. Electrochem.*, 1995, vol. 25, p. 501.
4. Hebert, K. and Alkire, R., Growth rates of aluminum etch tunnels, *J. Electrochem. Soc.*, 1988, vol. 135, p. 2447.
5. Alwitt, R.S., Uchi, H., Beck, T. R., and Alkire, R., Electrochemical tunnel etching of aluminum, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, p. 13.
6. Liang, L., He, Y., Song, H., Yang, X., and Cai, X., Effect of placement of aluminium foil on growth of etch tunnels during DC etching, *Corros. Sci.*, 2014, vol. 79, p. 21.
7. Hebert, K. and Alkire, R., Growth and passivation of aluminum etch tunnels, *J. Electrochem. Soc.*, 1988, vol. 135, p. 2146.
8. Kang, J., Shin, Y., and Tak, Y., Growth of etch pits formed during sonoelectrochemical etching of aluminium, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 51, p. 1012.
9. Ryu, J.H., Seo, J.H., Jeong, J.H., Kim, S.K., and Dong, N.L., The effect of aluminum ions on the DC etching of aluminum foil, *J. Appl. Electrochem.*, 2004, vol. 34, p. 879.
10. Hunkeler, F. and Bohni, H., Determination of pit growth rates on aluminum using a metal foil technique, *Corrosion-US*, 2012, vol. 37, p. 645.
11. Hebert, K.R., A mathematical model for the growth of aluminum etch tunnels, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. B236.
12. Zhou, Y. and Hebert, K.R., A mathematical model for the initiation of aluminum etch tunnels, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, p. 3100.
13. Novick, S.G., Complexometric titration of zinc, *J. Chem. Educ.*, 1997, vol. 74, p. 1463.
14. Granholm, K., Harju, L., and Ivaska, A., Desorption of metal ions from kraft pulps. Part 1. Chelation of hardwood and softwood kraft pulp with edta, *Bioresources*, 2010, vol. 5, p. 206.
15. Peng, N., He, Y., Song, H., Yang, X., and Cai, X., Effects of electrodeposited Zn nuclei on tunnel etching behavior of aluminum foil, *Corros. Sci.*, 2015, vol. 91, p. 213.
16. Dunn, C.G., Bolon, R.B., Alwan, A.S., and Stirling, A.W., A scanning electron microscope study of etched aluminium foil for electrolytic capacitors, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, vol. 118, p. 381.
17. Goad, D.G.W. and Uchi, H., Modelling the capacitance of d.c. Etched aluminium electrolytic capacitor foil, *J. Appl. Electrochem.*, 2000, vol. 30, p. 285.
18. Peng, N., Liang, L., He, Y., Song, H., Yang, X., and Cai, X., Effect of tunnel structure on the specific capacitance of etched aluminum foil, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 2014, vol. 21, p. 974.