

## 表面自组装法制备高比容 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合膜

王景平<sup>1</sup>, 成方媛<sup>1</sup>, 杜显锋<sup>2</sup>, 徐友龙<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 西安 710021; 2. 西安交通大学 陕西省先进储能电子材料与器件工程研究中心, 西安 710049)

**摘要:** 通过提高工作介质氧化膜的介电常数来增加电容器的比容量, 是解决铝电解电容器小型化、轻量化常用的方法之一。本研究采用表面自组装法, 在铝箔表面引入磺酸基团使铝箔表面的荷电性质发生改变, 铝箔与二氧化钛前驱体胶粒间的静电斥力转变为静电引力, 从而增加了二氧化钛在铝箔表面的沉积量。经过热处理与阳极氧化后, 在铝箔表面形成了高介电常数  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  复合膜。相对未涂覆  $\text{TiO}_2$  的阳极铝箔, 采用表面自组装法制备的复合膜表面的钛含量增加了 30 倍, 其比容量在 400 V 耐压下提高了 44.26%。本方法制备的大比容量阳极氧化铝箔在铝电解电容器行业有巨大的应用潜力。

**关键词:** 表面自组装; 表面电荷;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  复合膜; 铝电解电容器

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Composite film with High Specific Capacitance by Surface Self-assembly Method

WANG Jing-Ping<sup>1</sup>, CHENG Fang-Yuan<sup>1</sup>, DU Xian-Feng<sup>2</sup>, XU You-Long<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi 'an 710021, China; 2. Shaanxi Province Advanced Electronic Materials and Devices Engineering Research Center, Xi'an Jiaotong University, Xi 'an 710049, China)

**Abstract:** For anodized aluminum, the enhancement of the specific capacitance foils by increasing dielectric constant is one of the most common methods to meet the requirements of miniaturization and lightweight of aluminum electrolytic capacitors. In this study, surface self-assembly method was used to introduce sulfonic acid group to graft the surface of aluminum foil for changing its electrical properties. Electrostatic repulsion between surface of aluminum foil and colloidal particles of titanium dioxide was changed to electrostatic forces due to the existence of sulfonic acid group, which dramatically enhanced the deposition of titanium dioxide on the surface of the aluminum foil. After heat treatment and anodic oxidation of aluminum foil, the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  compounds with high dielectric constant on the surface of aluminum foil were prepared successfully. Comparing with those without  $\text{TiO}_2$  coating, the content of Ti on the surface of anodized aluminum foil prepared by surface self-assembly method increased by 30 times while the specific capacitance of anodized aluminum foil was enhanced by 44.26% at the withstanding voltage of 400 V. Therefore, anodized aluminum foil with a high specific capacitance prepared by above method exhibits great potential in commercial application of aluminum electrolytic capacitor in the future.

收稿日期: 2017-05-25; 收到修改稿日期: 2017-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(51201128); 陕西省自然科学基金(2016JQ8031); 中央高校基本科研业务费专项资金(XJJ2016020); 西安市科技计划项目(2017068CG/RC031(SXKD007))

National Natural Science Foundation of China (51201128); Natural Science Foundation of Shaanxi Province (2016JQ8031); State Education Ministry and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (XJJ2016020); Xi'an Science and Technology Program (2017068CG/RC031(SXKD007))

作者简介: 王景平(1973-), 男, 副教授. E-mail: wangjingping@sust.edu.cn

通讯作者: 杜显锋, 副教授. E-mail: xianfengdu@mail.xjtu.edu.cn; 徐友龙, 教授. E-mail: ylxu@mail.xjtu.edu.cn

**Key words:** surface self-assembly method; surface charge;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  composite film; aluminum electrolytic capacitor

随着电子产品不断向智能化和小型化方向发展,使得电路系统的结构越来越复杂,单位面积上的电子组件越来越多,而铝电解电容器是电路系统中的基础电子元器件,在通讯设备、移动办公、视听系统、家用电器以及航空航天等领域具有极其广泛的应用<sup>[1-3]</sup>,但是大容量铝电解电容器只能分开组件,无法集成。因此,铝电解电容器的小型化、轻量化成为亟待解决的问题<sup>[1,4]</sup>。采用高比容阳极氧化铝箔,通过增大工作介质氧化膜的相对介电常数  $\epsilon_r$ ,即高介电常数复合氧化膜的形成能够达到铝电解电容器小型化、轻量化的要求。目前在制备高介电常数复合氧化膜的化学方法中,研究较多的主要是水解沉积法和溶胶-凝胶法(Sol-Gel 法)。

杨邦朝等<sup>[5]</sup>对水解沉积法制备高介电常数复合氧化膜进行了一系列研究,并成功开发了一种纳米复合高介电常数铝氧化膜生长技术。顾德恩等<sup>[6]</sup>采用溶液浸渍法在腐蚀箔表面沉积一层 Ti 氧化物,在 20 V 耐压下,阳极箔比容提高了 24.8%。陈金菊等<sup>[7-12]</sup>对通过含钛无机盐的水解沉积制备的铝-钛(Al-Ti)复合氧化膜进行了系列研究,发现在 60 V 耐压下,该复合氧化膜的比容提高可达 51%,但是氧化电压高于 70 V 时,局部会出现电击穿现象。本课题组前期对 Sol-Gel 法制备的多种高介电材料( $\text{BaTiO}_3$ 、 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  和  $\text{TiO}_2$  等)复合氧化膜进行了系列研究,制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$ ) $\text{TiO}_3$  复合膜在 200 V 耐电压下比容提高 15%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  复合膜在 27 V 耐电压下比容增长 43.77%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  复合膜在 22 V 耐电压下比容增长 38.90%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  复合膜在 21.2 V 耐电压下比容增长 60%<sup>[1-4,13-15]</sup>。上述工作主要采用聚乙烯醇(PVA)对铝箔表面改性,使得铝箔表面的 Zeta 电位由正电势转变为中性,从而提高  $\text{TiO}_2$  在铝箔表面的沉积量。

铝箔表面  $\text{TiO}_2$  的沉积量是决定铝箔比容量的关键因素,本工作采用表面自组装技术,通过对铝箔表面进一步改性,使得铝箔表面的 Zeta 电位由正电势转变为负电势,更大程度地增加了  $\text{TiO}_2$  在铝箔表面的沉积量,从而制备出高耐压(400 V)、高比容的复合氧化膜。

## 1 实验方法

### 1.1 材料与试剂

实验采用高纯铝箔(Al, 99.99%, 肇庆华锋电子

铝箔股份有限公司);丙酮( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , 99.5%, 国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠( $\text{NaOH}$ , 96%, 天津市富禄化工试剂厂);磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%, 国药集团化学试剂有限公司);硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%, 国药集团化学试剂有限公司);三氧化铬(99.99%, 西安化学试剂厂);3-巯丙基-三甲氧基硅烷( $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ , 简称为 3-MPS (95%, 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司);环己烷( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , 99.5%, 天津市红岩化学试剂厂);冰醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 99.5%, 国药集团化学试剂有限公司);双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%, 国药集团化学试剂有限公司);钛酸丁酯( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ , 98%, 天津市科密欧化学试剂有限公司);乳酸( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , 85%, 天津市恒昊化学试剂厂);硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 99.5%, 新宙邦科技股份有限公司);五硼酸铵( $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$ , 99.5%, 新宙邦科技股份有限公司);超纯水( $\text{H}_2\text{O}$ , 25℃电阻率为  $18.2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , MILLI-PORE 公司 Milli-Q 型超纯水机制备)。

### 1.2 二氧化钛前驱体的制备

将钛酸丁酯与乳酸按 1:6 的摩尔比混合,剧烈搅拌 1 h 后,缓慢滴加去离子水至 Ti 的浓度为 0.5 mol/L,再剧烈搅拌 1 h 后待用,记为 TO 溶胶。

### 1.3 复合膜的制备

首先剪裁并清洗铝箔( $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ , 在丙酮中超声 10 min,接着在 5%  $\text{NaOH}$  溶液中超声 5 min,最后在超纯水中超声 5 min),将清洗过的铝箔置于 A 电解液(60%  $\text{H}_3\text{PO}_3$ +6%  $\text{CrO}_3$ +15%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +19%  $\text{H}_2\text{O}$ )中,外接直流电源进行恒流多孔阳极氧化,电流密度为  $250 \text{ mA/cm}^2$ ,在 25℃下阳极氧化 5 min,得到 S1。将阳极氧化后的铝箔(S1)浸泡在 5 mmol/L 的 3-MPS(环己烷作溶剂)溶液中浸泡 5 h,得到 S2。将 3-MPS 改性铝箔(S2)浸泡在  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2(\text{vol})=5:1$  溶液中 1 h,铝箔表面的-SH 变为-SO<sub>3</sub>H,得到 S3。将表面含有-SO<sub>3</sub>H 的铝箔(S3)浸泡在 0.5 mol/L 的 TO 溶胶中 20 h,得到 S4。将 S4 置于 600℃管式炉中热处理 10 min 后,在 90℃下的 B 电解液(硼酸 100 g,五硼酸铵 0.9 g,溶于 1000 mL 去离子水中)中进行阳极氧化(电流为  $5 \text{ mA/cm}^2$ ,电压为 400 V);再将样品置于 600℃管式炉中热处理 2 min,接着在 90℃下的 B 电解液中进行阳极氧化(电流为  $5 \text{ mA/cm}^2$ ,电压为 400 V),最终得到 S5。制备  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  复合膜的流程图如图 1 所示,制备复合膜的过程 step1、step2、step3、step4、step5 对应样品 S1、S2、S3、

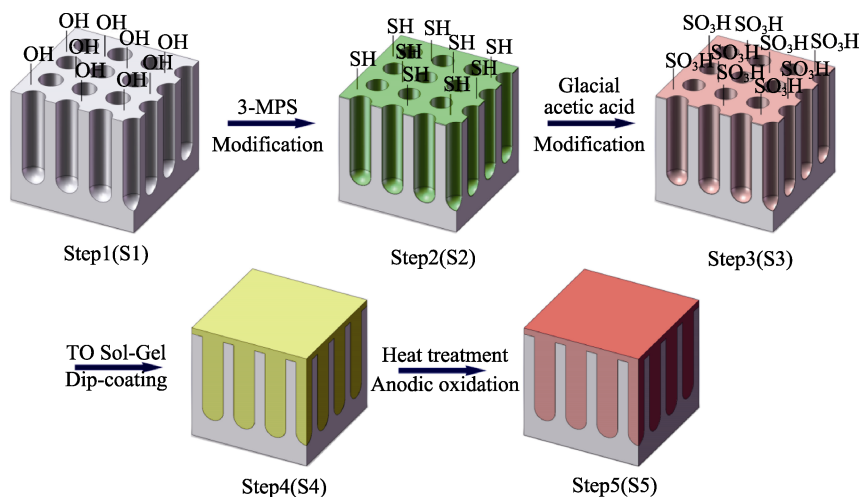


图1 样品的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of samples

S4、S5。为了与样品 S5 做对比, 还制备了样品 S0 和 S6。将样品 S1 沸水水煮 10 min, 并在 90℃ 下的 B 电解液中进行阳极氧化(电流为 5 mA/cm<sup>2</sup>, 电压为 400 V), 得到样品 S0。将样品 S1 直接浸泡在 0.5 mol/L 的 TO 溶胶中 20 h, 然后在 90℃ 下的 B 电解液中进行阳极氧化(电流为 5 mA/cm<sup>2</sup>, 电压为 400 V), 得到样品 S6。

#### 1.4 结构表征与性能测试

采用扫描电子显微镜(SEM)(日本, HITACHI, S-4800 型)表征铝箔的表面和断面形貌。采用接触角仪(中国, 上海梭伦信息技术有限公司, SL200B 型)进行接触角测试, 测试方法为悬滴法, 测试液体为蒸馏水。采用全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)(中国, 安捷伦 710ICP-OES 型)测试 Ti 含量, 激发波长 334.941 nm。采用 X 射线衍射仪(XRD)(荷兰, 帕纳科 X'Pert PRO 型)进行样品晶相分析, 测试方法为薄膜衍射法, 工作电压为 30 kV, 工作电流

为 40 mA。采用耐压测试仪(中国, 扬州双鸿电子有限公司, YTV-11 型)进行耐压测试, 耐压测试液为 7wt% 的硼酸溶液。采用高精度 LCR 测试仪(中国, 安捷伦 E4980AL 型)测试比容, 比容测试液为 8wt% 的五硼酸铵溶液。

## 2 结果与分析

### 2.1 表面形貌分析

图2为铝箔不同处理阶段的表面和断面SEM照片。图(S1-1)为样品 S1(多孔阳极氧化后的铝箔)的表面形貌, 表面具有多孔结构, 且整齐均一。图(S1-2)为样品 S1 的断面形貌, 显示这些孔垂直于铝基底。图(S2-1)为样品 S2(3-MPS 处理后的铝箔)的表面形貌, 表面有一层絮状沉积物。图(S2-2)为样品 S2 的断面形貌, 显示表面沉积了 3-MPS 的铝箔断面没有明显变化, 呈多孔垂直结构。图(S3-1)为样品 S3(3-MPS

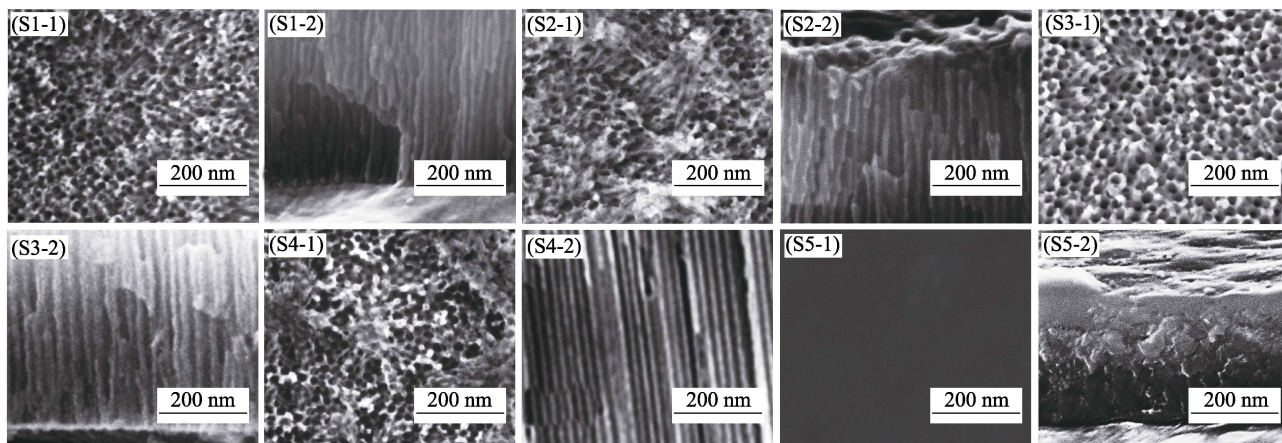


图2 不同处理阶段的铝箔表面和断面 SEM 照片

Fig. 2 Surface and cross section SEM images of aluminum foil in different processing stages

处理后再经过  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  处理后的铝箔)的表面形貌, 表面的 3-MPS 沉积物基本上消失, 呈多孔阵列结构。图(S3-2)为样品 S3 的断面形貌, 断面依然呈多孔结构。铝箔表面 3-MPS 的消失可能是由于 3-MPS 与  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  反应, 形成亲水性 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。图(S4-1)为样品 S4(经过 3-MPS 和  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  改性后浸入 TO 溶胶后的铝箔)的表面形貌, 表面有一层胶状物。图(S4-2)为样品 S4 断面形貌, 断面依然呈多孔结构。图(S5-1)为样品 S5(浸入 TO 溶胶后经过热处理和阳极氧化的铝箔)的表面形貌, 样品表面十分平整。图(S5-2)为样品 S5 断面形貌, 断面呈双层结构, 上层应该为氧化物复合膜, 下层为铝箔基底。

2.2 表面亲水性分析

表 1 是不同处理阶段的铝箔接触角测试结果, 其中样品 S1 表面接触角为  $9.33^\circ$ , 表明经过腐蚀的铝箔表面亲水性较好; 样品 S2 表面接触角为  $125.53^\circ$ , 表明经过 3-MPS 改性的铝箔表面亲水性变差, 这可能是由于 3-MPS 分子中 Si 连接的甲氧基 $-\text{OCH}_3$ 与铝基底结合, 具有疏水性的 $-\text{SH}$ 一端朝向铝箔的外侧所致; 样品 S3 表面接触角为  $5.65^\circ$ , 表明经过  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  改性的铝表面亲水性很好, 这可能是由于 3-MPS 与  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  反应, 形成亲水性好的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 所致; 样品 S4 表面接触角为  $42.92^\circ$ , 表明经过 TO 溶胶涂覆的铝箔表面亲水性较好, 这可能是由于铝箔表面的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 与  $\text{Ti}^{2+}$ 以静电吸引的方式结合所致; 样品 S5 表面接触角为  $21.92^\circ$ , 表明经过热处理和阳极氧化后的铝箔表面的亲水性较好, 这可能是由于铝箔表面形成了亲水性较好的

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  氧化膜。

2.3 表面电势分析

表 2 为不同处理阶段铝箔表面 Zeta 电位, 样品 S1 表面带有正的 Zeta 电势, 其值为  $+75.25\text{ mV}$ , 而 TO 溶胶的 Zeta 电势也为正, 这不利于 TO 溶胶中 Ti 与铝基底的结合。为了增加  $\text{TiO}_2$  在铝箔中的引入量, 必须对铝箔表面进行改性。经过 3-MPS 改性后的样品 S2 表面带有正 Zeta 电势, 其值为  $+97.97\text{ mV}$ , 这是由于官能团 $-\text{SH}$ 的存在使其 Zeta 电势为正; 再经过  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  改性后样品 S3 表面带有负的 Zeta 电势, 其值为  $-55.91\text{ mV}$ , 这是由于 3-MPS 与  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  反应, 形成亲水性好的 $-\text{SO}_3\text{H}$ , 使其 Zeta 电势为负; 经过 TO 溶胶涂覆的样品 S4 表面带有正的 Zeta 电势, 其值为  $+37.24\text{ mV}$ ; 再经过热处理和阳极氧化后的样品 S5 表面带有正的 Zeta 电势, 其值  $+2.68\text{ mV}$ 。

2.4 EDAX 元素分析

图 3 为不同处理阶段的铝箔表面的 EDAX 元素

表 1 不同处理阶段的铝箔接触角照片

Table 1 Contact angle photos of different processing stages of aluminum foil					
Specimen	S1	S2	S3	S4	S5
Contact angle	$9.33^\circ$	$125.53^\circ$	$5.65^\circ$	$42.92^\circ$	$21.92^\circ$

表 2 不同处理阶段铝箔表面 Zeta 电位

Table 2 Zeta potentials of aluminum foil surfaces on different processing stages					
Specimen	S1	S2	S3	S4	S5
Zeta potential/mV	+75.25	+97.97	-55.91	+37.24	+2.68

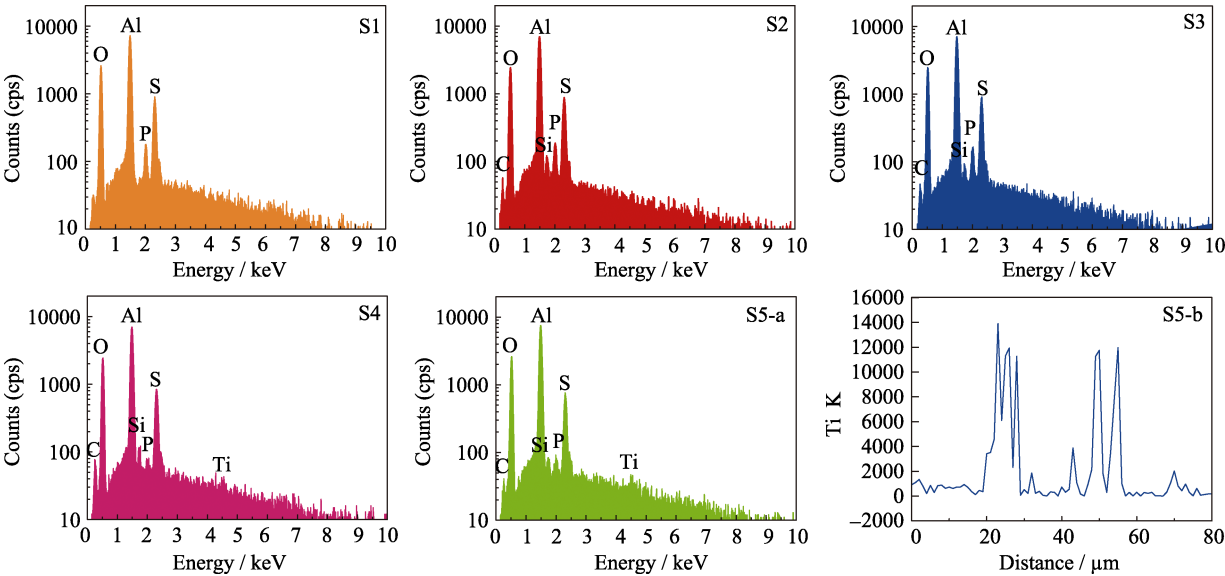


图 3 不同处理条件下的铝箔 EDAX 图谱

Fig. 3 EDAX patterns of different processing stages of aluminum foil  
S1, S2, S3, S4, S5, and S5-a are the surface EDAX results while S5-b is S5 cross section results



分析图谱。样品 S1 经过恒流阳极氧化后, 表面形成了整齐均一的多孔氧化铝薄膜, EDAX 图上具有 O、Al、P、S 元素, 这是因为制备多孔结构的电解液中含 60% $\text{H}_3\text{PO}_4$  和 15% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。样品 S2 的 EDAX 图谱中出现了 C、Si 元素, 这应该来自于表面改性使用的 3-MPS 偶联剂; 样品 S3 的 EDAX 图谱与样品 S2 的基本一致, 这是因为样品 S3 是样品 S2 经过  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  改性, 并未有新元素加入; 样品 S4 的 EDAX 图谱上出现了 Ti 元素, 样品 S4 是样品 S3 经过 TO 溶胶浸渍后的样品, 而 TO 溶胶中含有大量 Ti 所致, 这也表明 TO 溶胶已经浸涂到铝箔表面。样品 S5 的 EDAX 图与样品 S4 的基本一致, 这是因为样品 S5 是样品 S4 经过热处理和阳极氧化后的样品, 并未有新元素加入。

图 3 (S5-b)为样品 S5 的断面 EDX 线扫描结果, 显示出 Ti 元素在 S5 断面的分布情况, 0~20  $\mu\text{m}$  和 60~80  $\mu\text{m}$  为断面的两侧, 20~60  $\mu\text{m}$  为铝箔的断面(约 40  $\mu\text{m}$ ), 结果表明断面孔深约 10  $\mu\text{m}$ ,  $\text{TiO}_2$  主要存在于孔洞中, 形成了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  复合膜。

2.5 Ti 含量分析

为了检测样品经过 TO 溶胶的浸泡之后 Ti 是否沉积到样品中, 分别测定不同处理后样品的 Ti 含量。其中样品 S1 中 Ti 含量为 0.057  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 这是由于样品本身中含有极少量 Ti 元素所致; 样品 S6 的 Ti 含量为 0.609  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 明显高于样品 S1, 这是由于样品 S6 表面经过阳极氧化后直接涂覆了 TO 溶胶, 使样品中 Ti 含量增加; 而样品 S5 的 Ti 含量为 1.731  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 明显高于样品 S6, 这主要是由于铝箔表面的改性使得其表面荷电性质发生改变, 铝箔与二氧化钛前驱体胶粒间的静电斥力转变为静电引力, 促进  $\text{TiO}_2$  在铝箔表面的沉积, 增加了  $\text{TiO}_2$  在铝箔表面的沉积量。

2.6 复合膜晶相分析

图 4 为样品 S0 和 S5 的 XRD 图谱, 在样品 S5 的谱图中,  $2\theta=25.3^\circ(101)$ 、 $37.9^\circ(004)$ 、 $47.8^\circ(200)$  和  $54.3^\circ(211)$  处出现  $\text{TiO}_2$  锐钛矿相特征衍射峰, 表明复合膜中  $\text{TiO}_2$  的晶型结构为锐钛矿型。在样品 S0 的谱图中,  $2\theta=44.6^\circ(200)$ 、 $65.2^\circ(220)$  处出现 Al 立方晶系的特征衍射峰, 在  $2\theta=38.7^\circ$ 、 $45.2^\circ$ 、 $66.1^\circ$  处出现  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  立方晶系的特征衍射峰。上述结果表明未经过改性处理的铝箔, 表面成分主要是金属 Al 和 Al 的氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 而经过表面自组装法改性过的铝箔, 表面生成了锐钛矿型的  $\text{TiO}_2$ 。

2.7 电化学性能分析

表 3 为不同铝箔样品的电容器特征参数, 表中

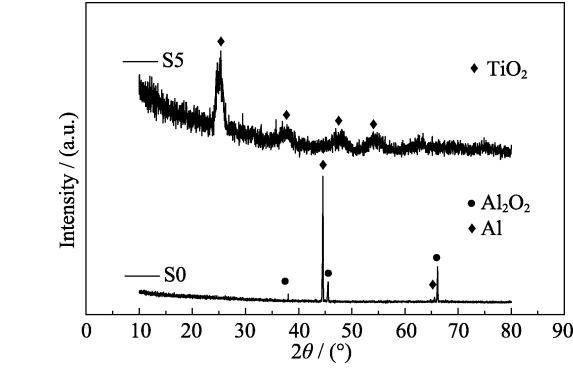


图 4 样品 S0 和 S5 的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD patterns of sample S0 and S5

$\Delta C$  为比容值的变化量, 由式(1)计算所得;  $\Delta CV$  为比容值和耐压值乘积的变化量, 由式(2)计算所得:

$$\Delta C = [(C_T - C_0)/C_0] \cdot 100\% \tag{1}$$

$$\Delta CV = [(C_TV_T - C_0V_0)/C_0V_0] \cdot 100\% \tag{2}$$

其中  $C_0V_0$  是样品 S0 的比容值和耐压值的乘积,  $C_TV_T$  是处理后的样品的比容值和耐压值的乘积。

表 3 中样品 S6(不经过表面改性直接涂覆 TO 溶胶的铝箔)的比容比样品 S0(经过恒流阳极氧化水煮后的铝箔)提高了 11.51%,  $CV$  积提高了 9.87%, 这是由于样品 S6 表面涂覆了高介电常数  $\text{TiO}_2$ , 提高了复合介电层的介电常数, 从而提高了铝箔的比容; 而样品 S5(经过表面改性后再涂覆 TO 溶胶的铝箔)的比容比标样 S0 提高了 44.26%,  $CV$  积提高了 43.20%, 比样品 S6 的比容、 $CV$  积均有较大幅度的提高。这是由于样品 S5 采用表面自组装技术对铝箔表面进行改性, 改善了铝箔与  $\text{TiO}_2$  的界面结构, 提高了高介电常数  $\text{TiO}_2$  的涂覆量, 从而使样品 S5 的比容和  $CV$  积大幅度提升。

3 结论

采用表面自组装法在铝箔表面制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  复合氧化膜。首先对铝箔表面阳极氧化, 并采用 3-MPS 和  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  进行表面改性, 在改性后的表面浸涂 TO 溶胶, 在铝箔表面制备出了高介电常数  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  复合氧化膜, 并得到以下结论:

表 3 铝箔的电容器特征参数					
Table 3 Capacitor characteristic parameters of anodic aluminum foils coated with or without $\text{TiO}_2$					
Specimens	$C/$ ( $\text{nF}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$V/V$	$CV/$ ( $\text{nF}\cdot\text{V}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$\Delta C/\%$	$\Delta CV/\%$
S0	29.46	408	12019.68	—	—
S6	32.85	402	13205.70	11.51	9.87
S5	42.50	405	17212.50	44.26	43.20

1) 在铝箔表面接枝 3-MPS, 并采用  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  对表面进行氧化, 最终使铝箔表面接枝了大量  $-\text{SO}_3\text{H}$ , 使铝箔表面的 Zeta 电势变为负值;

2) Zeta 电势为负值的铝箔表面能够沉积大量的 Zeta 电势为正值 TO 溶胶, 大幅度提高了铝箔表面的 Ti 含量;

3) 将沉积了大量 TO 溶胶的铝箔热处理和阳极氧化后, 在铝箔表面形成了高介电常数  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  复合氧化膜, 在 400 V 高压下, 相对未涂覆  $\text{TiO}_2$  的铝箔, 比容量提高 44.26%。

## 参考文献:

- [1] DU XIAN-FENG, LIN BAI-GE, LI BING, *et al.* Surface modification of Al foils for aluminum electrolytic capacitor. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27**(11): 1–5.
- [2] DU XIAN-FENG, XU YOU-LONG. Formation of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$  composite thin film to increase the specific capacitance of aluminum electrolytic capacitor. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(23): 8436–8440.
- [3] DU XIAN-FENG, XU YOU-LONG. Preparation and electrical properties of an anodized  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$  composite film. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(7): 2360–2363.
- [4] DU XIAN-FENG, MEN KAI, XU YOU-LONG, *et al.* Enhanced capacitance performance of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  composite thin film via Sol-Gel using double chelators. *Journal of Colloid Interface Science*, 2015, **443**: 170–176.
- [5] 杨邦朝, 冯哲圣, 陈金菊. 纳米复合高介电常数铝氧化膜生长技术. 中国.C23C 18/00. CN1502719. 2004.6.19.
- [6] GU DE-EN, CHEN JIN-JU, FENG ZHE-SHENG, *et al.* Aluminum foil composite surface anodic oxidation film studies. *Functional materials*, 2004, **35**(5): 600–602.
- [7] CHEN JIN-JU, FENG ZHE-SHENG, JIANG MEI-LIAN, *et al.* The effect of anodizing voltage on the electrical properties of Al-Ti composite oxide film on aluminum. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, **590**(1): 26–31.
- [8] CHEN JIN-JU, FENG ZHE-SHENG, GUO HONG-LEI, *et al.* Preparation of high dielectric constant composite oxide films for aluminum electrolytic capacitors. *Materials Engineering*, 2006 (2): 56–60.
- [9] CHEN JIN-JU, JIANG MEI-LIAN, FENG ZHE-SHENG, *et al.* Effects of technological parameters on specific capacitance of Al-Ti composite oxide films. *Electronic Components and Materials*, 2005, (8): 8–10.
- [10] CHEN JIN-JU, YANG BANG-CHAO, JIANG MEI-LIAN, *et al.* The effect of anodizing temperature on the structure and electrical properties of Al-Ti composite oxide film. *Science in China Series E-Engineering & Materials Science*, 2005, **48**(6): 612–621.
- [11] CHEN JIN-JU, GU DE-EN, FENG ZHE-SHENG, *et al.* Formation of Al-Ti composite oxide films on aluminum by hydrolysis precipitation and anodizing. *Journal of Functional Materials*, 2005, **36**(3): 399–401.
- [12] CHEN JIN-JU, FENG ZHE-SHENG, JIANG MEI-LIAN, *et al.* The effect of anodizing voltage on the electrical properties of Al-Ti composite oxide films on aluminum. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, **590**: 26–31.
- [13] XU YOU-LONG.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  composite oxide films on etched aluminum foil by Sol-Gel coating and anodizing. *Ceramics International*, 2004, **30**(7): 1741–1743.
- [14] DUXIAN-FENG, XU YOU-LONG. Formation of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  nanocomposite oxide films on low-voltage etched aluminum foil by Sol-Gel processing. *Surface and Coatings Technology*, 2008, **202**(10): 1923–1927.
- [15] DU XIAN-FENG, XU YOU-LONG. Formation of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$  nanocomposite oxide films on etched aluminum foil by Sol-Gel coating and anodizing. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, **45**(1): 57–61.