

阀金属化合物在高比容铝电解电容器中的研究进展

李卓, 杜显锋, 李响, 武晶晶, 林白阁, 熊礼龙

(西安交通大学 化学学院 新能源材料化学重点实验室 教育部物质非平衡合成与调控重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 为了适应近年来电子产品功能化和小型化的发展趋势, 铝电解电容器正向着小型化、大容量的方向发展, 制备高比容阳极箔的技术是实现这一目标的有效途径之一。本文系统介绍了制备高比容铝电解电容器用阳极箔表面阀金属化合物薄膜的沉积技术, 从不同沉积技术制备出薄膜质量的角度, 阐述了各种沉积技术在制备铝电解电容器用阳极箔时的优缺点; 并分析了通过复合阀金属化合物薄膜的方法来提高阳极箔电性能的研究进展, 探讨了高比容铝电解电容器用阳极箔制备技术未来的发展趋势。

关键词: 高比容; 阀金属化合物; 铝电解电容器; 阳极箔; 薄膜沉积技术

中图分类号: O647

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)12-4553-18

电容器是一种被大量使用的储能元器件, 在被动电子元器件产品种类构成中, 电容器占比超半数份额。铝电解电容器的优点在于: 单位体积电容量和额定容量很大, 可做到 μF 甚至 F 量级的超高额定电容量; 工作电场强度非常高, 可以达到 $600 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, 而且成本方面也具有压倒性优势。伴随着电子产品智能化和小型化的趋势, 制备高比容小体积的铝电解电容器势在必行。

铝电解电容器主要由阳极箔、电解纸和阴极箔构成(如图 1 所示), 其等效电路由 2 个电容串联组成: 1 个由阳极箔和电解质组成, 另 1 个由电解质与阴极箔组成。而铝电解电容器的比容很大程度上由阳极箔比容决定, 所以大幅度提高阳极箔比容是制备高比容铝电解电容器的关键。阳极箔的静电比容 $C=\epsilon_0\epsilon_r S/d$ 。其中, ϵ_0 是真空介电常数, ϵ_r 是工作介质相对介电常数, S 是阳极箔的有效比表面积, d 是工作介质的厚度(工作介质厚度 d 用形成常数 k 和形成电压 V_f 的乘积来表示: $d=kV_f$)。

由静电比容的计算公式可得, 提高比容有 3 种途径: (1) 增大阳极箔比表面积(S); (2) 减小形成常数(k); (3) 提高工作介质的相对介电常数(ϵ_r)。

增大 S 的主要途径是电化学腐蚀, 主要分为交流腐蚀、直流腐蚀以及复合腐蚀, 现阶段腐蚀技术已经非常接近理论扩面倍率^[1, 2], 增大 S 对阳极箔比容的提升空间已不大。 k 指单位形成电压可获得的氧化膜厚

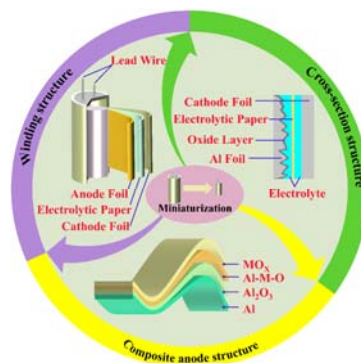


图 1 铝电解电容器的小型化

Fig.1 Miniaturization of aluminum electrolytic capacitors

度(nm/V), k 的大小与阀金属材料、电解液及温度有关, 在一定工艺条件下基本不变。对于铝阳极氧化铝, 典型的 k 值为 $1.2\sim 1.4 \text{ nm}/\text{V}$ 。减小形成常数对比容的提升并不可观。

阳极氧化铝的相对介电常数仅为 $8\sim 10$, 相比之下, 其他阀金属氧化物如 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 等的相对介电常数在 $20\sim 100$ 之间, 陶瓷化合物的相对介电常数在 $100\sim 5000$ 之间, 近些年甚至出现了相对介电常数高达 $10^4\sim 10^5$ 的巨介电材料^[3-6], 若将这些材料复合到阳极箔表面, 将大大提高介质层相对介电常数, 从而大幅度提高阳极箔的比容。因此, 通过复合高介电常数阀金属化合物来提高工作介质相对介电常数有很大的发展前景^[7, 8]。

收稿日期: 2020-12-21

基金项目: 国家自然科学基金(51777152); 陕西省自然科学基金(2019JLZ-09, 2020JM-027); 中央高校基本科研业务费(XJJ2018055)

作者简介: 李卓, 男, 1996年生, 硕士生, 西安交通大学化学学院, 陕西 西安 710049, E-mail: lz3119309117@stu.xjtu.edu.cn

本文综述了近些年来通过不同沉积方法复合阀金属化合物，从而制备高比容铝电解电容器用阳极箔的技术研究进展，并探讨了阳极箔各项性能的影响因素。

1 阀金属化合物薄膜的沉积方法

目前沉积化合物薄膜的沉积技术可分为固相沉积法(solid phase deposition, SPD)、液相沉积法(liquid phase deposition, LPD) 和 气 相 沉 积 法 (vapor deposition, VD)。

LPD^[9]可以分为化学液相沉积法(chemical liquid-phase deposition, CLPD) 和 电 化 学 沉 积 法 (electrochemistry deposition, ECD); VD^[10]可以分为物理气相沉积法(physical vapor deposition, PVD)和化学气相沉积法(chemical vapour deposition, CVD), 其中应用到制备铝电解电容器用复合阳极箔的沉积技术如图 2 所示。下文阐述了这些薄膜沉积技术的制备原理, 并对不同沉积技术在制备铝电解电容器用复合阳极箔方面的研究现状和进展进行了综述。

1.1 电化学沉积法(ECD)

ECD 具有设备简单、沉积周期短、对基底表面要求低、可以在常温常压下大规模制备的优点, 最大的特点是可以使用导电基底, 按照其沉积原理通常可以分为电泳沉积法(EPD)和电解沉积法(ELD)。

1.1.1 电泳沉积法(EPD)

EPD 的制备过程主要分 3 个阶段。一是带电粒子制备阶段, 在分散剂中加入一定大小、晶型的纳米颗粒制得悬浮液, 通过调节悬浮液 PH 值, 使纳米颗粒具有指定电性。二是带电粒子定向迁移阶段, 颗粒带正电时将基片作阴极(阴极 EPD, 如图 3a), 带负电时将基片作阳极(阳极 EPD), 在直流负偏压作用下, 带

电纳米颗粒向电性相反的电极定向迁移并沉积。三是热处理阶段, 通过高温使膜层中残余水分和有机物等杂质蒸发燃烧。

Louh 等^[11]采用 EPD 成功在 Pt 片、不锈钢网和碳纤维布料上沉积了 BaTiO₃ 薄膜, 并且仅用一个对电极就可以同时在多个基底上沉积陶瓷薄膜。

不同带电粒子的沉积效果各不相同, TiO₂、SiO₂ 等氧化物可以很好地沉积到铝箔表面, 而 BaTiO₃ 颗粒比 TiO₂ 大, 与铝箔表面接触不好, 同时 Ti⁴⁺和 Ba²⁺离子迁移速度不一样, 导致 BaTiO₃ 的钙钛矿结构被破坏, 因此 BaTiO₃ 的沉积效果并不理想^[12]。日本熊本大学的 Kamada 课题组^[13]研究发现对于不同 pH 值的悬浮液, 带电颗粒表面 Zeta 电位不同(图 3b), 沉积效果也不同。在 Zeta 电位接近零时, 粒子表面不带电荷, 容易产生凝聚; Zeta 电位越高, 粒子表面的电荷密度越大, 产生的静电斥力越大, 悬浮液稳定性越高, 沉积效果越好^[14]。适当延长沉积时间的条件下, 增大电场强度可增加沉积层厚度^[15](图 3c)。其他条件不变时, 沉积量随着沉积时间的增大而增大, 但沉积时间过长会使沉积层过厚而堵孔, 造成阳极箔有效比表面积降低, 比容提升效果降低^[16], 同时也会产生大量裂纹^[17](图 3d), 降低阳极箔的耐压性能。

1.1.2 电解沉积法(ELD)

ELD 的沉积过程如图 4a, 主要有以下 4 个过程:

(1) 首先是液相传质过程, 即溶液中的金属离子或络合离子向电极迁移扩散。

(2) 其次是前置转化过程。金属离子或者络合离子在电极表面微区进行反应前转化, 如金属离子在电极表面的吸附、络合离子配位数的变化。

(3) 然后是电化学反应过程, 聚集在电极附近的金属或络合离子与电极上的电子反应生成吸附原子。

(4) 最后是晶核形成与长大过程。随着基底对结晶层生长方向的影响减弱, 电极表面产生孪晶, 慢慢变成多晶, 晶核聚集到一定程度之后形成沉积层。

1988 年, Zhitomirsky^[18] 分别将 TiCl₄ 和 RuCl₃·nH₂O 融入甲醇水溶液中制成 Ti 和 Ru 络合物, 在电场作用下阴极沉积, 高温热处理之后分解得到 TiO₂ 和 RuO₂ 薄膜。

用钛的过氧化络合物作电解液时, 溶液中的过氧化氢根可以抑制钛离子水解, 沉积速率随过氧化氢浓度的提高而降低^[12]。邹雷^[19]用乳酸做螯合剂制备了具有良好稳定性的 TiO₂ 溶胶, 并将其作为电解液, 在铝箔表面沉积了 TiO₂ 薄膜。用阀金属箔作牺牲电极时, 在丙酮溶液中加入卤素元素(溴、碘等)是非常必要的。因为加入卤素元素会在电解液中生成卤素离子和

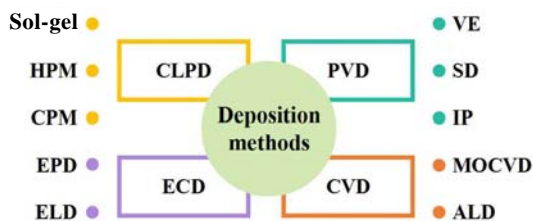


图 2 阀金属化合物薄膜沉积技术

Fig.2 Methods for depositing valve metal compound thin film (HPM: hydrolysis precipitation method; CPM: complexation precipitation method; EPD: electrophoretic deposition; ELD: electrolytic deposition; VE: vacuum evaporation; SD: sputtering deposition; IP: ion plating; MOCVD: metal-organic chemical vapor deposition; ALD: atomic layer deposition)

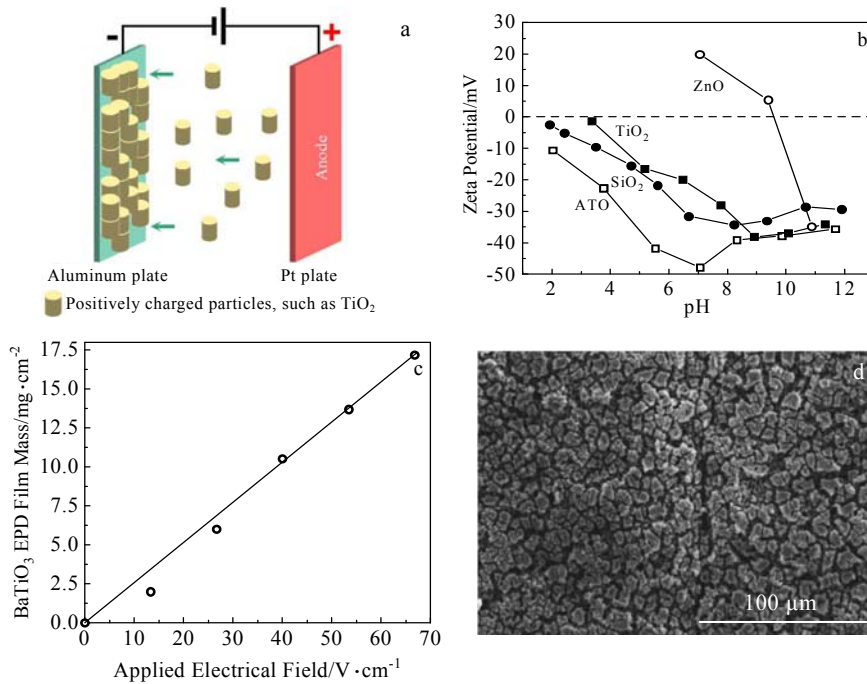


图 3 电泳沉积机理图、不同 pH 值下水溶液中 TiO₂, SiO₂, ATO, ZnO 表面的 Zeta 电势^[13]、外加电场强度对 BaTiO₃ 电泳沉积量的影响及电泳沉积后化成箔的表面 SEM 形貌

Fig.3 Mechanism diagram of EPD (a); Zeta potential of TiO₂, SiO₂, ATO and ZnO with different pH in an aqueous solution^[13] (b); BaTiO₃ EPD film mass changing with the applied electrical field^[15] (c); surface morphology of formed foil after electrophoretic deposition^[17] (d)

氢离子，在卤素离子的点蚀和氢离子的溶解作用下，阀金属箔上的氧化物阻挡层逐渐溶解，并迁移到铝箔表面沉积下来^[20-23]。

适当增大 ELD 的电流密度可以提高沉积量，过大会产生堵孔，降低比容^[24]。聊城大学有色金属研究院的班朝磊等^[25]发现在制备高压阳极复合箔时，先水煮后电解沉积得到的试样耐压性能提高，但其他性能均不好；而先电解沉积后进行水煮得到的试样比容提高，还可以节省形成电能。扬州大学的赵静课题组^[26]发现 ELD 沉积过程中加入磁场也会节省阳极氧化时的形成电能(图 4b)；同时磁场产生的磁致涡流效应会使 Al₂O₃-TiO₂ 复合膜结构更致密，介电性能更好。图 4g~4j 分别对应图 4c~4f 整个区域的 Ti 元素分布图。对比图 4g 和图 4h、图 4i 和图 4j 可以看出热处理箔的截面和表面 Ti 元素分布均一性较差，且蚀孔深处的 Ti 元素分布较少；而加入 B=0.12 T 的磁场之后，Ti 沉积量明显增多，且均一性也更高。

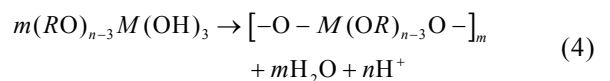
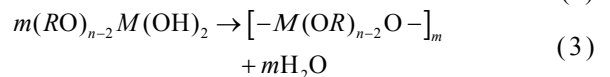
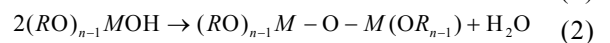
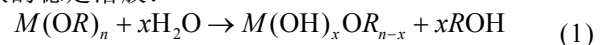
1.2 化学液相沉积法 (CLPD)

CLPD 的优点是制备成本低，包覆厚度可控，易形成核-壳结构，适合工业化生产，被广泛应用于制备

无机金属氧化物薄膜。在铝电解电容器用阳极箔的制备中应用较多的有 Sol-gel、HPM 和 CPM。

1.2.1 溶胶凝胶法(Sol-gel)

Sol-gel 的制备过程首先是用溶剂(甲醇、乙醇等)将金属无机盐或金属醇盐溶解，形成均相溶液，经过水解反应式(1)和缩聚反应式(2)~(4)，生成高度均匀分散的稳定溶胶：



其中 n 为金属 M 的原子价，R 是烷基。该过程中需要加入螯合剂来维持金属醇盐的稳定性。

其次是使溶胶变成湿凝胶。通常用浸渍涂覆法涂覆溶胶，由于溶剂蒸发、胶体颗粒之间相互交联以及空间网络状结构的不断发展，溶胶液逐渐失去流动性，形成富含液体的半固态物质——湿凝胶。

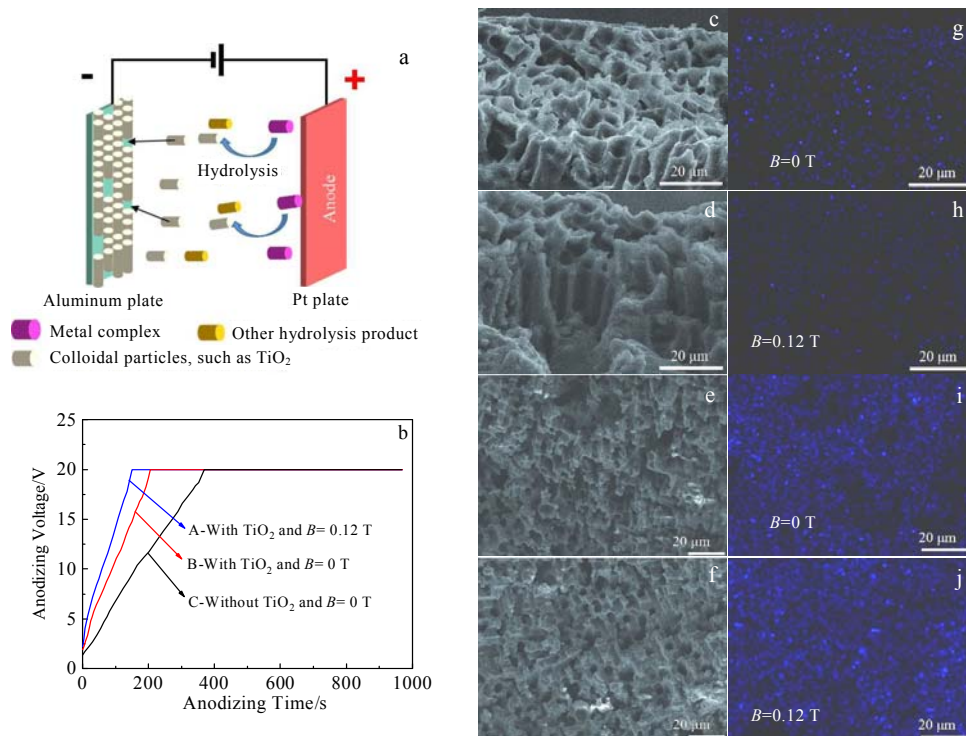


图 4 电解沉积的机理图，腐蚀箔阳极氧化过程中电压-时间曲线，热处理箔截面形貌、表面形貌及 Ti 元素 EDS 面分布
 Fig.4 Mechanism diagram of ELD (a); potential-time curves of anodizing aluminum foil (b); morphologies of cross section (c, d) surface morphologies (e, f), and Ti element EDS mappings (g~j) of electrodeposited etching foils after annealing^[26]

然后将凝胶干燥，使湿凝胶中的水和有机物蒸发燃烧。这个过程中往往伴随着体积的收缩，所以容易产生裂纹，因此需要进行补形成，对裂纹进行电化学习补。

最后是进行热处理，消除干凝胶中的气孔。

Sol-gel 是目前制备高比容铝电解电容器用阳极箔最有效、最成熟的技术。采用 Sol-gel, TiO₂^[27, 28]、ZrO₂^[29, 30]、Nb₂O₅^[31, 32]、SiO₂^[33]、(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃^[34]、BaTiO₃^[35]、Bi₄Ti₃O₁₂^[36, 37]和 SrTiO₃^[38]都能复合到铝箔表面。

通过制备稳定的溶胶，再不断优化工艺参数，可以得到性能优异的高比容阳极箔。由于 TiO₂ 的高结晶温度限制了比容的增大，本课题组^[39, 40]提出用乳酸和乙酰丙酮作为双螯合剂，可以在室温下制备 3~10 nm 的锐钛矿 TiO₂ 溶胶，当乳酸和乙酰丙酮的混合比为 1.2:0.8 时，TiO₂ 溶胶更容易在 Al 基底上扩散，TiO₂ 沉积量也达到最大(图 5a)。上海交通大学的王银华课题组^[38, 41]提出了一种柠檬酸溶胶工艺，在将高介电材料(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃、BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 复合到中高压腐蚀铝箔表面的同时，一定程度上抑制了由薄膜厚度过大产生堵孔的现象。阳极氧化时，在硼酸溶液中加入柠檬酸虽然会提高复合膜的结晶程度，但同时会引入相变缺陷，导致复合膜的耐压特性降低^[42]，

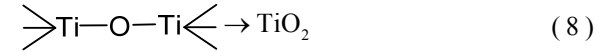
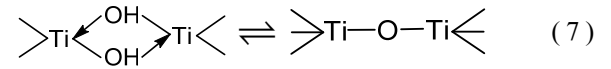
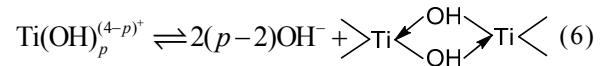
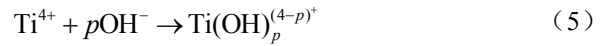
因此需调控柠檬酸的用量。通过增加浸渍涂覆次数，可以增加沉积厚度(图 5b)进而增大复合箔介电常数^[27]，但浸渍涂覆次数过多会造成堵孔反而使复合介电常数降低(图 5c)，同时复合箔的耐电压(图 5d)和漏电流(图 5e)性能也会下降^[28]。寿命测试发现，Sol-gel 制备的高比容复合阳极箔制成电容器后，在 85 °C 贮存或加载 2500 h 后，电性能仍然满足 Nichicon 标准^[43, 44]。

为了得到性能更优异的复合膜，学者们对 Sol-gel 的制备过程不断改进。本课题组^[45]提出了一种简单快速的分光光度法，试验测定结果不会受到基底铝离子干扰，可以精确测定腐蚀箔表面 Ti 含量。测试发现 TiO₂ 沉积量并不理想，这是因为铝箔表面的正 Zeta 电势与溶胶中带正电的 TiO₂ 颗粒会发生静电斥力。本课题组采用表面自组合法，用聚乙烯醇(PVA)做表面活性剂，在低压铝箔表面形成一层自组膜，将铝箔表面的正 Zeta 电势转化为中性，大大提高了 TiO₂ 沉积量^[46]；之后同样采用表面自组合法用 3-MPS 和 CH₃COOH/H₂O₂ 进行表面改性(图 6a)，在高压铝箔表面引入磺酸基团使其表面 Zeta 电势由正电势转化成负电势，将铝箔与 TiO₂ 胶粒之间的静电斥力转化成了静电引力，通过紫外可见光谱(图 6b)可看出，TiO₂ 的沉积量明显变大^[47]。由于腐蚀箔表面都是毛细管孔，在浸渍涂覆的过程中，

孔洞中的残余气体会被复合到薄膜内部破坏复合薄膜性能。韩国公州国立大学的 Sang-Shik 课题组^[48-52]提出将整个涂覆过程放到一个密闭装置内操作,先对该装置抽真空来抽走铝箔表面的残余气体,然后再涂覆(实验装置如图 6c),这样制备的复合膜更致密,有效改善了复合后耐压性能的降低。与其他文献报道的膜层结构不同,采用真空渗入法制备的 100 V 化成箔的膜层结构如图 6d 和图 6e 所示,内层和外层都是 Al₂O₃,中间层是 Al-Zr 混合层。随着化成电压的提高,化成箔的比容提升量也逐渐降低(图 6f),耐压性能却没受到太大波动(图 6g),这可能是外层的 Al₂O₃ 的影响。

1.2.2 水解沉积法(HPM)

HPM 是通过阀金属盐溶液的水解作用沉积阀金属化合物的薄膜沉积技术。首先将阀金属盐溶解,由于 Cl⁻ 离子会严重影响电容器电性能,故通常选用硫酸盐进行溶解。之后是阀金属盐的水解过程,腐蚀箔表面微区的 H⁺ 会腐蚀表面的氧化层,使得微区的 OH⁻ 浓度增大,OH⁻ 与阀金属络合物离子反应后逐步形成阀金属离子。随着 pH 的增大,阀金属离子会进一步水解并形成水解产物沉积到铝箔表面。最后通过高温热处理使上述水解产物热分解生成阀金属化合物。以沉积 TiO₂ 为例,其沉积机理可以描述如式(5)~(8):



电子科技大学的杨邦朝和冯哲圣课题组^[53,54]提出采用 HPM 制备铝电解电容器用复合阳极箔,计算了高介电物质对比容的理论提升值^[55],并建立了 Al/Al₂O₃/电解液系统耐压模型^[56,57]预测耐压曲线,在理论层面上验证了 HPM 的可行性。随着处理液浓度、浸渍时间的增加,高介电物质的沉积量逐渐增加直到造成堵孔,因此比容提升量先增大后减小^[58,59]。

HPM 沉积之后仍需热处理,将中间体(以沉积 TiO₂ 为例,中间体为偏钛酸)分解成对应的高介电材料^[60]。热处理后,复合膜内层为热氧化膜 Al₂O₃、外层为结构疏松的晶态高介电材料薄膜^[61]。在阳极氧化过程中,Al₂O₃ 沿薄膜缺陷处迅速生长,复合膜结构变成内层为 Al₂O₃ 层(包括热氧化铝和阳极氧化生长的氧化铝)、中间层为 Al₂O₃ 和高介电材料的混合层、外层为

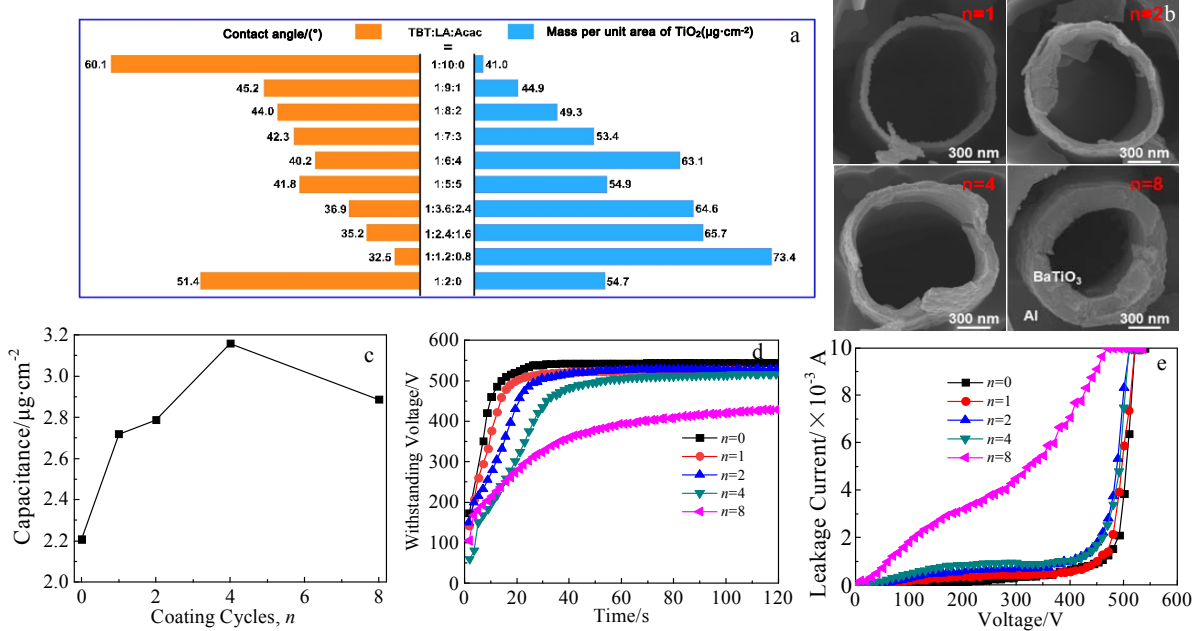


图 5 沉积到腐蚀箔表面 TiO₂ 的接触角和单位面积质量,不同浸渍次数(n=1, 2, 4, 8)处理箔的 SEM 照片,不同浸渍次数(n=0, 1, 2, 4, 8)的 100 V 化成处理箔的比容变化曲线及 500 V 化成处理箔的耐电压和漏电流性能

Fig.5 Contact angle and mass per unit area of TiO₂ deposited on the surface of aluminum foils^[40] (a); SEM images of specimens treated with different coating cycles (n=1, 2, 4, 8) after annealing at 550 °C for 30 min (b); specific capacitances of specimens treated with different coating cycles (n=0, 1, 2, 4, 8) and anodized at 100 V^[27] (c); withstanding voltage (d) and leakage current (e) of the specimens anodized at 500 V^[28]

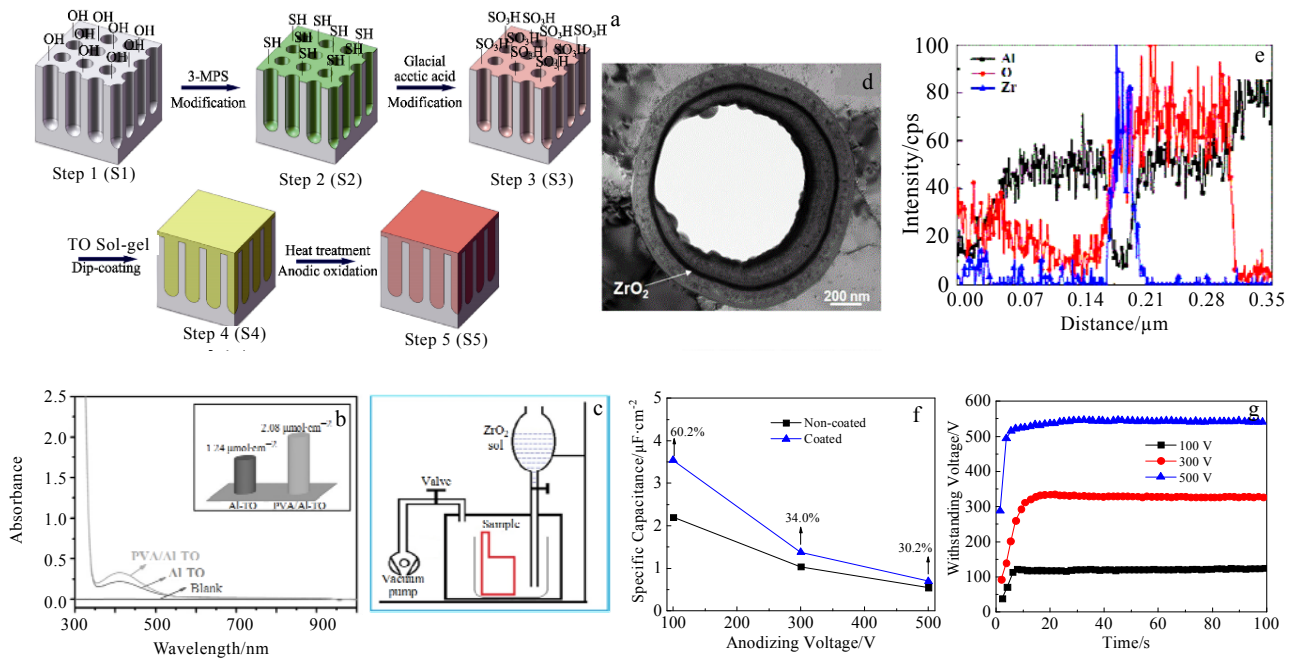


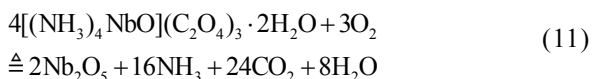
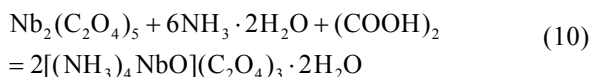
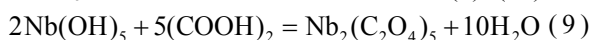
图 6 表面自组合法的制备过程、涂敷 TiO₂ 与未涂敷 TiO₂ 铝箔的紫外可见光谱(插图显示了铝箔表面的 Ti 沉积量^[47])、真空渗入法的装置示意图、100 V 化成箔的 TEM 照片、EDS 线轮廓、不同化成电压对应的比容提升量及不同化成电压对应的耐压性能

Fig.6 Schematic diagram of preparation process of surface modification (a); UV-vis spectra of aluminum foils with or without TiO₂ precursor (the inset shows the mass of Ti deposited on the surface of aluminum foils^[47]) (b); schematic diagram of vacuum infiltration process for the coating of ZrO₂ films on Al foils (c); TEM image (d) and EDS element line scanning (e) of sample anodized at 100 V; specific capacitance of the specimens coated 4 times and the non-coated specimens anodized at different voltages (f); withstanding voltages of specimens treated with 4 coating cycles and anodized at 100, 300, and 500 V (g) ^[48-52]

阳极氧化生长的氧化铝^[62]。阳极氧化时的化成电压也会影响复合膜的膜结构，在 80 V 电压下形成的 Al-Ti 复合氧化物膜比在 50 V 电压下形成的膜具有更厚的含钛外层^[63]。

1.2.3 络合沉淀法 (CPM)

CPM 是通过络合沉淀反应沉积薄膜的制备技术。其沉积过程首先是制备一定浓度和 PH 的处理液；之后一定温度下将铝箔在处理液中浸渍，铝箔微区发生络合沉淀反应，不断生成阀金属络合物并沉积到铝箔表面；最后将上述铝箔用去离子水清洗随后高温热处理，使阀金属络合物受热分解生成阀金属化合物。以沉积 Nb₂O₅ 为例，其沉积机理可描述如式(9)~(11)：



由于溶解性好的铌源(如乙醇铌)价格通常较高，易水解且需要在特定条件下保存，因此工业化应用有

很大难度。为了适应工业化生产，电子科技大学的 Z. S. Feng 课题组等^[64]选用溶解性稍差，但价格较低的 Nb(OH)₅ 制备 Nb 络合物溶液，通过络合沉积法制备了 Al₂O₃-Nb₂O₅ 高介电复合膜。

1.3 物理气相沉积法(PVD)

PVD 对基底形状没有要求，成膜厚度精准可控且连续致密，可以满足科研中沉积优质纳米薄膜的需求，因此越来越被人们重视。

1.3.1 真空蒸镀法(VE)

VE 是在真空条件下，用蒸发源加热待沉积物质使其从凝聚相(固相或液相)转变成气相，气态粒子在饱和蒸气压下形成饱和蒸气流，气体微粒因热运动从蒸发源扩散到基底表面并吸附，随着吸附在基底表面的原子和分子越来越多，上述岛状团簇不断生长，最终延展成连续的薄膜(如图 7 所示)。还有一种基于 VE 发展而来的分子束外延法，在超高真空系统中，将加热靶材产生的蒸气通过小孔准直后形成分子束，直接喷射到基底上。

日本東レ株式会社的望月隆^[65]用熔射法在真空条

件下用扩面倍率为 30 倍的腐蚀箔做阴极，以 0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$ 的蒸镀速度在腐蚀箔表面沉积了一层 1 μm 的钛酸钡或镧酸钡。赤松孝義等^[66]用 VE 将铝和钛靶材置于同一个蒸发室，经电子束加热使靶材蒸发，在 20 μm 的铝箔表面先以 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ 的蒸镀速度沉积了 0.5 μm 的 Al 层，又以 4 $\mu\text{m}/\text{min}$ 的蒸镀速度沉积了 0.1 μm 的 Ti 层，制备了 Al-Ti 复合阳极箔。之后又以 10 $\mu\text{m}/\text{min}$ 的速度在铝表面同时蒸镀 Al 和 Ti，得到了 0.6 μm 的合金膜，但并没有说明如何调控合金膜中 Al 和 Ti 的含量来得到最佳的电性能。张继保^[67]提出采用分子束外延法在温度为 200~400 $^{\circ}\text{C}$ 、气压为 5.0×10^{-4} MPa 的条件下，在铝箔表面沉积了 100 nm~3 μm 的复合介质膜。

1.3.2 溅射沉积法(SD)

SD 主要包括 3 个过程：靶材溅射、粒子迁移和沉积成膜。根据如何实现靶材的溅射可以分为直流溅射、磁控溅射、射频溅射和反应溅射。也可以结合起来形成新的溅射沉积技术，如射频磁控溅射沉积法等。

其中，直流溅射(图 8a)是将工作气体 Ar 通入真空反应室，在外加电场作用下，正负极之间的 Ar 将被电离成 Ar^+ 和独立运动的电子， Ar^+ 加速轰击阴极靶材，使靶材表面原子获得动能向基底溅射并沉积。磁控溅射是在直流溅射基础上加入磁场，既避免了电子对基底轰击造成溅射产额降低，也增强了电子的电离率，产生更多 Ar^+ 用来轰击靶材。射频溅射用交流电源替代直流电源，由于交流电源的正负性周期交替，前半

周期靶材处于高电位，电子流向靶面，中和表面聚集的正电荷，使其表面产生负压；后半周期靶材处于低电位，带正电的离子受到吸引并轰击靶材，从而实现对绝缘材料的溅射沉积。

Mozalev 等^[68-71]采用 SD 在表面涂覆了 Al_2O_3 的铝箔表面先沉积了一层金属 Ta/Nb，之后又沉积了一层金属 Al，再使用草酸溶液进行蚀孔、扩孔来扩大介质膜比表面积，最后经过阳极氧化制备了高比容复合铝箔，可以满足小容量积分电容器的要求。制备过程如图 8b 所示，杏鲍菇结构可以增强铝箔表面疏水性。但复合膜的介电常数并没有理想的提升，相比电化学腐蚀扩孔，草酸溶液的扩孔效果也略差。2010 年，Koyama

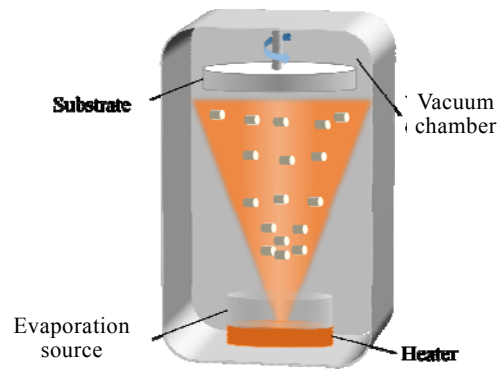


图 7 真空蒸镀法沉积原理

Fig.7 Mechanism diagram of vacuum evaporation

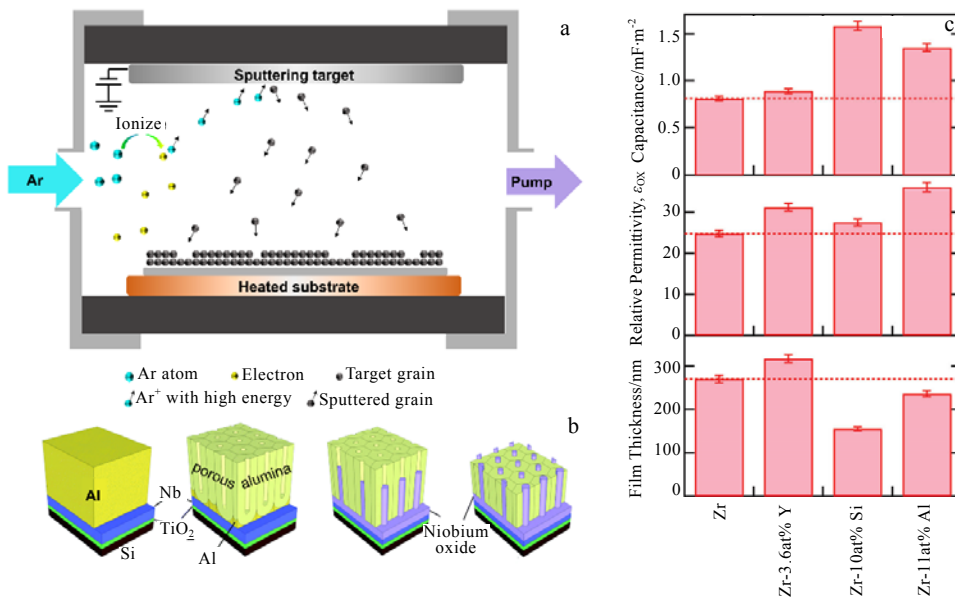


图 8 直流溅射沉积原理、阀金属化合物薄膜的制备过程及复合阳极箔性能图

Fig.8 Mechanism diagram of direct current sputtering (a); main steps for forming nanostructured metal-oxide film^[71](b); capacitance, relative permittivity and film thickness of the anodic oxide films formed on zirconium, Zr-3.6at%Y, Zr-10at%Si, and Zr-11at%Al alloy at 100 V in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ammonium pentaborate electrolyte at 298 K for 900 s (c)^[73]

等^[72]利用磁控溅射法形成 Zr-Al 合金, 阳极氧化之后, 复合膜中形成的 ZrO_2 为单斜相和四方相, 铝含量越多, 四方相占比就越大。铝含量(原子分数)为 11% 或 16% 时, 只能检测到四方相; 当铝含量为 26% 时, 阳极氧化膜为非晶。当铝含量为 11% 时, 100 V 电压化成得到的阳极箔比容最高, 这归功于上述相变过程。在此基础上, Habazaki 等^[73]用磁控溅射法在光箔上沉积了 Zr-Si/Zr-Al/Zr-Y 合金膜(图 8c), 有效提高了复合膜的介电常数和阳极箔的比容。严季新^[74]以 TiO_2 为靶材, 氩气为保护气, 在沉积温度为 200~450 °C, 气压为 0.5~2.5 Pa 的环境下射频磁控溅射沉积 2~10 min, 最后在硼酸体系阳极氧化, 制备了中高压电解电容器用 $Al_2O_3-TiO_2$ 复合阳极箔。

1.3.3 离子镀膜法(IP)

IP 是在 VE 和 SD 基础上发展而来的镀膜技术, 它结合了辉光放电、等离子体技术和真空蒸发技术。在真空室内将被蒸发物质或气体电离, 高能粒子持续轰击基体, 并逐渐沉积到基体表面。镀膜时基体带负偏压, 始终受高能粒子的轰击, 大大提高了膜层离子能量, 膜层附着力强, 容易在较低温度下反应沉积。多弧离子镀是一种基于冷阴极真空弧光放电理论而产生的离子镀技术, 也称阴极电弧离子镀。

2008 年, 武汉科技大学的潘应君课题组周青青^[75]使用多弧离子镀沉积法在铝箔表面沉积了 TiCN 薄膜, 发现沉积后采用随炉冷却会形成晶态的 TiCN, 而用液氮冷却方式却可以得到粒度更细的非晶态或者微晶 TiCN; 此外, 该复合铝箔的耐蚀性能明显高于传统刻蚀工艺铝箔, 具有较强的温度敏感性^[76, 77]。2011 年, 谭密^[78]用多弧离子镀技术制备 TiC_xN_{1-x} 复合铝箔, 然而 TiCN 薄膜的导电性比较好, 耐压性能很差, 所以只能用于阴极箔, 2017 年, 张继保^[67]提出将高介电常数材料通过球磨的方式制成微米级的纳米团聚体, 4500~5500 °C 热熔化之后, 用等离子枪喷涂在基底表面, 制备电解电容器用复合阳极箔。

1.4 化学气相沉积法(CVD)

常用的有金属有机化学气相法(MOCVD)、常压 CVD 法(APCVD)、低压 CVD 法(LPCVD)、等离子体增强法(PECVD)、原子层沉积法(ALD)和分子层沉积法(MLD)。目前化学气相沉积技术在制备高比容铝电解电容器阳极箔的应用中仍处于初期探索阶段。

1.4.1 金属有机化学气相沉积法(MOCVD)

MOCVD 的沉积主要有 3 个过程(如图 9 所示):

(1) 气化过程: 将前驱体气化并输送到反应腔。

(2) 沉积过程: 对于基底的加热方式, 一种是采用加热炉作为反应腔加热其中的基底, 另一种是只对

基底加热。前者的优点是可以精确的控制沉积温度, 缺点在于整个反应腔内部都会发生沉积而导致沉积效率低下。后者由于反应腔内温度不均匀, 前驱体在基底附近产生了浓度梯度导致沉积的薄膜均匀性变差。

(3) 废气处理过程: 主要是将未反应完的前驱体或反应后产生的有毒有害气体安全的移除。

Sakabe 等^[79]通过 MOCVD 在 MgO 基底沉积钛酸锶钡薄膜, 制备了具有亚微米厚介电层的高性能多层陶瓷电容器。Galaviz 等^[80]用 MOCVD 在玻璃基板上沉积了纳米结构的 $Al_2O_3-TiO_2$ 复合膜。纳米结构复合膜的晶体结构和表面形态在很大程度上取决于前驱体和沉积温度。虽然通过 MOCVD 制备高比容铝电解电容器用阳极箔的研究还没有报道, 但考虑到其均匀性和台阶覆盖率较好, MOCVD 有很大的应用前景。

1.4.2 原子层沉积法(ALD)

ALD 具有自限制性和自饱和性^[81], 由一系列半反应组成(如图 10)。沉积前可通过表面羟基化处理使基底表面的吸附位点更均匀, 每一个循环有 4 个步骤: (1) 通入前驱体 A, 在基底表面吸附或反应生成单原子层的中间产物; (2) 通入惰性气体, 清洗腔体内的多余前驱体和反应副产物, 并抽真空; (3) 通入前驱体 B, 将上述中间产物完全反应掉, 生成原子层厚度的目标化合物; (4) 通入惰性气体, 再次清洗腔体内的反应副产物, 并抽真空。一个循环周期沉积单原子层厚度的薄膜, 通过改变循环次数就可以精确控制纳米薄膜的厚度。ALD 可分为传统的热 ALD(T-ALD)和等离子增强 ALD(PEALD)。PEALD 通过引入高活性、高能量的等离子体, 可在更低温度下沉积, 同时也拓宽了前驱体和可制备的薄膜材料种类。

2000 年, 塔尔图大学的 Aarik 课题组^[82]用 T-ALD 制备 TiO_2 薄膜, 研究表明: 125~150 °C 时, 薄膜表面光滑; 175~225 °C 时, 薄膜变得粗糙, 生长速率也大大增大, 表面的粗糙度变大是由于在这个温度段, 二

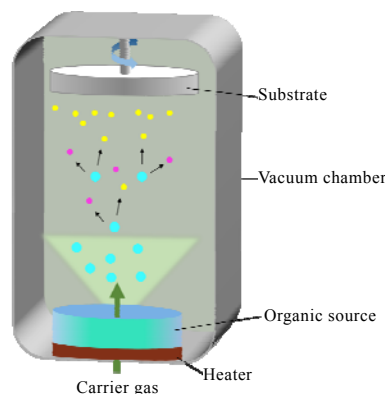


图 9 金属有机气相沉积技术沉积原理

Fig.9 Mechanism diagram of metal-organic chemical vapor deposition

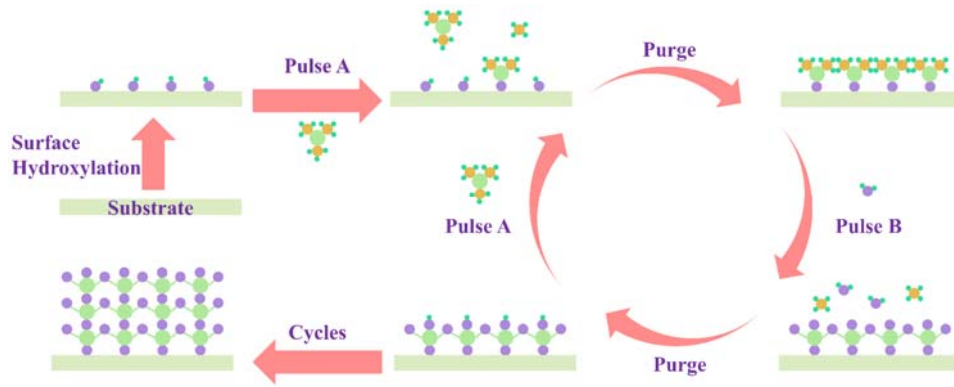


图 10 原子层沉积法沉积原理

Fig.10 Mechanism diagram of atomic layer deposition

氧化钛开始发生晶化。制备铝电解电容器用阳极箔时，通常思路是寻找一个新的高介电常数材料将其沉积到铝箔表面。2011 年，波多黎哥大学的 Li 课题组^[83]将目光转向被人们广泛研究的氧化物 Al_2O_3 和 TiO_2 ，研究表明用 T-ALD 交替沉积 Al_2O_3 和 TiO_2 ，制备出纳米层状结构复合膜，其介电常数(1000)远高于 Al_2O_3 (8~10)和 TiO_2 (30~120)。2015 年，Du 等^[84]首次将 ALD 沉积技术应用到制备高介电复合膜的研究，以高介电阀金属源作为前驱体沉积高介电薄膜，阳极氧化之后得到了高比容铝电解电容器用阳极箔。该工艺的优势在于可以在原子尺度进行沉积，并且沉积的高介电阀金属化合物薄膜与铝基底贴合紧密，不会出现脱膜现象，大大提升了复合膜面积。

2 薄膜质量影响因素及特性

如图 11 所示，LPD(如 ECD、CLPD 等)的沉积温度较低、沉积速率较高，在制备高比容阳极箔时被广泛使用；而 VD(如 CVD、PVD 等)可以沉积出均匀性、粘附性和台阶覆盖率更优异的薄膜，膜厚控制也较容易实现，在未来研究中具有很大发展潜力。



图 11 各种沉积技术的优缺点

Fig.11 Advantages and disadvantages of different deposition technologies

2.1 沉积温度

沉积过程中，沉积温度的影响很大。在液相沉积时通常采用较低温度(0~60 °C)，这是由于高温会破坏处理液的稳定性。王风雨等^[85]研究发现在 Sol-gel 的浸胶过程中，溶胶的粘度会随温度的改变而改变，粘度太大时溶胶不容易进入孔洞中；粘度太小时会降低溶胶的吸附性。郭洪蕾^[12]使用 ELD 沉积 TiO_2 ，发现低温处理液中过氧化氢的稳定性更好，生成钛的过氧化络合物更稳定。

气相沉积则要在高温(200~500 °C)下进行，因为气相沉积需要通过高温来提供反应所需激活能或者使靶材气化，同时高温也会使材料晶化。Wang 等^[86]研究发现用 MOCVD 在 $\alpha-Al_2O_3$ (100)表面沉积 TiO_2 时，500~600 °C 的沉积温度下 TiO_2 薄膜均为锐钛矿，650 °C 时， TiO_2 薄膜出现金红石相(图 12a)，其中沉积温度为 550°C 时晶化质量最好。Zhang 等^[87]在 50~600 °C 通过 DC 磁控溅射沉积 TiO_2 时，只有在 450~500 °C 时薄膜的晶相为锐钛矿和金红石相共存，其余沉积温度下都是锐钛矿相 TiO_2 。Aarik 等^[82]使用 T-ALD 沉积二氧化钛发现，125~150 °C 时，薄膜表面光滑；175~225 °C 时，二氧化钛开始发生晶化，因此薄膜表面变得粗糙；沉积温度更高时，薄膜表面的粗糙度又开始下降(图 12b)。薄膜的有效比表面积也和粗糙度有相同的变化趋势(图 12c)。

相比无定形的 TiO_2 或其他高介电化合物，晶型的化合物具有更高的介电常数，因此在铝箔表面沉积了高介电化合物之后，仍需热处理使其结晶。Du 等^[88]用 Sol-gel 在铝箔表面复合了 $BaTiO_3$ 薄膜，550 °C 热处理后无定形相的 $BaTiO_3$ 都转变成了钙钛矿相(图 12d)。由于高温易影响基底的机械性能，大塚達雄^[89]提出通过减小每次沉积的钛膜的厚度并间歇地重复沉积来形成具有预定厚度钛膜。但是这种方法会大幅增加生产

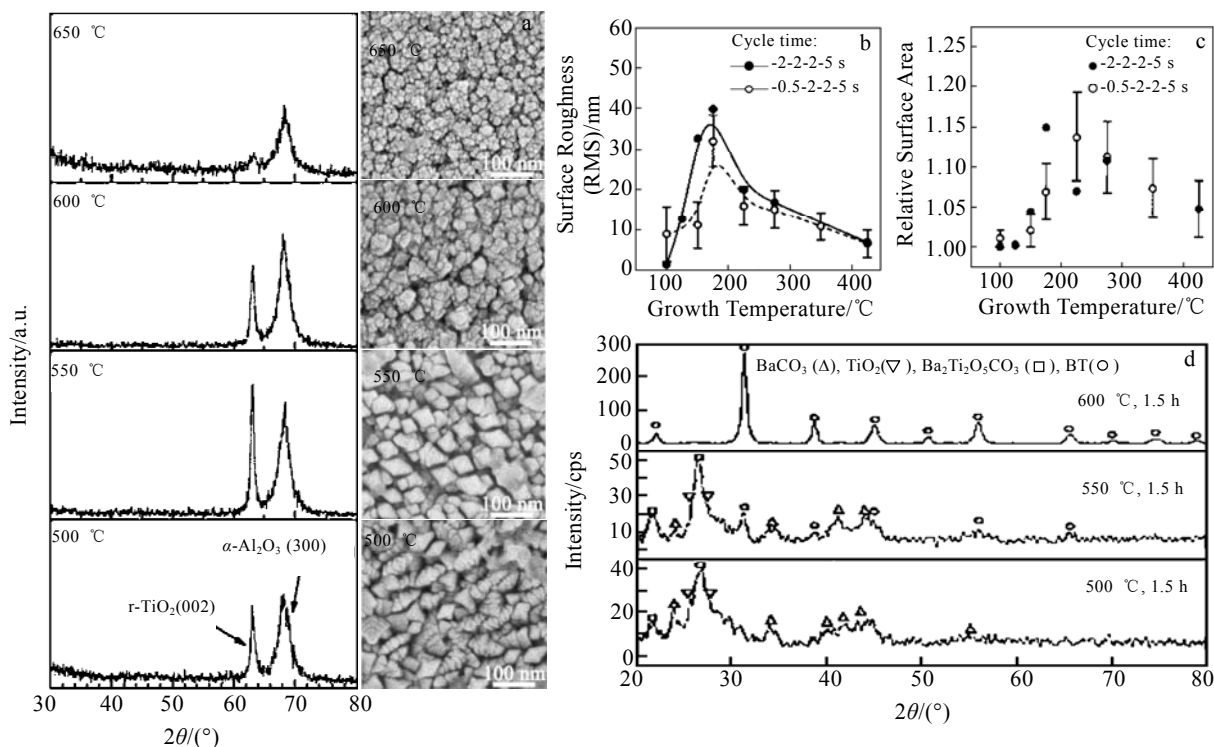


图 12 不同沉积温度得到 TiO₂ 薄膜的 XRD 图谱和 SEM 照片，沉积温度对表面粗糙度和薄膜相对表面积的影响及 BaTiO₃ 粉末不同退火温度下的 XRD 图谱

Fig.12 XRD patterns and the corresponding plan view SEM images of the TiO₂ films grown on α-Al₂O₃ (100) at different deposition temperatures^[86] (a); dependence of surface roughness (b) and relative surface area (c) of films on growth temperature^[82]; XRD patterns of BaTiO₃ powder calcined at different temperatures^[88] (d)

周期。随着射频、等离子体等技术的发展，气相沉积的沉积温度得以降低。其中 PEALD 的沉积温度最低，在 100~200 °C 的温度条件下就可以进行沉积。

2.2 膜厚

为了得到更高的复合介电常数，需要沉积更厚的高介电化合物，但如果沉积厚度太大，会产生堵孔。因此如何精确调控高介电化合物的厚度是优化各种制备技术的工艺参数时需要考虑的问题。

液相沉积时薄膜的沉积厚度受处理液浓度影响较大。在其他条件相同的情况下，浓度太低沉积量必然不高；浓度越高时会使处理液的粘稠度增大，离子扩散更困难，反而会降低沉积厚度^[90]。用 Sol-gel 制备低压铝箔时，一次浸渍涂覆形成的薄膜厚度就可以达到最佳效果，但对于高压铝箔，往往需要多次涂覆来达到目标厚度^[35]。在电化学沉积中，无论是恒电流沉积还是恒电位沉积，薄膜厚度到一定值后，随着沉积时间的延长，薄膜厚度并不增加。若继续加电沉积，会在薄膜表面产生缺陷，大幅降低复合阳极箔的性能^[15]。相比于 LPD，VD 的薄膜厚度较容易实现精确的控制。

尤其是 ALD^[91]可以在原子尺度调控物质表面组成与结构，实现了单原子层精度的可控薄膜生长，被称作“一种真正意义上的纳米技术”。Kia 等^[92]研究发现：T-ALD 每 cycle 可以沉积 20~30 pm 的 TiO₂ 薄膜(图 13a)，PEALD 每 cycle 可以沉积 50~60 pm 的 TiO₂ 薄膜(图 13b)。这为制备(图 13c)所示结构的纳米层状结构薄膜提供了条件，薄膜表面平整且厚度分布也很均匀(如图 13d、13e)。

2.3 均匀性

薄膜均匀性是衡量薄膜质量的一项重要指标。对于 LPD，薄膜的均匀性较难控制。如 ECD，基底表面电位容易受外界因素影响而波动，导致均匀性很差。Sol-gel 制备过程中的每一个因素都会影响薄膜的均匀性，这更加大了均匀性薄膜的制备难度。吴奇等^[93]研究发现在用 Sol-gel 制备时浸渍提拉的速度不同时，氧化锌薄膜的平均厚度不同，浸渍提拉的速度越大，薄膜的不均匀区域就越多。

相比于 LPD，PVD 制备的薄膜均匀性更好，但仍受到设备结构和靶材的限制。曹仁福^[94]通过增加挡板、

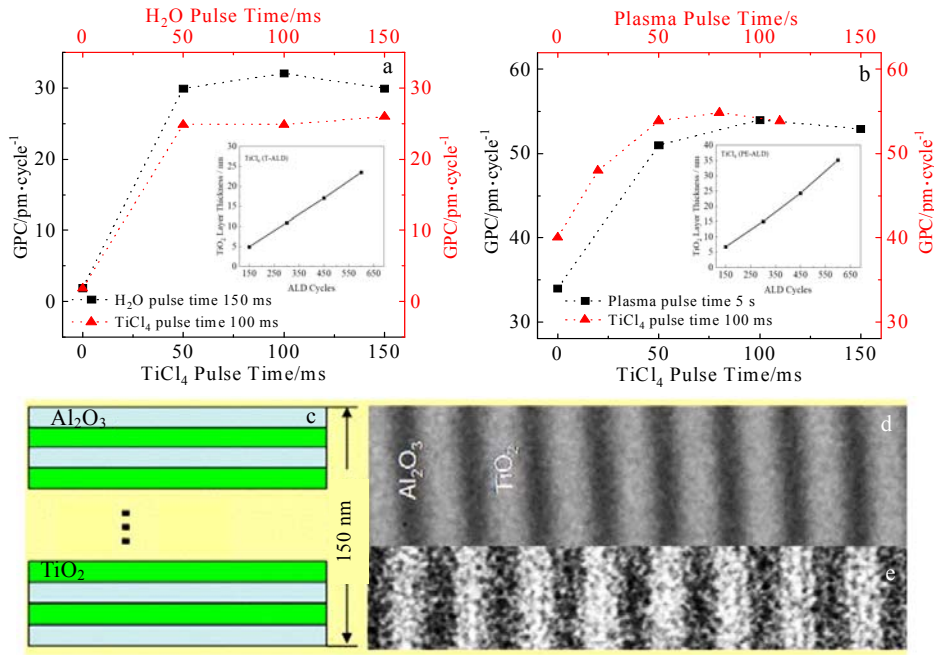


图 13 前驱体通入时间对 T-ALD、PEALD 沉积过程中 GPC 的影响、膜层结构示意图、Ti 和 Al 元素面分布图及 AlO_x/TiO_y 纳米膜层截面的 TEM 照片

Fig.13 GPC as a function of precursor (TiCl₄) and reactant (H₂O and O₂ plasma) pulse time at 290 °C in the thermal process (a) and at 350 °C in plasma process (b)^[92]; schematic of the layered film structure grown by ALD, consisting of Al₂O₃ and TiO₂ oxide layers (c); Ti and Al element mappings calculated from EDS-filtered TEM images (d); TEM bright-field image of the AlO_x/TiO_y nanolaminate produced by ALD (e)^[83]

改变基底运动方式和优化靶基距来提高磁控溅射的薄膜均匀性。Swann 等^[95]提出多靶溅射共沉积系统，通过基片和靶的几何旋转，获得了更高的薄膜均匀性。在各种薄膜沉积技术中，CVD 薄膜均匀性最好，尤其是 ALD 可得到优异的薄膜均匀性，这得益于其沉积过程中的自限制性和自饱和性。Kia 等^[92]用 T-ALD 制备的 TiO₂ 薄膜不均匀性低至 2.2% (图 14a)，PE-ALD 制备的 TiO₂ 薄膜不均匀性则可以达到 0.6% (图 14b)。

2.4 台阶覆盖率

台阶覆盖率是衡量基底跨台阶处薄膜厚度损失的指标，其数值等于跨台阶处膜层厚度与平坦处膜层厚度比值的百分数。当基底为多孔表面时，选择有优异台阶覆盖率的沉积技术很有必要。

PVD 不适合在多孔结构物质的表面沉积，因为被蒸发或溅射的微粒运动具有明显的方向性，因此在多孔材料表面沉积薄膜时会产生阴影效应，从而不能沉积到孔洞里面。LPD 虽能浸润到多孔结构中，但 LPD 很难精准调控薄膜厚度和均匀性，因此也很难得到良好的台阶覆盖率。相比之下，CVD 可以得

到优异的台阶覆盖率。

Fujino 等^[96]用 APCVD 在深宽比为 4.1:1 的基底上沉积 SiO₂，薄膜台阶覆盖率达 83%。Yun 等^[97]用 MOCVD 沉积 Ta₂O₅，实验表明：在低温下用氦气作载气可以得到出色的台阶覆盖率，而衬底温度升高会降低台阶覆盖率。Park 等^[98]用等离子增强 MOCVD 制备 SrTiO₃ 薄膜，发现随着组成(Sr/Ti 比)增加到化学计量组成，台阶覆盖率得到改善，当 Sr/Ti 比继续增加，饱和覆盖率显示为约 55%(图 15a)；沉积温度也会影响台阶覆盖率(图 15b)。Shimizu 等^[99]用 MOCVD 在 Si 台阶上生长 Pb (Zr, Ti)O₃ 薄膜，台阶覆盖率是 71%~86%。基于由前驱体的通入量和粘附概率决定的化学吸附率，Kim 等^[100]提出了一种 ALD 的生长模型，并指出优化前驱物注入时间可以改善台阶覆盖率。之后 Kim 等^[101]用 ALD 在深宽比为 8.7 的基底制备 TiO₂ 薄膜。实验表明，前驱体 TTIP 足够时，平坦表面和孔内底部吸附饱和，在 10 s 的氧等离子体脉冲时间下，化学吸附在表面上的前驱体被完全反应，台阶覆盖率为 100% (图 15c)。

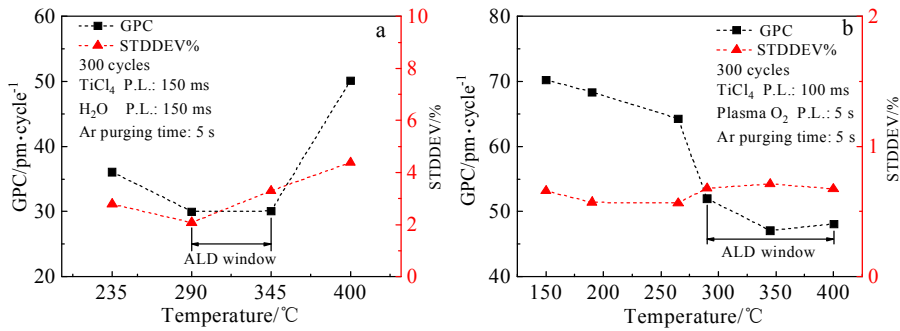


图 14 沉积温度对 T-ALD 和 PE ALD 沉积过程中薄膜均匀性的影响

Fig.14 Growth rate as a function of temperature for the films deposited by applying 300 cycles in the thermal process (T-ALD) (a); at 350 °C in plasma process (PE-ALD) (b)^[92]

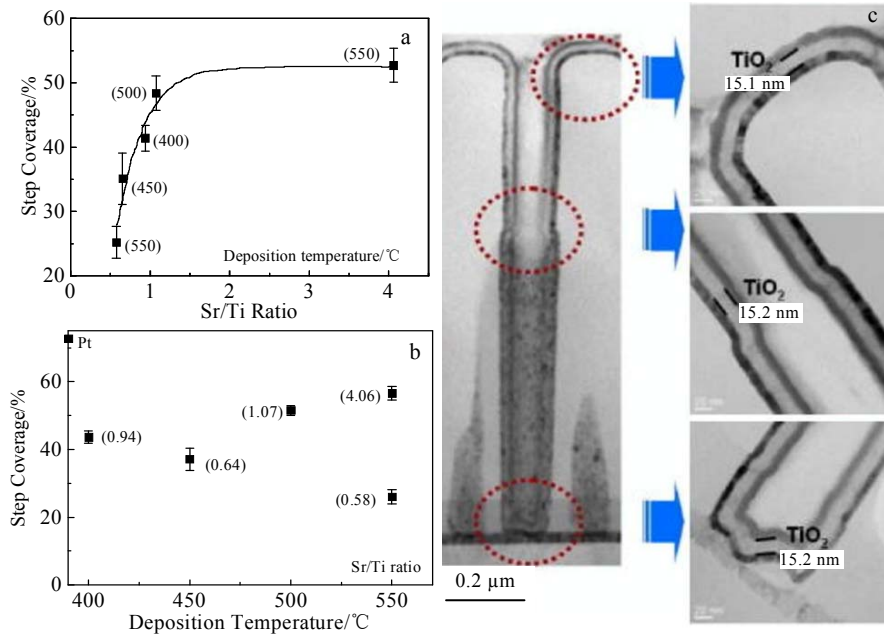


图 15 不同 Sr/Ti 比和沉积温度下 SrTiO₃ 薄膜的台阶覆盖率及氧等离子体脉冲时间为 10 s 时沿孔深的 TiO₂ 膜厚度分布

Fig.15 Step coverage of SrTiO₃ thin films with different Sr/Ti ratios (a) and deposition temperatures (b)^[98]; experimental data for TiO₂ film thickness profile along the depth of a hole when the pulse time of oxygen plasma is 10 s (c)^[101]

2.5 后处理

在铝箔上沉积了高介电金属化合物薄膜之后，还需后处理(热处理)。其必要性主要体现在以下3个方面：

(1) 高温热处理可以使薄膜中残余有机物燃烧更完全、水分蒸发更完全(图16a、16b)。这一点在LPD中尤为重要，因为通常LPD在铝箔表面沉积的是需要高温热处理才能分解成金属化合物的中间体^[60]。VD制备的薄膜中往往会有C的残余，增大了薄膜的电导率，所以需要通过高温热处理使杂质C燃烧从而提高耐压性能。

(2) 高温热处理可以诱导结晶^[102]，从而得到具有更高介电常数的介质膜。相比于金属氧化物，铁电材料在热处理时，由于中间相(具有富含C的特征)的出现延迟了

晶化行为，所以需要更高温度才能转变成需要的晶型，如图 16c 所示，当热处理温度升到 600 °C 时，中间相 Bi_{1.74}Ti₂O_{6.624} 和 Bi₂O₃ 的衍射峰才完全消失^[36, 103]。

(3) 由于晶粒与晶粒之间的匹配性差，内应力也较大，薄膜很容易开裂，高温热处理可以消除热应力。北海道大学的 Ryusaburo 课题组 Takahashi^[104] 研究发现热处理会在铝箔表面产生一层含有晶态 γ -Al₂O₃ 的热氧化膜。日本东北大学的 Hideaki 课题组^[29] 在使用 Sol-gel 制备 Al-Zr 复合膜时也发现：热处理过程会在铝箔与金属化合物界面处生长一层热氧化膜。热处理期间形成的热氧化膜可以提高形成效率，节省形成电能等^[105]，但热氧化膜太厚时可能会挤掉高介电薄膜。早期的热处理方

式是将样品放入炉膛中，以一定的升温速率从室温加热到指定温度，保温一段时间得到晶态薄膜，最后自然冷却到室温。杜显峰^[106]改用快速热处理对样品进行处理，即先将炉温升到指定温度，将样品快速放入炉膛中，保温一段时间之后快速取出。这样的快速热处理方式的升温时间短，生成的热氧化膜就更薄。

2.6 比容特性

在铝箔表面沉积高介电化合物形成复合阳极箔可以得到高比容的铝电解电容器用阳极箔。除了研究薄膜制备方法对比容的影响，比容的主要因素还有以下 4 点：

(1) 复合不同高介电化合物对比容的提升各不相同。如表 1 所示，早期研究都是沉积介电常数很高的铁电陶瓷薄膜材料如 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ ^[34]、 BaTiO_3 ^[43]、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ^[36]和 SrTiO_3 ^[38]。虽然铁电材料的介电常数高，但由于结晶温度较高、自身含有的缺陷较多以及耐压性能较差，所以后来开始转向沉积阀金属氧化物薄膜如 ZrO_2 ^[31]、 Nb_2O_5 ^[64]、 TiO_2 ^[40]等，其中研究最多、性能最好的是沉积 TiO_2 薄膜制备的 Al-Ti 复合膜。

(2) 同一化合物的不同晶型会有不同的介电常数。为了得到具有更高介电常数的化合物晶型，通常在阳极氧化之前进行热处理。热处理的温度越高、热处理时间越长，化合物的晶化程度和质量就越高，但受制于铝的熔点 (660 °C)，热处理温度也不能太高。扬州大学的赵静课题组通过磁场辅助 HPM 制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合膜^[26]，磁场产生的磁致涡流效应有助于提高复合膜中锐钛矿相 TiO_2 的含量，增大了复合膜的介电常数，20 V 化成之后的阳极箔比容可以达到 $58.29 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。厦门大学的孙岚课题组^[16]

采用 ELD 选取锐钛矿的 TiO_2 作为 EPD 中的带电颗粒，直接将晶型的 TiO_2 复合到了铝箔表面，20 V 化成后，比容可以达到 $74.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。为了降低 TiO_2 的结晶温度，本课题组^[40]选取乳酸加乙酰丙酮作为双螯合剂，在室温下制备了锐钛矿 TiO_2 溶胶，通过 Sol-gel 和阳极氧化工艺制备了高比容复合阳极箔，21 V 化成后，耐压 V_1 达到 21.63 V 的同时比容能达到 $101.72 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，相比只用乳酸做螯合剂时提高了 11%。聊城大学有色金属研究院的 Ban^[107]发现用硼酸化成，530 V 化成箔的比容是 $0.5714 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，耐压为 531.5 V，而在硼酸化液中加入酒石酸，可以促进结晶阳极氧化物的形成，从而提高化成箔的比容 ($0.6320 \mu\text{F}/\text{cm}^2$)，但由于严重的相变和收缩而引起的空腔和裂缝，其耐压性能会降低 (530.2 V)。

(3) 对阳极箔进行改性，主要分为表面改性和掺杂改性。任秀红^[108]使用表面活性剂对铝箔表面改性，发现铝箔的电性能有所提高，但没有深入研究在腐蚀箔的表面改性。Du、Wang 等^[46, 47]分别用聚乙烯醇(PVA)和 3-MPS 对低压腐蚀箔和高压腐蚀箔表面改性来提高 TiO_2 在腐蚀铝箔表面的沉积量。对于化成电压为 20 V 的低压腐蚀箔，耐压达到 21.20 V 的同时比容可以达到 $131.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ；对于化成电压为 400 V 的高压腐蚀箔，耐压达到 405 V 的同时比容可以达到 $0.0425 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。李厚刚^[109]在铝箔表面复合 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 时发现，掺杂 10%Bi 和 10%La 能提高比容。尤其是掺杂 10%La，200V 化成后，耐压达到 216.3 V 的同时比容可以达到 $2.17 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，比容提升了 26.2%，耐压提升了 7.8%。

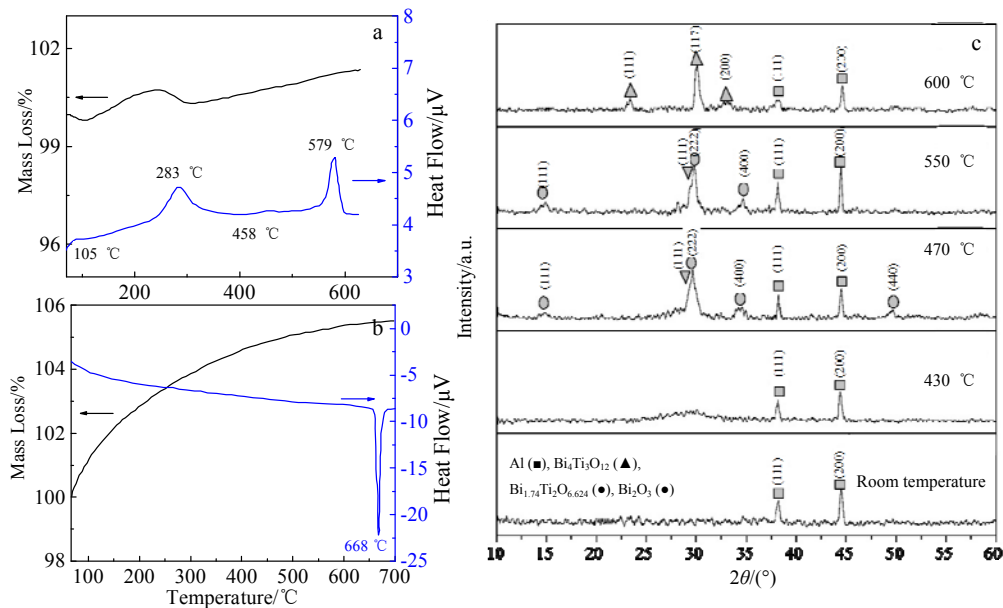


图16 Al/BTO凝胶和Al的TG-DSC曲线及Al/BTO的高温XRD图谱

Fig.16 TG-DSC curves of Al/BTO gel (a) and Al (b); XRD patterns of Al/BTO at high temperatures(c)^[33]

(4)在铝箔表面沉积合金膜或在合金箔上沉积高介电材料都可以在一定程度上提高阳极箔的性能。日本东北大学的 Hiroki 课题组^[73]用磁控溅射法在铝光箔表面沉积了一层 Zr-Si/Zr-Al 合金,通过形成由晶型高介氧化物和非晶型高电阻氧化物组成的复合氧化膜,其中单斜相 ZrO₂ 向四方相转变,100V 形成电压下 Zr-10%Si/Zr-11%Al (原子分数)合金上形成的阳极氧化膜比纯 Zr 金属上形成的阳极氧化膜的比容都高。但磁控溅射的台阶覆盖率很差,并不适用于腐蚀箔。佐贺诚^[110]提出把 Al-Ti 合金箔和铝箔层压在一起形成多层叠合金箔,20 V 的化成电压下,耐压达到 23.4 V 的同时比容可以达到 126.3 μF/cm²。但合金法有三大缺陷制约了其工业化应用,一是合金箔的腐蚀工艺尚不完善,二是没有与之配套的阳极氧化工艺^[111, 112],三是成本很高。因此,对于直接沉积合金的制备技术目前仍不能满足工业化要求。

2.7 耐压特性

耐压特性也是衡量阳极箔性能的一个重要参数,复合高介电常数化合物时往往导致耐压特性降低,这是由于引入化合物的击穿场强小于氧化铝。热处理诱发的结晶虽然提高了复合膜的介电常数,但由于结晶时的收缩过程而产生了更多的缺陷,降低了耐压特性^[113,114]。所以耐电压也是必须要关注的一个性能参数,只有提高比容 *C* 和耐电压 *V* 的乘积(即 *CV* 值),才满足工业生产要求。提高耐压性能的途径主要有以下 3 个:

(1)退火处理及补形成。在形成(即阳极氧化)时,铝箔表面会形成水合氧化膜以及龟裂等缺陷,退火会使氧化膜中的应力释放,龟裂缝隙张开,通过后续的补形成可以迅速将这些缝隙用 Al₂O₃ 填平,提高复合膜的致密性和耐压性能^[115]。随着退火次数的增加,耐压性能会更好,但超过 2 次之后,比容反而会降低,这是由于复合膜厚度增大导致的^[106]。

表 1 不同复合阳极箔的电性能

Table 1 Electrical properties of different composite anode foils

Composite material	<i>C</i> / μF·cm ⁻²	Δ <i>C</i> / %	<i>V_i</i> / <i>V_r</i> / (V)	<i>CV</i> / μF·V·cm ⁻²	Δ <i>CV</i> / %	Deposition method	Ref.
BaTiO ₃	95.66	46.36	22.36/21	2139	38.90	Sol-gel	[44]
	78.77	48.93	27.36/25	2155	38.50	Sol-gel	[88]
	1.317	12.09	372.8/375	491	9.35	Sol-gel	[106]
	3.16	43.0	123/100	388.68			
	1.29	25.2	330/300	425.7	-	vacuum infiltration	[51]
	0.64	20.8	545/500	348.8			
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	98.51	47.76	22.9/21	2256	43.42	Sol-gel	[106]
	1.355	15.32	372.8/375	505	12.47		
	82.85	56.64	27/25	2237	43.77	Sol-gel	[36]
(Ba _{0.5} Sr _{0.5})TiO ₃	94.32	41.47	22.9/21	2160	37.32	Sol-gel	[106]
	2.7	35	-/200	-	-	Sol-gel	[41]
	2.17	26.2	216.3/200	469	7.8	Sol-gel	[109]
SiO ₂	0.0025	39	1050/1000	2.625	-	Sol-gel	[116]
Nb ₂ O ₅	49.1	20	-/30	-	-	CPM	[64]
	0.0158	27	-/500	-	-	ELD	[102]
ZrO ₂	2.634	18	-/100	-	-	ELD	[114]
	0.732	11	-/530	-	-	ELD	[25]
	2.68	36.6	120/100	98.088	-		
	0.51	27.5	640/600	14.025	-	Vacuum infiltration	[49]
	72.8	24.8	-/20	-	-	HPM	[61]
	74.5	20	-/20	-	-	EPD	[16]
	75.7	22	-/20	-	-	ELD	[23]
	91.2	38	23.2/20	2115.84	26	HPM	[24]
	98	40	23.4/20	2293.2	-	HPM	[118]
	101.72	24.24	21.63/20	2200	22.07	Sol-gel	[40]
131.5	60.62	21.2/20	2775	54	Surface self-assembly method	[46]	
58.29	10.1	-/20	-	-	ELD	[26]	
101	51.49	21.4/21	2161	37.38			
1.386	17.96	361.5/375	501	11.58	Sol-gel	[106]	
3.54	60.2	115/100	407.1				
1.38	34.0	330/300	455.4	-	Vacuum infiltration	[52]	
0.69	30.2	510/500	351.9				
1.188	6.55	392.4/350	466.12	4.97			
0.03787	11.98	396.4/400	15.01	10.64	ELD	[19]	
0.0425	44.26	405/400	17.2125	43.20	Surface self-assembly method	[47]	
1.02	36	-/560	-	-	SD	[74]	

(2) 选取耐压性能更好的材料。日本北海道大学的 Takahashi 课题组^[116]用 Sol-gel 将 SiO_2 复合到铝箔表面, $1000V_f$ 的阳极箔比容可以提高 39%。这是由于 SiO_2 的耐压性能很好, 相同耐压下, SiO_2 复合介质膜的厚度小于 Al_2O_3 复合介质膜的厚度, 因此比容得到提升。考虑到 SiO_2 优异的耐压性能, 电子科技大学的冯哲圣课题组^[117]将 Si 掺杂到 Al 复合氧化膜中, 实验发现: $23V_f$ 的阳极箔, 复合氧化膜厚度为 50 nm; 掺杂 Si 之后耐压可以提升为 23.4 V, 同时复合氧化膜厚度降低为 32 nm。

(3) 引入合适厚度的高介电薄膜。增大沉积厚度可以提高阳极箔的比容和耐压特性, 但是腐蚀箔表面为多孔结构, 沉积厚度过大时薄膜的均匀性就变差, 导致界面应力变化, 裂纹和缺陷增多, 耐压性能变差^[113]。

3 结果与展望

本文系统阐述了不同薄膜沉积技术的沉积原理, 研究了阀金属化合物在制备铝电解电容器用高比容复合阳极箔中的应用。现阶段采用的沉积技术主要是 LPD, 而 CVD 的应用仍在初期探索中, 且目前选取的高介电材料与铝基底的晶格匹配性不好, 表面缺陷较多, 耐压性能不好。因此高比容铝电解电容器用阳极箔的制备仍有较大的发展空间, 主要可以从以下 4 个方面开展研究:

(1) 由于 LPD 的工艺特点, 薄膜的均匀性、致密性和台阶覆盖率等性能均不好。后期可以由 LPD 转变到 CVD, 通过制备出均匀性更好、更致密、台阶覆盖率更高的薄膜, 从而得到耐压性能更好、有效面积更大的高比容阳极箔, 实现铝电解电容器的小型化和轻量化。

(2) 目前复合高介电常数的阀金属化合物的技术对阳极箔电性能提升机理的研究还很少。高介电常数化合物如何影响复合介质层的介电常数, 阳极氧化过程中产生的混合介质层如何影响复合阳极箔的介电常数, 如何建立理论模型来精确地计算复合阳极箔的介电常数, 进一步细化复合阳极箔电性能的提升机理和研究其对应的理论模型具有很大的研究价值和理论指导意义。

(3) 发展高效的合金箔腐蚀技术和配套的阳极氧化技术来制备高比容的复合阳极箔也是将来研究的一个方向。也可以用刻蚀技术取代腐蚀技术, 通过激光技术对合金箔进行刻蚀, 直接形成高比面积的合金箔。除了这 2 种减材制造技术, 还可以通过增材制造技术制备具有高比面积的合金箔。如将 2 种(或多种)阀金属粉末复合在一起, 烧结之后直接形成具有高比

表面积的合金箔。

(4) 由于目前制备复合阳极箔时选择的高介电化合物的耐压性能都比 Al_2O_3 的耐压性能差, 与铝基底的匹配性也不好, 复合界面存在很多缺陷和裂纹。因此寻找耐压性能更好的、与铝基底晶格匹配性更好的高介电材料进行复合, 从而得到耐压性能更好的复合阳极箔也是未来的一个研究方向。

参考文献 References

- [1] Feng Zhesheng(冯哲圣). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2004, 18(10): 72
- [2] Zhu S Q, Ban C L, Tao X Q et al. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*[J], 2015, 26: 6750
- [3] Wang X T, Zhang Z B, Fu T S et al. *Scientific Reports*[J], 2017, 7: 2675
- [4] Li J L, Li F, Zhuang Y Y et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2014, 116(7): 074 105
- [5] Hu W B, Liu Y, Withers R L et al. *Nature Materials*[J], 2013, 12(9): 821
- [6] Li Gang(李 刚), Gao Ya(高 雅), Zhao Qinghua(赵清华). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(7): 2252
- [7] He Guilin(何桂丽), Wang Jianzhong(王建中). *Electronic Components & Materials(电子元件与材料)*[J], 2020, 39: 10
- [8] Li Cheng(李 成), Dou Xiaoliang(窦晓亮), Qu Peng(曲 鹏). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(S1): 420
- [9] Nagayama H. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1988, 135(8): 2013
- [10] Shi Y M, Li H N, Li L J. *Chemical Society Reviews*[J], 2015, 44(9): 2744
- [11] Louh R F, Hsu Y H. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2003, 79(2-3): 226
- [12] Gou Honglei(郭洪蕾). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2006
- [13] Kamada K, Tokutomi M, Enomoto N et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2005, 15(33): 3388
- [14] Bu Junfu(布俊福). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Xiamen: Xiamen University, 2011
- [15] Ma Y L, Sun X B, Wang Y Q et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*[J], 2002, 21(6): 13
- [16] Sun L, Bu J F, Guo W X et al. *Electrochemical and Solid-State Letters*[J], 2012, 15(1): E1
- [17] Li Xiaojie(李晓洁), Wu Hongda(吴洪达), Cai Xiaoyu(蔡小

- 宇) *et al. Journal of Guangxi University of Science and Technology*(广西科技大学学报)[J], 2017, 28(4): 113
- [18] Zhitomirsky I. *Materials Letters*[J], 1998, 33(5-6): 305
- [19] Zhou Lei(邹雷). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2011
- [20] Kamada K, Mukai M, Matsumoto Y. *Electrochimica Acta*[J], 2002, 47(20): 3309
- [21] Ma L B, Zhang Z M, Gao W B *et al. Electronic Components & Materials*[J], 2008(3): 29
- [22] Ma L B, Zhu X F. *Electronic Components & Materials*[J], 2010, 29(7): 40
- [23] Bu J F, Sun L, Wu Q *et al. Science China Chemistry*[J], 2011, 54(10): 1558
- [24] Feng Z S, Chen J J, Zhang C *et al. Ceramics International*[J], 2012, 38(3): 2501
- [25] Ban Chaolei(班朝磊), Shao Xin(邵鑫), Wang Changzheng(王长征) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2013, 34(12): 161
- [26] Zhao Jing(赵静), Wang Tianpeng(王天鹏), Ma Kunsong(马坤松) *et al. China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2018, 31(6): 63
- [27] Yao L, Liu J H, Yu M *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(5): 825
- [28] Zhao Jing(赵静), Hu Bin(胡斌), Wang Tianpeng(王天鹏) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2017, 38(7): 151
- [29] Watanabe K, Sakairi M, Takahashi H *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 1999, 473(1): 250
- [30] Watanabe K, Sakairi M, Takahashi H *et al. Journal of the Surface Finishing Society of Japan*[J], 1999, 50(4): 359
- [31] Park S S, Lee B T. *Journal of Electroceramics*[J], 2004, 13(1-3)
- [32] Koyama S, Kikuchi T, Sakairi M *et al. Electrochemistry*[J], 2007, 75(8): 573
- [33] Watanabe K, Sakairi M, Takahashi H *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2001, 148(11): B473
- [34] Xu Y. *Ceramics International*[J], 2004, 30(7): 1741
- [35] Watanabe K, Sakairi M, Takahashi H *et al. Electrochemistry*[J], 2001, 69(6): 407
- [36] Du X F, Xu Y L. *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(10): 1923
- [37] Du X F, Xu Y L, Ma H X *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2008, 91(7): 2079
- [38] Wang Yinhua(王银华), Yang Jun(杨军), Chen Jianjun(陈建军) *et al. Journal of Functional Materials and Devices*(功能材料与器件学报)[J], 2007(4): 362
- [39] Du X F, Men K, Xu Y L *et al. Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2014, 7(2): 310
- [40] Du X F, Men K, Xu Y L *et al. J Colloid Interface Sci*[J], 2015, 443: 170
- [41] Wang Y H, Yang J, Wang J Z. *Ceramics International*[J], 2008, 34(5): 1285
- [42] Ban C L, He Y D, Shao X. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(1): 133
- [43] Du X F, Xu Y L. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2007, 45(1): 57
- [44] Du X F, Xu Y L. *Thin Solid Films*[J], 2008, 516(23): 8436
- [45] Du X F, Xu Y L, Qin L *et al. American Journal of Analytical Chemistry*[J], 2014, 5(3): 149
- [46] Du X F, Lin B G, Li B *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2017, 27(11): 1606042
- [47] Wang J P, Cheng F Y, Du X F *et al. Journal of Inorganic Materials*[J], 2018, 33(6): 617
- [48] Chen F, Park S S. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*[J], 2015, 4(8): 293
- [49] Chen F, Park S S. *Korean Journal of Materials Research*[J], 2016, 26(3): 160
- [50] Xiang L, Park S S. *Applied Surface Science*[J], 2016, 388: 245
- [51] Xiang L, Park S S. *Thin Solid Films*[J], 2017, 623: 19
- [52] Xiang L, Park S S. *Key Engineering Materials*[J], 2017, 737: 143
- [53] Yang Bangchao(杨邦朝), Feng Zhesheng(冯哲圣), Chen Jinju(陈金菊). *Chinese Patent*(中国专利), 1502719[P], 2004
- [54] Feng Zhesheng(冯哲圣). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2003
- [55] Chen Jinju(陈金菊), Feng Zhesheng(冯哲圣), Guo Honglei(郭洪蕾) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2006(2): 56
- [56] Liang Zi(梁孜), Sun Baorui(孙保瑞), Feng Zhesheng(冯哲圣). *Electronic Components & Materials*(电子元件与材料)[J], 2010, 29(6): 18
- [57] Chen Jinju(陈金菊). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2006
- [58] Chen Jinju(陈金菊), Jiang Meilian(蒋美连), Feng Zhesheng(冯哲圣) *et al. Electronic Components & Materials*(电子元件与材料)[J], 2005, 24(8): 8

- [59] Han Likun(韩莉坤). *Thesis for Master(硕士论文)[D]*. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2004
- [60] Chen Jinju(陈金菊), Gu Deen(顾德恩), Feng Zhesheng(冯哲圣) *et al. Journal of Functional Materials(功能材料)[J]*, 2005, 36(3): 399
- [61] Gu Deen(顾德恩), Chen Jinju(陈金菊), Feng Zhesheng(冯哲圣) *et al. Journal of Functional Materials(功能材料)[J]*, 2004, 35(5): 600
- [62] Chen J J, Feng Z S, Yang B C. *Journal of Materials Science[J]*, 2006, 41(2): 569
- [63] Chen J J, Feng Z S, Jiang M L *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry[J]*, 2006, 590(1): 26
- [64] Feng Z S, Chen J J, Zhang R *et al. Ceramics International[J]*, 2012, 38(4): 3057
- [65] Mochizuki Takashi(望月隆). *Japan Patent(日本专利)*, 昭63-304613[P], 1988
- [66] Akamatsu Takayoshi(赤松孝義). *Japan Patent(日本专利)*, 平3-196510[P], 1991
- [67] Zhang Jibao(张继宝). *Chinese Patent(中国专利)*, 107731530A[P], 2018
- [68] Mozalev A, Habazaki H, Hubálek J. *Electrochimica Acta[J]*, 2012, 82: 90
- [69] Mozalev A, Sakairi M, Takahashi H. *Journal of the Electrochemical Society[J]*, 2004, 151(11): F257
- [70] Mozalev A, Sakairi M, Takahashi H *et al. Thin Solid Films[J]*, 2014, 550: 486
- [71] Mozalev A, Vázquez R M, Bittencourt C *et al. Journal of Materials Chemistry C[J]*, 2014, 2(24): 4847
- [72] Koyama S, Aoki Y, Nagata S. *Journal of Solid State Electrochemistry[J]*, 2010, 15(10): 2221
- [73] Habazaki H, Koyama S, Aoki Y *et al. ACS Appl Mater Interfaces[J]*, 2011, 3(7): 2665
- [74] Yan Jixin(严季新), Chen Jian(陈健), Wang Jianzhong(王建中) *et al. Chinese Patent(中国专利)*, 108010723A[P], 2018
- [75] Zhou Qingchun(周青春). *Electronic Components & Materials(电子元件与材料)[J]*, 2008 (3): 32
- [76] Pan Yingjun(潘应君). *Materials Science and Technology(材料科学与工艺)[J]*, 2011(3): 76
- [77] Pan Y J, Xuan S Z, Tan M *et al. Journal of Inorganic Materials[J]*, 2010, 25(9): 975
- [78] Tan Mi(谭密). *Thesis for Master(硕士论文)[D]*. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2011
- [79] Sakabe Y, Takeshima Y, Tanaka K. *Journal of Electroceramics[J]*, 1999, 3(2): 115
- [80] Perez J A G, Valero J, Garcia J R V *et al. Journal of Alloys and Compounds[J]*, 2010, 495(2): 617
- [81] Nie Xianglong(聂祥龙), Ma Dayan(马大衍), Xu Kewei(徐可为). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J]*, 2015, 44(11): 2907
- [82] Aarik J, Aidla A, Mändar H *et al. Journal of Crystal Growth[J]*, 2000, 220(4): 531
- [83] Li W, Chen Z J, Premnath R N *et al. Journal of Applied Physics[J]*, 2011, 110(2): 024 106
- [84] Du X F, Lin B G, Xu Y L. *Chinese Patent(中国专利)*, 105355433A[P], 2016
- [85] Wang Fengyu(王风雨). *Thesis for Master(硕士论文)[D]*. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2006
- [86] Wang W G, Wang M X, Feng X J *et al. Materials Chemistry and Physics[J]*, 2018, 211: 172
- [87] Zhang Y Y, Ma X Y, Chen P L *et al. Journal of Crystal Growth[J]*, 2007, 300(2): 551
- [88] Du X F, Xu Y L. *Journal of the American Ceramic Society[J]*, 2008, 91(7): 2360
- [89] Otsuka Tatsuo(大塚達雄). *Japan Patent(日本专利)*, 昭63-255910[P], 1988
- [90] Ma Hanxiao(马含笑). *Thesis for Master(硕士论文)[D]*. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2007
- [91] Leskelä M, Ritala M. *Angewandte Chemie International Edition[J]*, 2003, 42(45): 5548
- [92] Kia A M, Bönhardt S, Zybelle S *et al. Physica Status Solidi (a)[J]*, 2019, 217: 1 800 769
- [93] Wu Qi(吴奇), Shen Huiyuan(申慧渊), Yan Saining(严赛宁). *Materials Protection(材料保护)[J]*, 2019, 52(10): 41
- [94] Cao Renfu(曹仁福). *Vacuum(真空)[J]*, 1998(1): 6
- [95] Swann S, Collett S A, Scarlett I R. *Journal of Vacuum Science & Technology A[J]*, 1990, 8(3): 1299
- [96] Fujino K, Egashira Y, Shimogaki Y *et al. Japanese Journal of Applied Physics[J]*, 1994, 33: L473
- [97] Yun J H, Rhee S W. *Thin Solid Films[J]*, 1997, 292(1-2): 324
- [98] Park S Y, Choi J, No K. *Japanese Journal of Applied Physics[J]*, 2001, 40: 2456
- [99] Shimizu M, Hyodo S, Fujisawa H *et al. MRS Proceedings[J]*, 2011, 433: 201
- [100] Kim J Y, Ahn J H, Kang S W *et al. Journal of Applied Physics[J]*, 2007, 101(7): 073 502
- [101] Kim J Y, Kim J H, Ahn J H *et al. Journal of the Electrochemical Society[J]*, 2007, 154(12): H1008

- [102] Jang J H, Kim T Y, Kim N J *et al.* *Materials Science and Engineering B*[J], 2011, 176(18): 1505
- [103] Li Hougang(李厚刚), Xu Youlong(徐友龙), Wang Fengyu(王风雨) *et al.* *Electronic Components & Materials*(电子元件与材料)[J], 2005(3): 54
- [104] Takahashi H, Ikegami C, Seo M *et al.* *Journal of Electron Microscopy*[J], 1991, 40(2): 101
- [105] Chang J K, Lin C M, Liao C M *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2004, 151(3): B188
- [106] Du Xianfeng(杜显锋). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2008
- [107] Ban C L, He Y D, Shao X. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2013, 24(9): 3442
- [108] Ren Xiuhong(任秀红). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2010
- [109] Li Hougang(李厚刚). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2005
- [110] Makoto Saga(佐贺诚). *Japan Patent*(日本专利), 平 5-148563[P], 1993
- [111] Habazaki H, Skeldon P, Thompson G E *et al.* *Philosophical Magazine B*[J], 1996, 73(2): 297
- [112] Habazaki H, Shimizu K, Skeldon P *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1997, 300(1-2): 131
- [113] Lai G C. *Journal of the Ceramic Society of Japan*[J], 1999, 107(12): 1221
- [114] Ban C L, Hou J L, Zhu S Q *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2015, 27(2): 1547
- [115] Ban Chaolei(班朝磊), He Yedong(何业东), Shao Xin(邵鑫). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2011, 32(10): 137
- [116] Sunada M, Takahashi H, Kikuchi T *et al.* *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2007, 11(10): 1375
- [117] Feng Zhesheng(冯哲圣), Yang Bangchao(杨邦朝), Chen Jinju(陈金菊). *Proceedings of 14th National Conference on Electronic Component*(中国电子学会第十四届电子元件学术年会)[C]. Xining: Chinese Institute of Electronics, 2006: 248

Research Progress of Valve Metal Compound in High Specific Capacitance Aluminum Electrolytic Capacitors

Li Zhuo, Du Xianfeng, Li Xiang, Wu Jingjing, Lin Baige, Xiong Lilong

(Xi'an Key Laboratory of Sustainable Energy Materials Chemistry, MOE Key Laboratory for Nonequilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter, School of Chemistry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To meet the development trend of functionalization and miniaturization of electronic products in recent decades, aluminum electrolytic capacitors are facing the same trend to achieve miniaturization and high electrical properties. One of the most effective ways to make it actualize is the preparation of high specific capacitance anode foil. This review systematically introduces the deposition techniques for the preparation of valve metal compounds for aluminum electrolytic capacitors. From the perspective of the film quality prepared by different deposition techniques, we expand the advantages and disadvantages of the various deposition techniques when preparing the anode composite foil for aluminum electrolytic capacitors. Further, the research progress of increasing the electric performance of anode foil by compositing a valve metal thin film was analyzed. Accordingly, several outlooks for promoting the practical applications of high specific capacitance aluminum electrolytic capacitors were proposed.

Key words: high specific capacitance; valve metal compound; aluminum electrolytic capacity; anode foil; thin film deposition technique

Corresponding author: Du Xianfeng, Professor, Xi'an Key Laboratory of Sustainable Energy Materials Chemistry, MOE Key Laboratory for Nonequilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter, School of Chemistry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, E-mail: xianfengdu@mail.xjtu.edu.cn