



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113957504 A

(43) 申请公布日 2022. 01. 21

(21) 申请号 202111146679.1

(22) 申请日 2021.09.28

(71) 申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号

(72) 发明人 徐友龙 李一卓

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任

公司 61200

代理人 白文佳

(51) Int. Cl.

G25D 11/08 (2006.01)

G25D 11/18 (2006.01)

G25D 7/06 (2006.01)

H01G 9/00 (2006.01)

H01G 9/045 (2006.01)

H01G 9/055 (2006.01)

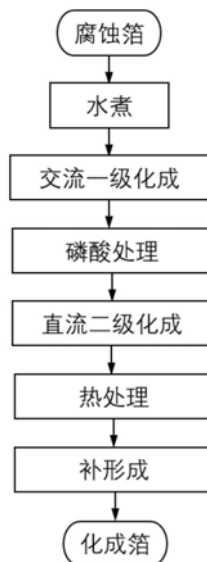
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法

(57) 摘要

一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法,包括以下步骤:将适用于400-700V的高压腐蚀铝箔水煮后烘干,分别连接在交流电源的两端,于交流一级化成液中进行阳极氧化后置于磷酸水溶液中浸泡;然后连接在直流电源正极,负极连接铝箔,于直流二级化成溶液中进行阳极氧化,然后进行热处理,再将铝箔连接在直流电源正极,负极连接铝箔,置于补形成溶液中进行阳极氧化。本发明使用交流电对腐蚀铝箔进行阳极氧化,交流电的正弦特性使其在高电压处对氧化铝膜进行增厚的同时,也会在低电压处对其瑕疵缺陷进行修补,更利于生成致密的氧化铝膜,致密的氧化膜会提高电容器的容量,经本发明处理的高压铝箔相比于传统产品CV提升10%以上。



1. 一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将适用于400-700V的高压腐蚀铝箔水煮后烘干;

2) 将经过水煮的铝箔,分别连接在交流电源的两端,置于温度为60-80℃的交流一级化成液中进行阳极氧化;

3) 将经过交流一级化成的铝箔置于磷酸水溶液中浸泡;

4) 将经过经磷酸浸泡的铝箔连接在直流电源正极,负极连接铝箔,置于温度为70-90℃的直流二级化成溶液中进行阳极氧化;

5) 将经步骤4)处理的铝箔进行热处理;

6) 将经过热处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接铝箔,置于补形成溶液中进行阳极氧化。

2. 根据权利要求1所述的一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法,其特征在于,步骤1)中,水煮的温度为100℃,时间为5-30min。

步骤2)中,阳极氧化的条件为:使用50Hz交流电,交流化成电压为50-300V,交流化成电流密度为100-400mA/cm<sup>2</sup>,经过预处理的铝箔两端电压达到交流化成电压后维持该电压5-60s。

3. 根据权利要求2所述的一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法,其特征在于,步骤2)中,交流一级化成液通过以下过程制备:将主溶质和辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,调节pH至5-6,得到交流一级化成液。

4. 根据权利要求3所述的一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法,其特征在于,主溶质为己二酸铵、壬二酸铵与辛二酸铵中的一种或多种,交流一级化成液中主溶质的质量分数为5%-10%;

辅助溶质为柠檬酸、均苯三甲酸酒石酸和马来酸中的一种或多种,交流一级化成液中辅助溶质的质量分数为1%-5%;

当交流化成电压高于150V时,交流一级化成液还包括纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液,交流一级化成液中纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液的体积分数为0.5-2%,纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液中的SiO<sub>2</sub>质量含量为20%。

5. 根据权利要求1所述的一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法,其特征在于,步骤3)中,磷酸水溶液的质量分数为0.1-1.0%,浸泡时间为30-90s。

6. 根据权利要求1所述的一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法,其特征在于,步骤4)中,阳极氧化的条件为:二级化成电压为400-700V,二级化成电流密度为40-60mA/cm<sup>2</sup>,经磷酸处理的铝箔两端电压达到直流二级化成电压后维持该电压5-10min;

步骤4)中,直流二级化成溶液通过以下过程制备:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,调节pH至5-6,得到直流二级化成溶液;

步骤5)中,热处理的温度为480-550℃,时间为2-4min。

7. 根据权利要求6所述的一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法,其特征在于,主溶质为硼酸、偏硼酸、四硼酸钠与五硼酸铵中的一种或多种;主溶质的质量分数为3-10%;

含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸、均苯三甲酸、酒石酸与马来酸的一种或多种;含多元羧酸辅助溶质的质量分数为0.01-0.5%。

8. 根据权利要求1所述的一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法,其特征在于,步骤6)中,阳极氧化的条件为:使用直流电,补形成电压为400-700V,补形成电流密度为 $30-50\text{mA}/\text{cm}^2$ ,经过热处理的铝箔两端电压达到补形成电压后维持该电压2-5min。

9. 根据权利要求1所述的一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法,其特征在于,补形成溶液通过以下过程制得:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,调节pH至5-6,得到补形成溶液。

10. 根据权利要求9所述的一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法,其特征在于,主溶质为硼酸、偏硼酸、四硼酸钠与五硼酸铵中的一种或多种;主溶质的质量分数为1-5%;

含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸、均苯三甲酸、酒石酸与马来酸的一种或多种;含多元羧酸辅助溶质的质量分数为0.01-0.1%。

## 一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于铝电解电容器领域,具体涉及一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法。

### 背景技术

[0002] 电容器是世界三大无源电子元器件(电阻器、电容器及电感器)之一,在电子元器件产业中占有重要的地位,是电子线路中必不可少的基础电子元器件。铝电解电容器具有成本低、性能优良、工艺成熟、应用方便等优点,在电子元器件及整机中需求量较大。

[0003] 随着电子行业的不断发展,对铝电解电容器的性能要求越来越高,促使铝电解电容器向小型化、长寿命等方向发展。阳极化成箔是铝电解电容器的关键材料,如何提高铝电解电容器阳极箔的比容是电路系统小型化需要解决的核心问题。

[0004] 同时,传统的铝箔直流阳极氧化方法存在着焦耳热大、副反应多、能耗高、氧化膜结晶度低等问题,工艺能耗高,生产出的电极箔比容低,制造高压化成箔成本较高,经济效益较低,难以满足市场需要。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术中高压直流阳极氧化方法产生焦耳热大、副反应多、能耗高、氧化膜结晶度低等技术问题,本发明的目的是提供一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法,该方法能够提高高压化成箔的比容量和化成效率,减少电量消耗。

[0006] 为达上述目的,本发明提供的技术方案如下:

[0007] 一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法,包括以下步骤:

[0008] 1) 将适用于400-700V的高压腐蚀铝箔水煮后烘干;

[0009] 2) 将经过水煮的铝箔,分别连接在交流电源的两端,置于温度为60-80℃的交流一级化成液中进行阳极氧化;

[0010] 3) 将经过交流一级化成的铝箔置于磷酸水溶液中浸泡;

[0011] 4) 将经过磷酸浸泡的铝箔连接在直流电源正极,负极连接铝箔,置于温度为70-90℃的直流二级化成溶液中进行阳极氧化;

[0012] 5) 将经步骤4)处理的铝箔进行热处理;

[0013] 6) 将经过热处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接铝箔,置于补形成溶液中进行阳极氧化。

[0014] 进一步的,步骤1)中,水煮的温度为100℃,时间为5-30min。

[0015] 步骤2)中,阳极氧化的条件为:使用50Hz交流电,交流化成电压为50-300V,交流化成电流密度为100-400mA/cm<sup>2</sup>,经过预处理的铝箔两端电压达到交流化成电压后维持该电压5-60s;

[0016] 进一步的,步骤2)中,交流一级化成液通过以下过程制备:将主溶质和辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,调节pH至5-6,得到交流一级化成液。

[0017] 进一步的,主溶质为己二酸铵、壬二酸铵与辛二酸铵中的一种或多种,交流一级化成液中主溶质的质量分数为5%-10%;

[0018] 辅助溶质为柠檬酸、均苯三甲酸酒石酸和马来酸中的一种或多种,交流一级化成液中辅助溶质的质量分数为1%-5%;

[0019] 当交流化成电压高于150V时,交流一级化成液还包括纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液,交流一级化成液中纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液的体积分数为0.5-2%,纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液中的SiO<sub>2</sub>质量含量为20%。

[0020] 进一步的,步骤3)中,磷酸水溶液的质量分数为0.1-1.0%,浸泡时间为30-90s。

[0021] 进一步的,步骤4)中,阳极氧化的条件为:二级化成电压为400-700V,二级化成电流密度为40-60mA/cm<sup>2</sup>,经磷酸处理的铝箔两端电压达到直流二级化成电压后维持该电压5-10min;

[0022] 步骤4)中,直流二级化成溶液通过以下过程制备:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,调节pH至5-6,得到直流二级化成溶液;

[0023] 步骤5)中,热处理的温度为480-550℃,时间为2-4min。

[0024] 进一步的,主溶质为硼酸、偏硼酸、四硼酸钠与五硼酸铵中的一种或多种;主溶质的质量分数为3-10%;

[0025] 含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸、均苯三甲酸、酒石酸与马来酸的一种或多种;含多元羧酸辅助溶质的质量分数为0.01-0.5%。

[0026] 进一步的,步骤6)中,阳极氧化的条件为:使用直流电,补形成电压为400-700V,补形成电流密度为30-50mA/cm<sup>2</sup>,经过热处理的铝箔两端电压达到补形成电压后维持该电压2-5min。

[0027] 进一步的,补形成溶液通过以下过程制得:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,调节pH至5-6,得到补形成溶液。

[0028] 进一步的,主溶质为硼酸、偏硼酸、四硼酸钠与五硼酸铵中的一种或多种;主溶质的质量分数为1-5%;

[0029] 含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸、均苯三甲酸、酒石酸与马来酸的一种或多种;含多元羧酸辅助溶质的质量分数为0.01-0.1%。

[0030] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0031] 本发明使用交流电对腐蚀箔进行阳极氧化,减少了副反应的发生,降低了阳极氧化的电量消耗,相比于传统的直流阳极氧化电量消耗减少了10%以上;本发明使用交流电对腐蚀铝箔进行阳极氧化,交流电的正弦特性使其在高电压处对氧化铝膜进行增厚的同时,也会在低电压处对其瑕疵缺陷进行修补,更利于生成致密的氧化铝膜,氧化膜的质量是影响高压铝箔性能的关键,致密的氧化膜会提高电容器的容量,因此经本发明处理的高压铝箔相比于传统产品CV提升10%以上;本发明使用工频交流电,更适合在高功率环境下进行阳极氧化,更高的功率意味着更快的阳极氧化速度,因此本方法相比于传统方法整个阳极氧化时间减少15%以上。本发明相比于传统直流阳极氧化方法,减少了电能消耗,提高了性能,降低了时间消耗。

[0032] 进一步的,本发明使用0.01-5wt.%的多元羧酸作为电解液添加剂,羧酸根负离子对于金属离子具有很强的吸附性,可以有效提高化成效率,更利于生成致密氧化铝膜,其与

交流阳极氧化的协调作用,使得高压铝箔的CV得到提高。

[0033] 进一步的,在对铝箔进行阳极氧化前,需要对其进行预处理,将铝箔置于100℃沸水中水煮5-30min。水煮是为了在腐蚀铝箔表面形成一层水合氧化铝膜,该水合膜在后续的阳极氧化过程中,更容易转化为氧化铝介质膜,因此可以有效降低能量消耗,提高形成效率。水合氧化铝膜的厚度与水煮时间正相关,但是过厚的水合膜也会降低铝电解电容器的容量,因此针对本发明所述的400-700V化成,水煮时间为5-30min。

[0034] 进一步的,在交流一级化成中添加纳米 $\text{SiO}_2$ 是为了提高电解液的闪火电压:阳极氧化过程中,氧化膜的生长并不均匀,有缺陷的地方容易被击穿,产生闪火,导致大量电能以热能的形式损失,氧化膜生长缓慢。而加入纳米 $\text{SiO}_2$ 溶胶后,溶胶中的 $\text{SiO}_2$ 胶粒带负电,会在击穿处产生电吸附,由于良好的介电性能,其会加强氧化膜的薄弱点、加快缺陷处的修复,使得电解液的闪火电压得到提升。

[0035] 进一步的,在交流一级化成后进行磷酸处理,可以抑制铝箔表面产生水合反应,但磷酸也会对氧化膜进行一定程度的破坏,造成阳极化成箔耐压的降低。本发明经过实验论证,磷酸水溶液浓度0.1-1.0%为宜,浸泡时间在30-90s为合理范围,

[0036] 进一步的,在直流二级化成后进行热处理,可以让氧化膜层的结构完全转化为结晶型,更适宜于高工作电压的电容器需要。在形成过程中,铝箔表面形成的氧化膜会含有较多的无定形的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,该膜层结构较为疏松,使得化成后铝箔介电性能较差,因此需要在形成后对铝箔进行退火处理,使其膜层转化为结晶的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,提高介电性能。本发明经过实验论证,退火温度根据化成电压不同选择480-550℃为宜。

## 附图说明

[0037] 图1为交流阳极氧化方法的工艺流程图。

[0038] 图2为本方法实施例3制备得到的铝箔隧道状氧化铝孔洞SEM图。

## 具体实施方式

[0039] 下面结合附图对本发明进行详细说明。

[0040] 参见图1,一种高比容的节能的高压铝箔交流阳极氧化方法,包括以下步骤:

[0041] 1) 预处理:将适用于400-700V的高压腐蚀铝箔置于100℃沸水中水煮5-30min,然后烘干。

[0042] 2) 交流一级化成:将经过预处理的铝箔,分别连接在交流电源的两端,置于温度为60-80℃的交流一级化成液中进行阳极氧化,阳极氧化的条件为:使用50Hz交流电,交流化成电压为50-300V,交流化成电流密度为100-400mA/cm<sup>2</sup>。预处理的铝箔两端电压达到交流化成电压后维持该电压5-60s。

[0043] 具体的,进行交流一级化成时,交流一级化成液装入到烧杯中,将两片经过预处理的铝箔放入交流一级化成液中,两片经过预处理的铝箔的端部在交流一级化成液外部,端部分别连接在交流电源的两端。

[0044] 交流一级化成液通过以下过程制备:将主溶质和辅助溶质加入到溶剂中,混合均匀,采用氨水调节pH至5-6,得到交流一级化成液。

[0045] 其中,溶剂为去离子水;

[0046] 主溶质为己二酸铵、壬二酸铵与辛二酸铵中的一种或多种,交流一级化成液中主溶质的质量分数为5%-10%;

[0047] 辅助溶质为柠檬酸、均苯三甲酸、酒石酸和马来酸中的一种或多种,交流一级化成液中辅助溶质的质量分数为1%-5%。

[0048] 当交流化成电压高于150V时,交流一级化成液还包括纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液,纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液的体积分数为0.5-2%,纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液中的SiO<sub>2</sub>质量含量为20%。

[0049] 3) 磷酸处理:将经过交流一级化成的铝箔置于质量分数为0.1-1.0%的磷酸水溶液中浸泡30-90s。

[0050] 4) 直流二级化成:将经过上述经磷酸处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于温度为70-90℃的直流二级化成溶液中进行阳极氧化。阳极氧化的条件为:二级化成电压为400-700V,二级化成电流密度为40-60mA/cm<sup>2</sup>,经磷酸处理的铝箔两端电压达到直流二级化成电压后维持该电压5-10min。

[0051] 直流二级化成溶液通过以下过程制备:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到溶剂中,混合均匀,采用氨水调节pH至5-6,得到直流二级化成溶液。

[0052] 其中,溶剂为去离子水;

[0053] 主溶质为硼酸、偏硼酸、四硼酸钠与五硼酸铵中的一种或多种;主溶质的质量分数为3-10%;

[0054] 含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸、均苯三甲酸、酒石酸与马来酸的一种或多种;含多元羧酸辅助溶质的质量分数为0.01-0.5%。

[0055] 5) 热处理:将经步骤4)处理的铝箔在480-550℃下加热处理2-4min。

[0056] 6) 补形成:将经过热处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于补形成溶液中进行阳极氧化。阳极氧化的条件为:使用直流电,补形成电压为400-700V,补形成电流密度为30-50mA/cm<sup>2</sup>,经过热处理的铝箔两端电压达到补形成电压后维持该电压2-5min。

[0057] 补形成溶液通过以下过程制得:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到溶剂中,混合均匀,采用氨水调节pH至5-6,得到补形成溶液

[0058] 其中,溶剂为去离子水;

[0059] 主溶质为硼酸、偏硼酸、四硼酸钠与五硼酸铵中的一种或多种;主溶质的质量分数为1-5%;

[0060] 含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸、均苯三甲酸、酒石酸与马来酸的一种或多种;含多元羧酸辅助溶质的质量分数为0.01-0.1%。

[0061] 实施例1

[0062] 1) 将适用于400-700V的高压腐蚀铝箔置于100℃沸水中水煮5min,然后烘干;

[0063] 2) 交流一级化成:将烘干的腐蚀铝箔连接在交流电源两端,置入温度为80℃的交流一级化成液中进行交流一级化成;交流一级化成的条件为:使用50Hz交流电,交流化成电压为50V,交流化成电流密度为100mA/cm<sup>2</sup>。腐蚀铝箔两端电压达到50V后维持该电压5s;其中,交流一级化成溶液通过以下过程制备:将主溶质和辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,采用氨水调节pH至5,得到交流一级化成液。主溶质为己二酸铵,交流一级化成液中主溶

质的质量分数为10%；辅助溶质为柠檬酸与马来酸的混合物，交流一级化成液中柠檬酸的质量分数为2%，马来酸的质量分数为2%。

[0064] 3) 磷酸处理：将经过交流一级化成的铝箔置于质量分数为0.1%的磷酸水溶液中浸泡30s；

[0065] 4) 直流二级化成：将经过磷酸处理的铝箔连接在直流电源正极，负极连接普通铝箔，置于温度为90℃的直流二级化成溶液中进行直流二级化成。电直流二级化成的条件为：二级化成电压为400V，二级化成电流密度为60mA/cm<sup>2</sup>，经过磷酸处理的铝箔两端电压达到400V后维持该电压5min。其中，直流二级化成溶液通过以下过程制备：将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中，混合均匀，采用氨水调节pH至5，得到直流二级化成溶液。主溶质为硼酸，主溶质的质量分数为10%；含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸，含多元羧酸辅助溶质的质量分数为0.5%。

[0066] 5) 热处理：将经过直流二级化成的铝箔在480℃下热处理2min；

[0067] 6) 补形成：将经过热处理的铝箔连接在直流电源正极，负极连接普通铝箔，置于温度为90℃的补形成溶液中进行阳极氧化。使用直流电补形成的条件为：补形成电压为400V，补形成电流密度为30mA/cm<sup>2</sup>，化成箔两端电压达到400V后维持该电压2min。其中，补形成溶液通过以下过程制得：将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中，混合均匀，调节pH至6，得到补形成溶液。主溶质为硼酸，主溶质的质量分数为5%；含多元羧酸辅助溶质为马来酸，含多元羧酸辅助溶质的质量分数为0.1%。

[0068] 7) 记录整个流程的电量消耗和用时；将上述方法得到的阳极箔进行比容量测试，记录比容值；进行TV测试，记录耐压值。

[0069] 对比例1

[0070] 1) 将高压腐蚀箔置于100℃沸水中水煮5min，然后烘干；

[0071] 2) 直流化成：将烘干的腐蚀铝箔连接在交流电源两端，置入温度为85℃的硼酸与五硼酸铵的水溶液（硼酸的浓度为10wt.%，五硼酸铵的浓度为1wt.%）中进行直流化成；直流化成的条件为：直流化成电压为400V，直流化成电流密度为50mA/cm<sup>2</sup>。化成箔两端电压达到400V后维持该电压10min；

[0072] 3) 将经过直流化成的铝箔在480℃下热处理2min；

[0073] 4) 将经过热处理的铝箔连接在直流电源正极，负极连接普通铝箔，置于温度为85℃的硼酸与五硼酸铵的水溶液（硼酸的浓度为10wt.%，五硼酸铵的浓度为1wt.%）中进行阳极氧化。使用直流电补形成的条件为：补形成电压为400V，补形成电流密度为50mA/cm<sup>2</sup>，化成箔两端电压达到400V后维持该电压5min。

[0074] 5) 记录整个流程的电量消耗和用时；将上述方法得到的阳极箔进行比容量测试，记录比容值；进行TV测试，记录耐压值。

[0075] 实施例2

[0076] 1) 将高压腐蚀箔置于100℃沸水中水煮10min，然后烘干；

[0077] 2) 交流一级化成：将烘干的腐蚀铝箔连接在交流电源两端，置入温度为80℃的交流一级化成溶液中进行交流一级化成；交流一级化成的条件为：使用50Hz交流电，交流化成电压为100V，交流化成电流密度为150mA/cm<sup>2</sup>。化成箔两端电压达到100V后维持该电压10s；其中，交流一级化成溶液通过以下过程制备：将主溶质和辅助溶质加入到去离子水中，混合

均匀,采用氨水调节pH至6,得到交流一级化成液。主溶质为己二酸铵,交流一级化成液中主溶质的质量分数为10%;辅助溶质为柠檬酸与均苯三甲酸的混合物,交流一级化成液中柠檬酸的质量分数为1%,均苯三甲酸的质量分数为1%。

[0078] 3) 将经过交流一级化成的铝箔置于质量分数为0.1%的磷酸水溶液中浸泡40s;

[0079] 4) 直流二级化成:将经过磷酸处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于温度为90℃的直流二级化成溶液通中进行阳极氧化。使用直流电直流二级化成的条件为:二级化成电压为500V,二级化成电流密度为55mA/cm<sup>2</sup>,化成箔两端电压达到500V后维持该电压6min。其中,直流二级化成溶液通过以下过程制备:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,采用氨水调节pH至6,得到直流二级化成溶液。主溶质为硼酸,主溶质的质量分数为10%;含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸,含多元羧酸辅助溶质的质量分数为0.3%。

[0080] 5) 将经过直流二级化成的铝箔在490℃下热处理2min;

[0081] 6) 补形成:将经过热处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于温度为90℃的补形成溶液中进行阳极氧化。使用直流电补形成的条件为:补形成电压为500V,补形成电流密度为35mA/cm<sup>2</sup>,化成箔两端电压达到500V后维持该电压3min。其中,补形成溶液通过以下过程制得:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,调节pH至5,得到补形成溶液。主溶质为硼酸,主溶质的质量分数为5%;含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸和均苯三甲酸的混合物,含多元羧酸辅助溶质中柠檬酸的质量分数为0.05%,均苯三甲酸的质量分数为0.05%。

[0082] 7) 记录整个流程的电量消耗和用时;将上述方法得到的阳极箔进行比容量测试,记录比容值;进行TV测试,记录耐压值。

[0083] 对比例2

[0084] 1) 将高压腐蚀箔置于100℃沸水中水煮100min,然后烘干;

[0085] 2) 直流化成:将烘干的腐蚀铝箔连接在交流电源两端,置入温度为85℃的10wt.%硼酸、0.5wt.%五硼酸铵的水溶液中进行直流化成;直流化成的条件为:直流化成电压为500V,直流化成电流密度为50mA/cm<sup>2</sup>。化成箔两端电压达到500V后维持该电压10min;

[0086] 3) 将经过直流化成的铝箔在490℃下热处理2min;

[0087] 4) 将经过热处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于温度为85℃的10wt.%硼酸、0.5wt.%五硼酸铵的水溶液中进行阳极氧化。使用直流电补形成的条件为:补形成电压为500V,补形成电流密度为50mA/cm<sup>2</sup>,化成箔两端电压达到500V后维持该电压5min。

[0088] 5) 记录整个流程的电量消耗和用时;将上述方法得到的阳极箔进行比容量测试,记录比容值;进行TV测试,记录耐压值。

[0089] 实施例3

[0090] 1) 将高压腐蚀箔置于100℃沸水中水煮15min,然后烘干;

[0091] 2) 交流一级化成:将烘干的腐蚀铝箔连接在交流电源两端,置入温度为70℃的交流一级化成溶液中进行交流一级化成;交流一级化成的条件为:使用50Hz交流电,交流化成电压为200V,交流化成电流密度为200mA/cm<sup>2</sup>。化成箔两端电压达到200V后维持该电压20s;其中,交流一级化成溶液通过以下过程制备:将主溶质和辅助溶质加入到去离子水中,混合

均匀,采用氨水调节pH至5,得到交流一级化成液。主溶质为己二酸铵,交流一级化成液中主溶质的质量分数为5%;辅助溶质为柠檬酸,交流一级化成液中柠檬酸的质量分数为2%,由于交流化成电压高于150V,所以交流一级化成液还包括纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液,交流一级化成液中纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液的体积分数为1%,纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液中SiO<sub>2</sub>质量含量为20%。

[0092] 3) 将经过交流一级化成的铝箔置于质量分数为0.5%的磷酸水溶液中浸泡40s;

[0093] 4) 直流二级化成:将经过磷酸处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于温度为90℃的直流二级化成溶液中进行阳极氧化。使用直流电直流二级化成的条件为:二级化成电压为600V,二级化成电流密度为50mA/cm<sup>2</sup>,化成箔两端电压达到600V后维持该电压6min。其中,直流二级化成溶液通过以下过程制备:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,采用氨水调节pH至5,得到直流二级化成溶液。主溶质为硼酸,主溶质的质量分数为8%;含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸,含多元羧酸辅助溶质的质量分数为0.1%。

[0094] 5) 将经过直流二级化成的铝箔在500℃下热处理3min;

[0095] 6) 将经过热处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于温度为90℃的补形成溶液中进行阳极氧化。使用直流电补形成的条件为:补形成电压为600V,补形成电流密度为40mA/cm<sup>2</sup>,化成箔两端电压达到600V后维持该电压4min。其中,补形成溶液通过以下过程制得:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,调节pH至6,得到补形成溶液。主溶质为硼酸,主溶质的质量分数为5%;含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸和马来酸的混合物,含多元羧酸辅助溶质中柠檬酸的质量分数为0.02%,马来酸的质量分数为0.02%。

[0096] 7) 记录整个流程的电量消耗和用时;将上述方法得到的阳极箔进行比容量测试,记录比容值;进行TV测试,记录耐压值。对该次样品进行SEM观测,得到其孔洞形貌如图2所示,可以看出,靠近铝箔一侧的外层形成了致密的氧化膜,而内圈由于水合,存在一层较薄的稀疏水合膜。

[0097] 对比例3

[0098] 1) 将高压腐蚀箔置于100℃沸水中水煮15min,然后烘干;

[0099] 2) 直流化成:将烘干的腐蚀铝箔连接在交流电源两端,置入温度为85℃的10wt.%硼酸的水溶液中进行直流化成;直流化成的条件为:直流化成电压为600V,直流化成电流密度为50mA/cm<sup>2</sup>。化成箔两端电压达到600V后维持该电压10min;

[0100] 3) 将经过直流化成的铝箔在490℃下热处理3min;

[0101] 4) 将经过热处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于温度为85℃的10wt.%硼酸的水溶液中进行阳极氧化。使用直流电补形成的条件为:补形成电压为600V,补形成电流密度为50mA/cm<sup>2</sup>,化成箔两端电压达到600V后维持该电压5min。

[0102] 5) 记录整个流程的电量消耗和用时;将上述方法得到的阳极箔进行比容量测试,记录比容值;进行TV测试,记录耐压值。

[0103] 实施例4

[0104] 1) 将高压腐蚀箔置于100℃沸水中水煮20min,然后烘干;

[0105] 2) 交流一级化成:将烘干的腐蚀铝箔连接在交流电源两端,置入温度为70℃的交

流一级化成溶液中进行交流一级化成;交流一级化成的条件为:使用50Hz交流电,交流化成电压为250V,交流化成电流密度为 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ 。化成箱两端电压达到250V后维持该电压30s;其中,交流一级化成溶液通过以下过程制备:将主溶质和辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,采用氨水调节pH至6,得到交流一级化成液。主溶质为己二酸铵,交流一级化成液中主溶质的质量分数为5%;辅助溶质为柠檬酸,交流一级化成液中柠檬酸的质量分数为1.5%,由于交流化成电压高于150V,所以交流一级化成液还包括纳米 $\text{SiO}_2$ -乙二醇分散液,交流一级化成液中纳米 $\text{SiO}_2$ -乙二醇分散液的体积分数为1%,纳米 $\text{SiO}_2$ -乙二醇分散液中 $\text{SiO}_2$ 质量含量为20%。

[0106] 3) 将经过交流一级化成的铝箔置于质量分数为1%的磷酸水溶液中浸泡60s;

[0107] 4) 直流二级化成:将经过磷酸处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于温度为 $90^\circ\text{C}$ 的直流二级化成溶液中进行阳极氧化。使用直流电直流二级化成的条件为:二级化成电压为650V,二级化成电流密度为 $45\text{mA}/\text{cm}^2$ ,化成箱两端电压达到650V后维持该电压8min。其中,直流二级化成溶液通过以下过程制备:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,采用氨水调节pH至5,得到直流二级化成溶液。主溶质为硼酸,主溶质的质量分数为8%;含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸,含多元羧酸辅助溶质的质量分数为0.05%。

[0108] 5) 将经过直流二级化成的铝箔在 $510^\circ\text{C}$ 下热处理3min;

[0109] 6) 将经过热处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于温度为 $90^\circ\text{C}$ 的补形成溶液中进行阳极氧化。使用直流电补形成的条件为:补形成电压为650V,补形成电流密度为 $45\text{mA}/\text{cm}^2$ ,化成箱两端电压达到650V后维持该电压5min。其中,补形成溶液通过以下过程制得:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,调节pH至6,得到补形成溶液。主溶质为硼酸,主溶质的质量分数为5%;含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸和马来酸的混合物,含多元羧酸辅助溶质中柠檬酸的质量分数为0.01%,马来酸的质量分数为0.01%。

[0110] 7) 记录整个流程的电量消耗和用时;将上述方法得到的阳极箔进行比容量测试,记录比容值;进行TV测试,记录耐压值。

[0111] 对比例4

[0112] 1) 将高压腐蚀箔置于 $100^\circ\text{C}$ 沸水中水煮20min,然后烘干;

[0113] 2) 直流化成:将烘干的腐蚀铝箔连接在交流电源两端,置入温度为 $85^\circ\text{C}$ 的8wt.%硼酸的水溶液中进行直流化成;直流化成的条件为:直流化成电压为650V,直流化成电流密度为 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 。化成箱两端电压达到650V后维持该电压10min;

[0114] 3) 将经过直流化成的铝箔在 $500^\circ\text{C}$ 下热处理3min;

[0115] 4) 将经过热处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于温度为 $85^\circ\text{C}$ 的8wt.%硼酸的水溶液中进行阳极氧化。使用直流电补形成的条件为:补形成电压为650V,补形成电流密度为 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ ,化成箱两端电压达到650V后维持该电压5min。

[0116] 5) 记录整个流程的电量消耗和用时;将上述方法得到的阳极箔进行比容量测试,记录比容值;进行TV测试,记录耐压值。

[0117] 实施例5

[0118] 1) 将高压腐蚀箔置于 $100^\circ\text{C}$ 沸水中水煮30min,然后烘干;

[0119] 2) 交流一级化成:将烘干的腐蚀铝箔连接在交流电源两端,置入温度为60℃的交流一级化成溶液中进行交流一级化成;交流一级化成的条件为:使用50Hz交流电,交流化成电压为300V,交流化成电流密度为300mA/cm<sup>2</sup>。化成箔两端电压达到300V后维持该电压60s;其中,交流一级化成溶液通过以下过程制备:将主溶质和辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,采用氨水调节pH至6,得到交流一级化成液。主溶质为己二酸铵,交流一级化成液中主溶质的质量分数为5%;辅助溶质为柠檬酸,交流一级化成液中柠檬酸的质量分数为1%,由于交流化成电压高于150V,所以交流一级化成液还包括纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液,交流一级化成液中纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液的体积分数为2%,纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液中SiO<sub>2</sub>质量含量为20%。

[0120] 3) 将经过交流一级化成的铝箔置于质量分数为1%的磷酸水溶液中浸泡90s;

[0121] 4) 直流二级化成:将经过磷酸处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于温度为90℃的直流二级化成溶液中进行阳极氧化。使用直流电直流二级化成的条件为:二级化成电压为700V,二级化成电流密度为40mA/cm<sup>2</sup>,化成箔两端电压达到700V后维持该电压10min。其中,直流二级化成溶液通过以下过程制备:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,采用氨水调节pH至6,得到直流二级化成溶液。主溶质为硼酸,主溶质的质量分数为5%;含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸,含多元羧酸辅助溶质的质量分数为0.01%。

[0122] 5) 将经过直流二级化成的铝箔在520℃下热处理4min;

[0123] 6) 将经过热处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于温度为90℃的补形成溶液中进行阳极氧化。使用直流电补形成的条件为:补形成电压为700V,补形成电流密度为50mA/cm<sup>2</sup>,化成箔两端电压达到700V后维持该电压5min。其中,补形成溶液通过以下过程制得:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,调节pH至5,得到补形成溶液。主溶质为硼酸,主溶质的质量分数为3%;含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸和酒石酸的混合物,含多元羧酸辅助溶质中柠檬酸的质量分数为0.05%,酒石酸的质量分数为0.05%。

[0124] 7) 记录整个流程的电量消耗和用时;将上述方法得到的阳极箔进行比容量测试,记录比容值;进行TV测试,记录耐压值。

[0125] 对比例5

[0126] 1) 将高压腐蚀箔置于100℃沸水中水煮30min,然后烘干;

[0127] 2) 直流化成:将烘干的腐蚀铝箔连接在交流电源两端,置入温度为85℃的5wt.%硼酸的水溶液中进行直流化成;直流化成的条件为:直流化成电压为700V,直流化成电流密度为50mA/cm<sup>2</sup>。化成箔两端电压达到700V后维持该电压10min;

[0128] 3) 将经过直流化成的铝箔在500℃下热处理4min;

[0129] 4) 将经过热处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于温度为85℃的5wt.%硼酸的水溶液中进行阳极氧化。使用直流电补形成的条件为:补形成电压为700V,补形成电流密度为50mA/cm<sup>2</sup>,化成箔两端电压达到700V后维持该电压5min。

[0130] 5) 记录整个流程的电量消耗和用时;将上述方法得到的阳极箔进行比容量测试,记录比容值;进行TV测试,记录耐压值。

[0131] 实施例6

[0132] 1) 将高压腐蚀箔置于100℃沸水中水煮30min,然后烘干;

[0133] 2) 交流一级化成:将烘干的腐蚀铝箔连接在交流电源两端,置入温度为60℃的交流一级化成溶液中进行交流一级化成;交流一级化成的条件为:使用50Hz交流电,交流化成电压为300V,交流化成电流密度为400mA/cm<sup>2</sup>。化成箔两端电压达到300V后维持该电压40s;其中,交流一级化成溶液通过以下过程制备:将主溶质和辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,采用氨水调节pH至6,得到交流一级化成液。主溶质为己二酸铵,交流一级化成液中主溶质的质量分数为5%;辅助溶质为柠檬酸,交流一级化成液中柠檬酸的质量分数为5%,由于交流化成电压高于150V,所以交流一级化成液还包括纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液,交流一级化成液中纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液的体积分数为0.5%,纳米SiO<sub>2</sub>-乙二醇分散液中SiO<sub>2</sub>质量含量为20%。

[0134] 3) 将经过交流一级化成的铝箔置于质量分数为1%的磷酸水溶液中浸泡90s;

[0135] 4) 直流二级化成:将经过磷酸处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于温度为70℃的直流二级化成溶液中进行阳极氧化。使用直流电直流二级化成的条件为:二级化成电压为700V,二级化成电流密度为40mA/cm<sup>2</sup>,化成箔两端电压达到700V后维持该电压10min。其中,直流二级化成溶液通过以下过程制备:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,采用氨水调节pH至6,得到直流二级化成溶液。主溶质为硼酸,主溶质的质量分数为3%;含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸,含多元羧酸辅助溶质的质量分数为5%。

[0136] 5) 将经过直流二级化成的铝箔在550℃下热处理4min;

[0137] 6) 将经过热处理的铝箔连接在直流电源正极,负极连接普通铝箔,置于温度为90℃的补形成溶液中进行阳极氧化。使用直流电补形成的条件为:补形成电压为700V,补形成电流密度为50mA/cm<sup>2</sup>,化成箔两端电压达到700V后维持该电压5min。其中,补形成溶液通过以下过程制得:将主溶质和含多元羧酸辅助溶质加入到去离子水中,混合均匀,调节pH至5,得到补形成溶液。主溶质为硼酸,主溶质的质量分数为1%;含多元羧酸辅助溶质为柠檬酸和酒石酸的混合物,含多元羧酸辅助溶质中柠檬酸的质量分数为0.05%,酒石酸的质量分数为0.1%。

[0138] 利用本发明提供的交流阳极氧化方法制备的铝电解电容器阳极箔的性能相对于普通阳极氧化方法制备的阳极箔有一定的提升,具体性能如下表1、表2和表3

[0139] 表1电量消耗记录

样品	电量消耗/Wh	耗电减少比例
实施例 1	32.8	18.5%
对比例 1	40.2	
实施例 2	46.1	15.2%
对比例 2	54.3	

[0140]

[0141]	实施例 3	65.0	12.4%
	对比例 3	74.2	
	实施例 4	73.2	11.3%
	对比例 4	82.5	
	实施例 5	83.9	10.8%
	对比例 5	94.1	

[0142] 表2时间消耗记录

样品	时间消耗/S	耗时减少比例
实施例 1	1087	25.1%
对比例 1	1451	
实施例 2	1243	23.5%
对比例 2	1625	
实施例 3	1491	19.6%
对比例 3	1842	
实施例 4	1591	17.8%
对比例 4	1935	
实施例 5	1688	17.6%
对比例 5	2049	

[0144] 表3 CV测试

样品	耐压/V	比容量/ $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	CV	CV 提升比例
实施例 1	379.2	1.36	515.1	12.5%
对比例 1	385.5	1.19	457.9	

[0146]	实施例 2	481.1	0.975	469.2	11.2%
	对比例 2	488.2	0.858	418.9	
	实施例 3	577.5	0.73	421.6	10.6%
	对比例 3	588.1	0.648	381.1	
	实施例 4	626.8	0.633	396.9	10.5%
	对比例 4	637.7	0.563	359.2	
	实施例 5	676.1	0.552	373.0	10.2%
	对比例 5	688.4	0.492	338.5	

[0147] 从表1可以看出,使用本方法进行阳极氧化,减少了副反应的发生,使得阳极氧化的电量消耗相比与传统直流阳极氧化减少了10%以上。

[0148] 从表2可以看出,由于交流电更适合在高功率下运行,使用本方法进行阳极氧化,可以使得阳极氧化时间消耗相比于传统直流阳极氧化减少17%以上。

[0149] 从表3可以看出,本方法使用交流电和多元羧酸电解液协同作用,使得阳极氧化产品的CV值得到了提高,相比于传统直流阳极氧化提升了10%以上。

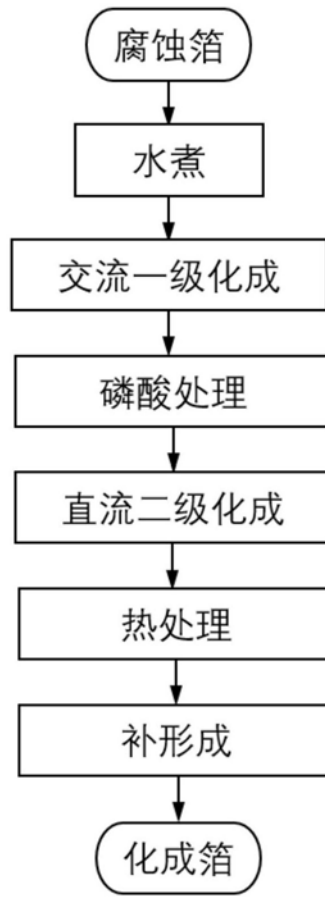


图1

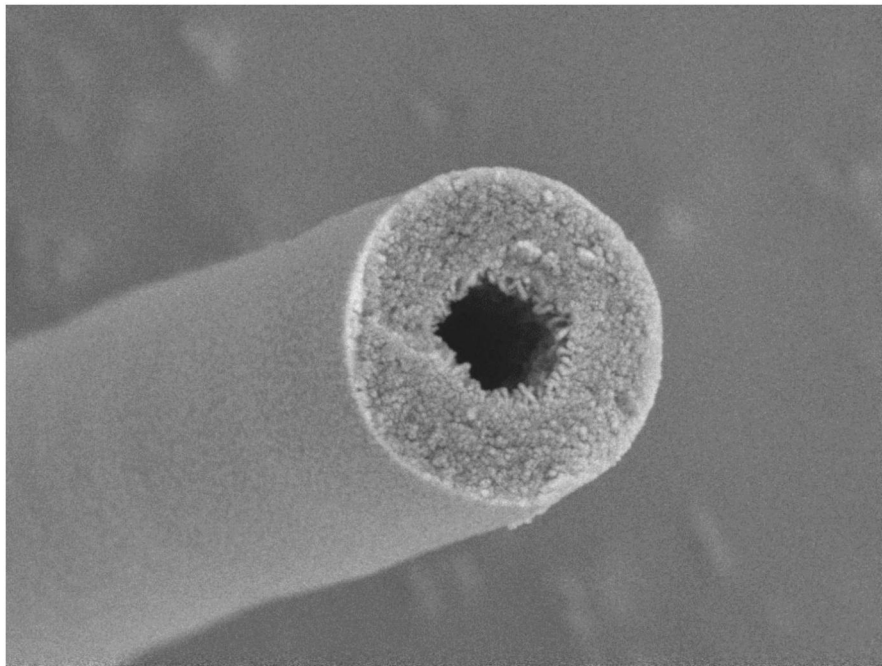


图2