

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 4091 группы
направления 22.03.01 «Материаловедения и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
института физики

Курмашевой Дианы Викторовны

Научный руководитель,
доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

И.В. Синёв

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Введение. Разделение компонентов газовых и жидкостных смесей, а также их очистка от примесей (фильтрация) является одной из актуальных задач технологии материалов. Одним из наиболее эффективных методов разделения смесей является мембранная фильтрация.

Различают несколько видов мембран керамические, полимерные, биологические.

В настоящее время существуют различные методы получения пористых керамических мембран: керамический метод (спекание порошков), золь-гель технология, осаждение из газовой фазы, а также различные сочетания этих методов. Однако, многие из существующих на данный момент технологий получения керамических мембран не позволяют целенаправленно создавать мембраны с заданным размером пор и их узким распределением по размерам. Кроме того, как правило, мембраны, получаемые традиционными методами, содержат трехмерную структуру открытых пор, обладающих большой извилистостью, что не позволяет получать высокие значения проницаемости. С данной точки зрения перспективным материалом для создания мембран является анодный оксид алюминия, который обладает рядом уникальных свойств: узкое распределение пор по размерам, малая извилистость пор, а также возможность варьирования параметров пористой структуры в зависимости от условий получения.

Целью выпускной квалификационной работы является получение пористой мембраны на основе оксида алюминия электрохимическим методом.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- выполнить литературный обзор по теме работы;
- освоить методы подготовки образцов алюминиевой фольги к процессу анодного окисления (рекристаллизационный отжиг, полирующее травление);
- исследовать влияние величины тока и времени анодирования на свойства пористой структуры;
- разработать технологию формирования мембраны на основе анодного оксида алюминия;

- выполнить характеристику полученных образцов.

Дипломная работа занимает 46 страниц, включает 28 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 34 источника, в том числе 7 на иностранном языке.

Во введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и формулируются задачи работы.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных о разновидностях мембран и методах их получения [1 – 6].

Во 2 главе рассматриваются мембранные механизмы разделения компонентов смесей, их классификация в зависимости от рода движущей силы процесса. Так например, перенос веществ через мембраны осуществляющийся под действием разности концентраций называется диализом, разности электрических потенциалов по обе стороны мембраны – электродиализом, разности температур – термомембранным процессом и разности давлений – баромембранным процессом [7].

В 3 главе описывается механизм возникновения пор, а также факторы влияющие на структуру получаемой пористой поверхности. На геометрические характеристики ячеек наибольшее влияние оказывает состав электролита, в котором происходит анодирование оксида алюминия, температура, шероховатость поверхности и электрические режимы формирования.

В 4 главе описана методика подготовки образцов для проведения электрохимического анодирования изложены основные результаты работы.

Основное содержание работы

Для изготовления образцов в работе использовалась алюминиевая фольга марки А995 толщиной 13 мкм.

Первым этапом работы являлась отработка метода предварительной подготовки образцов для проведения процесса электрохимического анодирования.

Обработка включает в себя следующие процессы:

- рекристаллизационный отжиг образцов в среде водорода в течение одного часа при температуре 600°C для повышения однородности образца;
- химическое полирование для выравнивания рельефа поверхности.

Полученные образцы анодировались в водном растворе щавелевой кислоты. Для проведения процесса окисления была сконструирована электрохимическая ячейка, где образец располагался на дне ячейки и служил анодом, в качестве катода использовалась алюминиевая пластина расположенная параллельно образцу.

Исследование влияния времени анодирования на смачиваемость поверхности показали, что при увеличении времени процесса анодного окисления происходит снижение краевого угла смачивания. Данное явление можно объяснить образованием пор на поверхности алюминия и как следствие, увеличением эффективной площади контакта жидкой и твёрдой фаз.

В результате проведения анодного окисления была сформирована плёнка оксида алюминия (рисунок 1). На рисунке 2 приведена электронная фотография поверхности оксидной плёнки. Средний размер пор составляет 80 нм.



Рисунок 1 – Изображение образца алюминиевой фольги после проведения процесса анодного окисления

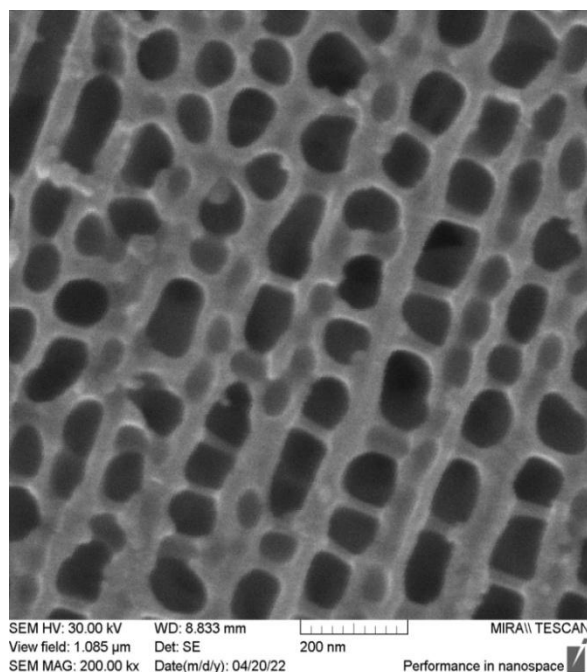


Рисунок 2 – РЭМ изображение пористой поверхности оксида алюминия

Из рисунка 1 видно, что при анодном окислении плёнка оксида образуется не по всей поверхности, а только в отдельной её области. Основная часть поверхности изменилась незначительно, тогда как область в виде кольца стала прозрачной. Прозрачность этой области можно интерпретировать как формирование в ней пористого оксидного слоя на всю толщину фольги.

Локализацию процесса анодного окисления в указанной выше кольцевой области можно объяснить возникновением краевого эффекта. Именно эта область непосредственно контактирует со стенками ячейки, которые способствуют закреплению пузырей газа, выделяющихся в результате анодирования. В свою очередь это приводит к уменьшению плотности тока, протекающего через эту область.

Известно, что качественный и количественный результат тех или иных процессов определяется его лимитирующей стадией, которая может зависеть от различных параметров процесса, в том числе от плотности тока. Таким образом предполагается, что в области с низкой плотностью тока выход по току реакции окисления оказывается выше из-за подавления параллельных паразитных процессов.

Для того, чтобы контролировать область образования оксидной плёнки на образец была нанесена маска из диэлектрического материала, так что

поверхность образца, контактирующая с электролитом, уменьшилась до круга диаметром 5 мм.

В результате анодного окисления полученных образцов площадь образования оксида увеличилась. Однако, в связи с тем, что в процессе окисления происходит выделение газа, адгезия фоторезиста с фольгой нарушается.

После подбора режима, в котором не происходит выделение газов было исследовано влияние времени анодного окисления на толщину фольги.

На рисунке 3 приведён график зависимости толщины образца от количества заряда прошедшего через него. Процесс проведён в гальваностатическом $I = 2$ мА режиме, значение напряжения изменялось в диапазоне от 1 В до 1,5 В.

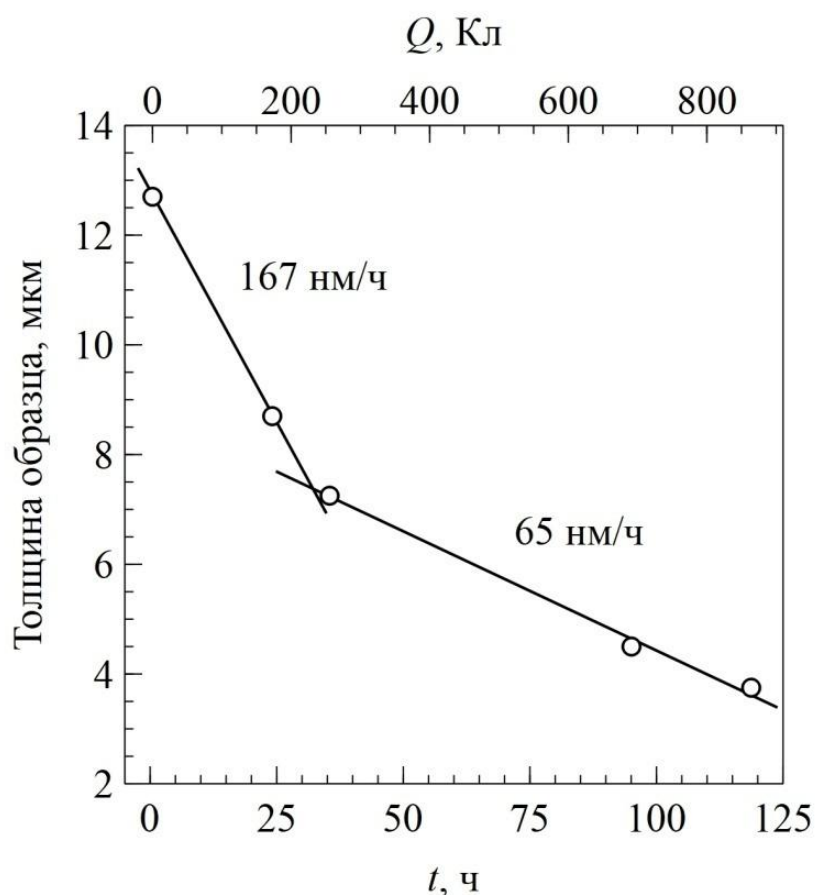


Рисунок 3 – Зависимость толщины окисляемого образца от времени

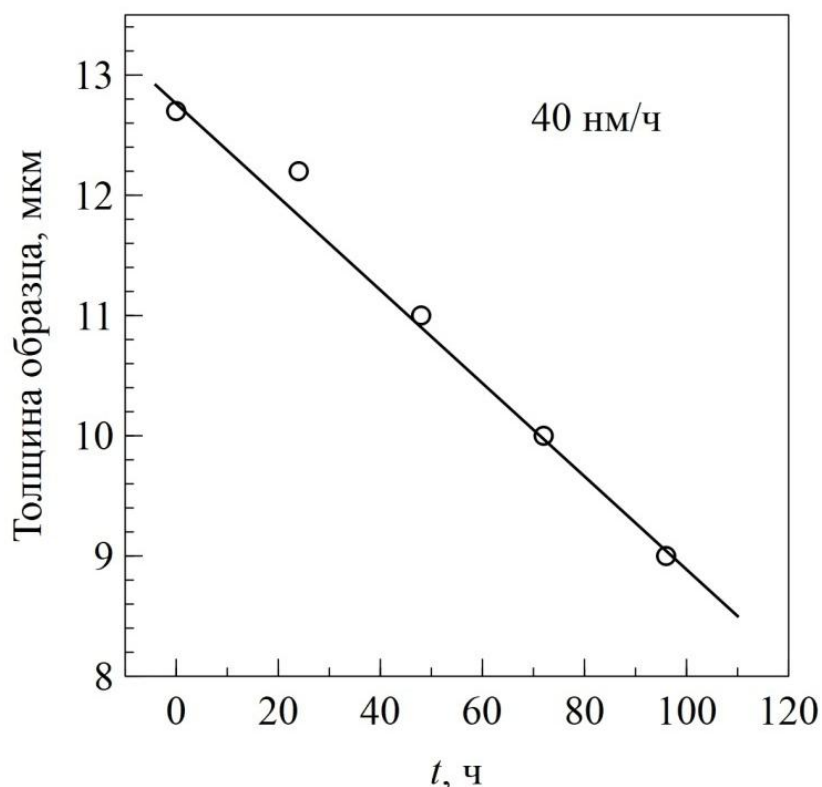


Рисунок 4 –Зависимость толщины образца от времени в бестоковом режиме

Быстрое изменение толщины фольги на первом участке может быть связано с частичным растворением сплошного барьерного слоя и началом образования пор.

На втором участке скорость истончения значительно ниже и сопоставима со скоростью травления в бестоковой реакции (рисунок 4). Здесь процесс анодирования происходит в образовавшихся порах и направлен на их углубление. На поверхности образца происходят преимущественно химические реакции.

На образцы была нанесена фоторезистивная маска с изменённым рисунком (рисунок 5), который обеспечивает как механическую прочность получаемой мембраны, так и равномерность распределения тока по площади окисления.

При анодировании образцов с таким рисунком получается механически прочная однородно окисленная мембрана.

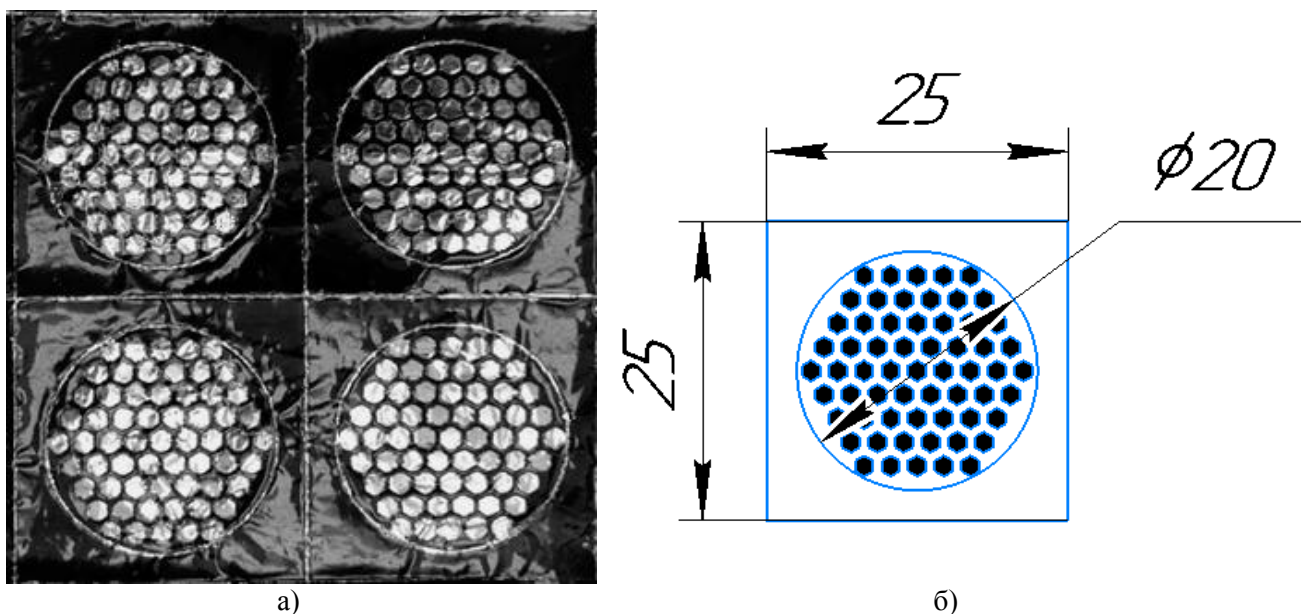


Рисунок 5 – а) внешний вид полученного образца; б) чертёж фотошаблона

Заключение. В процессе подготовки образцов для проведения анодирования выбрана наиболее подходящая температура рекристаллизационного отжига алюминиевой фольги 600°C , при которой образуются наиболее крупные зёрна 55 мкм . Также освоены методы селективного травления и химического полирования.

Полученная зависимость величины краевого угла смачивания от времени анодного окисления показала, что при увеличении времени анодирования происходит снижение контактного угла, отсюда следует, что смачиваемостью материала можно управлять, изменяя время его окисления.

Выяснено, что причиной неоднородного анодирования является возникновение краевого эффекта на границе контакта образца с ячейкой. Газы выделяющиеся в процессе окисления закрепляются на границе раздела образец/ячейка тем самым препятствуя прохождению электрического поля в место контакта.

Для решения этой проблемы был подобран режим, в котором не происходит выделение газа. Процесс анодирования проводился в гальваностатическом режиме при низких напряжениях.

Было также показано, что в процессе электрохимического анодного окисления происходит истончение образца, что приводит к ухудшению механических свойств получаемой мембраны.

В связи с чем, на фольгу была нанесена фоторезистивная маска служащая каркасом для мембраны и обеспечивающая равномерный подвод тока к каждому окисляемому участку.

В результате проведения процесса электрохимического анодного окисления получена мембрана состоящая из оксида алюминия, имеющая пористую структуру со средним диаметром пор 80 нм.

Список использованных источников

1 Шишонок, М. В. Современные полимерные материалы / М. В. Шишонок. – Минск : «Вышэйшая школа», 2017. – 278 с.

2 Мулдер, М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. – М. : Мир, 1999. – 513 с.

3 Владимиров, Ю. А. Биологические мембраны. Строение, свойства, функции [Электронный ресурс] / Ю. А. Владимиров // Биомембраны [Электронный ресурс] : [сайт]. – URL: http://fumo.phys.msu.ru/ArxivOldSite_UMS_Physics/med/cell/Cell_01bi.pdf (дата обращения: 10.01.2023). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

4 Абдуллин, И. Ш. Современные методы изготовления композиционных мембран / И. Ш. Абдуллин, [и др.] // Вестник Казанского технологического университета – 2013. – Т. 16, № 9. – С. 24-34.

5 Перепечкин, Л. П. Методы получения полимерных мембран / Л. П. Перепечкин // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, № 6. – С. 959-973.

6 Тверской, В. А. Мембранные процессы разделения. Полимерные мембраны / В. А. Тверской. – М. : МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2008. – 59 с.

7 Шапошник, В. А. Мембранные методы разделения смесей веществ / В. А. Шапошник // Соросовский образовательный журнал – 1999. – № 9. – С. 27-32.