

文章编号: 1000-2278(2008)02-0170-13

## 无机膜制备工艺、改性及成膜机理的研究进展

李新起 闫肖萌 方俊武 董斌超 高朋召

(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙: 410082)

## 摘 要

综述了近 10 年无机膜的制备工艺、改性及成膜机理方面的研究进展。制备工艺包括溶胶-凝胶法、化学气相沉积法、阳极氧化法、磁控溅射法、喷雾热分解法等。成膜机理主要包括化学或物理过程以及相应的数学模型。

关键词 无机膜, 制备工艺, 成膜机理

中图分类号:TQ 174.75 文献标识码:A

## 1 前 言

无机膜因具有耐高温、耐酸碱和生物腐蚀、渗透、选择性高、易清洗, 使用寿命长等优点而受到国内外科研工作者的普遍关注。目前无机膜的应用已初步实现产业化, 被广泛用于水处理、医药、化工、电子、能源及环保等领域, 无机膜技术被认为是“20 到 21 世纪中期最具有发展前途的高新技术之一”<sup>[1]</sup>。无机膜技术在我国的应用前景十分广阔, 它对于解决我国资源短缺、环境污染、传统技术的改造等问题都起着十分重要的作用。因此, 国家自然科学基金委于 20 世纪 90 年代初为此设立专项基金, 国家“九五”和“十五”计划以及“863”和“973”发展项目均将无机膜的制备与应用技术研究列为重点课题资助, 组织科技人员进行无机膜相关方面的研究工作, 现已取得了部分进展, 但距产业化仍有一定距离。目前, 我国已在实际应用的无机膜器件多为国外引进设备, 其核心元件(膜材料)是易耗品, 价格昂贵。因此, 膜器件, 尤其是膜材料的国产化是我国工程技术人员的首选课题之一<sup>[2]</sup>。

本文综述了近 10 年无机膜的制备工艺、改性及成膜机理方面的研究进展。

## 2 无机膜的制备工艺及成膜机理的研究进展

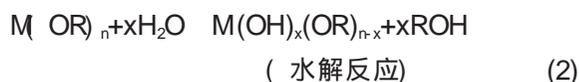
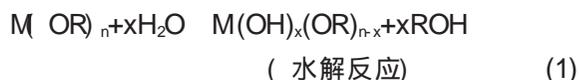
无机膜的制备方法有多种, 主要包括溶胶-凝胶法、化学气相沉积法、阳极氧化法、磁控溅射法、喷雾热分解法等。

## 2.1 溶胶-凝胶法

## 2.1.1 溶胶-凝胶法的基本原理

溶胶-凝胶法制膜的基本原理是将金属醇盐(或无机盐)作为前驱体, 溶于溶剂(水或有机溶剂)中形成均匀的溶液, 然后再加入各种添加剂, 在一定的温度、湿度条件下, 通过强烈搅拌, 使之发生水解和缩聚反应, 形成溶胶。再以溶胶为原料对各种基材进行涂膜处理, 溶胶膜经凝胶化及干燥热处理后得到干凝胶膜, 最后在一定的温度下烧结即得到所需的无机涂层。

溶胶-凝胶过程对应的化学反应式为<sup>[3]</sup>:



收稿日期: 2008-02-11

基金项目: 湖南大学 SIT 计划支持项目(编号: 07-7093)

通讯联系人: 高朋召, 男, 副教授, E-mail: gaopengzhao7602@hnu.cn

涂膜方法<sup>[4]</sup>主要有两种:旋转法和浸渍-提拉法。浸渍-提拉法是将整个基板浸入预先制备好的溶胶之中,然后以均匀的速度将基板平稳地从溶胶中提拉出来,在粘度和重力作用下基板表面形成一层均匀的液膜,紧接着溶剂迅速蒸发,附着在基板表面的溶胶迅速凝胶化而形成一层凝胶膜。旋转涂覆法是在匀胶机上进行,将基板水平固定于匀胶机上,滴管垂直基板并固定在基板正上方,将预先准备好的溶胶通过滴管滴在匀速旋转的基板上,在匀胶机旋转产生的离心力作用下溶胶迅速均匀铺展在基板表面,进而进行热处理,热处理是为了消除干凝胶膜中的气孔,使其致密化,并使膜材料的相组成和显微结构能满足性能的要求。

### 2.1.2 各种因素对溶胶-凝胶过程及膜性能的影响

#### (1) 水添加量对凝胶时间的影响

梁亚红等<sup>[5]</sup>的研究表明水的添加量对钛酸四丁酯的水解过程影响很大,当加水量少于四倍钛酸四丁酯的量时,随着水量的增多,溶胶粘度增大,缩聚物的交联度和聚合度也随之增大,从而使凝胶时间缩短。当加水量多于四倍钛酸四丁酯的量时,随着加水量的增多凝胶时间呈上升的趋势,这是因为随加入的水量的增加,冲淡了缩聚产物的浓度,使溶胶粘度下降,从而延长了凝胶时间。

#### (2) pH 值对凝胶时间的影响

图 1 为在酸性条件下,TEOS 体系 pH 值与胶凝时间的关系曲线。从图中可以看出,随着 pH 值的升高,体系的胶凝时间先少量升高后显著下降,其拐点在 pH=2 附近,这是 pH 不同时,SiO<sub>2</sub> 溶胶缩聚反应的机理不同所致<sup>[6]</sup>。

#### (3) 水解温度对凝胶时间的影响

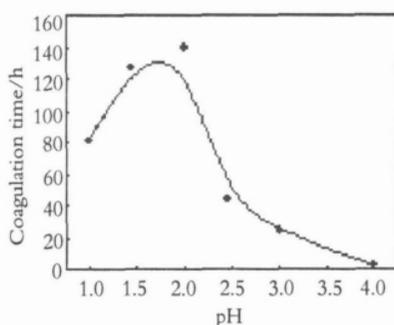


图 1 体系 pH 与胶凝时间的关系曲线

Fig.1 Curves of coagulation time versus systems pH

高朋召等<sup>[6]</sup>的研究表明,升高温度可以缩短 TEOS 体系的胶凝时间。认为由于硅酸乙酯本身的水解活性较低,体系的温度升高后,体系中分子的平均动能增加,分子运动速率提高,这样不仅提高了硅酸乙酯与水分子间碰撞的几率,而且使更多的硅酸乙酯分子成为活化分子,相当于提高了硅酸乙酯分子的水解活性,从而促进了水解反应的进行,最终使体系的胶凝时间缩短。同时加水方式<sup>[9]</sup>、溶剂加入量<sup>[7]</sup>对凝胶时间的影响及电解质<sup>[8]</sup>对溶胶粘度的影响亦有研究报道。

#### (4) 添加剂对膜性能的影响

目前溶胶-凝胶法制备无机膜还存在如孔径控制、膜开裂、膜的韧性和平整性较差等问题,常见的解决方法是加入添加剂,包括粘结剂,干燥过程控制剂,稳定分散剂,增塑剂,粘度调节剂等。最常用的粘结剂是聚乙烯醇(简称 PVA)。夏长荣等<sup>[9]</sup>用无机盐水解制得 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶,然后用激光散射法测定了加入 PVA 后溶胶粒子的大小和分布,发现加 PVA 的胶体,其粒子大小分布基本上是单峰,同时与未加 PVA 的相比,孔径分布要窄一些。可能的原因是 PVA 的存在,阻止了一次胶体粒子之间的直接碰撞,防止了胶体粒子的团聚长大和形成二次粒子,同时还发现改变 PVA 的加入量对膜的孔径也有影响:加入量太少,膜孔径减小,小孔增多,大孔减少,但制备得到的膜有部分脱落;加入多时,膜的孔径又变大,孔径分布变宽。图 2 和 3 分别是未加 PVA 的凝胶和加入 PVA 凝胶的膜孔径分布图<sup>[9]</sup>。

还有研究者<sup>[10]</sup>使用 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),制出了孔径为 3.0nm 不开裂的 SiO<sub>2</sub> 膜,认为膜开裂的原因是在干燥过程中溶剂蒸发引起的膜内部应力不均匀所致。其根本原因是由于毛细管张力和液-

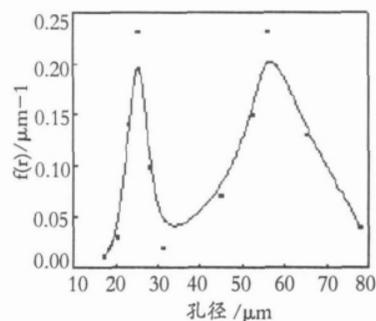


图 2 纯凝胶膜的孔径分布

Fig.2 Pore size of pure gel film

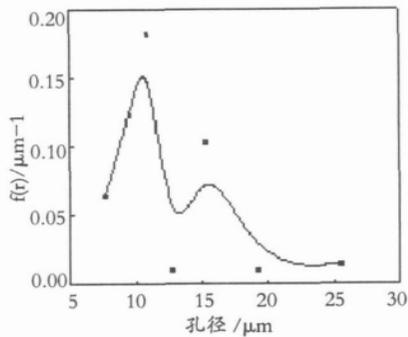


图3 加入 PVA 后膜的孔径分布

Fig.3 Pore size of film with PVA

气表面的张力成正比, 和膜的孔半径成反比, 孔径差别过大引起毛细管张力差别过大, 显然, 在不改变膜孔径的同时又要使膜不开裂, 就只有降低液 - 气表面张力了。DMF 的加入, 由于沸点的不同使水优先蒸发, 保持最终的低表面张力形成较小的孔径。同时采用分级干燥的方法也可以有效预防薄膜的开裂, 同时能缩短干燥周期<sup>[11]</sup>, 而热处理过程的气氛控制以及涂膜次数也同样能影响膜的完整性<sup>[12]</sup>。

### 2.1.3 掺杂改性对膜性能的影响

#### (1) 改善膜光催化活性

许珂敬的研究<sup>[13]</sup>表明, 由于  $\text{Fe}^{3+}$  的离子半径与  $\text{Ti}^{4+}$  的接近, 当将其掺入到  $\text{TiO}_2$  晶体时, 较易取代晶格位置上的  $\text{Ti}^{4+}$ , 发生缺陷生成反应。铁是变价元素, 既可作为光生电子的浅势捕获阱, 又可成为空穴的浅势捕获阱, 因而  $\text{Fe}^{3+}$  的加入会导致光生电子 / 空穴对的有效捕获, 抑制载流子的复合, 使催化活性得到提高。而将  $\text{La}^{3+}$  掺入到  $\text{TiO}_2$  的基体中会影响其配位数, 引起晶格畸变, 导致电荷不平衡,  $\text{TiO}_2$  粒子表面将吸附较多的  $\text{OH}^-$  离子。而这些  $\text{OH}^-$  可与光生空穴反应生成活性羟基, 一方面使光生电子和空穴有效分离; 另一方面生成了较多强氧化性羟基加入光催化氧化反应, 从而有效地提高了其光催化性能<sup>[14]</sup>, 掺杂适量的稀土元素还可以降低锐钛矿的烧结温度, 增加膜对紫外线的吸收率<sup>[15]</sup>, 掺有 N 和 S 的  $\text{TiO}_2$  膜在可见光照射下有更高的催化活性<sup>[16]</sup>。

#### (2) 提高膜热稳定性

Lafarga 等<sup>[17]</sup>研究了碱金属钠和锂对氧化铝无机膜热稳定性的影响, 在高于 900 的温度处理时, 碱金属的掺杂促进了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  -  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的相变, 并

因此易于在膜的表面形成裂纹, 引起渗透通量的明显增大; 而碱金属的掺杂在 800 附近甚至更高一点的温度下, 提高了氧化铝膜的热稳定性, 随着热处理时间的延长, 其比表面积降低的速度比纯氧化铝膜的比面积降低的速度要慢得多。同时硼元素<sup>[18]</sup>、镧元素<sup>[19]</sup>的掺杂也能有效提高氧化铝膜的热稳定性。

#### (3) 改善膜亲水性

李玲<sup>[20]</sup>在制备  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  膜时掺入  $\text{Ce}^{3+}$  明显改善了复合膜的亲水性, 其原理为  $\text{Ti}^{4+}$  中电子跃迁能级降低, 更容易形成  $\text{Ti}^{3+}$  而出现氧空位, 使膜表面氧空位增加, 体现出亲水性的提高。李婷等<sup>[21]</sup>的研究发现,  $\text{Ni}^{2+}$  的掺入会导致  $\text{TiO}_2$  的晶格膨胀, 抑制  $\text{TiO}_2$  晶粒的生长, 表面晶粒尺寸越小, 表面原子所占的比例越大, 比表面积也越大, 薄膜表面的  $\text{OH}^-$  数目相应增加,  $\text{TiO}_2$  薄膜的亲水性能提高。掺少量的镍有利于其亲水性能的提高, 但掺镍量的增加反而导致亲水性能降低, 这是因为镍离子掺杂浓度过高时, 薄膜表面高浓度的 Ni 会与氧分子争夺导带电子, 抑制通过阴极过程生成羟基自由基的途径, 使得亲水性能下降<sup>[22]</sup>。同时对复合膜改善亲水性掺杂的研究还有铜离子<sup>[23]</sup>等。

#### (4) 改善膜的电学性能

Hu 等<sup>[24]</sup>发现 La, Cd 和 Sn 的掺杂都会改变钛酸钡复合膜的介电常数, 而只有 Sn 的掺入提高了钛酸钡膜的可调谐性, 掺杂的钛酸钡薄膜的漏电电流提高, 可以解释为掺杂降低了固有的氧空位浓度, 阻止了载流子的形成。

#### (5) 双层膜的性能

Hai 等<sup>[25]</sup>在镍上涂覆  $\text{TiO}_2$  膜, 发现在镍与  $\text{TiO}_2$  膜之间加一层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜作为过渡层时,  $\text{TiO}_2$  膜的接触反应活性和稳定性都有所加强, 可能原因是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  给  $\text{TiO}_2$  膜提供了更多的着附位置, 当把乙醛作为吸附处理物质时, 提高了气体吸附性从而提高  $\text{TiO}_2$  膜周围的乙醛浓度, 因此提高了反应活性和稳定性。

### 2.1.4 成膜机理研究

溶胶 - 凝胶法一般是使用硅溶胶或正硅酸乙酯 (TEOS) 配制的溶胶为原料, 对中孔或大孔载体进行涂膜处理。为了使修饰后的孔径小于 1nm, 溶胶的颗粒必须小于 2nm, 因此制备出符合要求的溶胶是关键第一步。较常用的方法是利用有机硅化合物的水

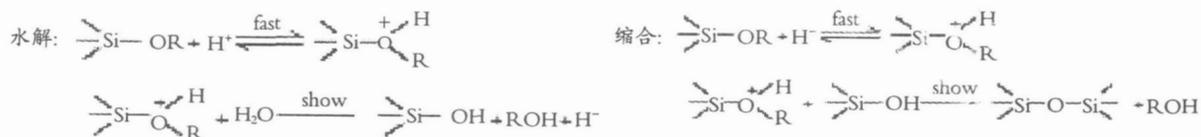


图 4 酸催化的水解和缩合反应

Fig.4 Acid-catalyzed hydrolysis and condensation reaction

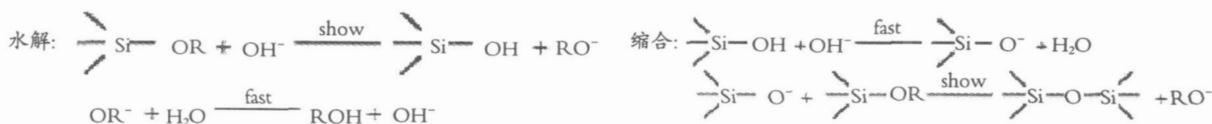


图 5 碱催化的水解和缩合反应

Fig.5 Alkali-catalyzed hydrolysis and condensation reaction

解和缩合反应来制备所需的溶胶,此反应需酸或碱的催化,其可能的反应机理如下<sup>[26]</sup>:

#### (1)酸催化

酸催化的水解过程(如图 4 所示)是通过  $\text{H}^+$  离子的亲电进攻进行的,这意味着水解反应的活性是随着  $-\text{OR}$  基团的减少而降低的<sup>[26-27]</sup>,因此生成硅的完全水解产物  $\text{Si}(\text{OH})_4$  的可能性很小,水解反应是整个反应的速控步。

缩合反应在有机硅完全水解以前就已经开始进行了,是由未水解的烷氧基和水解后的基进行聚合,由此制成的溶胶粒子半径小(1.5-1.7nm),聚合度低<sup>[27]</sup>。

#### (2)碱催化

碱催化的水解过程(如图 5 所示)是通过  $-\text{OH}$  离子的亲核取代进行的,反应的活性是随着  $-\text{OR}$  基团的减少而增加<sup>[26-27]</sup>,有机硅将完全水解掉,缩合反应是速控步,由此制成的溶胶粒子颗粒大,聚合度高。

## 2.2 化学气相沉积法(CVD)

CVD 是利用气态物质在固体表面进行化学反应,生成固态沉积物的工艺过程。它一般包括三个步骤:(1)产生挥发性物质;(2)将挥发性物质运输到沉积区;(3)于基体上发生化学反应而生成固态产物。最常见的化学气相沉积反应有:热分解反应、化学合成反应和化学传输反应等,反应器是 CVD 装置最基本的部件。

### 2.2.1 各种因素对膜性能的影响

#### (1)反应温度和时间

Yan 等<sup>[28]</sup>研究了不同沉积温度和沉积时间对 TEOS 沉积  $\text{SiO}_2$  膜性能的影响。发现在实验条件下,600 °C 下沉积 3h 即可使膜选择性( $\text{H}_2/\text{N}_2$ )的透过量达到 1000 以上,其  $\text{N}_2$  的透量小于色谱仪的检测精度,而同样条件下沉积时间 2h 得到的膜,对  $\text{N}_2$  有较明显的通透。如果沉积温度为 400 °C,则即使沉积时间达 100h,  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  的透过率仍远大于 600 °C 下沉积 3h 后的值,在 200 °C 下则不能得到满意的  $\text{H}_2/\text{N}_2$  选择性。因而可见高温可缩短  $\text{SiO}_2$  膜沉积时间,并对膜性能有较大的影响,其原因是温度影响反应速度,因而影响到膜的沉积速度。

Lin 等<sup>[29]</sup>测定了相同沉积时间,不同沉积温度下的  $\text{ZrCl}_4$  沉积  $\text{ZrO}_2$  膜区的厚度,发现温度越高,沉积膜区厚度越大,而孔阻塞速率却降低,表现在气体  $\text{H}_2$  通透率的增大上。他们认为其原因是沉积反应为扩散-表面反应机理,吸附平衡常数随温度升高而下降,而表面反应速率常数则相反。如果前者影响大于后者,则表观反应速率常数将随温度升高而降低。

#### (2)反应物浓度

反应物浓度对 CVD 过程的影响随各反应物反应级数的不同而异,具体情况遵循吸附表面反应过程受反应物质量浓度影响的规律。总的说来,反应物浓度增大会使沉积速度加快,但对于反应物逆向扩散沉积,扩散较慢组分浓度提高却可能会使沉积区厚度加大,膜孔阻塞速率降低,原因是各反应物的浓度比也

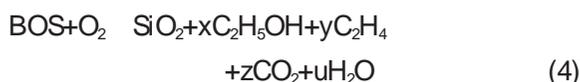
有影响<sup>[30]</sup>。

### (3)载体的影响

载体的影响主要是孔径及结构对沉积过程的影响。Lin 等<sup>[29]</sup>的研究表明,沉积之后平均孔径和初始孔径分布与沉积动力学无关,沉积后的微孔载体管虽然透过率下降了 10 倍,但平均孔径却增加了。其原因是虽然沉积使所有孔的孔径均减小,但当载体有大量小孔时,由于小孔被阻塞而消失,平均孔径反而会增大。结果透过率下降了,选择性却没有提高。只有继续沉积使大部分小孔消失后,平均孔径才会下降。

### 2.2.2 成膜机理

Li 等<sup>[31]</sup>用 CVD 法对 4nm 的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷膜进行修饰,合成出厚约 1.5  $\mu\text{m}$ ,孔径 0.4-0.6nm 的  $\text{SiO}_2$  膜, $\text{N}_2$  渗透能力为 0.130 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ , $\text{SiO}_2$  沉积于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷膜上的机理很复杂,一般认为发生如下的反应:



$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  仍可进一步与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。Gavalas 等<sup>[32]</sup>在多孔 Vycor 管上也沉积  $\text{SiO}_2$  膜,但方法略有不同。他们是氧化  $\text{SiH}_4$ ,即在管内通  $\text{SiH}_4$ ,同时在管外通氧气,这两种物质向一个方向扩散,在管壁上相遇,反应而生成  $\text{SiO}_2$  膜,一旦孔被堵死,反应物不能相遇,反应也就停止了。

### 2.2.3 化学气相沉积技术的发展

传统 CVD 方法的主要缺点是沉积温度通常很高,一般在 1000-1200 之间,超过了许多模具的常规热处理温度。因此,涂覆之后仍需进行二次热处理,容易引起基体的变形和开裂,也使涂层的性能下降,所以基片的选择、沉积层或所得工件的质量都受到限制。目前,CVD 的趋向是向低温和高真空两个方向发展。主要包括:金属有机物化学气相沉积<sup>[33]</sup>、等离子增强化学气相沉积<sup>[34]</sup>、激光化学气相沉积<sup>[35]</sup>。此外,化学气相沉积制膜技术还有射频加热化学气相沉积(RF/CVD),紫外光能量辅助化学气相沉积(UV/CVD)等其它新技术不断涌现<sup>[36]</sup>。

## 2.3 阳极氧化法

阳极氧化制备技术是近年发展起来的具有环境协调性的重要工艺路线,是软溶液制备技术的重要组成部分之一,主要用来制备孔径可控,有序的氧化铝薄膜,这种材料不仅可以用作微过滤器和制备一维纳

米材料的模板,还可以用于制备具有独特的电学、光学和磁学性能的纳米级器件,为此,日益引起材料界科研人员的兴趣。相比于传统的真空蒸发、磁控溅射、离子束溅射等薄膜材料制备方法,阳极氧化法制备技术在薄膜形貌控制、沉积速度、能量消耗、环境影响及实验设备等方面都有较明显的优势<sup>[37]</sup>。

### 2.3.1 阳极氧化法制膜的影响因素

#### (1)电解液

杨培霞<sup>[38]</sup>等在制备高度有序多孔阳极氧化铝膜时采用硫酸、草酸和磷酸做阳极氧化电解液,制备的氧化铝膜的性质见表 1。从表 1 中可以看出,采用硫

表 1 不同电解液制备的多孔氧化铝膜的性质

Tab.1 Characters of PAA prepared by different electrolyte

	孔径 / $\mu\text{m}$	膜厚 / $\mu\text{m}$	氧化膜的特点
硫酸	10-30	5-20	无色透明,磨蹭柔软
草酸	40-100	10-60	呈浅黄色,膜层较脆
磷酸	10-50	10-50	呈白色

酸做电解液制备的膜的孔径很小,不利于进一步在孔内沉积磁性金属;采用磷酸做电解液制备的膜孔径较大,膜的有序性较差;以草酸为电解液制备的膜纳米孔直径适中、膜层较厚,适合于制备具有一定长度的纳米磁性金属线。Matykina 等<sup>[39]</sup>发现在分解部位随着电解液(0.026M $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )中含磷量的增加,使用材料损失进入电解液的量也不断增加。

K. Juodkasis 等<sup>[40]</sup>对 Ni 进行阳极氧化时,经分析后推测在强碱性介质中, $\text{O}_2$  的中介和先驱角色由过氧化镍 Ni-O-O 来代替;当 Ni 上的 OER 在强酸性环境下时, $\text{H}_2\text{O}_2$  代替着  $\text{O}_2$  的作用; $\gamma$ -NiOOH 的组成为 5/6 NiOOH+1/6 NiOO,而不是以前文献中所说的 5/6 NiO $_2$ +1/6 NiO。同时,亦有采用乙烯基乙二醇和甘油作电解液的研究报道<sup>[41-42]</sup>。

#### (2)电压

I.Vrublevsky 等<sup>[43]</sup>在用铝箔以磷酸作电解质进行阳极氧化时发现只有当电压达到 39V 时,氧化铝膜才开始生长,即阳极氧化有一个发生的最低电压。姜海波<sup>[44]</sup>将膜的生长速率定义为单位时间内多孔膜生

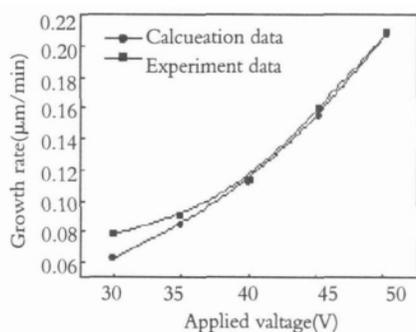


图 6 多孔膜生长速率与电压的关系

Fig.6 Dependence of porous aluminum oxide membrane growth rate on applied potential

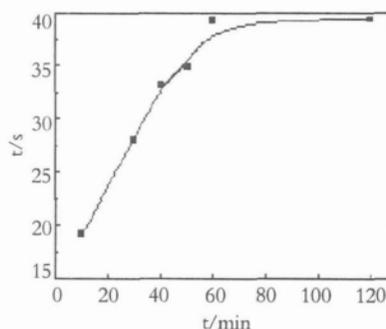


图 7 表面氧化膜溶膜时间与氧化时间曲线

Fig.7 Curves of dissolved and oxidative time of surface oxide film

长的厚度, 即  $R = (L_2 - L_3)/t$ , 其中  $R$  为生长速率 ( $\mu\text{m}/\text{min}$ ),  $t$  为阳极氧化时间 ( $\text{min}$ )。除氧化反应的起始阶段外, 氧化铝膜的生长都处在一个稳态过程, 表现在电流密度保持为常数。通过计算得到的多孔膜生长速率与电压的关系如图 6 所示。随着阳极氧化电压的升高, 电流密度增加, 金属铝的氧化速率加快, 多孔膜生长速率也随之增加。

### (3) 电流密度

电流密度对膜的孔径有很大的影响, 王伟等<sup>[45]</sup>制备  $\text{TiO}_2$  多孔膜时发现在 0.2A 的电流下, 试样表面开始有小孔产生, 但不明显, 随着电流增大到 0.4A 时, 孔径开始增大, 孔也愈发明显; 当电流继续增大时, 在电流和酸的作用下, 相邻近的孔开始相互吞并, 孔径有进一步增大的趋势。

### (4) 氧化温度

H.Wang 等<sup>[46]</sup>对铝阳极氧化时用磷酸、有机酸、Ce 盐的混合物作电解液, 结果发现这种电解液对温度特别敏感, 在合适的温度下电流可以很快的上升。其中, 测得的电流是离子流和电子流的总和, 总电流的增加主要决定于离子流, 而离子流则与氧化铝的总量有关, 因此电流对形成的膜的厚度有很大影响。必须精确控制温度, 以获得合适厚度的氧化铝膜。

### (5) 氧化时间

一般认为氧化时间越长, 氧化膜越厚, 但这种变化不是无限制的, 当时间足够长, 氧化膜的厚度就会达到一极限值而不再增大, 主要是因为膜的增长与膜的溶解达到动态平衡的缘故, 适当的氧化时间可以得到较好的膜。但过分延长时间会因部分孔壁溶

解而使孔的有序性变差, 但氧化时间对孔径的影响较小<sup>[47]</sup>。陶海军<sup>[48]</sup>得到 2# 电解液中工业纯钛表面氧化膜 (15V) 的溶膜时间与氧化时间曲线关系如图 7。T. Nguyen 等<sup>[49]</sup>则发现氧化的速率随着时间的增长而减小, 趋于一个定值, 这表明表面膜的保护是动态的, 膜的组成和溶解是不连续的。

### 2.3.2 成膜机理

铝阳极氧化形成阳极氧化铝 (AAO) 是一个涉及物理、化学和电化学等诸多方面的复杂过程; 同时也受到电解液、阳极氧化电压、反应温度等实验参数影响。目前尚无统一的模型能够很好地解释清楚所有问题, 比较常见的有以下几种模型<sup>[50]</sup>: 电场支持下的溶解模型、机械应力模型、临界电流密度模型、体膨胀应力模型、焦耳热模型、稳态生长模型等。较流行的为以下几种。

#### (1) 电场支持下的溶解模型

1970 年, G.E.Thompson 通过实验研究提出了电场支持下的溶解模型。王延民的实验<sup>[51]</sup>结果支持这种模型。他认为阳极氧化过程可以分成 4 个阶段(如图 8)。

各阶段分述如下: 第 阶段(a-b), 电路中电阻很低、电流很高, 在阳极铝基片上形成一层致密坚硬的氧化铝薄膜阻挡层, 铝的电流值锐减; 第 阶段(b-c), 从溶液中刚形成的阳极氧化铝易溶于酸中, 当电流密度降到最小时, 铝离子不能在膜与溶液界面形成新膜物质, 膜表面暴露在电解液中, 部分氧化铝膜发生化学溶解, 孔在氧化膜上随机成核, 此时孔洞开始形成; 第 阶段(c-d), 孔在成核位置沿电场方向渐长大, 孔

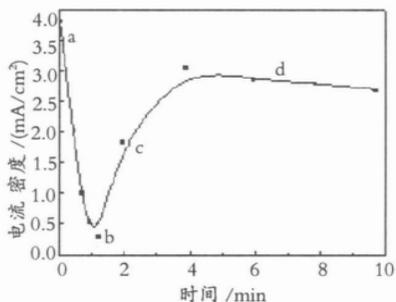


图 8 阳极氧化过程电流与时间变化关系

Fig.8 Relationship between current and time in anode oxidation

与孔之间有很强的作用力，它们之间自发地调整位置，最后形成六角密排结构，使得体系的自由能达到最小值，结构最稳定；第 阶段(d)，孔在彼此调节位置时的稳态生长过程，即阻挡层的生成速度与溶解速度趋于平衡，随着有序孔的生长，孔深加长，电流逐渐趋于稳定。从成膜模型可以看出脱膜前是由很多规则的六角形单元(cel1)构成，孔的底部与铝基底之间隔有一层障碍层。

### (2)机械应力与溶解综合模型

孙秀玉<sup>[52]</sup>在机械应力模型的基础上，参考溶解模型，提出了氧化铝膜成孔和孔道生长的机理，认为这是一个包括化学作用和物理作用的综合过程。常用的电解液一般为酸性。铝阳极化过程为阳极反应：



同时，酸对金属铝和氧化膜进行着溶解作用，其反应如下：



由于阳极氧化过程中同时存在上述两个相反的过程，从而使多孔氧化铝的生长机理变得尤为复杂。他们认为有关氧化铝膜形成的几种模型都有其合理之处。铝阳极氧化一开始，迅速在铝表面生成一层致密坚固的氧化铝薄膜，即阻挡层。氧化物阻挡层的形成使体积相对金属铝发生了膨胀，从而形成凹凸的氧化铝膜表层。此时，电流密度变得不均匀，凹部的电流密度大，凸部的电流密度小。另外， $\text{Al}_2\text{O}_3$  本身存在缺陷，溶液中的  $\text{H}^+$  浸入氧化膜后，使液/固界面的氧化膜发生局部溶解，所以，电场和电解液的溶解作

用在阻挡层的表面溶解出最初的孔核。孔核的形成使电场集中在孔底部区域，加速了孔底部阻挡层的溶解。由于氧化铝的形成是一放热过程，更进一步加速了孔底部阻挡层的溶解。在溶解的同时，阻挡层/Al界面又形成新的氧化膜。

### 2.4 磁控溅射法

磁控溅射法<sup>[53]</sup>是物理气相沉积(PVD)的一种方法，是指通过磁控溅射将靶材上的原子或分子蒸发或溅射出来，然后沉积到基底上形成薄膜材料的方法。磁控溅射法又分为射频反应磁控溅射法和直流(交流)反应磁控溅射法。射频反应磁控溅射法是指在射频电源交变电场的作用下，气体中的电子随之发生振荡，而使气体电离为等离子体的一种溅射法。射频磁控溅射制备的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜具有良好的透明度、较强的光催化性能和光致超亲水性，Kazuo Satoh 等<sup>[54]</sup>利用射频反应磁控溅射法制备出掺杂 Al 的  $\text{ZnO-SnO}_2$  薄膜。直(交)流反应磁控溅射法具有高速、低温、低损伤、易于控制的特点，目前已在工业生产中应用。张宗权等<sup>[55]</sup>以厚度 0.1 mm 的不锈钢箔片为载体，在工作真空 0.9 Pa,  $\text{O}_2$  Ar 分压比 1:6, 基体温度 270~280 的条件下，用直流磁控反应溅射法制备了厚度约 300 nm 的  $\text{TiO}_2$  薄膜，并在 420 的氧气气氛下进行热处理，测算表明复合晶薄膜中锐钛矿质量分数约 64%，其晶粒尺寸约 14 nm，具有良好的光催化活性。S. Okur, M. Kalkanci<sup>[56]</sup>等用直流反应磁控溅射方法在玻璃基底上制备了  $\text{MgB}_2$  膜。Mari á n Mikula<sup>[57]</sup>等用直流反应磁控溅射方法制备超硬  $\text{TiB}_2$  膜，并利用 XRD 等方法测试制备膜条件对膜机械性能的影响。

#### 2.4.1 各种因素对膜性能的影响

##### (1)不同衬底对光催化特性的影响

李海玲等<sup>[58]</sup>采用中频磁控溅射法制备出  $\text{TiO}_2$  薄膜并研究了不同衬底对光催化特性的影响。结果表明基片不仅可以影响沉积速率，而且会影响沉积膜层质量。在相同的实验条件下分别采用单晶硅片，普通的康宁玻璃和 100 目的不锈钢丝网作为衬底，通过对比光催化降解效率发现在玻璃衬底和单晶硅衬底上的  $\text{TiO}_2$  膜的降解效率相差不多，玻璃衬底上要好于硅片上的，而在不锈钢丝网上  $\text{TiO}_2$  膜的降解效率就明显高于玻璃和单晶硅的(图 9)，同时对造成这种现象

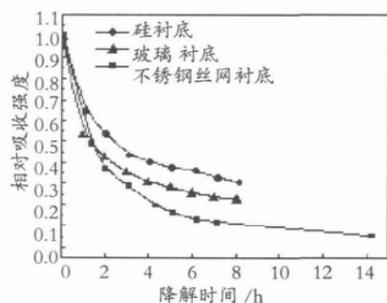


图9 不同衬底上 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化特性  
Fig.9 Catalytic properties of TiO<sub>2</sub> films on different substrates

的原因进行了分析。

### (2) 射频功率对薄膜沉积速率的影响

乔保卫等<sup>[60]</sup>研究表明,随功率的增大,沉积速率几乎成线性增加。在溅射镀膜过程中,基片上的沉积速率与溅射速率成正比,沉积速率  $R$  可表示为<sup>[60]</sup>:

$$R=C \cdot J \quad (9)$$

式(9)中,  $C$  是取决于溅射装置特性的常数,  $J$  是靶面溅射电流密度,  $\Gamma$  是溅射产额。当射频功率增加时,靶面溅射电流密度  $J$  和自偏压  $U$  都会升高,  $U$  升高会使溅射离子的能量  $E$  增加,从而使溅射产额  $\Gamma$  增加。因此,当射频功率增加时,  $J$  和  $\Gamma$  增加都会使薄膜的沉积速率增大。此外,射频功率增大,使大部分溅射粒子具有高能量,这些粒子会在撞击点位上产生缺陷,由于基体表面这些缺陷区域的结合能比邻近区域高,故优先成为成核点,有助于薄膜生长加快。

### (3) 靶基距对 AlN 薄膜沉积速率的影响

靶基距是辉光放电系统中重要的参数,对薄膜的沉积速率有显著的影响。为得到最大沉积速率,衬底距离靶应尽可能近,同时要保持其在等离子体区之外。从巴邢曲线可知,在溅射选择气压的范围内,随气体压强  $P$  与基板间距  $d$  的乘积  $P \cdot d$  的减小,维持放电的射频电压  $V$  增大,溅射粒子平均自由程与气体浓度的关系可近似为<sup>[60]</sup>:

$$\bar{\lambda} = \left[ \sqrt{1 + \frac{m}{40}} \pi (R + R_{Ar})^2 n_{Ar} \right]^{-1} \quad (10)$$

式(10)中,  $\bar{\lambda}$  为溅射粒子平均自由程,  $n_{Ar}$  为  $A_r$  分子密度,  $m$  为溅射粒子的原子量,  $R$ 、 $R_{Ar}$  分别为溅射粒

子和  $A_r$  的原子半径。

### (4) 溅射气压对膜沉积速率的影响

Sugiyam 等人<sup>[61]</sup>认为,随着  $N_2$  气浓度的降低,沉积速率的极大值有向总气压降低方向移动的趋势。溅射气压低时,气体分子密度较小,根据公式(10),溅射粒子的平均自由程  $\bar{\lambda}$  较大,与气体离子碰撞电离几率较少,同时溅射气压低会使放电电流及轰击靶材的离子数减少,从而沉积速率较低。在气压不太高的情况下,随气压的增高,气体分子密度增大,电离度增大,阴极靶对电子捕集效率随之增大,放电增强,溅射出的离子数增多,沉积速率增大。但当气压过高时,一方面粒子的平均自由程减小,与气体离子碰撞几率增大;另一方面也因背散射而回到靶上的粒子数增加,同时产生的潘宁电离效应使自溅射速率增强,从而导致沉积速率会下降。因此,综合所有影响因素可以得出这样的规律:随着溅射气压的增大,沉积速率不断增大,在某一气压下达到极大值后,沉积速率又不断减小。蔡志海等<sup>[62]</sup>运用射频磁控溅射法在硅片上制备了立方 BN 薄膜(c-BN),并从气体分压比等参数对膜中 c-BN 含量的影响进行了研究。

### (5) 温度的影响

贾建平等<sup>[63]</sup>采用氩氩混合气氛下直流磁控溅射沉积方法制备含有氮原子的金属铝膜。他们在研究中发现粘滞系数  $S$  是与温度有关的量。一般来说,随着沉积温度升高,原子的活动性增强,滞留在薄膜内的几率随之减小,即  $S$  急剧减小。在铝薄膜中,间隙位氮原子并非氮的主要存在形式,而谱峰的宽化可能是由氮产生的薄膜内应力所致。Al 薄膜中的氮原子不易向外扩散逃逸,温度高于  $0.8 T_m$  (基体熔点) 时方有大量氮释放。磁控溅射法制备的含氮铝膜中氮的存在形式与离子注入样品的有所不同。随着氮含量增加,热释放温度向低温方向移动,谱峰也变得复杂,这间接说明氮在铝膜中的存在形式发生了变化。

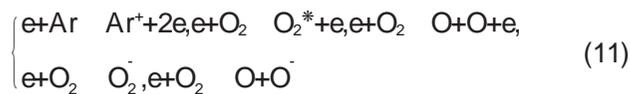
### 2.4.2 掺杂对膜性能的影响

在磁控溅射法中,掺杂主要使膜的膜结构发生改变影响膜的光催化性能和热稳定性等的改善。Suda 等的研究表明,无论是多余的氧还是掺杂的氮都能在  $TiO_2$  能级中形成缺陷能级<sup>[64]</sup>,氮掺杂对  $TiO_2$  活性的改善一方面表现在对光谱吸收的红移,另一方面

也表现在溅射过程中对膜的微观结构的改变。Ken Obata 等<sup>[66]</sup>在实验中探讨了掺杂钽、氮对 TiO<sub>2</sub> 薄膜的性能的影响。钽、氮的掺杂使膜的光能吸收效率增加,改善了光催化活性。M. Kargarian 等<sup>[69]</sup>制备出了 NiSi 薄膜,并在实验中发现掺杂硅、钽使膜热稳定性有很大的提高。

### 2.4.3 成膜机理

沈自才等<sup>[67]</sup>采用磁空溅射法,以单晶 Si 作为溅射靶材,真空室内的气体为 Ar(缓冲气体和溅射气体)和 O<sub>2</sub>(反应气体),制备了 SiO<sub>2</sub> 薄膜,探讨了该过程发生的各种反应,并建立了相关的模型,描述膜沉积速率与气体分压的关系。在磁控腔内电弧作用下,Ar 和 O<sub>2</sub> 与电子发生非弹性碰撞后生成离子态且具有较高的活性。其主要反应有:



其中 O<sub>2</sub>\* 为处于能量较高的活性激发态的粒子。与此同时在电弧的作用下,还可能有一些其它反应发生,如臭氧的生成。由上述分析可以看出,氧气并不能全部参与反应,只有其中一部分活性较高的离子可以参与反应生成化合物。但是当活性离子相对于溅射出来的 Si 原子足够多时,将使 Si 完全参与反应生成 SiO<sub>2</sub>。在电场磁极的作用下,带电的离子向靶材高速运动,撞击靶材,使 Si 以 Si 原子和 Si<sup>+</sup> 离子的形式向基底沉积,在此过程中,氧离子与 Si<sup>+</sup> 发生反应,部分生成 SiO 或者 SiO<sub>2</sub>,整体的反应表达式可表示为:



在磁控反应溅射过程中,随着 O<sub>2</sub> 分压的不同,与 O<sup>-</sup> 发生反应的 Si 的比例也就不同,整个膜层中的 O 含量就发生变化, x 也就逐渐变化,从而带来折射率的逐渐变化。只要控制氧分压的逐渐变化,就可以实现薄膜折射率的逐渐变化,从而制备出折射率逐渐变化的薄膜。

理论模型分析如下:假设压强 P,电压 U,温度 T,功率 W,电流 I 为磁控溅射镀膜的较理想参数,在此参数下,进入磁控室的气体总流量为 v。以 Si 作为溅射靶材,Ar 和 O<sub>2</sub> 作为溅射气体和反应气体为例,当所进入的磁控腔的气体全部为 Ar 时,溅射沉积在基底上的膜层材料为 Si,假设其沉积速率为 V<sub>1</sub>;当

所进入磁控腔的气体全部为 O<sub>2</sub> 时,溅射沉积在基底上的材料将为 SiO<sub>x</sub>,为了便于理解,将其看作 Si 与 SiO<sub>2</sub> 的混合物。假设其沉积速率为 V<sub>2</sub>,其中氧参与反应生成 SiO<sub>2</sub> 的比率为 α。当氧分压比率为 x 时,总的薄膜的沉积速率近似为

$$V(x)=(1-x)V_1+xV_2 \quad (13)$$

$$\text{满足: } V(x)=\begin{cases} V_1, X=0 \\ V_2, X=1 \end{cases} \quad (14)$$

假设由氧气溅射出的那部分 Si,反应生成 SiO<sub>2</sub> 的比率为 α(x),则生成 SiO<sub>2</sub> 的部分的沉积速率为:

$$V'_2(x)=\alpha(x)xV_2 \quad (15)$$

膜层成分为 Si 的沉积速率为:

$$V'_1(x)=(1-x)V_1+[1-\alpha(x)]xV_2 \quad (16)$$

在理想的制备参数下,一定反应气体的分压比与实际参与化合反应的反应气体占总反应气体的比率 α(x),确定出不同气体时溅射靶材得到的薄膜的沉积速率。

### 2.5 热喷雾分解法(SP)

对于陶瓷材料制备来说,喷雾热分解是一个通用的技术,它可以控制陶瓷材料的成分、颗粒尺寸和形态。SP 工艺可以通过调节雾化、凝聚、挥发、热分解和合成过程的参数控制陶瓷粉体、薄膜、纤维等材料的性质,技术中关键的操作过程是均匀和细密雾滴的制备和控制雾滴热分解过程,影响热分解过程的因素包括雾滴所处位置,环境和时间等<sup>[68]</sup>。一般商业上的喷嘴雾化制备陶瓷粉体,既不能得到可供再生产的微米和亚微米尺寸雾滴,也不能控制雾滴尺寸分布。因此,一些新的或者改进的雾化技术发展起来了,超声喷雾雾化技术<sup>[69]</sup>、改进的喷雾热水解技术<sup>[70]</sup>、电晕放电喷雾热分解技术<sup>[71]</sup>、静电喷雾热分解技术<sup>[72]</sup>、微型喷雾热分解技术<sup>[73]</sup>、改进的超声喷雾热分解技术<sup>[74-75]</sup>等。

#### 2.5.1 采用 SP 技术时的影响因素

##### (1) 雾化对膜质量的影响

在玻璃上雾化后的小液滴应有足够的动量撞击基板表面而平化,有利于形成高质量的膜。目前大量的研究工作较多限制于对各种镀膜原料的成膜机理的研究,很少对雾化过程本身进行研究。在这一过程中,液滴的粒径和速率是两个很重要的参量,小的粒

径使膜层均匀, 粒径过小, 动量不足以到达基板, 从而形成悬浮颗粒, 影响成膜速率。速率剥膜层的致密性影响很大, 喷雾速度太快时会使基板温度变化过大, 通常采用间隔喷雾方式, 在前一次的溶剂挥发掉之前进行第二次喷液, 使基板温度变化不大, 从而形成的膜层比较致密和均匀。

### (2) 基板温度对膜的影响

张聚宝等<sup>[76]</sup>研究表明, 在 SP 镀膜中玻璃基板表面温度是至关重要的因素, 玻璃基板温度高, 能增加沉积速率, 但是基板温度必须低于玻璃的软化点。许多研究文献都对基板温度对膜性质的影响作了详细的研究。基板温度较高时, 玻璃表面碱金属离子的扩散速率的增加, 会对镀膜层的性质产生影响。例如在镀无掺杂的 SnO 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜时, 玻璃的碱金属阳离子的扩散可作为 P 型掺杂剂起补偿原来的施主离子的作用。基板温度还会影响化合物的分解, 并且有可能影响所得膜的组成。在玻璃表面膜沉积过程中, 由于受到反应放热或吸热的影响, 玻璃基板温度也会随之发生变化。另外, 基板温度对薄膜的晶体生长机制、表面形态、薄膜的光学性质(如透光度、颜色)、电导率等都有影响。

### (3) 膜的厚度及成分分析

Tomoaki Terasako 等<sup>[77]</sup>通过实验表明, 膜厚度的变化是一个关于 TS2 的函数, 它的增长可近似的看成 TS2 的一次函数, 次序不同的因素造成膜厚度的不同, 反映出在第一阶段两次加入的 In- Se 溶液的量不同, TS2 的增加会提高第二阶段 Cu- Se 喷雾溶液的沸点, 因此 TS2 的增加有利于膜的生长。

### (4) 膜表面形态和湿度关系

A.M. More 等<sup>[78]</sup>研究发现, 较高的沉积温度会很好的避免膜的破裂现象, 当增加 TiO<sub>2</sub> 膜的厚度时, 有绒毛和污点的表面消失了, 同时可以看到更好的网状结构的发展。这说明 TiO<sub>2</sub> 膜表面结构会由膜厚度的增加而改变, 所有的膜表面都是亲水性的, 表面的湿润性能会随着膜厚度的增加而减弱。

## 2.5.2 制膜技术的改进

喷雾热解法由于成膜粒子能量较低, 薄膜结晶质量难以进一步提高, 从而影响了喷雾热解法生长 ZnO 薄膜在光电器件方面的应用。赵俊亮等<sup>[79]</sup>人在研究 ZnO 薄膜制备时发现, 通过引入脉冲激光沉积法

(PLD)生长的 ZnO 籽晶层, 显著改善了超声喷雾热分解法生长 ZnO 薄膜的结晶质量, 在籽晶层上生长的 ZnO 薄膜为高度(002)取向, 呈现出垂直于衬底生长的柱状晶结构, 微观结构更加均匀致密, 引入籽晶层后, 由于 ZnO 薄膜结晶质量的提高, ZnO/Si 异质结晶的光电响应性能明显改善, 反向偏压下可产生明显的光生电流, 并且开路状态下具有明显的光生伏特效应。

多孔无机膜的制备方法还有固态粒子烧结法、物理气相沉积法、多弧离子镀等方法, 在此不再赘述。

## 3 结束语

无机膜具有高分子聚合物薄膜和金属薄膜无法具备的一些优点, 因而被广泛应用于水处理、医药、化工、电子、能源及环保等领域。开发新型多功能无机膜以及膜制备的新工艺是目前高新技术发展必然趋势, 同时实现膜制备技术的工业化规模生产以降低膜的成本也将是今后无机膜研究者的工作重点之一。

### 参考文献

- 1 张春花, 白青龙. 无机膜的制备与性能研究进展. 内蒙古民族大学学报, 2006, 21(3):281- 284
- 2 曾智强, 萧小月, 桂治轮等. 溶胶 - 凝胶法制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> 陶瓷薄膜的研究. 膜科学与技术, 1997, 17(5):16- 20
- 3 章德玉, 刘有智, 谢五喜等. 负载型氧化铝无机膜的制备研究. 化学工业与工程技术, 2005, 26(3):11- 13
- 4 于志伟, 谈国强. 溶胶 - 凝胶法制备薄膜. 陶瓷, 2006, (10):39 - 42
- 5 梁亚红, 竹涛, 马广大等. 溶胶 - 凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的研究. 西安建筑科技大学学报 (自然科学版), 2006, 38(6): 799 - 803
- 6 高朋召, 王红洁, 金志浩. SiO<sub>2</sub> 溶胶 - 凝胶转变过程的动力学研究及应用. 复合材料学报, 2003, 20(4):122- 127
- 7 李春燕, 李懋强. TiO<sub>2</sub> 的溶胶 - 凝胶过程研究. 硅酸盐学报, 1996, (66):338- 341
- 8 E. Sizgek, J. R. Bartlett. Production of titanate microspheres by sol-gel and spray-drying. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13: 1011- 1016
- 9 夏长荣, 唐晔, 杨萍华等. PVA 修饰的溶胶凝胶法制备 -

- 氧化铝超滤膜. 材料研究学报, 1999, 13(3):279- 283
- 10 王兴利, 于洪艳, 张克铮等. 溶胶 - 凝胶法制备  $ZrO_2/SiO_2$  复合凝胶膜的研究. 玻璃与搪瓷, 2006, 34(6):43- 47
- 11 郭亚丽, 张建华, 毕进子等. 溶胶 - 凝胶  $ZrO_2$  陶瓷薄膜早期干燥过程研究. 宇航材料工艺, 2002, (3):59- 61
- 12 方平安, 吴召平. 溶胶 - 凝胶制备二氧化硅薄膜的开裂问题研究. 玻璃与搪瓷, 2000, 28(3):13- 20
- 13 许珂敬, 杨新春, 李正民等. 离子掺杂对纳米  $TiO_2$  薄膜光催化性能的影响. 中国有色金属学报, 2006, 16(5):847- 852
- 14 陈俊涛, 李新军, 杨莹等. 稀土元素掺杂对  $TiO_2$  膜光催化性能的影响. 中国稀土学报, 2003, 21(S2):67- 71
- 15 P. Vitanov, Tz. Babeva, Z. Alexieva, et al. Optical properties of  $(Al_2O_3)_x (TiO_2)_{1-x}$  films deposited by the sol-gel method. Vacuum, 2004, 76: 219- 222
- 16 Yi Xie Qingnan Zhao, Xiu Jian Zhao, et al. Low temperature preparation and characterization of N- doped and N- S- codoped  $TiO_2$  by sol-gel route. Catal. Lett., 2007, 118:231- 237
- 17 Lafarga D., Lafuente A., Menendez M. Thermal stability of  $-Al_2O_3/ -Al_2O_3$  mesoporous membranes. J. Membr. Sci., 1998, 147: 173- 185
- 18 陈天蛋, 陈航榕, 汪霖等.  $-Al_2O_3$  无机膜热稳定性的研究. 膜科学与技术, 2001, 21(6):40- 44
- 19 Lin Yuesheng, Burggraaf A. J. Preparation and characterization of high- temperature thermally stable alumina composite membrane. J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74(1) : 219- 224
- 20 李玲.  $Ce^{3+}$  掺杂对纳米  $TiO_2/SiO_2$  镀膜玻璃性能的影响. 中国稀土学报, 2005, 23(2):190- 194
- 21 李婷, 尹荔松, 陈敏涛等.  $Ni^{2+}$  掺杂对纳米  $TiO_2$  薄膜亲水性的影响. 材料开发与应用, 2007, 22(2):24- 28
- 22 梁金生, 金宗哲, 王静等. 稀土 P 纳米  $TiO_2$  的表面电子结构. 中国稀土学报, 2002, 20(1):74- 77
- 23 Tseng I. H., Chang Wanchen, WU J. C. S. Photoreduction of  $CO_2$  using sol gel derived titania and titania- supported copper catalysts. Appl. Catal. B: Environ., 2002, 37(1): 37- 48
- 24 Wencheng Hu, Chuanren Yang, Wanli Zhang. Fabrication and characteristics of La, Cd and Sn doped BST thin films by sol-gel method. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2008: 120- 125
- 25 Hai Hu, Wenjun Xiao, Jian Yuan, et al. High photocatalytic activity and stability for decomposition of gaseous acetaldehyde on  $TiO_2/Al_2O_3$  composite films coated on foam nickel substrates by sol-gel processes. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2008, 45: 1- 8
- 26 Corriu R. J. P., Leclercq D., Vioux A., et al. Some new possibilities for the preparation of silica gels. In: Mckenzie J. D., Ulrich D. R. Ultrastructure processing of Advanced Ceramics New York : Wiley, 1988:113- 127
- 27 Sakka S., Kozuka H., Kim S. H. Various factors affecting the conversion of silicon alkoxide solutions to gels. In: Mckenzie J. D., Ulrich D. R. Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics. New York: Wiley, 1988: 159- 173
- 28 Yan S. Hydrogen-permeable  $SiO_2$  membrane formed in pores of alumina support tube by chemical vapor deposition with tetraethyl orthosilicate. Ind. Eng. Chem. Res., 1994, 33 (9): 2096- 2100
- 29 Lin Y. S., Burggraaf A. J. CVD of solid oxides in porous substrates for ceramic membrane modification. AIChE J., 1992, 38(3): 45
- 30 Shoujun Wu, Laifei Cheng, Wenbin Yang, et al. Oxidation protective multilayer CVD SiC coatings modified by a graphitic B-C interlayer for 3D C/SiC composite. Appl. Compos. Mater., 2006, 13: 397- 406
- 31 Lin C. L., Flowers D. L., Liu P. K. T. Characterization of ceramic membranes . Modified commercial membranes with pore size under 4nm. J. Membr. Sci., 1994, 92: 45
- 32 Ioannides T., Gavalas G. R. Catalytic isobutane dehydrogenation in a dense silica membrane reactor. J. Membr. Sci., 1993, (77) : 207
- 33 山本盛一. PVD 与 CVD 法 - 最新表面处理动态. 潘玉谱译. 国外金属加工, 2000, (3):1- 5
- 34 Rendt R. A. New flexible reactor design for R&D PECVD deposition systems. Surface and Coatings Technology, 1993, 59(1- 3): 148- 151
- 35 吴隽贤等. 激光镀膜技术. 表面技术, 2000, 29(5):19- 21
- 36 Shi Nanlin, etc. A novel technology for preparation of high performance fiber by radio frequency heating CVD. Journal of Material Science and Technology, 2000, 16(6): 637- 638
- 37 姚素薇, 张璐, 孔亚西等. 铝阳极氧化膜纳米孔阵列的微观结构. 材料研究学报, 2005, 19(6):567- 572
- 38 杨培霞, 安茂忠, 田兆清等. 高度有序多孔阳极氧化铝模板的制备. 材料科学与工艺, 2007, 15(1):87- 94
- 39 E. Matykina, G. Doucet, F. Monfort, A. Berkani, P. Skeldon, G. E. Thompson. Destruction of coating material during spark anodizing of titanium. Electrochimica Acta, 2006, 51: 4709- 4715
- 40 K. Juodkazis, J. Juodkazyte, R. Vilkauskaitė, V. Jasulaitienė. Nickel surface anodic oxidation and electrocatalysis of oxygen evolution. J. Solid State Electrochem, 2008:324- 335

- 41 Dae Jin Yang, Hun Park, Ho-Gi Kim, Seong-Je Cho, Won-Youl Choi. Fabrication of a patterned TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in anodic oxidation. *J. Electroceram*, 2007:67- 72
- 42 Nai-Qin Zhao, Xiao-Xue Jiang, Chun-Sheng Shi. Effects of anodizing conditions on anodic alumina structure. *J. Mater. Sci.*, 2007, 42: 3878- 3882
- 43 I. Vrublevsky, A. Jagminas, J. Schreckenbach, W. A. Goedel. Electronic properties of electrolyte/anodic alumina junction during porous anodizing. *Applied Surface Science*, 2007, (253):4680 - 4687
- 44 姜海波, 李春忠, 赵尹等. 阳极氧化电压对多孔氧化铝膜生长过程的影响. *过程工程学报*, 2007, 7(2):409- 413
- 45 王伟, 陶杰, 章伟伟等. 阳极氧化法制备 TiO<sub>2</sub> 多孔膜. *Ti 钛工业进展*, 2005, 22(2):30- 33
- 46 H. Wang, H. W. Wang. Analysis on porous aluminum anodic oxide film formed in Re-OA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 97: 213- 218
- 47 王爱华, 管荻华, 周维亚等. 多孔氧化铝有序膜的制备研究. *无机化学学报*, 2005, 5(18):447- 449
- 48 陶海军, 陶杰, 王玲等. 纯钛及其合金表面纳米多孔 TiO<sub>2</sub> 膜的制备研究. *南京航空航天大学学报*, 2005, 37(5):597 - 602
- 49 T. Nguyen, A. Atrens. Influence of lead dioxide surface films on anodic oxidation of a lead alloy under conditions typical of copper electrowinning. *J. Appl. Electrochem*, 2008: 143- 152
- 50 江小雪, 赵乃勤等. 多孔氧化铝膜的制备与形成机理的研究概况. *功能材料*, 2005, 4(36):487- 493
- 51 王延民, 李华基, 薛寒松, 蔡国文等. 多孔有序阳极氧化铝膜的制备及其机理分析. *重庆科技学院学报 (自然科学版)*, 2005, 7(4):24 - 26
- 52 孙秀玉, 徐法强, 李宗木等. 阳极氧化铝模板的结构和性能表征及形成机理. *中国科学技术大学学报*, 2006, 36(4): 432- 435
- 53 张欣宇, 陈铁群等. 纳米二氧化钛光催化功能薄膜的制备. *Electroplating & Pollution Control (电镀与环保)*, 2004, 24(4):1- 3
- 54 Kazou Satoh, Yoshiharu Kakehi, Akio Okamoto, Shuichi Murakami, et al. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO-SnO<sub>2</sub> thin deposited by RF magnetron sputtering. 2007: 167- 179
- 55 张宗权, 杨宗立, 袁胜利等. 不锈钢负载纳米光催化膜制备及对气相甲醛降解特性研究. *机械工程材料*, 2004, 28(4): 39241
- 56 S. Okur, M. Kalkanci, S. Pat, N. Ekem, et al. MgB<sub>2</sub> superconducting thin films sequentially fabricated using DC magnetron sputtering and thermionic vacuum arc method. *Physica C*, 2007, 466: 205- 208
- 57 Marián Mikula, Branislav Grančič, Vilma Buršáková, et al. Mechanical properties of superhard TiB<sub>2</sub> coatings prepared by DC magnetron sputtering. *Vacuum*, 2008, 82:278- 281
- 58 李海玲, 王文静, 亢国虎等. 磁控溅射法制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光催化特性. *太阳能学报*, 2006, 27(11):1103- 1107
- 59 乔保卫, 刘正堂, 李阳平等. 工艺参数对磁控反应溅射 AlN 薄膜沉积速率的影响. *西北工业大学学报*, 2004, 22(2): 260- 263
- 60 李学丹, 万学英, 姜祥祺等. 真空沉积技术. 杭州: 浙江大学出版社, 1994
- 61 Sugiyama K., Taniguchi K. Preparation of orientated aluminium nitride films by radio-frequency reactive sputtering. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1990, 9: 489- 492
- 62 蔡志海, 杜玉萍, 谭俊等. 高质量立方氮化硼薄膜的射频磁控溅射制备及其性能表征. *材料保护*, 2005, 38(1):9- 12
- 63 贾建平, 施立群, 赖新春等. 直流磁控溅射法制备含氮铝膜. *原子能科学技术*, 2006, 40(3):372 - 376
- 64 Youshiaki Suda, Hiroharu Kawasaki. Preparation of high quality nitrogen doped TiO<sub>2</sub> thin film as a photo-catalyst using a pulsed laser deposition method. *Thin Solid Films*, 2004, (453 - 454):162- 166
- 65 Ken Obata, Hiroshi Irie, Kazuhito Hashimoto. Enhanced photocatalytic activities of Ta, N co-doped TiO<sub>2</sub> thin films under visible light. *Chemical Physics*, 2007, 339:124- 132
- 66 M. Kargarian, O. Akhavan, A.Z. Moshfegh. The effect of Si addition and Ta diffusion barrier on growth and thermal stability of NiSi nanolayer. *Microelectronic Engineering*, 2007:37- 42
- 67 沈自才, 邵建达, 王英剑, 范正修等. 磁控反应溅射法制备渐变折射率薄膜的模型分析. *物理学报*, 2005, 54(10): 4842- 4845
- 68 Pramod S. Patil, *Mater. Chem Phys*, 1999, 59:185- 198
- 69 Arya S. P. S., Hinterman H. E. *Thin Solid Films*, 1990, 193 - 194 :841- 846
- 70 Yoshida M. M., Andrade E. *Thin Solid Films*, 1993, 224 : 87- 96
- 71 Msears W. , Gee M. A. *Thin Solid Films*, 1988, 165: 265- 277.
- 72 Chen C. H., Buysman A. A.J., Kelder E. M., et al. *Solid State Ionic*, 1995, 80: 1
- 73 V. Killedar V., Uplane M. D., Lokhande C. D., et al. *Ind. J. Pure and Appl. P.*, 1995, 33: 773

- 74 Metin Kul, Ahmet Senol Aybek, Evren Turan, et al. Effects of fluorine doping on the structural properties of the CdO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, 91: 1927- 1933
- 75 A. Conde- Gallardo, M. Guerrero, N. Castillo, et al. TiO<sub>2</sub> anatase thin films deposited by spray pyrolysis of an aerosol of titanium diisopropoxide. *Thin Solid Films*, 2005, 473: 68- 73
- 76 张聚宝, 翁文剑, 社丕一等. 喷雾热分解法玻璃镀膜. *玻璃与搪瓷*, 2002, 30(2): 46- 50
- 77 Tomoaki Terasako, Seiki Inoue, Tetsuya Kariy, Lokhande, et al. Three- stage growth of Cu- In- Se polycrystalline thin films by chemical spray pyrolysis. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, 91: 1152- 1159
- 78 A. M. More, J. L. Gunjkar, C. D. Lokhande, et al. Systematic interconnected web- like architecture growth of sprayed TiO<sub>2</sub> films. *Micron*, 2007, 38: 500- 504
- 79 赵俊亮, 李效民, 古彦飞等. 籽晶层对喷雾热分解法生长 ZnO 薄膜结晶质量和光电性能的影响. *发光学报*, 2006, 27(6): 933 - 937

## RESEARCH OF PREPARATION, MODIFICATION AND FORMATION MECHANISM OF INORGANIC FILM

Li Xinqi Yan Xiaomeng Fang Junwu Dong Binchao Gao Pengzhao  
(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

### Abstract

The paper reviews the research of preparation, modification and formation mechanism of inorganic film in the recent decade. Preparation methods include sol- gel technology, chemical vapour deposition, anodic oxidation method, magnetron sputtering technology, spray pyrolysis, et al. The film formation mechanism contains chemical and physical process and the relevant mathematical models are established.

**Keywords** inorganic film, preparation process, film formation mechanism

Received on Feb. 11, 2008

Gao Pengzhao, male, associate professor, E- mail: gaopengzhao7602@hnu.cn