

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Описания задач спецпрактикума
«Методы получения и анализа неорганических
материалов»

СОЗДАНИЕ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Руководитель задачи
Петухов Д.И..

**Москва
2011**

1.	Введение	3
2.	Теоретическая часть	5
2.1	Разделение в жидкой среде	6
2.2	Газоразделение	8
2.3	Пленки анодного оксида алюминия	11
2.3.1	Механизм образования пористой структуры	12
2.3.2	Самоорганизация пористой структуры оксида алюминия	13
2.3.3	Параметры анодирования, влияющие на микроструктуру анодного оксида алюминия	14
2.4	Модификация поверхности стенок пор анодного оксида алюминия	17
2.4.1	<i>Осаждение атомных слоев</i>	17
2.4.2	<i>Химическое осаждение из газовой фазы</i>	18
3.	Экспериментальная часть	19
3.1	Формирование мембран анодного оксида алюминия	19
3.2	Исследование полученных образцов	20
3.2.1	<i>Исследование газопроницаемости мембран</i>	20
3.2.2	<i>Исследование жидкостной проницаемости мембран</i>	21
3.2.3	<i>Исследование процессов диализа белков через мембрану</i>	22
3.2.4	<i>Растровая электронная микроскопия</i>	22
3.2.5	<i>Просвечивающая электронная микроскопия</i>	23
3.2.6	<i>Спектроскопия комбинационного рассеяния</i>	23
4.	Оформление отчета по проделанной работе	23
5.	Контрольные вопросы	24
6.	Рекомендуемая литература	24

1. Введение

При реализации существующих сегодня технологических процессов получения веществ и материалов только 7-12% исходного сырья преобразуется в конечный продукт, а примерно 90% на разных стадиях производства переходят в отходы, которые, в свою очередь, могут являться ценным сырьем, переработка которого в несколько раз рентабельнее по сравнению со стандартным сырьем. В связи с этим можно предположить, что в XXI веке получат развитие малозатратные экологически безопасные технологии разделения веществ и очистки различных отходов. Прежде всего к таким технологиям следует отнести мембранные технологии разделения и очистки веществ. Мембранные методы разделения жидкостных и газообразных смесей уже сегодня заняли прочное место среди процессов, используемых в промышленности, кроме того, существуют области, где мембранная технология вообще не имеет конкурентов – например, аппарат типа «искусственная почка» или очистка воздуха для сверхчистых зон в микроэлектронике. Одной из достаточно важных задач с точки зрения практического применения мембран является разделение органических макромолекул и белков. На сегодняшний день существует множество способов очистки и разделения белков: высаливание, тепловая денатурация, осаждение органическими растворителями, хроматография, электрофорез и мембранное разделение. Однако, необходимо отметить, что для биомедицинского применения пригодны лишь электрофоретическое и мембранное разделение. При этом электрофоретическое разделение белков, в том числе гель-электрофорез, используется с целью разделения смеси белков для проведения последующего качественного и количественного анализа смеси. В то время как мембранные методы разделения белков используются для проведения гемодиализа и гемофильтрации, в данных процессах происходит удаление из организма низкомолекулярных токсических продуктов обмена веществ, а также нормализация нарушений водного и электролитного баланса. Кроме того, мембранные методы очистки могут быть использованы для борьбы с последствиями гемолиза (разрушения эритроцитов крови с выделением в окружающую среду гемоглобина). В данном случае требуется контролируемое выведение из крови свободного гемоглобина, в то время как альбумины должны оставаться в плазме крови. Необходимо отметить, что идея использования мембран для разделения различных смесей заимствована у самой природы. Использование возможностей биологических мембран в различных наноразмерных устройствах чрезвычайно актуально для создания систем для контролируемой доставки лекарств, разделения и очистки различных биомолекул или ионов. При этом биологические мембраны обладают чрезвычайно высокой

селективностью, так например, мембраны в клеточных стенках имеют селективность более 10000 для пары ионов K^+/Na^+ [1;2]. Такая высокая селективность не достигается в искусственно созданных системах. Для увеличения селективности и производительности мембран в процессах разделения биологических молекул может быть использован подход, связанный с созданием мембран обладающих регулярной структурой однородных по размеру цилиндрических пор [3]. Кроме того, оптимизация таких параметров как диаметр и длина пор, химия стенок поверхности мембраны позволяет добиться дальнейшего увеличения селективности и производительности мембраны. Также чрезвычайно важным фактором при разделении является соотношения заряда поверхности стенок пор мембраны и разделяемых биомолекул.

В рамках выполнения данной работы для создания мембранных материалов на основе анодного оксида алюминия будет применен электрохимический подход. Технология анодирования алюминия и использования оксидных пленок в качестве защитных и декоративных покрытий имеет долгую историю [4]. На сегодняшний день анодный оксид алюминия активно применяется в качестве темплата для синтеза нанонитей [5] и нанотрубок [6], в качестве основы для химических сенсоров [7] и катализаторов [8]. С другой стороны, ведется активное исследование возможности применения анодного оксида алюминия в качестве мембран для проведения процессов газоразделения [9;10], ультрафильтрации [3], разделения биомолекул с близкой молекулярной массой [11]. По сравнению с традиционными керамическими мембранами, полученными методами спекания порошков, золь-гель методом или осаждением из газовой фазы, мембраны на основе анодного оксида алюминия, получаемые методом анодного окисления, обладают уникальной микроструктурой, представленной плотной системой цилиндрических каналов, проходящих сквозь всю мембрану, с узким распределением по размерам и малой извилистостью. Важной особенностью также является возможность варьировать параметры структуры (расстояние между порами, диаметр пор, толщину мембраны) в зависимости от условий анодирования. Кроме того, существует возможность химической модификации поверхности стенок пор мембраны. В литературе был предложен ряд методик для контроля диаметра пор и заряда на поверхности стенок пор с целью контроля транспортных свойств мембран [12;13]. Одна из широко известных методик контроля диаметра пор и состояния поверхности их стенок состоит в покрытии стенок пор мембраны тонким слоем золота, на который адсорбируются различные тиолы. На поверхности стенок пор образуются самособирающиеся монослои, управление транспортом осуществляется за счет варьирования состава функциональных групп самособирающихся монослоев.

Иным вариантом модификации стенок пор мембраны является формирование в каналах пористой структуры анодного оксида алюминия углеродных нанотрубок [6;14] Следует отметить, что в дальнейшем поверхность синтезированных углеродных нанотрубок может быть модифицирована путем отжига в различных атмосферах (например, отжиг в аммиаке приводит к формированию на поверхности углеродных нанотрубок аминогрупп; отжиг в атмосфере влажного воздуха - формированию карбоксильных групп). Кроме того, необходимо отметить, что поверхность стенок пор в данном случае является проводящей, что позволяет прикладывать потенциал к мембране, что также может быть использовано для разделения различных биомолекул.

Целью данной задачи спецпрактикума является освоение метода синтеза мембранных материалов на основе анодного оксида алюминия и исследование влияния химической модификации поверхности стенок пор и микроструктуры мембран на транспортные свойства мембран. Работа включает в себя три основных этапа: 1. синтез пленок анодного оксида алюминия с заданной структурой пор; 2. химическая модификация поверхности стенок пор; 3. исследование процессов массопереноса через мембраны анодного оксида алюминия

План работы:

- Знакомство с теоретическими основами выбора условий анодирования, химической модификации поверхности стенок пор и процессами массопереноса через мембраны
- Синтез мембран анодного оксида алюминия с заданной структурой пор
- Химическая модификация поверхности стенок пор путем нанесения углерода
- Изучение процессов массопереноса через мембраны анодного оксида алюминия, на примере газов или жидкостей.
- Исследование микроструктуры полученных мембран методом растровой электронной микроскопии
- Обсуждение результатов, подготовка отчета и защита работы

2. Теоретическая часть

Под мембранной технологией понимают совокупность различных процессов разделения жидких и газовых сред. Основное свойство мембран – возможность селективного переноса компонентов разделяемых фаз под действием приложенной движущей силы. Мембранные технологии занимают важнейшее место в химической технологии и применяются во многих технологических процессах. Существующие на сегодняшний день технологические процессы с использованием мембран можно разделить на шесть больших подгрупп:

- обратный осмос (процесс очистки жидкости от растворенных в ней ионов)
- ультрафильтрация (процесс очистки жидкости от коллоидных частиц, белков и макромолекул размерами от 1 до 100 нм)
- микрофильтрация (процесс очистки жидкости от взвешенных частиц размерами от 0.1 до 10 мкм)
- газоразделение
- первапарация (процесс разделения жидких смесей, при котором с одной стороны мембраны находится жидкая фаза, а с другой - газовая)
- электродиализ (процесс разделения растворов под действием электродвижущей силы).

Медицинские мембранные технологии включают три дополнительные группы: гемодиализ, оксигенаторы крови и системы контролируемой доставки лекарств. К развивающимся разделам мембранной технологии следует отнести облегченный транспорт с переносчиком, создание мембранных контакторов, пьезодиализ [15].

Мембраны могут быть классифицированы по их морфологии:

- Симметричные пористые мембраны (рис. 1а)
- Симметричные плотные мембраны (рис. 1б)
- Асимметричные пористые мембраны (рис. 1в)
- Композиционные мембраны с тонким плотным слоем (рис. 1г)

Рассмотрим некоторые мембранные процессы более подробно

2.1 Разделение в жидкой среде

Пористые мембраны используются в промышленности для проведения процессов ультра- и микрофильтрации. Микрофильтрация – мембранный процесс, в наибольшей степени близкий к обычной фильтрации. При проведении данного процесса жидкость очищают от взвешенных в ней частиц диаметром 0.1-10 мкм. Рассмотрим, от каких параметров мембраны зависит эффективность проведения процесса микрофильтрации.

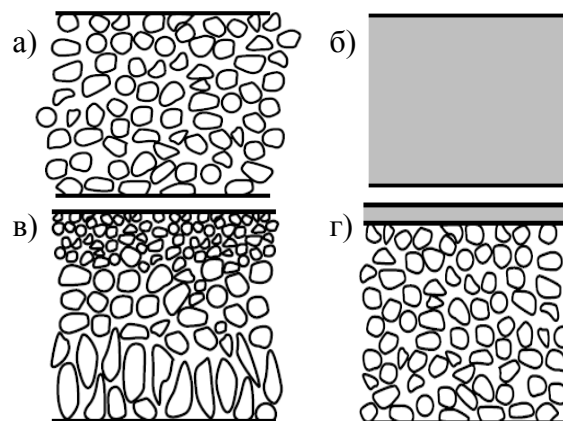


Рис. 1. Схематичное изображение мембран различной морфологии: а) симметричные пористые; б) симметричные плотные; в) асимметричные пористые мембраны; г) композиционные мембраны с тонким плотным слоем.

Объемный поток J через микрофльтрационные мембраны подчиняется закону Дарси: поток через мембрану прямо пропорционален приложенному давлению ΔP :

$J = k\Delta P$, где коэффициент k – зависит как от структурных характеристик мембраны (пористость и средний размер пор), так и от свойств проникающей жидкости. Если поры мембраны прямые, то можно использовать соотношение Хагена-Пуазейля:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8\eta\tau} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (1), \text{ где } \varepsilon - \text{пористость мембраны, } \eta - \text{динамическая вязкость}$$

жидкости, τ – извилистость каналов, r – радиус пор, Δx – толщина мембраны.

В случае если структура мембраны состоит из соединенных между собой сферических полостей различного диаметра, применяется уравнение Козени-Кармана:

$$J = \frac{\varepsilon^3 \Phi_s^2 D_p^2}{150\eta(1-\varepsilon)^2} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (2), \text{ где } \Phi_s - \text{сферичность полостей, } D_p - \text{диаметр полостей [16].}$$

Для оптимального подбора микрофльтрационных мембран требуется подобрать такие структурные параметры мембраны, чтобы она обладала как можно большей пористостью и имела максимально узкое распределение пор по размерам. При проведении микрофльтрации обычно используют две конфигурации данного процесса: тупиковая, либо тангенциальная фильтрация (рис. 2). При проведении процесса тупиковой фильтрации поток жидкости направлен перпендикулярно мембране, что приводит к осаждению и накоплению осадка на поверхности мембраны, что снижает её проницаемость. Альтернативный вариант проведения микрофльтрации (тангенциальная фильтрация), который позволяет значительно снизить загрязнение мембраны, был разработан в 70-е годы XX века [17]. При проведении тангенциальной фильтрации исходная смесь циркулирует вдоль поверхности фильтра, при этом образуются два потока: пермеат, очищенный от частиц, и более концентрированный ретентат, содержащий взвешенные частицы. Следует отметить, что использование тангенциальной фильтрации позволяет существенно увеличить срок службы мембраны.

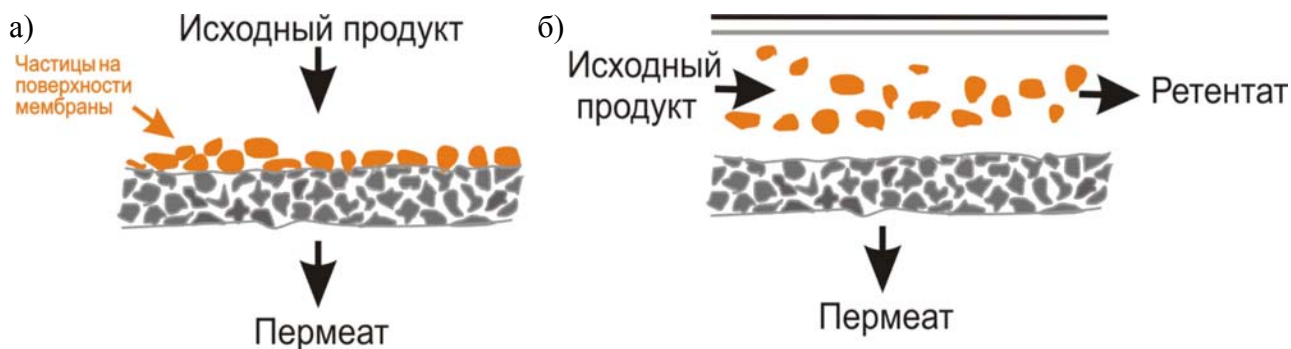


Рис. 2. Схемы процесса фильтрации: а) тупиковая фильтрация; б) тангенциальная фильтрация.

Ультрафильтрация – процесс, занимающий промежуточное положение между обратным осмосом и микрофильтрацией. Размеры пор ультрафильтрационных мембран варьируются в пределах от 1 до 100 нм. Обычно микрофильтрацию используют для отделения макромолекулярных компонентов от раствора, при этом наименьшие массы отделяемых веществ могут соответствовать нескольким кДа. Ультрафильтрационные и микрофильтрационные мембраны являются пористыми, и диапазон задерживаемых частиц определяется размерами и формой пор мембраны.

2.2 Газоразделение

На сегодняшний день газоразделение является основной областью использования мембранных материалов. Разделение газов можно проводить с использованием пористых и непористых мембран. Однако следует отметить, что механизмы транспорта газов через мембраны этих двух типов различны, в рамках данного методического пособия мы рассмотрим процессы диффузии газа через пористые среды.

Механизм проникновения газа через пористую среду зависит как от параметров самой среды, таких как диаметр пор (и их распределение по размерам), пористость и извилистость пор, так и от параметров проникающего газа, таких как температура и давление. Схема, на которой изображены различные типы пор, показана на рис. 3. Очевидно, что в стационарном режиме тупиковые и изолированные поры не будут вносить вклад в перенос газа через мембрану. В то же время тупиковые поры вносят свой вклад в общую пористость мембраны. Пористость определяется как отношение объема пор ко всему объему мембраны. Форма пор и их извилистость также влияют на проницаемость мембраны, на рис. 4 показаны наиболее часто встречающиеся типы пористой структуры. В случае прямых параллельных пор (рис. 4а и рис. 4б), проходящих через мембрану, извилистость приблизительно равна единице. Такие системы достаточно

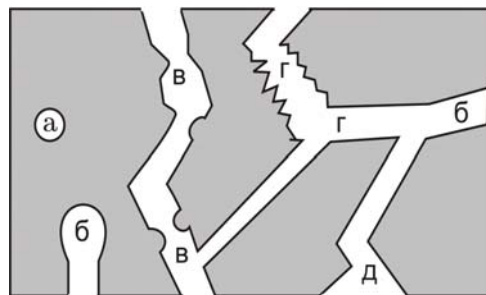


Рис. 3. Схематическое изображение различных типов пор: а – изолированные поры, б – тупиковые поры, в – извилистые поры, г – поры с шероховатыми стенками, д – сужающиеся конические поры.

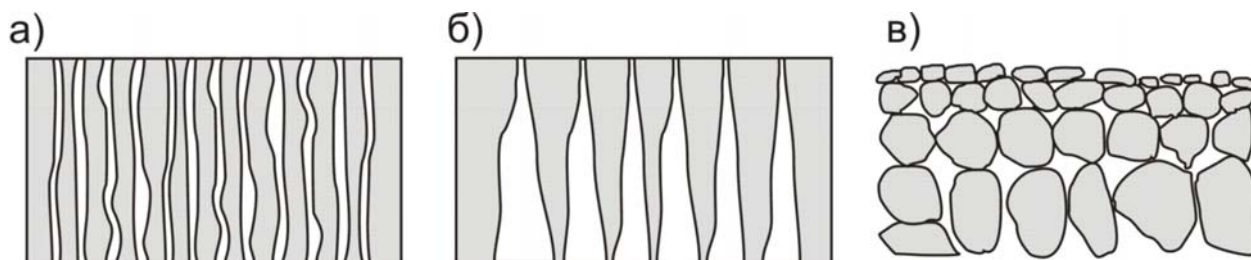


Рис. 4. Схематическое изображение различных типов пористой структуры мембран: а) прямые цилиндрические поры, б) прямые асимметричные поры, в) извилистые поры.

просты и могут использоваться для проведения модельных экспериментов. Реальные объекты, чаще всего, обладают губчатой структурой со взаимопроникающей системой сферических пор (пористые стекла или углеродные мембраны) или структурой, типичной для керамических мембран, представленной системой взаимосвязанных случайно ориентированных каналов между частицами, в таких случаях извилистость пор возрастает.

Для определения преобладающего механизма диффузии газа через пористую среду используют число Кнудсена K_n , которое представляет собой отношение длины свободного пробега молекулы к диаметру пор: $K_n = \frac{\lambda}{d}$, где λ – длина свободного пробега молекулы газа, а d – средний диаметр пор мембраны. В зависимости от значения числа Кнудсена различают три режима протекания газов через поры: вязкостный поток реализуется при $K_n \ll 1$ ($\lambda \ll d$), кнудсеновская диффузия - при $K_n \gg 1$ ($\lambda \gg d$), промежуточный режим имеет место при $K_n \approx d$ ($\lambda \approx d$). В случае, если молекулы газа хорошо адсорбируются на стенках пор, газ может протекать через мембрану по механизму поверхностной диффузии или капиллярной конденсации. Конфигурационная диффузия имеет место в том случае, если размеры пор в 1-5 раз больше, чем диаметр молекулы газа. Характеристики основных механизмов переноса газа через пористые среды приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики основных механизмов диффузии газа через пористые среды

Механизм диффузии	Диаметр пор	Селективность
Вязкостный поток	>20 нм	-
Молекулярная диффузия	> 10 нм	-
Кнудсеновская диффузия	2-100 нм	$1/\sqrt{M}$
Поверхностная диффузия		Высокая
Капиллярная конденсация		Очень высокая
Конфигурационная диффузия	< 1.5 нм	Очень высокая

Вязкостный поток

В случае, если длина свободного пробега молекул газа много меньше, чем диаметр пор ($K_n \ll 1$), процесс течения газа через пору под действием градиента давления может быть описан законом Дарси, который был описан в предыдущем пункте. При реализации вязкостного потока проницаемость мембраны линейно зависит от приложенного давления и квадратично зависит от радиуса пор. Кроме того, следует отметить, что вязкостный поток является неселективным.

Кнудсеновская диффузия

В случае, если длина свободного пробега молекул превышает диаметр пор ($K_n \gg 1$) механизм диффузии газа через пору описывается в рамках диффузии Кнудсена. В этом случае поток вещества через мембрану описывается законом Фика:

$$J = D \nabla C = D \frac{C_1 - C_2}{L} \quad (3), \text{ где } L - \text{ толщина мембраны, } C_1 \text{ и } C_2 - \text{ концентрации}$$

диффундирующего газа до и после мембраны соответственно, а $D = \frac{1}{3} v_k \lambda$ (v_k – средняя

скорость молекул газа, вычисляемая по формуле $v_k = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$), а λ – длина свободного пробега молекул газа, M – молекулярная масса газа. Поскольку в случае кнудсеновской диффузии длина свободного пробега молекул ограничена стенками пор, то,

$$D_{\text{Кнудсена}} = \frac{1}{3} v_k d_{\text{пор}}$$

В соответствии с уравнением Менделеева-Клапейрона $PV = nRT = CVRT$, преобразуя выражение для закона Фика получаем:

$$D_{\text{Кнудсена}} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} d_{\text{пор}} \quad (4)$$

$$J_{\text{Кнудсена}} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{P_1 - P_2}{RTL} d_{\text{пор}} = \frac{4d_{\text{пор}} \Delta P \sqrt{2}}{3L \sqrt{\pi MRT}} \quad (5)$$

Следовательно, кнудсеновский поток обратно пропорционален \sqrt{M} , поэтому является в некоторой степени селективным. Поскольку на практике диффундирующий газ не является однокомпонентным, то эта закономерность определяет возможность диффузионного разделения газовых смесей и в том числе смесей изотопных молекул на пористых мембранах в условиях чисто кнудсеновской диффузии. При этом движение разных частиц будет происходить независимо (столкновение частиц происходит довольно редко), и общий поток будет складываться из потоков отдельных компонентов $J_{K, \text{полн.}} = J_{K,1} + J_{K,2}$.

Также из формулы (5) можно получить величину проницаемости мембраны: $F = \frac{J}{\Delta P}$. При кнудсеновском механизме диффузии газа проницаемость мембраны вычисляется по формуле:

$$F_{\text{Кнудсена}} = \frac{4d_{\text{пор}} \sqrt{2}}{3L \sqrt{\pi MRT}} \quad (6)$$

Уравнение, описывающее течение газа через пористые среды, выведено в предположении идеальной цилиндрической поры при наличии неупругого рассеяния на стенках. Однако на практике чаще встречаются мембраны, обладающие извилистыми порами, размеры которых имеют достаточно большой статистический разброс. Также при вычислении диффузионных потоков необходимо иметь ввиду, что коэффициент

диффузии Кнудсена рассчитывается с учетом всей площади мембраны, а не площади сечения пор. Для правильного математического описания потока газа через такие среды приходится применять различные поправочные коэффициенты, учитывающие реальную структуру пор:

$$J_{\text{Кнудсена}} = \frac{\varepsilon d_{\text{пор}} v_k \Delta P}{3\tau\theta RTL} \quad (7),$$

где ε – пористость мембраны, τ – параметр извилистости пор, а θ – коэффициент, учитывающий отклонение от зеркальности отражения частиц от стенок пор.

2.3 Пленки анодного оксида алюминия

В зависимости от условий синтеза, в частности, от используемого электролита, могут быть получены два типа оксидных пленок. В случае окисления алюминия в полностью нерастворяющих электролитах (нейтральных или щелочных растворах) образуется барьерный тип пленок. В случае же проведения анодирования алюминия в растворах кислот (чаще всего используют щавелевую, фосфорную или серную кислоты) образуются оксидные пленки с глубокими порами (пленки пористого типа), которые схематично изображены на рис. 5 [18].

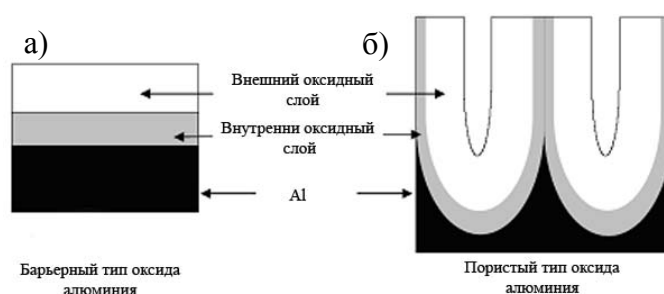


Рис. 5. Схематическое изображение пленок оксида алюминия.

По литературным данным, анодный оксид алюминия является твердым рентгеноаморфным веществом, содержащим некоторое количество адсорбированной воды [18;19]. По данным некоторых авторов в барьерном слое анодного оксида алюминия присутствуют нанокристаллическая фаза γ' - Al_2O_3 с размерами кристаллитов от 2 до 10 нм [20]. γ' - Al_2O_3 представляет собой промежуточную форму между аморфным оксидом алюминия и кристаллической фазой γ - Al_2O_3 . Кроме того Г. Томпсоном (G. Thompson) и Г. Вудом (G. Wood) было показано, что пленки оксида алюминия как барьерного, так и пористого типов состоят из двух слоев: внутреннего высокочистого оксида алюминия и внешнего слоя оксида алюминия, загрязненного различными примесями (рис. 5). Степень загрязнения зависит от типа электролита и концентрации адсорбированных анионов [21-23].

2.3.1 Механизм образования пористой структуры

Тип пленки, образующейся на аноде при потенциостатическом окислении, определяет вид хроноамперометрической кривой [18]. На первоначальном этапе анодирования при образовании пленки барьерного и пористого типа оба графика идут одинаково. Однако плотность тока в случае пленки барьерного типа экспоненциально спадает, и, в конечном счете, плотность тока становится равной вкладу ионной компоненты тока.

В случае образования пленок пористого типа на первом этапе окисления плотность тока резко падает (участок 1 на рис. 7), затем на участке 2 проходит через минимум, затем резко возрастает и проходит через максимум (участок 3), после чего выходит на

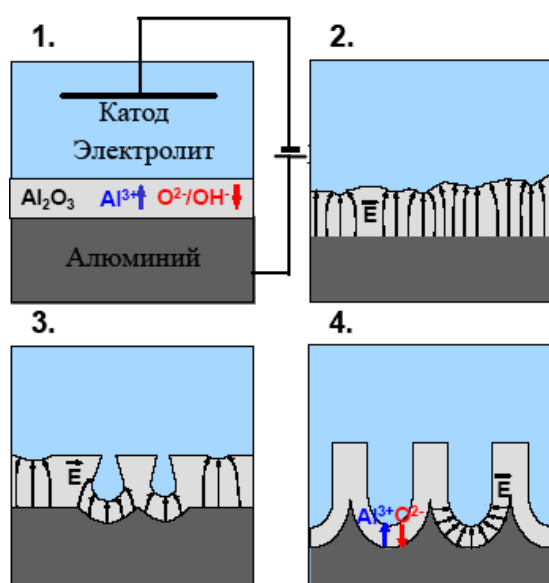


Рис. 6. Схематичное изображение стадий образования пористой структуры. Стадия 1 – рост барьерного слоя; стадия 2 – концентрация силовых линий электрического поля в углублениях оксидной пленки; стадия 3 – зарождение пор благодаря локализации силовых линий и локального перегрева; стадия 4 – равномерный рост пор.

постоянное значение (участок 4) [18] Можно разложить ток j_p , соответствующий образованию пленки пористого типа, на две составляющие: j_b – плотность тока при образовании пленки барьерного типа и j_{hp} – некоторая гипотетическая плотность тока, которая соответствует плотности тока, связанного с образованием пор. Плотность тока j_p определяется только приложенным потенциалом, в то время как j_{hp} зависит от используемого электролита, температуры, при которой проводят окисление, и напряжения анодирования.

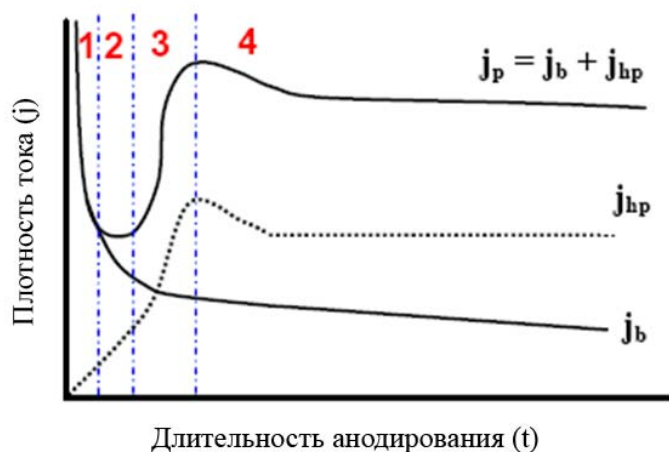


Рис. 7. Зависимость плотности тока от времени анодирования при постоянном напряжении. j_b – плотность тока при образовании пленки барьерного типа. j_p – плотность тока при образовании пленки пористого типа. j_{hp} – гипотетическая плотность тока, которая представляет собой разность j_p и j_b .

Механизм образования пор схематично показан на рис. 6. Образование пор протекает в четыре стадии, соответствующие четырем участкам на зависимости тока от времени (рис. 7). На первой стадии окисления, поверхность алюминия покрывается барьерным слоем, который состоит из непроводящего оксида алюминия ($\rho = 10^{10} - 10^{12}$ Ом·см [24]). Напряженность электрического поля резко возрастает в углублениях оксидной пленки (стадия 2 на рис. 7), что приводит к протеканию процесса растворения оксида за счет локального роста температуры (стадия 3 на рис. 7).

Ввиду конкуренции соседних точек стока заряда часть пор прекращают свой рост, что приводит к некоторому уменьшению плотности тока на хроноамперометрической кривой (стадия 4 рис. 7). В конечном счете j_p выходит на постоянное значение, соответствующее равномерному росту пор. Некоторое уменьшение плотности тока в процессе длительного окисления связано с затрудненной диффузией ионов в порах анодного оксида алюминия [25].

2.3.2 Самоорганизация пористой структуры оксида алюминия

В 1995 году Масуда (Masuda) и его коллеги предложили метод получения пленок анодного оксида алюминия с гексагональным упорядочением пор на достаточно большой площади. Для получения гексагонально упорядоченной структуры пор был использован метод двухстадийного окисления алюминия или метод нанесения на поверхность алюминия упорядоченной структуры углублений при помощи наноиндентера [26;27]. Однако пористая структура с гексагональным упорядочением пор образовывалась лишь в очень узком интервале напряжений и концентраций электролита. Самоупорядочение пористой структуры объясняется возникновением отталкивающих сил между соседними порами в процессе длительного окисления [28]. Эта теория получила название модели механических напряжений [28;29]. Данная теория основывается на том, что в процессе

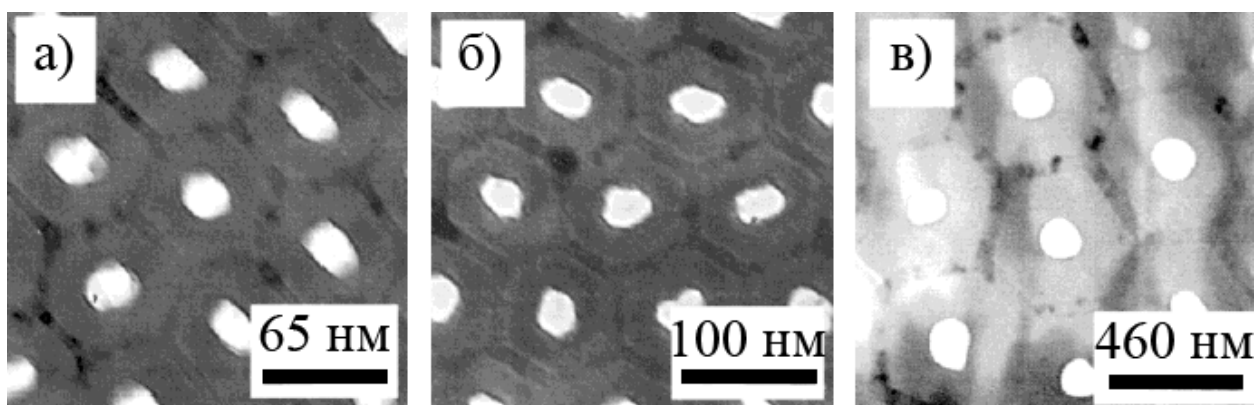


Рис . 8. Микрофотографии пленок анодного оксида алюминия полученного окислением в растворе, содержащем а) 1.7 вес. % H_2SO_4 при напряжении 25В; б) 2.7 вес. % $H_2C_2O_4$ при напряжении 40В; в) 1 вес % H_3PO_4 при напряжении 195 В.

окисления алюминия образуется оксид, атомная плотность алюминия в котором в два раза меньше, чем в металлическом алюминии. Таким образом, при анодировании происходит увеличение объема приблизительно в два раза. В результате объемного расширения оксида алюминия в плоскости пленки возникают сжимающие напряжения, способствующие образованию упорядоченной пористой структуры. Кроме того, авторами работы [30] было обнаружено, что отношение внутреннего диаметра и расстояния между центрами соседних пор для пленок, синтезированных в различных электролитах, практически одинаково и составляет $D_{\text{внутр.}}/D_{\text{внеш.}} = 0.20 \pm 0.02$ (рис. 8). В приближении формирования идеально упорядоченной структуры такое соотношение диаметров дает значение пористости, равное 10%. Кроме того, было отмечено, что стенка поры неоднородна по толщине и содержит довольно плотный внутренний и менее плотный внешний слой. Такой контраст объясняется наличием абсорбированных ионов примесей во внешнем слое, в то время как внутренний слой представляет собой плотный и чистый оксид алюминия.

Если в качестве значения пористости, необходимой для образования гексагонально упорядоченной структуры, взять $P=10\%$, то зная pH электролита, следовательно, и внутренний диаметр пор, возможно подобрать такое напряжение анодирования, при котором будет формироваться упорядоченная пористая структура. Кроме того, варьируя pH, при котором производится анодирование, можно варьировать диаметр пор. Авторы статьи [30] также показали, что правило десятипроцентной пористости хорошо согласуется с моделью механических напряжений, предложенной Джессенски.

2.3.3 Параметры анодирования, влияющие на микроструктуру анодного оксида алюминия

Напряжение

Как показано на рис. 9, расстояние между центрами пор пропорционально напряжению, при котором проводится окисление.

Коэффициент пропорциональности лежит в интервале от 2.2 до 2.8 нм/В. Величина используемого напряжения определяет толщину барьерного слоя, которая в случае образования упорядоченной структуры равна половине расстояния между центрами пор. Кроме того, за счет варьирования напряжения в

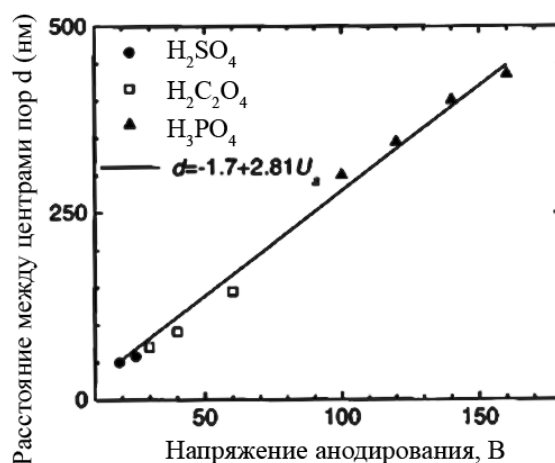


Рис. 9. Зависимость расстояния между центрами пор от используемого напряжения.

процессе анодирования могут быть синтезированы мембраны анодного оксида алюминия, обладающие иерархической структурой пор [6]. При уменьшении напряжения в \sqrt{n} происходит ветвление одной поры на n пор (рис. 10).

pH электролита

Установлено, что внутренний диаметр пор зависит от скорости растворения оксида алюминия, и соответственно, от pH среды, в которой производится окисление. Чем меньше pH электролита, тем меньшее напряжение требуется для растворения оксида под действием локального разогрева на дне поры. Таким образом, уменьшение pH электролита позволяет формировать структуру с меньшим диаметром пор.

Структуры с минимальным параметром образуются при окислении в сильных кислотах (например, в растворе H_2SO_4 с $pH = 1.09$ при 25В образуются пленки с периодичностью ~65 нм и диаметром пор 24 нм).

Температура

При проведении анодного окисления требуется поддерживать низкую температуру электролита. Это связано с тем, что при высокой температуре скорость химического растворения оксида алюминия возрастает в несколько раз. Кроме того, низкая температура необходима и для предотвращения перегрева в ходе анодирования, который происходит за счет выделения теплоты при электрохимическом окислении. Локальный перегрев приводит к неравномерному распределению напряженности электрического поля, что может приводить к пробой оксидного слоя. Таким образом, отсутствие контроля температуры может приводить к образованию трещин в пленке (рис. 11). Кроме того, температура анодирования определяет скорость роста оксидного слоя: чем меньше температура, тем ниже скорость роста пленки.

Влияние примесей

Авторами работы [31] было исследовано влияние примесей в исходном алюминии на микроструктуру образующейся пленки. Согласно этим данным при двухстадийном

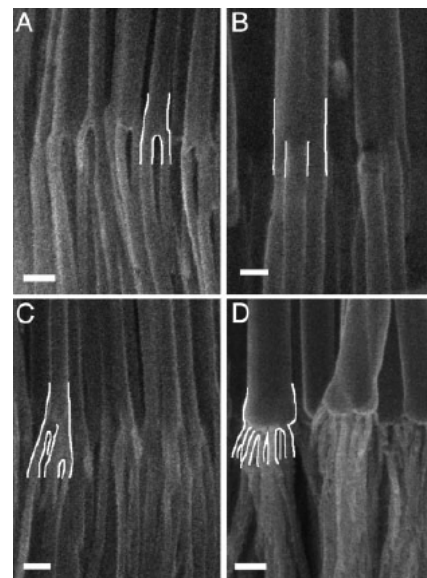


Рис. 10. Микрофотография углеродных нанотрубок, синтезированных в поре разветвленной на а) 2; б) 3; в) 4 и д) 16 пор

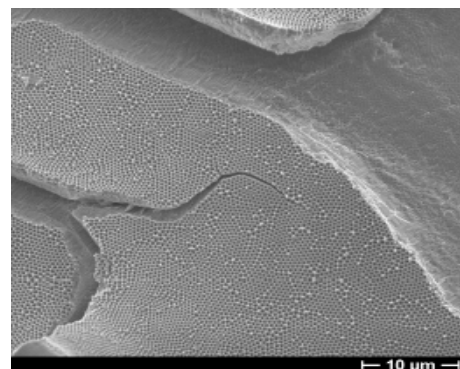


Рис. 11. Пробой пленки анодного оксида алюминия в результате локального перегрева.

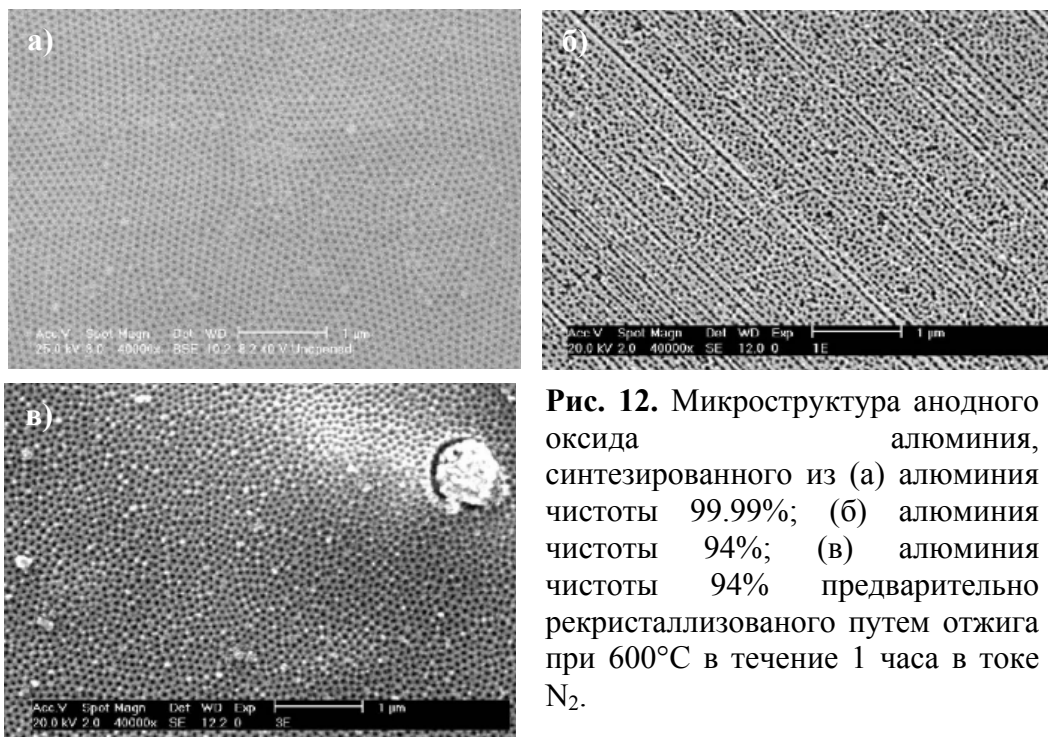


Рис. 12. Микроструктура анодного оксида алюминия, синтезированного из (а) алюминия чистоты 99.99%; (б) алюминия чистоты 94%; (в) алюминия чистоты 94% предварительно рекристаллизованного путем отжига при 600°C в течение 1 часа в токе N₂.

анодировании высокочистого алюминия (99.99%) образуется структура с достаточно однородными по размеру цилиндрическими порами со средним диаметром около 50 нм (рис. 12а). При этом поры гексагонально упорядочены в доменах размером около 1.1 мкм. Упорядоченные области разделены границами зерен. Домены ориентированы под определенным углом друг к другу.

При анодировании алюминия (Alcan heavy duty aluminum foil, 94%), содержащего в качестве примесей железо, кальций и магний, образуется структура, отличающаяся по своим характеристикам от таковой, образующейся при анодировании алюминия высокой чистоты. В этом случае образуется структура с неупорядоченными порами, кроме того, форма пор отклоняется от цилиндрической, а их размер варьируется от 25 до 60 нм. Также следует отметить, что в структуре присутствуют параллельные ряды пор с расстоянием между центрами пор от 60 до 120 нм. Между рядами поры располагаются неупорядоченно. Направление рядов совпадает с направлением прокатки алюминиевой фольги (рис. 12б). На рис. 12в показана микрофотография пленки анодного оксида алюминия, синтезированного анодированием предварительно рекристаллизованной алюминиевой фольги. В данном случае дисперсия пор по размеру оказывается существенно ниже, а среднее расстояние между центрами составляет 80 нм. Однако следует отметить, что фрагменты с гексагональным упорядочением пор в данном случае очень малы и состоят всего из нескольких пор. Кроме того, на рис. 12в видна макропора с диаметром около 500 нм, однако такие макропоры не проходят через всю толщину пленки.

Таким образом, для синтеза мембран на основе анодного оксида алюминия можно использовать как высокочистый алюминий, так и предварительно рекристаллизованный алюминий, содержащий значительное количество примесей (до 5%). При этом следует отметить, что использование высокочистого алюминия позволяет синтезировать мембраны, обладающие несколько большей пористостью. Однако если говорить о технологических аспектах использования мембран на основе анодного оксида алюминия, то следует отметить, что стоимость высокочистого алюминия достаточно велика, это приведет к существенному увеличению себестоимости. В технологических процессах гораздо более выгодно использовать мембраны анодного оксида алюминия, синтезированные из алюминия технической чистоты (содержание примесей до 5%).

2.4 Модификация поверхности стенок пор анодного оксида алюминия

Модификация поверхности стенок пор анодного оксида алюминия может осуществляться различными методами, такими как осаждение атомных слоев³²⁻³⁵ или химическое осаждение из газовой фазы [6;14;36-38], также может быть использовано послойное осаждение полиэлектролитов из раствора [39] или же химическая иммобилизация ионных жидкостей.

2.4.1 Осаждение атомных слоев

Осаждение атомных слоев – технология нанесения тонких пленок, основанная на последовательном использовании самоограниченных химических реакций для точного контроля толщины нанесенного слоя. В данном методе используют химические реакции, в которых прекурсоры реагируют с поверхностью поочередно, при этом не взаимодействуют между

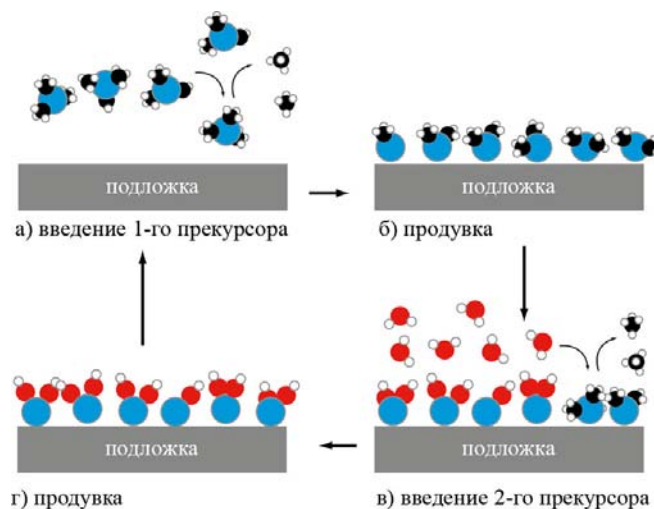


Рис. 13. Схема процесса осаждения атомных слоев

собой напрямую. Разделение прекурсоров осуществляется путем продувки реактора потоком инертного газа, а поскольку реакции самоограничены, то суммарная толщина слоев определяется не продолжительностью реакции, а количеством циклов, в результате чего толщину слоя удастся контролировать с высокой точностью. Схема данного процесса показана на рис. 13 [32].

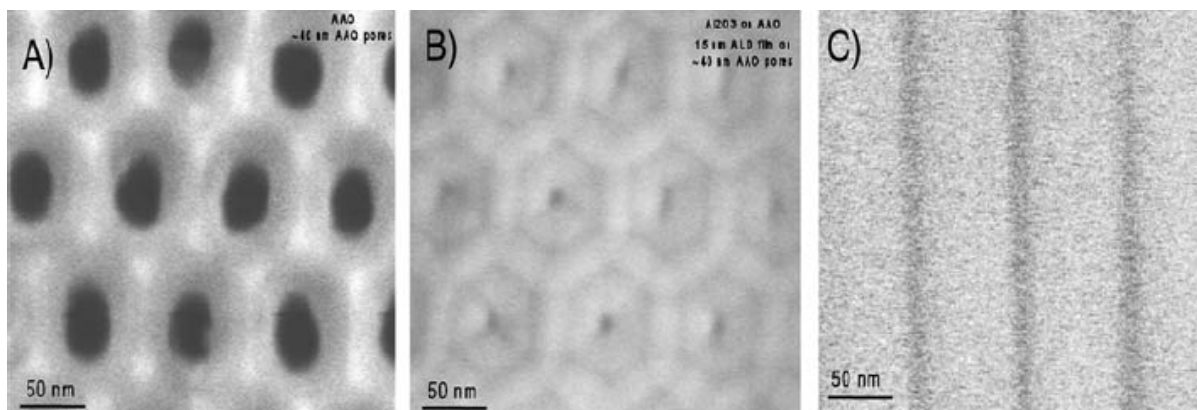


Рис. 14. Микрофотография исходной мембраны анодного оксида алюминия (а), верхняя поверхность (б) и скол (в) мембраны после нанесения слоя оксида алюминия толщиной 15 нм методом осаждения атомных слоев

Метод осаждения атомных слоев широко используется для формирования на поверхности стенок пор анодного оксида алюминия различных оксидных слоев, таких как TiO_2 [33], ZrO_2 и HfO_2 [34], SiO_2 [35], V_2O_5 [40]. На рис. 14 показаны микрофотографии исходной мембраны анодного оксида алюминия и мембран, после нанесения на стенки пор слоя оксида алюминия.

2.4.2 Химическое осаждение из газовой фазы

Метод химического осаждения из газовой фазы чаще всего применяют для нанесения на поверхность стенок пор анодного оксида алюминия тонкого слоя аморфного углерода. Процесс синтеза углеродных тубуленов достаточно широко освещен в литературе [6;14;36-38]. Синтез проводится с использованием в

качестве прекурсора алкенов (этилен, пропилен) или алкинов (ацетилен) в диапазоне температур от 600 до 800°C. Микрофотографии углеродных тубуленов, синтезированных в каналах мембран анодного оксида алюминия, путем осаждения углерода в течение различного времени представлены на рис. 15.

После покрытия углеродом дальнейшая модификация поверхности стенок пор может быть осуществлена путем обработки образца 20% азотной кислотой, в результате чего на поверхности формируются карбоксильные группы [14], либо путем фторирования – на поверхности формируются группы C-F [41].

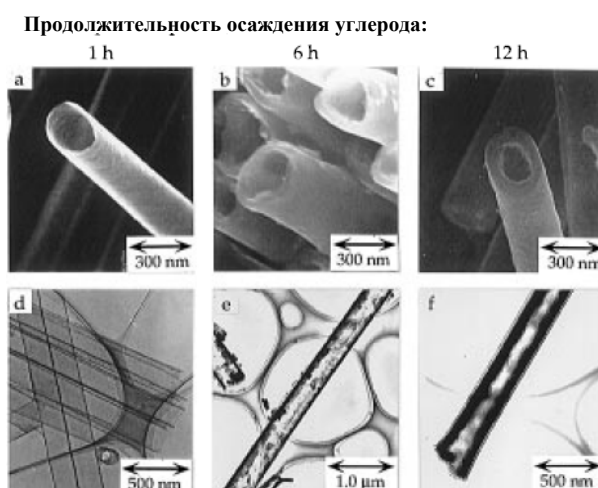


Рис. 15. Данные РЭМ (а-с) и ПЭМ (d-f) с углеродных тубуленов, которые были осаждены в течение различного времени

3. Экспериментальная часть

3.1 Формирование мембран анодного оксида алюминия

Подготовка поверхности алюминия

В качестве исходного материала для синтеза пленок пористого оксида алюминия используется алюминиевая фольга (Goodfellow, 99.999% или сплава марки А5м 99.5%) толщиной 0.5 мм. С целью увеличения размера кристаллитов алюминия, снятия микронапряжений и в последующем достижения лучшей упорядоченности пор Al подложки отжигают на воздухе в течение 12 часов при 150 °С, а затем в течение 24 часов при температуре 450°С (скорость нагрева в обоих случаях составляла 1°С/мин) в муфельной печи. Затем сформированный на поверхности фольги оксидный слой удаляется путем электрохимической полировки алюминия в смеси состава 46г CrO_3 +209мл H_3PO_4 (конц.)+ 41мл H_2O . при температуре 80 С. Используется импульсный гальваностатический режим с ограничением по напряжению 20 В. Плотность тока составляет 0,65 А/см². Длина импульса - 3, интервал между импульсами - 40 с.

Получение оксидной пленки

Анодное окисление алюминия проводят в двухэлектродной электрохимической ячейке (рис. 16) с использованием источников постоянного тока GPC-6030D ($V=0\div 120$ В, $I=0\div 3$ А) или Agilent N5751A ($V=0\div 4300$ В, $I=0\div 42$ А). Катодом служила платина, анодом – алюминиевая фольга. В случае анодирования в «мягких условиях», то есть при напряжении меньше 80В используют негерметичную ячейку, электролит в которой перемешивается при помощи механической мешалки, а его температура регулировалась за счет того, что ячейка помещена в холодильник. При анодировании в «жестких условиях» (напряжение >80В) используют герметичную ячейку, через которую прокачивается электролит, предварительно охлажденный в термостате. В зависимости от используемого напряжения при синтезе проводится одно- или двухстадийное анодирование.

В случае двухстадийного анодирования, оксидную пленку, сформированную в результате первого анодирования, селективно растворяют в смеси 20 г/л CrO_3 и 35 мл/л H_3PO_4 , в результате чего на поверхности алюминия происходит образование упорядоченной

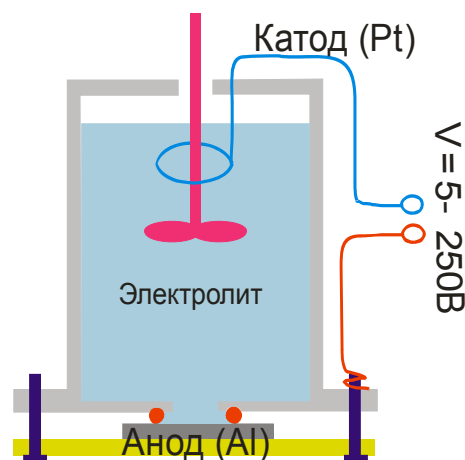


Рис. 16. Схема ячейки для проведения анодирования.

структуры углублений. Структурированную поверхность алюминия окисляют еще раз в тех же условиях в течение требуемого времени.

Удаление металлической подложки и барьерного слоя

После проведения анодирования металлическую подложку селективно удаляют путем травления в 0.5М растворе CuCl_2 в 5% HCl . Для удаления барьерного слоя с целью формирования проницаемых мембран проводится травление пленок в 5% (масс.) растворе H_3PO_4 при температуре 60°C в течение различного времени от 4 до 25 минут, которое определяется толщиной барьерного слоя.

Модификация поверхности стенок пор мембраны путем нанесения слоя углерода

Нанесение углерода на поверхности стенок пор мембраны проводится в вертикальном кварцевом реакторе, к которому подключен источник газ. Образец нагревается в токе гелия до 600°C и выдерживается при этой температуре в течение 6 часов в токе смеси пропилена (15 об. %) и гелия (85 об. %), скорость потока 150 мл/мин. После чего образцы охлаждаются в токе гелия до комнатной температуры. В ходе химического осаждения из газовой фазы протекает реакция: $\text{C}_3\text{H}_{6(\text{г})} \rightarrow 3\text{C}_{(\text{тв})} + 3\text{H}_{2(\text{г})}$. В результате формируются мембраны, стенки пор которых покрыты слоем аморфного углерода.

Для модификации химической природы поверхности мембраны могут быть отожжены на воздухе при 450°C в течение 90 минут.

3.2 Исследование полученных образцов

3.2.1 Исследование газопроницаемости мембран.

Схема установки для проведения измерений газопроницаемости и газоселективности мембран показана на рис.17. Мембрану газоплотно зажимают при помощи витоновых или графитовых колец в держатель, после чего проводят откачку объема за мембраной и поддерживают в нем динамический вакуум. Со одной стороны мембрана постоянно омывается потоком газа (или смеси газов). Поток газа через мембрану регистрируется при помощи расходомера FlowSelect (Bronkhost, Голандия), перепад давления на мембране - с помощью датчика давления. Проницаемость мембраны рассчитывается по формуле:
$$F = \frac{J}{\Delta P \cdot S},$$
 где F – проницаемость мембраны в $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час})$, ΔP – перепад давления на мембране, S – площадь мембраны.

Измерение газоселективности мембраны на смесях газов проводят с использованием газового хроматографа Perkin Elmer Clarus 600, оснащенного детектором по теплопроводности и масс-спектрометрическим детектором. Для этого мембрану

омывается потоком смеси с заданным содержанием газов. После установления постоянных потоков газа, проба газовой смеси, прошедшей через мембрану, инжектируется в хроматограф при помощи крана-дозатора объемом 1 мл.

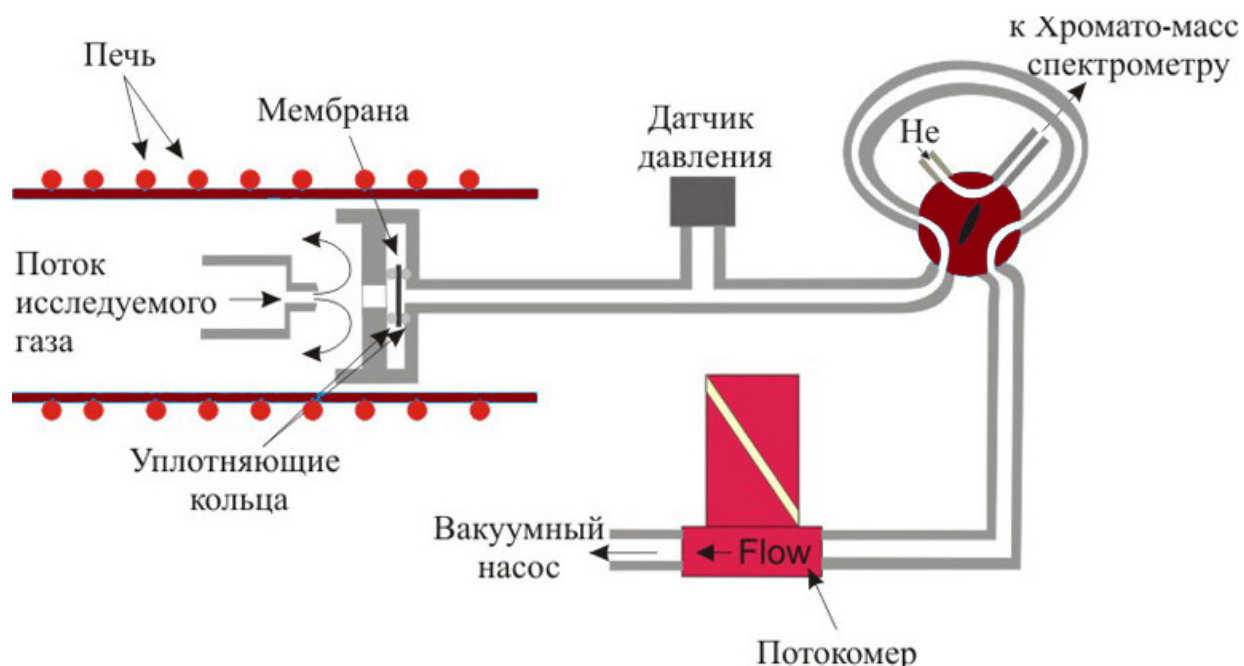


Рис. 17. Схема экспериментальной установки для измерения газопроницаемости и газоселективности мембран, а также каталитической активности мембранных катализаторов.

3.2.2 Исследование жидкостной проницаемости мембран

Эксперимент по измерению жидкостной проницаемости проводится с использованием тefлоновой ячейки, схема которой приведена на рис. 18. В ячейку заливается 5-10 мл исследуемой жидкости, а затем подается фиксированное давление (до 5 бар) и регистрируется изменение высоты столба жидкости в зависимости от времени.

Проницаемость мембраны рассчитывали как отношение объема жидкости, прошедшей через мембрану за определенное время, к площади мембраны и перепаду давления на ней:

$$F = \frac{J}{\Delta P \cdot S},$$
 где F – проницаемость мембраны в л/(м²·атм·час), ΔP – перепад давления на мембране, S – площадь мембраны. При проведении экспериментов по ультра- и микрофильтрации в ячейку заливают раствор, содержащий коллоидные частиц, требуемого

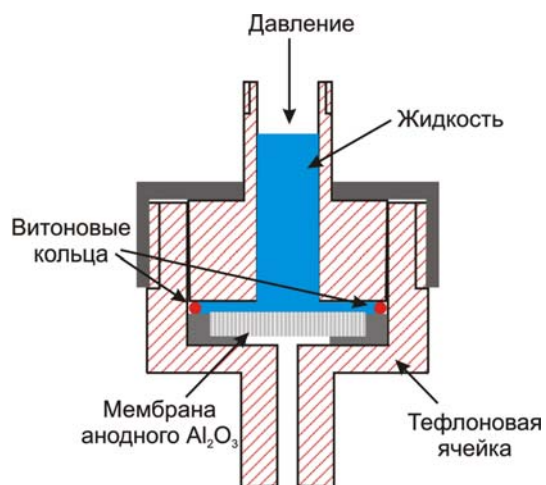


Рис. 18. Схема ячейки для исследования жидкостной проницаемости мембран.

размера.

3.2.3 Исследование процессов диализа белков через мембрану

Для исследования диализных процессов на мембранах анодного оксида алюминия, содержащих в каналах углеродные тубулены, будет собрана экспериментальная ячейка (рис. 19), состоящая из двух отсеков, разделенных мембраной. С одной стороны мембраны будет помещен раствор белка заданной концентрации при фиксированном значении pH, а с другой – буферный раствор с требуемым значением pH среды. Скорость диффузии молекул белка через мембрану будет определяться по изменению концентрации белка в приемном отсеке. Эксперименты по диффузии белка будут проведены в режиме *in situ*. Для этого две стенки приемного отсека ячейки будут оборудованы оптически прозрачными окнами из кварцевого стекла. Для измерения концентрации в диапазоне длин волн от 350 до 800 нм будет использован однолучевой волоконно-оптический спектрофотометр OceanOptics QE65000, источником света в котором является ксеноновая лампа HPX-2000. Будет использован шаг сканирования 1 нм. Исследования будут проведены на водных растворах гемоглобина (Aldrich). Концентрация белка в растворе будет определяться из интенсивности пика поглощения при 400 нм по предварительно построенному градуировочному графику.

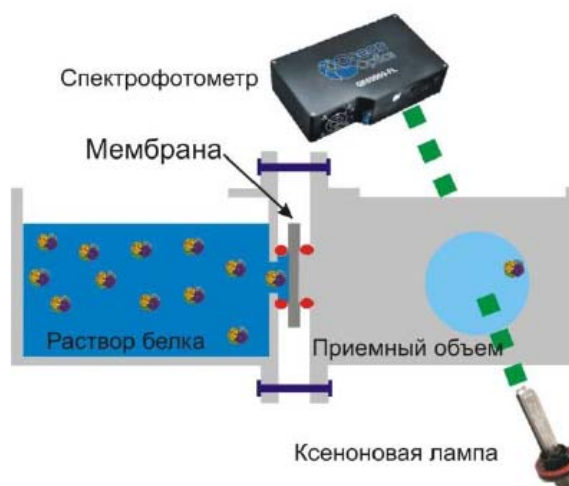


Рис. 19. Схема ячейки для исследования диализных процессов на мембранах анодного оксида алюминия.

3.2.4 Растровая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры синтезированных образцов проводятся на растровом электронном микроскопе Leo Supra 50VP (Германия). Обработка микрофотографий с целью определения распределения пор по размерам производится при помощи программы ImageJ.

После определения толщины мембраны, среднего расстояния между центрами пор и среднего диаметра пор, необходимо теоретически оценить значения проницаемости мембран и сравнить их с экспериментальными значениями.

3.2.5 Просвечивающая электронная микроскопия

Морфология и структура углеродных тубуленов, сформированных в каналах мембран анодного оксида алюминия, будет исследована на просвечивающем электронном микроскопе Leo 912AB Omega при ускоряющем напряжении 120 кВ. Для этого мембраны оксида алюминия, стенки пор которых покрыты аморфным углеродом, будут растворены в 3М растворе NaOH в течение 10 часов, а полученные тубулены будут диспергированы в изопропанол и нанесены методом напыливания на медную сетку для просвечивающей электронной микроскопии.

3.2.6 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Исследование образцов анодного оксида алюминия, содержащих в каналах углеродные нанотрубки, методом спектроскопии комбинационного рассеяния будет осуществлено на рамановском спектрометре Renishaw InVia с использованием лазеров с длинами волн 633 нм (Ar, 20 мВт) и 785 нм (NIR, 300 мВт). Калибровка шкалы будет осуществлена с использованием стандартного образца – монокристаллического кремния ($520,5\text{ см}^{-1}$).

4. Оформление отчета по проделанной работе

Отчет должен содержать следующие основные разделы:

- 1) Титульный лист
- 2) Введение с обоснованием цели работы
- 3) Литературный обзор
- 4) Экспериментальная часть
- 5) Обсуждение результатов
- 6) Выводы
- 7) Список использованной литературы

В литературном обзоре должны быть отражены следующие аспекты:

- Влияние условий анодирования на микроструктуру пленок анодного оксида алюминия
- Механизмы диффузии жидкостей или газов через пористые среды
- Методы химической модификации поверхности стенок пор
- Применение мембран анодного оксида алюминия для проведения процессов разделения

В экспериментальной части и обсуждении результатов должны быть отражены основные этапы работы:

- Схема синтеза и условия синтеза
- Анализ результатов измерения транспортных свойств синтезированных мембран
- Результаты исследования микроструктуры мембран
- Сравнение экспериментальных значений проницаемости с теоретическими расчетами

5. Контрольные вопросы

- 1). Какие параметры анодирования влияют на микроструктуру анодного оксида алюминия?
- 2) Объясните, почему при уменьшении напряжения анодирования в \sqrt{n} раз происходит ветвление поры на n частей?
- 3) Какие способы формирования мембран, состоящих из упорядоченного массива углеродных нанотрубок или тубуленов вы можете предложить?
- 4) Предложите способы химической модификации поверхности стенок пор мембраны анодного оксида алюминия?
- 5) Как экспериментально определить вклады кнудсеновской диффузии и вязкого потока при проникновении газа через мембрану?
- 6) Почему реальный фактор разделения смесей двух газов при их проникновении через мембрану по механизму Кнудсена, меньше идеального фактора разделения?
- 7) Почему упорядоченность пористой структуры влияет на проницаемость мембран?

6. Рекомендуемая литература

- (1) Doyle, D. A.; Cabral, J. M.; Pfuetzner, R. A.; Kuo, A. L.; Gulbis, J. M.; Cohen, S. L.; Chait, B. T.; MacKinnon, R. *Science* 1998, 280, 69-77.
- (2) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*; Academic: London, 1992.
- (3) Itaya, K.; Sugawara, S.; Arai, K.; Saito, S. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 1984, 17, 514-520.
- (4) Patent 223,994 1923.
- (5) Napolskii, K. S.; Eliseev, A. A.; Yesin, N. V.; Lukashin, A. V.; Tretyakov, Y. D.; Grigorieva, N. A.; Grigoriev, S. V.; Eckerlebe, H. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* 2007, 37, 178-183.
- (6) Meng, G. W.; Jung, Y. J.; Cao, A. Y.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2005, 102, 7074-7078.
- (7) Vasiliev, A. A.; Pavelko, R. G.; Gogish-Klushin, S. Y.; Kharitonov, D. Y.; Gogish-Klushin, O. S.; Sokolov, A. V.; Pisliakov, A. V.; Samotaev, N. N. *Sensors and Actuators B-Chemical* 2008, 132, 216-223.

- (8) Feng, H.; Elam, J. W.; Libera, J. A.; Pellin, M. J.; Stair, P. C. *Chemical Engineering Science* 2009, *64*, 560-567.
- (9) Inada, T.; Uno, N.; Kato, T.; Iwamoto, Y. *Journal of Materials Research* 2005, *20*, 114-120.
- (10) Lira, H. D. L.; Paterson, R. *Journal of Membrane Science* 2002, *206*, 375-387.
- (11) Osmanbeyoglu, H. U.; Hur, T. B.; Kim, H. K. *Journal of Membrane Science* 2009, *343*, 1-6.
- (12) Lee, S. B.; Martin, C. R. *Journal of the American Chemical Society* 2002, *124*, 11850-11851.
- (13) Lee, S. W.; Shang, H.; Haasch, R. T.; Petrova, V.; Lee, G. U. *Nanotechnology* 2005, *16*, 1335-1340.
- (14) Kyotani, T.; Tsai, L. F.; Tomita, A. *Chemistry of Materials* 1995, *7*, 1427-1428.
- (15) Baker, R. W. *Membrane technology and applications* ; John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England, 2004; p -538.
- (16) McCabe, W. L.; Smith, J. C.; Harriot, P. *Unit Operations of Chemical Engineering* (seventh ed.). 163-165. 2005. New York, McGraw-Hill.

Ref Type: Generic

- (17) Belfort, G.; Davis, R. H.; Zydney, A. L. *Journal of Membrane Science* 1994, *96*, 1-58.
- (18) Diggle J.W.; Downie T.C.; Couling C; W. *Chemical Reviews* 1969, *69*, 365-405.
- (19) O'Sullivan J.P.; Wood G.C. *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences* 1970, *317*, 511-543.
- (20) P.A.M.E.A.J.Bard *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*; Marcel Dekker: New York and Basel, 1973.
- (21) Thompson G.E.; Xu Y.; Skeldon P.; Shimizu K.; Han S.H.; Wood G.C. *Philosophical Magazine B* 1987, *55*, 651-667.
- (22) Shimizu K.; Kobayashi K.; Thompson G.E.; Wood G.C. *Philosophical Magazine B* 1991, *64*, 345-353.
- (23) Thompson G.; Wood G.C. *Anodic films on aluminum, In treatise on materials science and technology*; Academic Press: New York, 1983.
- (24) Vanderlinden, B.; Terryn, H.; Vereecken, J. *Journal of Applied Electrochemistry* 1990, *20*, 798-803.
- (25) Wehrspohn R.B.; Li A.P.; Nielsch K.; Muller F.; Gosele U. *Oxide Films in The Electrochemical Society Proceeding Series* 2000, *PV 2000-4*, 271.
- (26) Masuda, H.; Yamada, H.; Satoh, M.; Asoh, H.; Nakao, M.; Tamamura, T. *Applied Physics Letters* 1997, *71*, 2770-2772.

- (27) Masuda, H.; Fukuda, K. *Science* 1995, 268, 1466-1468.
- (28) Jessensky, O.; Muller, F.; Gosele, U. *Applied Physics Letters* 1998, 72, 1173-1175.
- (29) Li, A. P.; Muller, F.; Birner, A.; Nielsch, K.; Gosele, U. *Journal of Applied Physics* 1998, 84, 6023-6026.
- (30) Nielsch, K.; Choi, J.; Schwirn, K.; Wehrspohn, R. B.; Gosele, U. *Nano Letters* 2002, 2, 677-680.
- (31) Lo, D.; Budiman, R. A. *Journal of the Electrochemical Society* 2007, 154, C60-C66.
- (32) *Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов*; ФИЗМАТЛИТ: Москва, 2010.
- (33) Xiong, G.; Elam, J. W.; Feng, H.; Han, C. Y.; Wang, H. H.; Iton, L. E.; Curtiss, L. A.; Pellin, M. J.; Kung, M.; Kung, H.; Stair, P. C. *Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109, 14059-14063.
- (34) Gu, D. F.; Baumgart, H.; Namkoong, G.; Abdel-Fattah, T. M. *Electrochemical and Solid State Letters* 2009, 12, K25-K28.
- (35) Elam, J. W.; Routkevitch, D.; Mardilovich, P. P.; George, S. M. *Chemistry of Materials* 2003, 15, 3507-3517.
- (36) Schneider, J. J.; Maksimova, N. I.; Engstler, J.; Joshi, R.; Schierholz, R.; Feile, R. *Inorganica Chimica Acta* 2008, 361, 1770-1778.
- (37) Mattia, D.; Rossi, M. P.; Kim, B. M.; Korneva, G.; Bau, H. H.; Gogotsi, Y. *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 9850-9855.
- (38) Wang, C. W.; Li, M. K.; Pan, S. L.; Li, H. L. *Chinese Science Bulletin* 2000, 45, 1373-1376.
- (39) Lazzara, T. D.; Lau, K. H. A.; Abou-Kandil, A. I.; Caminade, A. M.; Majoral, J. P.; Knoll, W. *Acs Nano* 2010, 4, 3909-3920.
- (40) Stair, P. C.; Marshall, C.; Xiong, G.; Feng, H.; Pellin, M. J.; Elam, J. W.; Curtiss, L.; Iton, L.; Kung, H.; Kung, M.; Wang, H. H. *Topics in Catalysis* 2006, 39, 181-186.
- (41) Hattori, Y.; Watanabe, Y.; Kawasaki, S.; Okino, F.; Pradhan, B. K.; Kyotani, T.; Tomita, A.; Touhara, H. *Carbon* 1999, 37, 1033-1038.