

## **Слайд 1**

Сегодняшняя лекция будет посвящена современным микро- и мезопористым материалам.

## **Слайд 2**

На основании размеров пор можно привести следующую классификацию материалов: макро (диаметр пор больше 50-100 нм), мезо (диаметр пор от 3-5 до 50 нм) и микро (диаметр пор до 3-5 нм) пористые материалы. Кстати говоря, к микропористым материалам относятся цеолиты (это слово в переводе с греческого означает расплавленный камень). Размеры пор и материал, из которого изготовлена матрица, определяют применение того или иного материала. Например, микропористые материалы применяют в качестве носителя для катализаторов и селективных катализаторов в крекинге углеводородов, мезопористые – в качестве мембран и при создании магнитной памяти жёстких дисков, а примером макропористого материала может служить специальные разновидности бетона (пенобетон).

Указанные выше виды пористых материалов получают представленными на слайде методами, наиболее распространёнными из которых является темплатирование и электрохимические методы.

## **Слайд 3**

На данном слайде представлена диаграмма состояния тройной системы вода-масло-ПАВ. Как мы видим при различных концентрациях указанных веществ могут самопроизвольно формироваться те или иные структуры. Чтобы такое пространственное расположение структур зафиксировать в выбранной системе проводят гидролиз алкоксидов металлов и кремния. Например, при реакции тетраэтоксидакремния с водой образуется аморфный оксид кремния, который заполняет пустоты в выбранной нами структуре. Далее проводится отжиг полученного порошка в токе кислорода, в результате чего практически полностью удаляются остатки органических молекул. И образуется микро или мезопористый материал (в зависимости от используемого ПАВ, точнее от длины углеводородного «хвоста» такого ПАВ). Справа на слайде представлена схема такого синтеза.

Соответственно, мы можем формировать матрицы, которые будут состоять либо из длинных цилиндров, либо представлять собой полые сферы и т.д. По данной технологии, к примеру, можно изготавливать матрицы для жёстких дисков с высокой плотностью записи информации.

## **Слайд 4**

Электрохимический метод заключается в том, что подложка из проводящего материала, например, металла (титана, алюминия и т.д.) используется в качестве анода в процессе электрохимического окисления. И познакомимся мы с ними именно на примере создания пористых плёнок оксида алюминия с высокой степенью упорядоченности.

Впервые возможность получения плёнок оксида алюминия с пористой структурой была продемонстрирована в 1953 году, однако повышенный интерес к ним появился, когда возникла потребность в пористых материалах с высокоупорядоченной структурой. За прошедшие 50 лет были проведены исследования зависимости размера пор и упорядоченности от условий получения. Благодаря низкой стоимости и простоте получения пористый оксид алюминия активно используется как матрица при создании магнитных материалов, двумерных фотонных кристаллов, а также основа для мембран и химических сенсоров.

## **Слайд 5**

Пленки оксида алюминия самопроизвольно образуются на поверхности металла на воздухе, что предотвращает дальнейший процесс окисления (собственно, именно благодаря этому свойству алюминия мы можем использовать его для приготовления пищи и полётов в воздушном пространстве). Толщина пленки при этом составляет ~5-20 нм. Однако пленки оксида алюминия могут образовываться и в водной среде, в этом случае выделяется водород.

Наиболее эффективным способом создания плёнок оксида алюминия является *анодное окисление* алюминия, при этом образуются более толстые пленки. Важной особенностью этого метода является зависимость результатов от pH, температуры, типа и концентрации электролита.

Однако если мы будем использовать плёнку алюминия без специальной подготовки, то это приведёт к образованию неупорядоченной системы пор, как представлено на слайде.

## **Слайд 6**

Методика получения высокоупорядоченной системы пор содержит два процесса окисления: первичное, в результате которого расположение пор и их строение не носит требуемого характера, однако после травли слоя оксида, вследствие механического отталкивания на поверхности алюминия остается гексагонально упорядоченная система углублений, которые служат затравками для пор при вторичном окислении.

Основная задача первого этапа (стадии) окисления – подготовка поверхности, следовательно, исходное качество поверхности не является слишком критическим параметром.

## **Слайд 7**

Для данной методики не имеет особой роли, какую плёнку использовать: с довольно гладкой поверхностью или шероховатой (две верхние картинки) – окисление идёт примерно по одному и тому же механизму. С течением времени начинают образовываться поры, увеличивающие поверхность, при этом снижается эффективная толщина диэлектрической прослойки, приводя, таким образом, к росту тока. Однако в скором времени ток становится постоянным, зачастую наблюдается постепенное снижение плотности тока по причинам затруднения диффузии через пористый слой. Рост пор вглубь образца обеспечивается большей напряженностью электрического поля, которое влечет локальный разогрев, усиливающий растворение оксида алюминия, что, вместе с процессом диффузии протонов сквозь слой оксида, приводит в растравливанию поры вглубь, и как следствие, ее росту.

Химические реакции, описывающие данный процесс, представлены справа на слайде.

## **Слайд 8**

В процессе роста поры отталкиваются и перемещаются. В случае изменения напряжения пористая структура также изменяется в соответствии с приложенным напряжением, что само по себе является интересным явлением. Именно благодаря отталкиванию пор друг от друга и их некоторому смещению, формируется плотная гексагональная упаковка пор (или иными словами, достигается высокая степень упорядочения пор). Остановимся на этом моменте поподробнее.

## **Слайд 9**

Объяснить появления упорядоченности пор позволяет модель механических напряжений. Основные ее положения таковы:

- окисление происходит на границе раздела металл/оксид главным образом за счет миграции кислородсодержащих ионов ( $O^{2-}$  или  $OH^-$ ) из электролита;
- растворение оксидной пленки происходит за счет гидратации оксида;
- при образовании пористого оксида алюминия часть ионов переходит в раствор;
- рост пор является суперпозицией растворения оксида на поверхности и роста оксидной пленки на границе металл/оксид;
- окисление металлического алюминия до оксида приводит к увеличению объема элементарной ячейки (в расчете на один атом Al) приблизительно в два раза.

Движущей силой упорядочивания пор является отталкивание между соседними пора́ми за счет объемного расширения. Расширение в вертикальном направлении способствует росту стенок пор вверх.

Важным показателем процесса окисления является степень объемного расширения, зависящее от напряжения анодирования. Как пространственное отношение, оно определяет взаимное расположение пор. Чем больше  $\xi$ , тем меньшее количество ионов ушла в раствор. При  $\xi_{\max} \sim 2$  образуются пленки барьерного типа, а при  $\xi$  меньше 1 образуется неупорядоченная система пор.

## **Слайд 10**

По данным электронной микроскопии упорядоченные структуры пор, полученные в различных электролитах при различных напряжениях имеют одинаковую пористость, то есть отношение объема пор к объему образца (Также одинакова и структура пор: внутренняя. Темная часть состоит из плотноупакованного чистого оксида алюминия, а светлая внешняя – из рыхлого оксида алюминия, загрязненного различными ионами. Математическая обработка экспериментальных данных позволяет судить в правиле 10% пористости. Различного рода отклонения могут возникать вследствие химического травления оксида, которое неодинаково для различных электролитов.

При помощи химического травления можно увеличить радиус пор, что, однако, может сказаться на механической прочности.

## **Слайд 11**

Таким образом, одними из возможных применений пористого оксида алюминия (о которых мы в дальнейшем будем говорить более подробно) являются создание матриц для темплатного синтеза и носители для катализаторов.

Начнём с применения в качестве матриц для темплатного синтеза.

В поры полученного анодированного оксида алюминия можно осаждать металлы (например, золото), неметаллы (например, различные виды – p,n – полупроводников), оксиды (например, магниты) и т.д. И получать либо упорядоченные массивы наностержней, либо использовать сами полученные массивы наностержней в качестве темплата. Справа на слайде приведён пример создания золотой пористой плёнки.

Также в матрицы на электрохимически осажденный катализатор можно осаждать углерод методом пиролиза ацетилена, получая углеродные нанотрубки.

### **Слайд 12**

На данном слайде более подробно представлены основные этапы осаждения кобальта в поры анодированного оксида алюминия.

### **Слайд 13**

Однако пористый оксид алюминия может быть носителем не только неорганических катализаторов (никеля, металлов платиновой группы), но и органических – ферментов. В сравнении с матрицами органического происхождения неорганические матрицы демонстрируют большую биологическую, химическую и механическую стабильность, позволяя создать большое количество разнообразных композитов. Для различных биологических исследования наиболее используемыми матрицами являются глинозем, пористый оксид кремния, алюминиевая пудра. Использование пористого оксида алюминия может увеличить эффективность иммобилизованного белка за счет высокой вероятности каталитического акта при прохождении субстрата через пору.

На слайде представлены особенности ферментативного катализа, положительные стороны которого могут быть претворены в жизнь с помощью анодированного оксида алюминия.

### **Слайд 14**

Как уже отмечалось ранее, пористый оксид алюминия является перспективным материалом для использования в качестве матриц для проведения иммобилизации (вследствие высокой устойчивости к широкому классу химических и биологических агентов, доступности, а также возможности получения достаточно длинных сквозных пор с небольшим разбросом по диаметру, что позволяет достичь высокой эффективности ферментативного катализа), также как матрица для получения высокоупорядоченных структур (пор или нитей).

Для модификации внутренней поверхности пор анодированного оксида алюминия обычно используют указанные на слайде производные аминов, при этом «кремниевая» часть молекулы надёжно связывается с поверхностью оксида алюминия, а амин обеспечивает «пришивку» фермента.

### **Слайд 15**

Серьезным отличием пероксидазы *Ammoxia rusticana* от многих других белков в отношении иммобилизации является наличие на их поверхности объемной «шубы» из полисахаридов, что может обуславливать ограниченную применимость традиционных подходов к иммобилизации в связи с отсутствием аминогрупп на доступной поверхности.

Однако на поверхности полисахаридной «шубы» фермента имеется большое число гидроксильных групп, легко окисляемых под действием периодат-аниона до альдегидных групп, которые в дальнейшем можно ковалентно связать с поверхностью мембраны  $Al_2O_3$ . Этот подход получил название метода Наканэ.

## **Слайд 16**

На слайде представлены плюсы использования анодированного оксида алюминия в ферментативном катализе:

- высокая эффективность катализа за счет экспозиции белка на поверхности поры;
- достаточно высокая стабильность полученных композитов.

На сегодняшний день иммобилизация ферментов на поверхности каналов анодированного оксида алюминия является наиболее перспективным методом применения ферментативного катализа на практике, за которым, по всей видимости, будущей целых направлений химической промышленности.