



**Конкурс работ молодых ученых «Просто о сложном»  
Научно-популярная статья призера III степени Гордеевой Елены  
Олеговны (студентки 2 курса магистратуры, МГУ имени  
М.В.Ломоносова, г. Москва)**

**«Медовый» материал<sup>1</sup>**

**Уникальная гексагональная структура**

Вы когда-нибудь разглядывали медовые соты? Как пчёлам удаётся создать подобную уникальную гексагональную структуру? Пчёлы очень умные существа, они стремятся использовать пространство максимально эффективно, поэтому оставлять пустые промежутки им не хочется. Но заполнить плоскость без пустот можно только тремя фигурами: правильными треугольниками, квадратами или шестиугольниками. При одинаковой площади фигур, заполнение гексагональными ячейками приводит к наименьшей общей длине перегородок, то есть пчёлы потратят меньше воска и меньше энергии. Соответственно, такое заполнение пространства им выгодно.

Архитекторы активно перенимают опыт пчёл (рис. 1). Норвежская фирма «Various Architects» создала мобильную медийную площадку, состоящую из 20 структурных сегментов, различное сочетание которых позволяет получать помещение, площадью от 2000 до 3900 квадратных метров. Гексагональная форма отдельных элементов нужна для того, чтобы добиться хорошей стыковки сегментов между собой при сборке площадки. Китайская стальная корпорация «Sinosteel» заказала архитектурной студии MAD комплекс с офисной башней и отелем высотой 358 и 95 метров, соответственно. Оболочка зданий представляет собой структурные формы с повторяющимся мотивом гексагонов. Использование такого фасада позволяет обойтись без колонн внутри здания, что приводит к более эффективному заполнению внутреннего пространства.

А теперь представьте, что существует материал, который имеет подобную структуру на наноуровне. Название этого материала – анодный оксид алюминия. Но если в случае медовых сот стараются пчёлы, в случае зданий – архитекторы и строители, то кто или что отвечает за гексагональный мотив в анодном оксиде алюминия?

---

<sup>1</sup> Научно-популярная статья основана на материалах публикаций:

1. Roslyakov I.V., Gordeeva E.O., Napolskii K.S. Role of electrode reaction kinetics in self-ordering of porous anodic alumina // *Electrochimica Acta*, 2017, V. 241, P. 362-369. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.140>.
2. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Садыков А.И., Сучкова Т.А., Петухов Д.И., Шаталова Т.Б., Напольский К.С. Эффективность формирования пористых оксидных пленок при анодном окислении алюминия // *Электрохимия*, 2018, Т. 54, № 11, с. 999-1009. Gordeeva E.O., Roslyakov I.V., Sadykov A.I., Suchkova T.A., Petukhov D.I., Shatalova T.B., Napolskii K.S. Formation Efficiency of Porous Oxide Films in Aluminum Anodizing // *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, V. 54, № 11, P. 990-998. <https://doi.org/10.1134/s1023193518130165>.

Автор благодарит своих научных руководителей Рослякова Илью Владимировича и Напольского Кирилла Сергеевича за огромный опыт, знания и умения. Без них не были бы написаны ни исходные статьи, ни данная. Подробнее познакомиться с тем, чем занимается лаборатория, в которой была выполнена работа, можно на сайте <http://eng.fnm.msu.ru/>

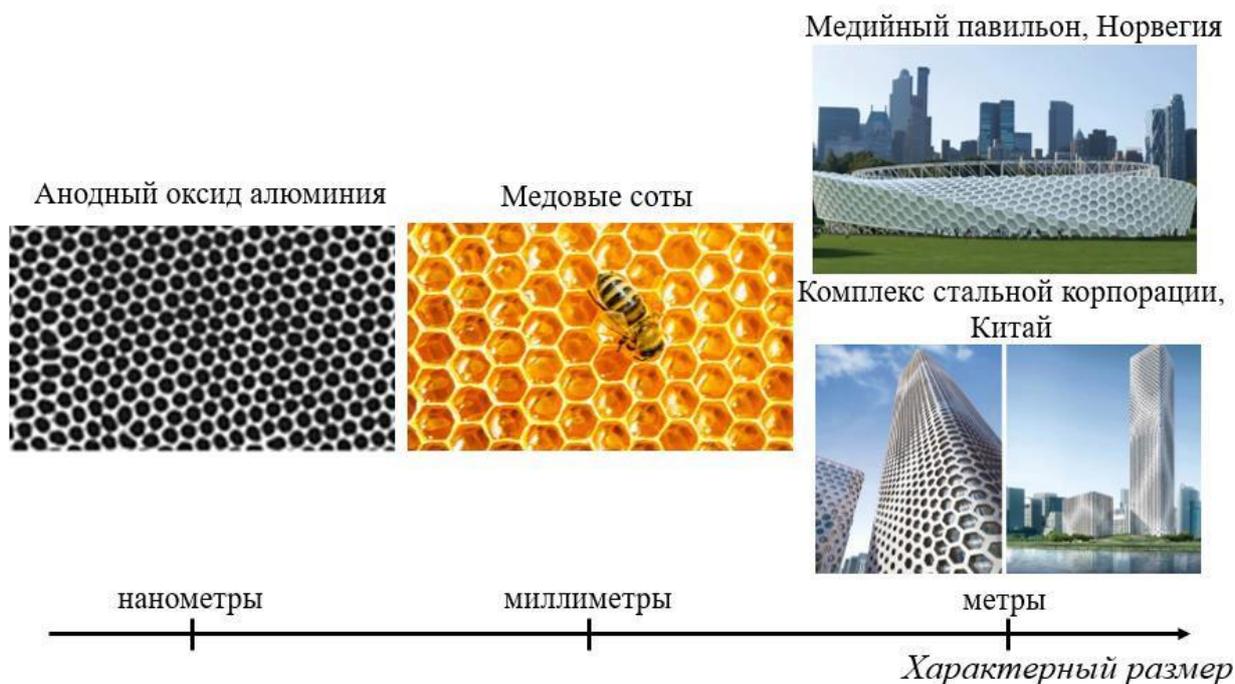
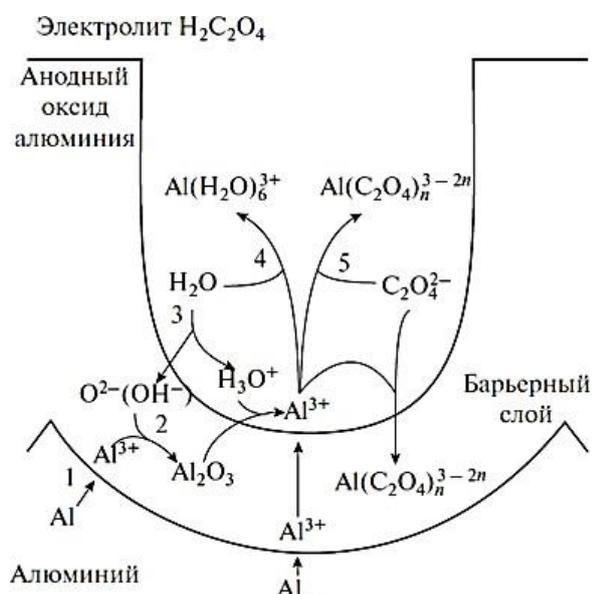


Рис. 1. Упорядоченная гексагональная структура различного размера.

## Наностроители

Анодный оксид алюминия получают путём окисления металла (алюминия) в растворах кислот (чаще всего серной или щавелевой) при пропускании электрического тока. Протекающие при этом процессы довольно сложны. Упрощенно их схему можно представить в виде следующих элементарных реакций (рис 2). Важно, что реакции образования оксида и его растворения с формированием пористой структуры происходят на дне пор. Помимо этого, необходимо учитывать процессы, связанные с подводом реагентов ко дну поры и отводом продуктов реакции в объем электролита. Условно ионы можно сравнить со строителями: представьте, что существует две бригады, одна из которых работает только у основания пор непосредственно над созданием пористой структуры, а другая отвечает за транспорт стройматериалов ко дну и от дна поры. И от согласованной работы этих двух бригад зависит качество получаемого в итоге материала.



### Образование оксида:

- 1)  $\text{Al}_{(\text{тв})} - 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}_{(\text{окс})}^{3+}$
- 2)  $2\text{Al}_{(\text{окс})}^{3+} + 3\text{O}_{(\text{окс})}^{2-} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$
- 3)  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}_{(\text{окс})}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  
 $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{(\text{окс})}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$

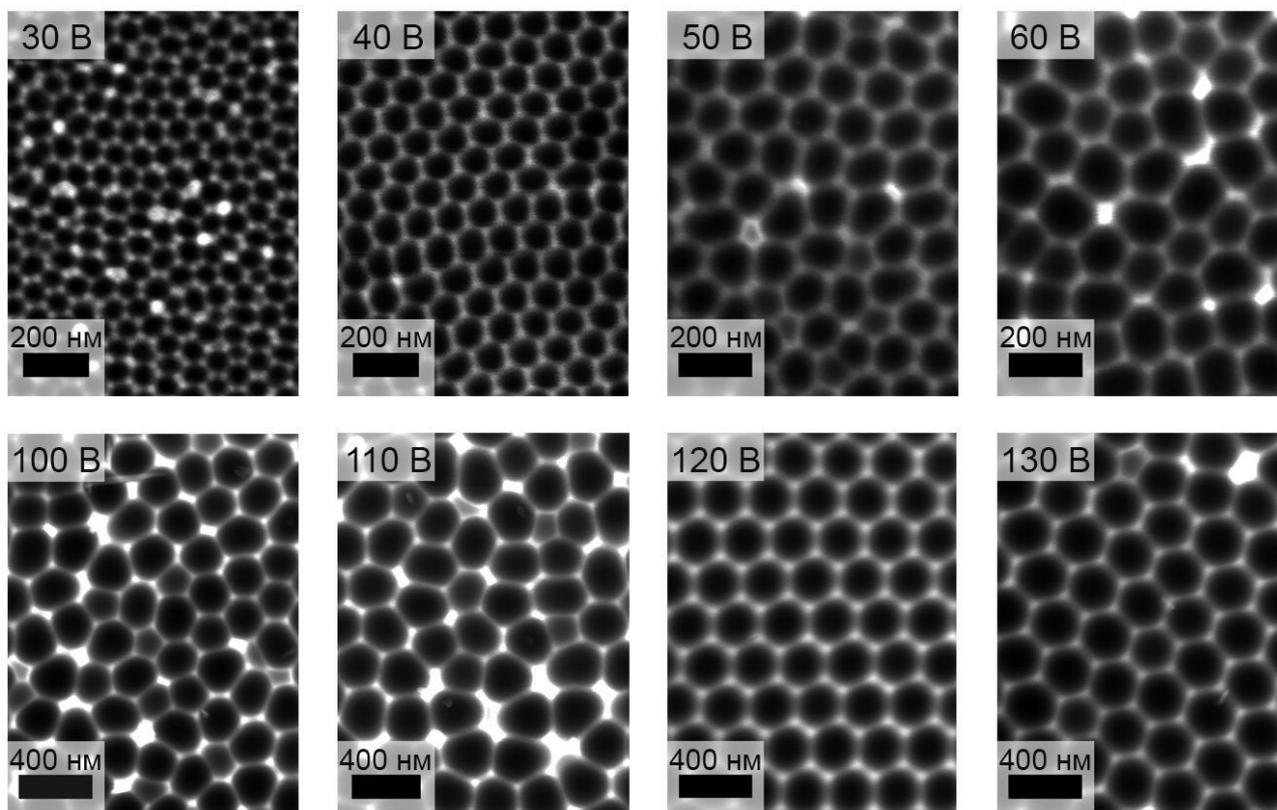
### Растворение оксида / образование пор:

- 4)  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
- 5)  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{3-2n} + 9\text{H}_2\text{O}$

Рис. 2. Реакции, протекающие при анодном окислении алюминия в растворе щавелевой кислоты у основания пор.

## Упорядоченная и неупорядоченная структура

Под качеством материала подразумевается близость его структуры к бездефектной гексагональной упаковке. В простейшем случае условия получения анодного оксида алюминия можно задать парой – состав электролита + напряжение анодирования. Оказывается, что в одной и той же кислоте при одном напряжении структура может очень сильно напоминать медовые соты, а при небольшом отклонении от этого напряжения структура резко ухудшается. На рисунке 3 приведены изображения электронной микроскопии образцов, полученных при анодном окислении алюминия в растворе щавелевой кислоты с концентрацией 0,3 моль/л (27 г/л) при различных напряжениях. Видно, что при напряжениях около 40 В и выше 120 В наблюдается гексагональная упаковка пор, а вот при промежуточных напряжениях структура сильно дефектна.



*Рис. 3 Изображения растровой электронной микроскопии поверхности алюминия после анодирования в 0,3 М растворе щавелевой кислоты и селективного удаления оксидной плёнки. Углубления в поверхности алюминия позволяют точно судить о расположении пор в анодном оксиде алюминия.*

Можно визуально оценивать качество получаемых структур, но гораздо удобнее ввести количественный параметр. Если внимательно посмотреть на структуру медовых сот, то видно, что каждую ячейку окружает шесть соседей. Так и в анодном оксиде алюминия, при оптимальных условиях каждую пору окружает шесть других (попробуйте посчитать количество соседей у образцов, полученных при 40 В и 120 В). Если приложенное напряжение выбрано не очень удачно, то у некоторых пор количество соседей может быть отличным от 6 – от 4 до 8. Таким образом, доля пор в гексагональном окружении (с шестью соседями) – очень удобный параметр для оценки упорядоченности структуры. Чем ближе эта величина к 100%, тем выше степень упорядочения структуры анодного оксида алюминия. Следует сразу отметить, что 1) мы не можем добиться того, чтобы все 100% пор были окружены 6 соседями, даже при оптимальных условиях небольшие дефекты в

структуре будут наблюдаться; 2) даже для самых неупорядоченных структур этот параметр находится на уровне  $\sim 50\%$ , то есть для всех условий анодирования гексагональное окружение является преобладающим.

Так почему же при одних напряжениях упорядоченная структура наблюдается, а при других нет?

### Первое условие упорядочения

Вспомним про две «бригады строителей», работа которых разделена территориально. Оказывается, что при малых напряжениях о подводе реагентов и отводе продуктов реакции беспокоиться не стоит, скорость окисления алюминия ограничена процессами, которые протекают на дне пор. В этом случае говорят о кинетическом режиме роста оксидного слоя. При высоких напряжениях напротив, реакции на дне пор протекают быстро, а вот транспорт веществ по длинным и узким каналам между объемом электролита и дном пор (местом протекания электрохимических реакций согласно рисунку 2) определяет скорость всего процесса. Этот режим роста оксидного слоя называется диффузионным. На рисунке 4 приведена зависимость доли пор в гексагональном окружении от напряжения анодирования. Оказалось, что рост плёнки в кинетическом или в диффузионном режиме приводит к получению упорядоченных структур. А вот если эти два ограничения работают одновременно (часть пор растет в кинетическом режиме, а часть пор в диффузионном), формирование гексагональной упаковки каналов не происходит. Другими словами, строители у дна пор и на верху не могут между собой договориться, кто задает темп совместной работы. Заметим, что это условие является необходимым, но недостаточным.

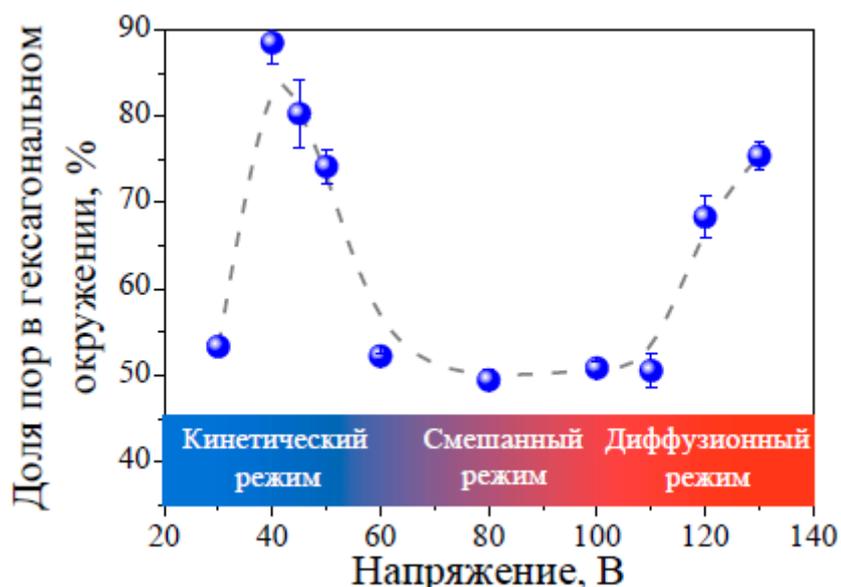


Рис. 4. Зависимость доли пор в гексагональном окружении от напряжения анодирования. Образцы получены в 0,3 М растворе щавелевой кислоты.

### Второе условие упорядочения

Но не всё зависит от строителей. При окислении алюминия оказывается, что объем израсходованного алюминия меньше, чем объем образующегося из него оксида. Это означает, что при формировании анодного оксида алюминия в структуре возникают механические напряжения, которые могут влиять на рост оксидного слоя. Оказывается, что отношения двух указанных объемов возрастает при увеличении напряжения анодирования.

Отношение объемов больше 1,4 – второе необходимое условие упорядочения. При меньших значениях данного параметра формирование упорядоченной структуры не происходит из-за низкой скорости процесса упорядочения, обусловленной малыми механическими напряжениями.

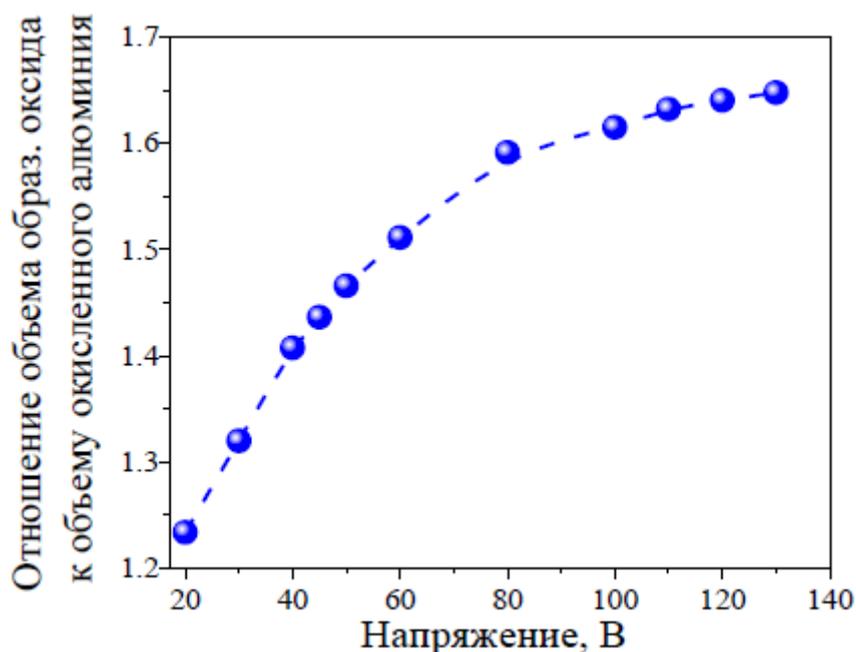


Рис. 5. Зависимость коэффициента объемного расширения материала от напряжения анодирования. Образцы получены в 0,3 М растворе щавелевой кислоты.

## Выводы

При правильном подборе условий электрохимического окисления алюминия можно получить материал, структура которого будет напоминать медовые соты. При этом высокая степень упорядочения будет достигнута при одновременном выполнении двух условий: 1) формирование материала должно происходить либо в кинетическом, либо в диффузионном режиме, когда лишь одна команда строителей определяет скорость совместной работы; 2) отношение объема анодного оксида алюминия к объему окисленного алюминия должно быть больше 1,4.