

# Наносистемы и наноинженерия

2022/23 учебный год

## Инженерный тур

### Общая информация

Участникам предлагается создать наноматериал с гидрофобными свойствами на основе алюминия для строительства летательных аппаратов. В процессе решения требуется применить анодирование алюминиевой пластины для получения упорядоченной сети отверстий, а затем подобрать подходящее покрытие и способ нанесения для достижения наибольшего контактного угла смачивания водой поверхности.

### Легенда задачи

В ходе перелёта через переохлаждённые облака на корпусах летательных аппаратов происходит образование ледяной корки, которая способна помешать полёту, меняя геометрию крыла и покрывая подвижные элементы управления самолётом. Для решения этой проблемы в настоящее время применяют обработку самолёта этиленгликолем. Однако это решение имеет последствия в виде токсичности этиленгликоля, и необходимости в строительстве дорогостоящей системы улавливания и обезвреживания сточных вод.

Для устранения необходимости в использовании токсичных реагентов является актуальным создание гидрофобной поверхности непосредственно при производстве самолётов. Так как основным материалом для строительства воздушных судов является алюминий, имеет смысл придать гидрофобные свойства самой поверхности алюминия.

### Требования к команде и компетенциям участников

Количество участников в команде: 2–3 человека.

Компетенции, которыми должны обладать члены команды:

1. Исследователь — ведение лабораторного журнала, чтение научной литературы, подбор методик анодирования и модификации, контроль работы;
2. Инженер-физик — проведение процессов анодирования, анализ результатов работы и краевого угла смачивания материала;
3. Химик — приготовление растворов модификаторов, проведение модификации пластин.

### Оборудование и программное обеспечение

Наименование	Описание
Стенд электрохимический (гальванический) мощностью 3 кВт с возможностью давать постоянное напряжение в диапазоне 0–300 В	Для проведения анодирования алюминиевых пластин
Стенд электрохимический (гальванический) мощностью 0,3 кВт с возможностью давать постоянное напряжение в диапазоне 0–100 В	Для проведения анодирования алюминиевых пластин
Стенд для измерения краевого угла смачивания	Измерение краевого угла смачивания, определение степени гидрофобности покрытий
Нагревательная плитка до 200 °С с перемешиванием (с внутренней термопарой)	Для приготовления растворов
Аналитические весы до 3-го знака после запятой (возможно использование до 4-го знака)	Для взвешивания реагентов необходимых для приготовления растворов
Сушильный шкаф с возможностью нагрева до 150 °С	Для сушки/запекания образцов
Ноутбук с доступом в интернет на каждую команду и ПО для работы с таблицами и документами	Для работы с научной литературой и оформления электронного журнала
Набор химической посуды для каждой команды	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Емкости для хранения твердых веществ и растворов: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Банка на 250 мл для ацетона;</li> <li>• Банка на 250 мл для 3 М раствора серной кислоты;</li> <li>• Банка на 250 мл для 3 М раствора фосфорной кислоты;</li> <li>• Банка на 100 мл для толуола;</li> <li>• 11 стаканчиков с крышкой для сыпучих реактивов и жидких гидрофобизаторов (щавелевая к-та, гидроксид натрия, Ф-42л, ПММА, октадекан, силикон).</li> </ul> </li> <li>2. 2 мерные колбы на 100 и 200 мл для приготовления растворов для обработки и электролитов.</li> <li>3. 3 стакана на 100 мл.</li> <li>4. Мерные цилиндры на 50 и 10 мл.</li> <li>5. Пипетки Пастера.</li> <li>6. Средства индивидуальной защиты.</li> <li>7. Порцию алюминиевой фольги.</li> <li>8. Поддоны для запекания</li> <li>9. Промывалки с дистиллированной водой</li> </ol>

Наименование	Описание
Набор реактивов для каждой команды	Ацетон, мл — 150 Толуол, мл — 100 Серная кислота (р-р 3 М), мл — 200 Фосфорная кислота (р-р 3 М), мл — 200 Щавелевая кислота (тв.), г — 15 Гидроксид натрия (тв.), г — 40 Алюминий (фольга), г — 100 Октадекан, мл — 10 Силикон, мл — 10 Ф-42л, г — 5 ПММА, г — 5 Вода (дистил.), л — 3
Набор средств индивидуальной защиты	Халат Защитные очки Нитриловые перчатки

## Описание задачи

Финал НТО 2023 года по профилю «Наносистемы и наноинженерия» основывается на многолетнем опыте в конструировании, создании и исследовании композитных функциональных наноматериалов, а также покрытий на их основе. Большой интерес к этой области связан с потенциально высокими функциональными характеристиками таких материалов (теплопроводность, каталитическая активность, управляемая хорошая/плохая смачиваемость различными жидкостями) при их экономической и экологической выгоды. Наноструктурированные сверхгидрофобные покрытия с успехом внедряются в различные области науки и техники. С их помощью создают антиобледенительные покрытия на самолетах, вертолетах и беспилотниках, которые защищают жизненно важные части этих сложных устройств от образования ледяного слоя на их поверхности при наборе высоты. Сверхгидрофобные покрытия также могут защищать сложные устройства, сенсоры и даже целые конструкции от биообрастания, т. е. образования пленок и сплошных слоев живых микро- и макроорганизмов, которые создают условия, ухудшающие или делающие невозможным работу устройств и сенсоров, или приводящие к ускоренному выходу их из строя.

В описании финальной задачи вы найдете 2 базовых последовательных методики создания наноструктурированного гидрофобного покрытия на поверхности алюминиевой фольги: анодирование и гидрофобизация, внутри которых возможно варьирование нескольких параметров для достижения лучших результатов. Здесь вы также найдете описание всех необходимых этапов подготовки обрабатываемой поверхности (обезжиривание, травление и обжиг), которые нужны для улучшения конечного результата.

В течение всей работы вам предстоит вести лабораторный журнал в онлайн-формате. Журнал предъявляется при получении дополнительных баллов (см. подробности ниже).

**Первая ваша задача** — провести наноструктурирование гидрофобизируемой поверхности. Для этого вы будете использовать метод электрохимического анодирования, в ходе которого обрабатываемая поверхность будет покрываться наноразмерными отверстиями. Морфологические характеристики этих отверстий будут зависеть от параметров обработки, которые вы выберете. Вам необходимо будет провести ано-

дирование в кислотных электролитах трех разных составов: фосфорной, щавелевой и серной кислотах.

**Вторая задача** — провести гидрофобизацию наноструктурированных образцов поверхности алюминия с разным наноструктурированием и разными гидрофобизаторами (октадекан, силикон, Ф-42л, ПММА). Показателем качества гидрофобных свойств обработанной поверхности служит краевой угол смачивания поверхности каплей воды. В зачет будут приниматься усредненные значения краевых углов трех капель, нанесенных в три разные места на поверхности образца.

## Описание методик

### Анодирование

На анодирование одной пластины отводится до 5 минут на приборе. Режим анодирования подбирают согласно используемому электролиту в соответствии с литературными источниками.

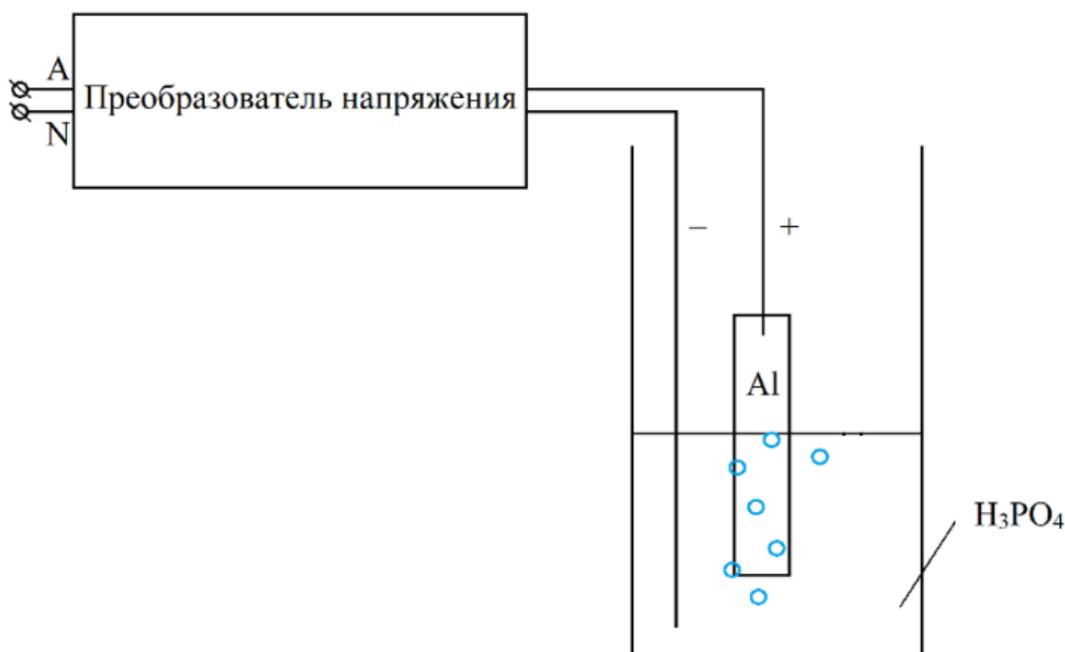


Рис. VI.2.1. Схема установки для анодирования

1. Заполняем электрохимическую ячейку электролитом — раствором выбранной кислоты с выбранной и приготовленной вами концентрацией;
2. Опускаем электроды, закрепленные в специальном штативе, в раствор электролита (важно: электроды не должны касаться друг друга);
3. Подключаем источник питания к сети, выставляем на ЛАТРе необходимое напряжение и засекаем время. Важно не допускать вскипания электролита во время процесса.
4. По окончании времени процесса выставить на ЛАТРе напряжение, равное нулю, и отключить источник питания от сети.

- 
5. Аккуратно вытащить электроды из ячейки (возможен пробой между электродами) и обмыть дистиллированной водой.

### *Обезжиривание*

Перед обработкой поверхности необходимо убедиться в её чистоте для оптимального результата. При необходимости поверхность обрабатываемого материала можно обработать обезжиривателем — ацетоном. На ватный шарик наносят небольшое количество ацетона при помощи пипетки Пастера и протирают поверхность образца. Операцию необходимо проводить в вытяжном шкафу с использованием перчаток. После обезжиривания недопустимо прикасаться к обработанным поверхностям руками без перчаток.

### *Подготовка поверхности*

При необходимости возможно провести подготовительное травление поверхности при помощи растворов кислот или щелочей. Для подготовки участникам предлагаются растворы серной кислоты (1 М) и гидроксида натрия (1 М). Образец помещают в стакан с раствором и выдерживают в течение 30 секунд, затем ополаскивают дистиллированной водой и высушивают на воздухе либо в эксикаторе.

### *Гидрофобизация поверхности*

Подготовленную поверхность образцов помещают на поддон из алюминиевой фольги и обрабатывают раствором модификатора. Для создания тонкой плёнки полимера, устойчивой к отслаиванию с поверхности, нужно использовать растворы модификаторов с низкой концентрацией действующего компонента. Проводить модификацию необходимо в вытяжном шкафу.

В качестве модификаторов участникам предлагается четыре варианта: октадекан, силикон, Фторопласт-42л (тефлон) и полиметилметакрилат. Силикон находится в виде готового раствора, все остальные модификаторы — в виде чистых веществ. Для модификации поверхности рекомендуется применение 1%-ных (и менее) растворов полимеров, и 10% раствора октадекана. Фторопласт-42Л растворяется в ацетоне, полиметилметакрилат — в толуоле, октадекан — в ацетоне. Растворы с толуолом необходимо готовить в стеклянной таре с крышкой. Раствор модификатора наносят путём поливания поверхности пластины с помощью пипетки Пастера. Пластину оставляют на несколько минут до частичного высыхания в вытяжном шкафу. Все растворы должны оставаться в вытяжном шкафу на протяжении всей работы! Далее при необходимости возможно провести нагревание образцов в печи (силикон — не нужно, октадекан — запекание при 125 °С в течение 10 минут, тефлон-42 — не нужно, ПММА — не нужно). Образцы на поддоне помещают в печь, нагретую до нужного значения (использовать жаропрочные перчатки), и оставляют на время, достаточное для проникновения модификатора в поры, максимум — 30 минут. По истечении времени образцы вынимают из печи (использовать жаропрочные перчатки) и остужают на воздухе в вытяжном шкафу в течение 5 минут.

## *Краевой угол смачивания*

Итогом работы будет получение разными методами образцов гидрофобного материала. Степень гидрофобности можно определить при помощи измерения краевого угла смачивания образца. Краевой угол смачивания — угол на границе трёх фаз — жидкости, твёрдой поверхности образца и воздухом (рис. VI.2.2).

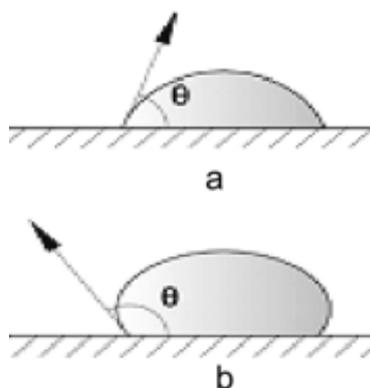


Рис. VI.2.2

## Система оценивания

### *Анодирование*

Оценивание результатов анодирования проводится путём сравнения полученной цветности и матовости со шкалой анодирования (рис. VI.2.3). За промежуточный этап можно получить до 60 баллов (12 образцов).

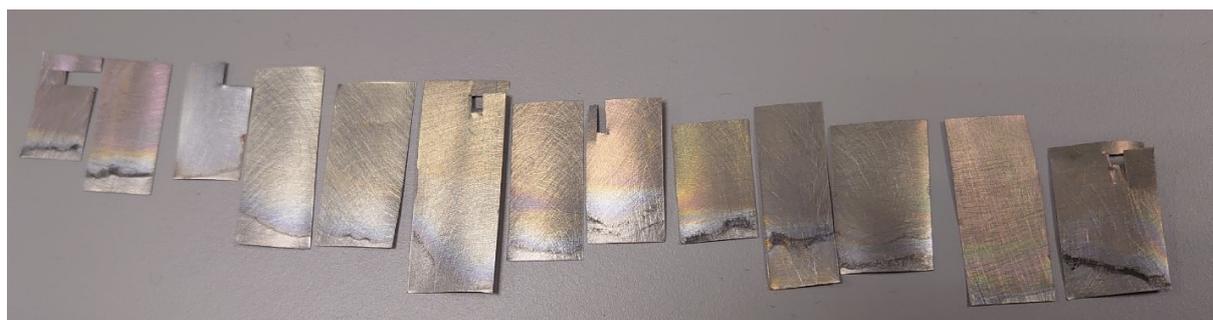
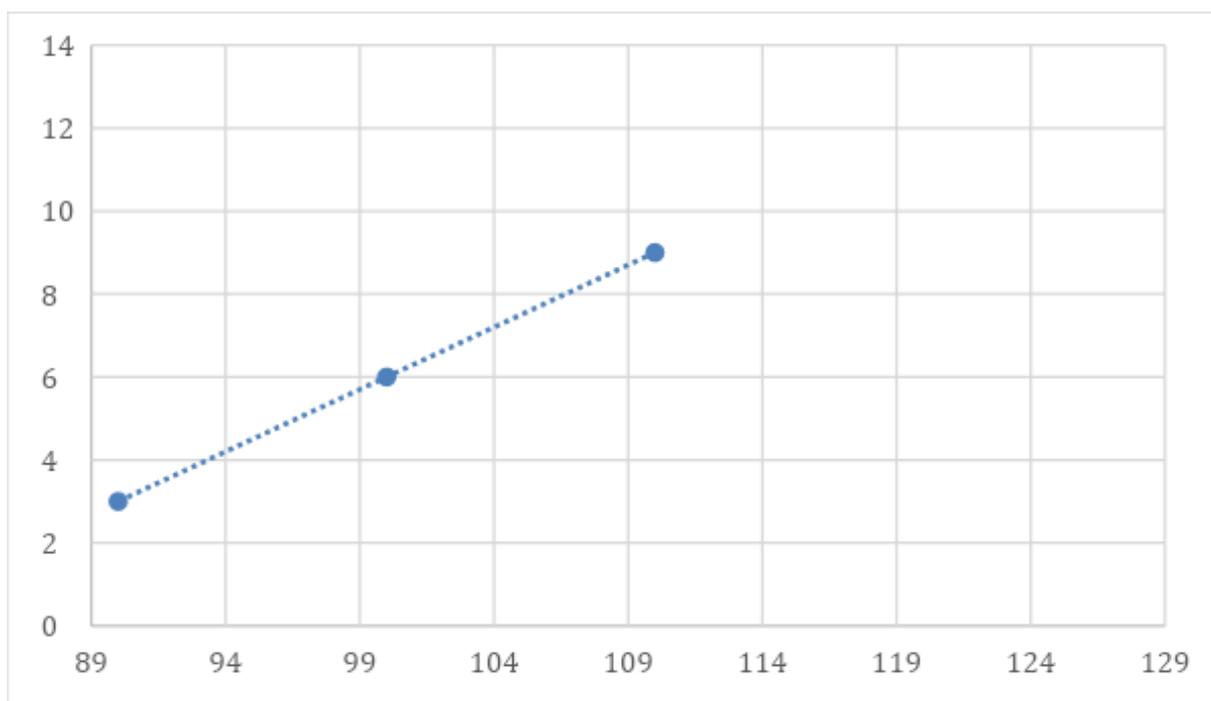


Рис. VI.2.3

Цвет по шкале	Синий	Зелёный	Жёлтый	Оранжевый	Красный
Балл	0	1	2	3	5

### *Гидрофобизация*

За каждый гидрофобизованный образец, полученный с использованием отличной комбинации электролита для анодирования и гидрофобизатора с краевым углом равным или выше  $90^\circ$  вы получите баллы согласно следующей зависимости.



За показатели краевого угла смачивания образцов можно получить до 108 баллов.

Также возможно получить 15 баллов за технику безопасности (ТБ). Баллы выдаются командам в самом начале командного тура и уменьшаются по мере нарушения ТБ.

Требование безопасности	Потеря баллов с в случае нарушения
Работу с реактивами необходимо проводить в защитных очках и лабораторных перчатках (любое взаимодействие с емкостями и манипуляции с ними).	3
Некорректное взаимодействие с реактивами (пробовать на вкус, неправильно нюхать, использовать легковоспламеняющиеся жидкости вблизи горячих поверхностей, выносить растворы из вытяжных шкафов и т. д.)	3
При работе с горячими поверхностями (плитка, муфельная печь) запрещено использовать латексные или нитрильные лабораторные перчатки, требуется использование защитных очков и жаростойких перчаток.	3
Некорректное использование приборов, которое может привести к их поломке или нанесению потенциального вреда человеку.	3
Для утилизации реактивов используется только специальная емкость для слива органических веществ, недопустимо выливать реактивы в раковину. Сухие излишки от взвешивания и просыпанные сухие сыплются в сухой слив.	3

Если нарушение повторяется по одному и тому же поводу 3 раза, то команда теряет все 15 баллов за ТБ. Повторное систематическое нарушение может привести к дисквалификации команды.

Итого:  $60 + 108 + 15 = 183$  балла — максимально возможная оценка.

## Решение задачи

Исходя из литературных данных, которые были выданы участникам на отборочных и заключительном этапах, для получения сверхгидрофобного покрытия необходимо провести наноструктурирование поверхности алюминиевой подложки методом анодирования. Наибольшая гидрофобность покрытия достигается при большом количестве крупных наноразмерных отверстий, которые визуалью дают красный оттенок пластине алюминия после анодирования. Для получения пластин красного цвета необходимо использовать следующие условия.

Состав электролита	Концентрация, моль/л	Напряжение, В	Время, мин	Цветность
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,3	90	5	Красный
Щавелевая к-та	0,3	40–50	5	Красный
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,3	15	5	Красный

Идеальный результат анодирования зависит от выбора оптимальных параметров (см. выше), качественном приготовлении используемых растворов, грамотном использовании оборудования и соблюдении методики выполнения эксперимента.

При отклонении от указанных условий, а также некачественном выполнении эксперимента возможно получение пластин других цветов (см. описание задачи и систему оценивания).

Последующая гидрофобизация зависит от качества полученной пластины на этапе анодирования, так и используемых методов. Для получения сверхгидрофобных покрытий необходимо использовать следующие условия и методики.

Гидрофобизатор	Массовая концентрация	Методика гидрофобизации
Октадекан	1%	Анодированную поверхность необходимо подготовить при помощи ацетона. Раствор октадекана в ацетоне наносят на поверхность образца равномерным поливанием, дожидаются высыхания растворителя и помещают в печь при температуре 125 °С на 10 минут.
Силикон	1%	Анодированную поверхность необходимо подготовить травлением в растворе щёлочи и промыть дистиллированной водой. На тщательно высушенную на воздухе поверхность алюминия наносят поливанием раствор гидрофобизатора, дожидаются высыхания образца на воздухе.
Ф-42л	>1%	Анодированную поверхность необходимо предварительно обезжирить ацетоном. Раствор Ф-42Л в ацетоне равномерно наносят на поверхность образца при помощи пипетки Пастера и дают высохнуть на воздухе.
ПММА	1%	Анодированную поверхность необходимо предварительно обезжирить ацетоном. Раствор ПММА в толуоле равномерно наносят на поверхность образца при помощи пипетки Пастера и дают высохнуть на воздухе.

Идеальный результат гидрофобизации зависит от качества полученной ранее пла-

---

стины с наноструктурированной поверхностью, выбора оптимальных параметров гидрофобизации, качественном приготовлении используемых растворов, грамотном использовании оборудования и соблюдении методики выполнения эксперимента.

При отклонении от указанных выше параметров возможно снижение гидрофобных свойств материала — меньший краевой угол смачивания (см. описание задачи и систему оценивания).

Во многом результат работы команды зависит от тщательного разбора методики выполнения эксперимента, грамотному анализу аналогичных экспериментов, описанных в литературе (выданной участникам), последовательному изменению параметров выполнения эксперимента в случае получения неудачного образца, для того чтобы выявить зависимости для достижения идеального результата.

## Материалы для подготовки

1. Антропов А. П., Зайцев Н. К., Рябков Е. Д., Яштулов Н. А., Мудракова П. Н. Химико-технологический подход к созданию нановорсистых (ультрадисперсных) каталитически активных материалов. Тонкие химические технологии. 2021;16(2):105–112. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-105-112>.
2. Salah Eid, M. Abdallah, E. M. Kamar, A. Y. El-Etre Corrosion inhibition of aluminum and aluminum silicon alloys in sodium hydroxide solutions by methyl cellulose J. Mater. Environ. Sci. 6 (3) (2015) 892-901.
3. V. Canalejas-Tejero, S. Herranz Corrosion inhibition of aluminum and aluminum silicon alloys in sodium hydroxide solutions by methyl cellulose ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 1005–1010.
4. T. Masuda, H. Asoh, S. Haraguchi, S. Ono Fabrication and Characterization of Single Phase  $\alpha$ -Alumina Membranes with Tunable Pore Diameters Materials 2015, 8, 1350-1368; doi:10.3390/ma8031350.
5. V. Vega, J. Garcia, J. M. Montero Moreno, Unveiling the Hard Anodization Regime of Aluminum: an Insight into the Nanopores Self-organization and Growth Mechanism ACS Appl. Mater. Interfaces 2015 DOI: 10.1021/acsami.5b10712.
6. Г. Р. Николаенко, М. Н. Минлебаева Обзор существующих гидрофобизирующих материалов, используемых в легкой промышленности Вестник технологического университета. 2015. Т.18, №17.
7. Ю. И. Кузнецов\*, А. М. Семилетов, А. А. Чиркунов, И. А. Архипушкин, Л. П. Казанский, Н. П. Андреева Гидрофобизация поверхности алюминия стеариновой кислотой и триалкокисиланами для защиты от атмосферной коррозии Журнал физической химии, 2018, том 92, № 4, с. 512–521 10.7868/S0044453718040015.
8. Набор материалов с инженерного тура отборочного этапа (опубликованы в обществе профиля [https://vk.com/wall-185312103\\_166](https://vk.com/wall-185312103_166)).