

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Институт общей и неорганической химии им.
Н.С. Курнакова Российской академии наук,

Д.Х.Н.



Жижин К.Ю.

« 07 » декабря 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Рослякова Ильи Владимировича «УПОРЯДОЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.05 – электрохимия.

Актуальность темы диссертационной работы

Использование процессов самосборки и самоорганизации для синтеза функциональных материалов – одно из перспективных и потому активно развивающихся направлений современной технологии. Благодаря низкой себестоимости, простоте инструментального оформления используемых подходов и высокому качеству получаемых объектов данный метод находит широкое применение для создания пространственно-упорядоченных наноструктур.

Пленки анодного оксида алюминия представляют собой яркий пример самоорганизующихся структур, имеющих важное практическое значение. В настоящее время анодный оксид алюминия является основой для создания большого круга наноматериалов и высокотехнологичных устройств. Примером могут служить работы, посвященные синтезу нанонитей и нанотрубок, получению мембран, сенсоров, калибровочных решеток и прочих устройств.

В идеализированном случае структура анодного оксида алюминия содержит двумерную гексагональную сетку вертикальных цилиндрических каналов, расположенных перпендикулярно поверхности пленки. Следует отметить, что механизм формирования гексагонального массива каналов в плоскости оксидной пленки в процессе продолжительного анодного окисления алюминия в настоящее время до конца не понятен. Все известные условия синтеза, приводящие к упорядочению каналов, были подобраны эмпирически, причем на рост оксидной пленки и ее морфологию оказывают одновременное влияние многие факторы. В то же время поиск фундаментальных закономерностей формирования анодного оксида алюминия с упорядоченным расположением каналов актуален для подбора оптимальных условий анодирования, приводящих к получению пористых структур с малым содержанием дефектов.

Исследование влияния кристаллографической ориентации алюминиевой подложки на морфологию пористых оксидных пленок на его поверхности является одним из мировых трендов в данной области исследований, что обусловлено научной новизной и практической значимостью данной тематики. В частности, исследование морфологии пористых пленок, полученных на металлических подложках с различной кристаллографической ориентацией, проливает свет на фундаментальные аспекты упорядочения структуры анодного оксида алюминия. Кроме того, открываются новые возможности создания малодефектных пористых структур на большой площади путем использования широко распространенных методов текстурирования фольг в нужном кристаллографическом направлении, например, прокатки и последующего отжига. Согласно немногочисленным статьям по данной проблематике, среди научного сообщества нет единого мнения о влиянии микроструктуры металла на упорядоченность каналов анодного оксида алюминия.

Диссертационная работа И.В. Рослякова «Упорядочение структуры пористых пленок анодного оксида алюминия» по большей части посвящена именно вышеуказанной проблематике, и ее постановка отражает мировые тенденции в области получения пространственно-упорядоченных материалов и разработки подходов их количественной аттестации.

В этом отношении **актуальность исследований** И.В. Рослякова в рамках диссертационной работы «Упорядочение структуры пористых пленок анодного

оксида алюминия», посвященных решению нескольких взаимосвязанных проблем неорганического материаловедения, химии твердого тела и электрохимии, не вызывает сомнений. Это подтверждается и поддержкой исследований И.В. Рослякова рядом грантов. Представленные в работе результаты является частью исследований, проведенных при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 14.513.11.0017), а также Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 11-03-00627-а, 12-03-00795-а, 13-08-12227_офи_м, 15-08-09012_а) и Российского научного фонда (грант № 14-13-00809).

Содержание, научная новизна, обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов диссертации.

Представленная работа состоит из шести глав. В первой главе – введении – обоснованы актуальность работы, поставлены цель и задачи, охарактеризованы положения, которые автор выносит на защиту. Во второй главе рассмотрены физико-химические основы формирования анодных оксидных пленок на поверхности алюминия, их структура, состав, процессы зарождения и роста, а также обобщены имеющиеся в литературе результаты по выбранному направлению исследования. В экспериментальной части (третья глава) описаны синтетические методики и аналитические подходы, использованные в работе. При исследовании синтезированных материалов автор использует комплексный аналитический подход, включающий различные взаимодополняющие методики количественной аттестации пространственно-упорядоченных структур: статистическая обработка изображений растровой электронной микроскопии в работе гармонично сочетается с подробным анализом распределения интенсивности на картинах малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Автор выполнил большой объем экспериментальных исследований, результаты которых наглядно представлены и подробно обсуждаются в четвертой главе и завершаются выводами в пятой. Список литературы (шестая глава) содержит 127 наименований.

Научную новизну работы представляют результаты исследования динамики анодного окисления алюминия, а также установление взаимосвязи между параметрами микроструктуры алюминия и морфологией оксидных пленок, формируемых на его поверхности при различных условиях анодирования.

Автором впервые показано, что природа лимитирующей стадии электрохимического окисления алюминия влияет на степень упорядоченности структуры формируемых пористых пленок. Кроме того, отмечено увеличение однородности пористой структуры в случае быстрого подъема напряжения до рабочего значения в случае анодного оксида алюминия в «жестких» условиях.

В работе впервые получены экспериментальные свидетельства влияния микроструктуры металлической подложки на распространение ориентационных и продольных корреляций в структуре пористых пленок анодного оксида алюминия. На основании анализа структуры анодного оксида алюминия, сформированного на сингулярных и вицинальных гранях монокристаллов алюминия, методами растровой электронной микроскопии и малоугловой рентгеновской дифракции предложен механизм возникновения дальнедействующих ориентационных корреляций системы пор и показано отклонение направления роста каналов от нормали к плоскости образца.

Практическая значимость полученных результатов заключается в новых возможностях для создания малодефектных пористых структур на большой площади путем использования широко распространенных методов текстурирования фольг в нужном кристаллографическом направлении, например, методом прокатки и последующего отжига. Подобные высокоупорядоченные пористые структуры, периодичность которых определяется условиями электрохимической обработки, могут быть использованы в качестве субмикронных аналогов литографических решеток для калибровки сканирующих зондовых и растровых электронных микроскопов, а также установок малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и нейтронов. Найденные в работе корреляции между кристаллографической ориентацией металлической подложки и ориентацией рядов пор в плоскости образца показывают необходимость учета ориентации штампа относительно поверхности металла при формировании высокоупорядоченных структур методом наноимпринт литографии.

Результаты работы могут быть использованы в организациях, ведущих работы в областях электрохимического формирования оксидных покрытий на поверхности алюминия, исследования текстурированных поликристаллических фольг алюминия и других металлов, а также разработки методов аттестации пространственно-

упорядоченных наноструктурированных материалов включая Санкт-Петербургский государственный университет, Институт проблем химической физики РАН, Институт общей неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева.

К работе имеются следующие замечания:

1. В разделе 3.2 диссертант не обосновал выбор электролитов, использованных для анодирования в жестких и мягких условиях.

2. В качестве одного из основных исходных материалов автор использует алюминиевые фольги. Какие-либо сведения о характеристиках этих фольг (за исключением чистоты и толщины) в работе не приведены. Непонятно, проводил ли диссертант входной контроль характеристик фольг.

3. В диссертации не обсуждается вопрос о том, как влияет дефектность исходных образцов алюминия на пористую структуру пленок анодного оксида алюминия.

4. Судя по представленным микрофотографиям (см., например, рис. 4.8), в некоторых случаях поры в пленках оксида алюминия могут иметь эллиптическое сечение. Механизм образования пор такой формы в диссертации никак не обсуждается.

5. Для описания дифракционных данных диссертант выбрал функцию Лоренца, однако этот выбор в работе не обоснован.

Указанные выше замечания не имеют принципиального характера и не снижают общей положительной оценки работы.

Общая оценка содержания диссертации. Основные результаты диссертационной работы достаточно полно изложены автором в 9 статьях в ведущих российских и зарубежных научных журналах, в том числе, рекомендованных и определенных перечнем ВАК, и доложены на авторитетных

научных конференциях с отечественным и международным участием. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует паспортам специальностей 02.00.21 – химия твердого тела (в п. 3. Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов; 5. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов; 10. Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз) и 02.00.05 – электрохимия (в пунктах 6. Электрохимические аспекты коррозии и защиты от коррозии; пассивность; теория и приложение процессов образования и растворения фаз (электроосаждение, электрополировка, электрохимическое формообразование, микро- и наноструктурирование); 10. Микро- и наноэлектрохимия, электро-химическая нанотехнология. Электросинтез функционального назначения).

Диссертационная работа И.В. Рослякова «Упорядочение структуры пористых пленок анодного оксида алюминия» является законченной научно-квалификационной работой в области химии твердого тела и электрохимии, в соответствии с п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» и полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842. В диссертации предложены научно обоснованные методы управления морфологией пористых оксидных пленок на поверхности алюминия путем контроля кристаллографической ориентации исходного металла для создания малодефектных пористых структур на большой площади. Диссертантом решены задачи исследования динамики процесса анодного окисления поликристаллических фольг и монокристаллов алюминия с различной кристаллографической ориентацией, установления влияния условий электрохимического синтеза на морфологию и однородность структуры пористых оксидных пленок, аттестации морфологии пористых пленок анодного оксида алюминия и степени упорядочения их структуры с помощью статистической обработки данных растровой электронной микроскопии, анализа позиционных, ориентационных и продольных корреляций в структуре анодного оксида алюминия с помощью метода малоугловой дифракции рентгеновского (синхротронного)

излучения, определения закономерностей влияния кристаллографической ориентации алюминия на пористую структуру пленок анодного оксида алюминия, установления взаимосвязи между параметрами микроструктуры алюминия и морфологией оксидных пленок.

Таким образом, по своей новизне, актуальности темы, объему и достоверности экспериментальных результатов, глубине выводов и практической значимости диссертация полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а диссертант Росляков И.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.05 – электрохимия.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании расширенного семинара лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН и центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов (протокол заседания № 14 от 07 декабря 2015 г.).

Председатель семинара, д.х.н.

Секретарь, к.х.н.

С.А. Козюхин

А.Е. Баранчиков

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31, ИОНХ РАН

т. 8 (495) 9520787, e-mail: info@igic.ras.ru

Подпись руки тов. С.А. Козюхина

УДОСТОВЕРЯЮ

зам. секретарей ИОНХ РАН

