

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации И.В.Рослякова

«Упорядочение структуры пористых плёнок анодного оксида алюминия»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальностям 02.00.21 – химия твёрдого тела и 02.00.05 – электрохимия

Процесс нанесения оксидных покрытий на алюминий и его сплавы путём анодирования получил в прошлом веке очень большое распространение, в основном, в связи с уникальными свойствами таких покрытий. Структура анодных покрытий на алюминии представляет собой упорядоченную сеть цилиндрических каналов, перпендикулярных к подложке и в сечении имеющих вид гексагональной сетки. Несмотря на широкое распространение процесса анодирования в промышленности (прежде всего, с целью нанесения защитно-декоративных покрытий), и обширную научную литературу, посвящённую этому процессу, его детальный механизм, и в частности, механизм влияния разнообразных технологических параметров на характеристики анодных оксидных плёнок до сих пор окончательно не выяснен. Несомненно, что важнейшим фактором, оказывающим существенное влияние на структуру анодных плёнок, является кристаллическая структура алюминиевой подложки. Главной целью диссертационной работы И.В.Рослякова декларируется установление взаимосвязи между параметрами микроструктуры алюминиевой подложки и морфологией анодных оксидных плёнок при различных условиях анодирования. Именно поэтому работу следует признать вполне актуальной. **Актуальность и значимость** диссертационной работы И.В.Рослякова подчёркивается также тем обстоятельством, что работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (четыре гранта, включая грант офи_м), Российским научным фондом и Министерством образования и науки Российской Федерации (в рамках Федеральной целевой программы).

Диссертационная работа И.В.Рослякова является явно междисциплинарной и занимает место на стыке химии твёрдого тела (неорганической химии) и электрохимии. Поэтому в работе использованы разнообразные методы исследования, присущие обеим дисциплинам. Используемые в работе исходные вещества и другие реактивы имели максимально возможную чистоту. Экспериментальная часть работы проведена с использованием современных методов физико-химического

исследования, таких как дифракция обратно рассеянных электронов, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, бесконтактная оптическая профилометрия, малоугловая рентгеновская дифракция, порометрия по методу капиллярной конденсации азота. Особо следует отметить, что часть экспериментов была проведена в Европейском центре синхротронного излучения в Гренобле и в НИЦ «Курчатовский институт». Такая научная кооперация, в том числе, международная, позволила получить ценную экспериментальную информацию с использованием уникальных установок. В работе также использованы разнообразные методы электрохимического исследования (хроноамперометрия, линейная вольтамперометрия). Корректное применение столь надежных методов исследования гарантировало **надежность и достоверность** полученных результатов. Достоверность экспериментальных результатов подтверждается также их согласием с сопоставимыми литературными данными. Экспериментальная часть работы выполнена в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета Московского университета, что является гарантией высокого научного и экспериментального уровня работы.

Основные результаты диссертационной работы И.В.Рослякова можно сформулировать следующим образом:

- экспериментально установлено, что степень упорядочения пористой структуры анодных оксидных плёнок на алюминии непосредственно зависит от токового режима анодирования, в частности, анодирование в «мягком» режиме при напряжениях, не превышающих 40 В, а также анодирование в особо «жестком» режиме при напряжениях более 120 В (в условиях предельного диффузионного тока) обеспечивают получение упорядоченной двумерной гексагональной сетки пор; анодирование в смешанном режиме при средних значениях напряжения приводит к сильному разупорядочению пористой структуры;
- при получении анодных оксидных плёнок в «жестком» режиме увеличение скорости развёртки потенциала способствует более быстрому выходу на стационарный режим, и соответственно, получению плёнок с более упорядоченной структурой;

- при получении анодных оксидных плёнок на поликристаллических алюминиевых подложках подтверждён вывод о значительном влиянии микроструктуры подложки на ориентацию пор в оксидной плёнке, причём в пределах каждого зерна металла существует некоторое выделенное направление ориентации рядов пор, которое скачкообразно меняется на границе между соседними зёрнами;
- экспериментами с монокристаллическими образцами алюминия обнаружена анизотропия скоростей анодного окисления в различных кристаллографических направлениях; причём на гранях (111) образуются анодные плёнки с максимальной степенью упорядоченности, а на гранях (100) – наиболее разупорядоченные плёнки.

Научная новизна и научная значимость диссертационной работы И.В.Рослякова определяется именно этими основными результатами.

Следует подчеркнуть, что диссертационная работа И.В.Рослякова является фундаментальным научным исследованием. Поэтому **практическая значимость** работы будет в полной мере оценена в более или менее отдалённом будущем. Однако многие результаты, например, возможность управлять упорядоченностью пористой структуры анодных оксидных плёнок за счёт текстурирования подложки, могут найти практическую реализацию уже сейчас.

Диссертация И.В.Рослякова **может представить интерес** для многих исследовательских и производственных центров в России и за рубежом, в том числе, для Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Института неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Института проблем химической физики РАН, Института химии твёрдого тела УрО РАН, НИЦ «Курчатовский институт», Санкт-Петербургского, Саратовского и ряда других классических университетов, а также Российского химико-технологического, Санкт-Петербургского технологического, Санкт-Петербургского политехнического университетов и др.

Структура диссертации И.В.Рослякова традиционна. Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 151

странице и содержит 13 таблиц и 99 рисунков. Список цитированной литературы содержит 127 наименований.

Во введении (глава 1) обоснована актуальность выбранного направления диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, приведены сведения о личном вкладе автора, об апробации работы и публикациях по теме диссертации.

Глава 2 представляет литературный обзор, в котором приведены данные об основных особенностях анодных оксидных плёнок на алюминии, подробно рассмотрена их структура, химический и фазовый состав, приведены данные о кинетике роста анодных оксидных плёнок, рассмотрены особенности упорядочения цилиндрических пор в этих плёнках в гексагональную структуру, проанализированы литературные данные о влиянии характера поверхности алюминиевой подложки на структуру плёнок. Кроме того, в этой главе подробно рассмотрены методы анализа степени упорядочения пористой структуры. Выводы из литературного обзора использованы для уточнения задачи диссертационного исследования.

Глава 3 посвящена описанию экспериментальных методик анодирования алюминия и описанию методов исследования пористой структуры анодных плёнок. Эта глава дает представление об уровне экспериментальной техники и позволяет сориентироваться в точности и достоверности результатов.

Глава 4 содержит изложение основных результатов экспериментальной работы автора и их детальное обсуждение.

Основные выводы правильно отражают результаты экспериментального исследования.

Замечания по диссертации

1. Обсуждая кинетику роста анодных плёнок в диффузионном режиме, диссертант принимает, что происходит диффузия ионов, участвующих в электродном процессе, из объёма электролита вглубь поры, и в режиме предельного тока концентрация этих ионов в основании поры стремится к нулю. На самом деле, токообразующая реакция (2.3) протекает не с расходом, а с образованием ионов H^+ , которые диффундируют из глубины поры в объём раствора. Движущей силой диффузии является разность концентраций этих ионов в глубине поры $C(0)$ и в

объёме раствора $C(H)$. Именно поэтому участок Б на поляризационных кривых рис. 4.2 не является строго горизонтальной прямой.

2. Диссертант справедливо принимает, что в диффузионном режиме плотность тока пропорциональна пористости p и обратно пропорциональна толщине H оксидной плёнки (уравнение (4.5)). Рис. 4.3 показывает практически линейную зависимость между нормированной плотностью тока и величиной H^{-1} . К сожалению, в работе не приведено экспериментального подтверждения линейной зависимости между плотностью тока и пористостью плёнки. Кроме того, представляет интерес зависимость не относительной, а абсолютной плотности тока от величин H и p , что позволило бы оценить коэффициент диффузии частиц, определяющих скорость процесса, и сделать вывод об их природе.

3. При обсуждении вольтамперных кривых (на примере анодирования в 0,3 М щавелевой кислоте) автор утверждает, что участок, соответствующий напряжению от 0 до 100 В, отражает миграцию ионов через барьерный слой, кинетика которой описывается экспоненциальным уравнением (4.1). Однако соответствующая этому уравнению линейная зависимость логарифма скорости миграции от напряжения выполняется только на участке от 55 до 85 В. Следовало бы обсудить кинетическую закономерность при напряжениях меньше 55 В. Кроме того, представляет интерес вычислить значение константы χ уравнения 4.1 для разных условий анодирования, и сопоставить их с литературными данными.

4. На рис. 4.9 напряжение при линейной развёртке меняется на 80 В за 2,5 с (т.е. 32 В/с), хотя в описании рисунка сказано, что скорость развёртки напряжения была 0,5 В/с.

5. В литературном обзоре описываются работы под ссылками 28, 39, 56, 86 и 124, которые составляют содержание диссертации.

Указанные замечания имеют частный характер и не снижают общую, в целом, положительную оценку работы.

Основное содержание диссертации И.В.Рослякова **опубликовано** в реферируемых журналах (в том числе 5 статей в международных изданиях), доложено на очень представительных российских и международных научных форумах. **Автореферат** адекватно отражает содержание диссертации.

Материал, представленный в диссертации, может войти в **учебные курсы** университетов.

В целом, диссертация И.В.Рослякова «Упорядочение структуры пористых плёнок анодного оксида алюминия» отвечает критериям, указанным в п. 9 Положения ВАК о порядке присуждения ученых степеней (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842); она представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная фундаментальная задача установления взаимосвязи между параметрами микроструктуры алюминия и морфологией оксидных пленок, формируемых на его поверхности при различных условиях анодирования, для создания малодефектных пористых структур на большой площади. По актуальности темы, достоверности экспериментальных результатов, обоснованности и значимости выводов работа И.В.Рослякова может служить веским основанием для присуждения автору ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твёрдого тела и 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент

главный научный сотрудник
Института физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук
доктор химических наук профессор

А.М.Скундин

Подпись А.М.Скундина заверяю:

Ученый секретарь Института
кандидат химических наук



И.Г.Варшавская

119071, Россия, Москва, Ленинский проспект,
д. 31, корп. 4, ИФХЭ РАН
Тел. 8 (495) 955-40-20, askundin@mail.ru