

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Сотничук Елена Олеговна**

**Пористые несущие основы из анодного оксида алюминия  
для высокотемпературных применений**

1.4.15 – Химия твердого тела

1.4.6 – Электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре электрохимии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

- Научные руководители** — **Росляков Илья Владимирович**  
*кандидат химических наук*
- Напольский Кирилл Сергеевич**  
*кандидат химических наук*
- Официальные оппоненты** — **Давыдов Алексей Дмитриевич**  
*доктор химических наук, профессор, ФГБУН  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, лаборатория  
электрокатализа, главный научный сотрудник*
- Белоусов Валерий Васильевич**  
*доктор физико-математических наук,  
ФГБУН Институт металлургии и  
материаловедения им А.А. Байкова РАН,  
лаборатория функциональной керамики,  
заведующий лабораторией*
- Дронов Алексей Алексеевич**  
*кандидат технических наук, ФГАОУ ВО  
«Национальный исследовательский  
университет «Московский институт  
электронной техники», Институт  
перспективных материалов и технологий,  
ведущий научный сотрудник*

Защита диссертации состоится «06» июня 2025 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: elenasotnichuk@yandex.ru (Сотничук Е.О., соискатель), ea\_er@mail.ru (Ерёмина Е.А., учёный секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3422/>

Автореферат разослан «05» мая 2025 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета МГУ.014.8,  
кандидат химических наук

Е.А. Ерёмина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность

Анодный оксид алюминия (АОА) – пористый материал, структуру которого можно представить в виде системы непересекающихся цилиндрических каналов, которые располагаются перпендикулярно поверхности металла, а в плоскости образца формируют двумерный гексагональный массив. Параметры структуры АОА – диаметр пор ( $D_p$ ) и расстояние между центрами соседних пор ( $D_{int}$ ) – можно варьировать в широких пределах от десятков до сотен нанометров путём выбора условий анодирования. Это обуславливает широкое практическое использование АОА, например, в качестве матриц для формирования одномерных наноструктур, мембран для газоразделения и диализа, а также фотонных кристаллов. Для вышеуказанных задач может быть использован аморфный АОА без дополнительной термической обработки.

Менее изученной, но не менее перспективной является высокотемпературная область применения АОА. В частности, АОА является хорошим кандидатом на роль несущей основы для планарных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). После кристаллизации в фазу корунда данный материал химически и термически стабилен при температурах получения и работы ТОТЭ, а также обладает высокой проницаемостью благодаря наличию сквозных непересекающихся каналов в структуре, что позволяет подводить топливо или окислитель непосредственно к электродам. Впервые возможность создания ТОТЭ на основе АОА была продемонстрирована в 2006 году [1]. В 2020 году была показана возможность достижения рекордных мощностей  $\sim 2$  Вт/см<sup>2</sup> при температурах 600–650 °С [2].

Авторы большинства опубликованных исследований по данной тематике используют коммерчески доступный АОА с  $D_{int} \sim 100$  нм,  $D_p \sim 50$  нм и толщиной  $h \sim 50$  мкм, способный выдерживать температуры до 1200 °С, что превышает рабочие температуры ТОТЭ (800–1000 °С). Однако рекристаллизационный отжиг функциональных слоёв ТОТЭ может потребовать больших температур. Например, при термической обработке традиционно используемого в качестве твёрдого электролита оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), предпочтительна обработка при температурах 1300–1500 °С [3]. Повысить максимальную температуру эксплуатации подложек из АОА можно за счёт увеличения  $D_{int}$  до  $\sim 300$ –500 нм [4]. Увеличение  $h$  позволит улучшить механические свойства несущей основы и, как следствие, стабильность многослойных систем на её поверхности. Отметим, что необходимым условием получения АОА с  $h \geq 100$  мкм и достаточной механической стабильностью является высокая скорость формирования пористого материала. Вопрос о получении несущей основы, удовлетворяющей этим требованиям, на данный момент не решён, что делает поиск новых режимов анодирования, а также последующей термической обработки АОА актуальным направлением исследования.

В связи с этим **целью работы** является разработка новых режимов анодирования алюминия, приводящих к формированию пористого анодного оксида алюминия с высокой термической и механической стабильностью для высокотемпературных применений.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Целенаправленный подбор условий анодного окисления алюминия, приводящих к формированию с высокой скоростью оксидных плёнок с упорядоченной системой пор.
- Аттестация термических свойств АОА, разработка программы термической обработки, обеспечивающей механическую целостность, высокую газопроницаемость и сохранение пористой структуры при температурах, превышающих 1300 °С.
- Исследование механических свойств АОА в зависимости от параметров пористой структуры и условий термической обработки.
- Формирование функциональных слоёв YSZ на поверхности АОА, исследование их морфологии и электропроводящих свойств.

В качестве **объектов исследования** в работе выступают пористые плёнки АОА, полученные анодированием алюминия в различных условиях и, как следствие, характеризующиеся различными параметрами пористой структуры, а также многослойные структуры на поверхности несущей основы из АОА.

#### **Научная новизна:**

- Найдены новые условия анодирования алюминия в серной и селеновой кислотах и в смеси серной и щавелевой кислот, приводящие к формированию АОА с гексагональной упаковкой каналов в плоскости оксидной плёнки. В частности, впервые детально изучен процесс анодирования алюминия в 0,3 М селеновой кислоте в диапазоне напряжений вплоть до 100 В, на количественном уровне аттестованы массовая доля примесей, коэффициент объёмного расширения, удельный заряд, эффективность формирования оксидного слоя.
- Предложен новый универсальный подход к формированию пористого АОА с упорядоченной структурой по всей толщине материала при высоких напряжениях анодирования, который позволяет избежать перестройки пористой структуры на стадии развёртки напряжения.
- Впервые изучены фазовые превращения АОА, полученного анодированием алюминия в 1,0 М фосфористой кислоте, при термической обработке. На основе экспериментальных данных предложена программа отжига, приводящая к кристаллизации АОА в фазу корунда с сохранением исходной пористой структуры при 1300 °С в течение не менее 60 часов.
- Впервые проведено систематическое изучение механических характеристик АОА, полученного анодированием алюминия в 1,0 М фосфористой кислоте, в зависимости от параметров пористой структуры и условий термической обработки.

### **Практическая и теоретическая значимость работы:**

– Новые условия формирования пористой структуры АОА с гексагональной упаковкой каналов и ранее не достижимым расстоянием между центрами соседних пор расширяют диапазон возможных практических применений материала.

– Всесторонняя аттестация процесса анодирования алюминия в селеновой и фосфористой кислотах позволила установить экспериментальные значения различных параметров изучаемых систем (массовой доли примесей, коэффициента объёмного расширения, удельного заряда, эффективности формирования оксидного слоя, кажущейся энергии активации), которые востребованы для уточнения теоретических моделей самоорганизации структуры АОА.

– Предложенный универсальный подход к двухстадийному анодированию, ключевой стадией которого является развёртка напряжения в слабом электролите, может быть использован для формирования АОА, упорядоченного по всей толщине материала, при высоких напряжениях в различных электролитах.

– Зависимости механических свойств АОА (предела прочности и модуля Юнга) от пористости и толщины, а также термической предыстории материала могут быть использованы для моделирования результатов прочих механических испытаний, а также оценки прочностных характеристик устройств на его основе.

– Методика получения стабильных при температурах  $\geq 1300$  °С пористых плёнок АОА, а также демонстрация возможности формирования функциональных слоёв на их поверхности, послужат толчком к разработке высокотемпературных устройств, в частности, планарных ТОТЭ с высокими мощностными характеристиками.

### **Положения, выносимые на защиту:**

– Линейная вольтамперометрия позволяет осуществлять целенаправленный поиск условий анодного окисления алюминия в порообразующих электролитах, приводящих к формированию оксидных плёнок АОА с малодефектной гексагональной упаковкой пор в плоскости.

– Плотный оксидный слой барьерного типа, предварительно сформированный на поверхности алюминия путём анодирования в растворе слабой кислоты, эффективно снижает плотность тока при последующем ступенчатом повышении напряжения в порообразующем электролите.

– Отжиг АОА по многоступенчатой программе с медленным нагревом вблизи температур фазовых переходов приводит к кристаллизации аморфного АОА в фазу корунда с сохранением исходной морфологии пористой структуры.

– Предел прочности и модуль Юнга АОА уменьшаются при увеличении пористости и толщины, а также в результате кристаллизационного отжига.

– Методы аэрозольного напыления и центрифугирования с последующей термической обработкой позволяют формировать на поверхности АОА однородные слои твёрдого электролита YSZ микронной толщины.

**Достоверность результатов** обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа материалов, взаимодополняющих друг друга; воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, их согласованностью между собой и с литературными данными; публикациями в рецензируемых научных журналах и апробацией на научных конференциях.

**Личный вклад** состоит в постановке цели и задач исследования, анализе и систематизации литературных данных, получении и термической обработке АОА и функциональных слоёв на его поверхности, анализе и интерпретации полученных данных, представлении их на научных конференциях, а также подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

### **Публикации и апробация работы:**

По теме диссертационной работы опубликовано три научные статьи в журнале *Electrochimica Acta* и один обзор в журнале *Journal of Solid State Electrochemistry*, индексируемых системами Web of Science и Scopus, и одна статья в журнале *Электрохимия / Russian Journal of Electrochemistry*, индексируемом системами Web of Science, Scopus и РИНЦ. Результаты работы представлены на различных конференциях, в том числе: XXIV, XXIX-XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2017, 2022–2024), XIX, XXI-XXIII Всероссийская конференция «Актуальные проблемы неорганической химии» (online, 2020; Красновидово, 2022–2024), XII-XIV Всероссийская конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, 2023–2024), XII Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плётс, 2021), VII Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2020), LI, LIV школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2018, 2020), 1<sup>st</sup> International young scientist forum (Австрия, 2019), 50<sup>th</sup> IFF Spring school «Scattering! Soft, functional and quantum materials» (Германия, 2019), XIII Конференция молодых учёных, аспирантов и студентов «Физико-химия» (Москва, 2018), Конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов» (Москва, 2017), IV Международная школа-семинар «Наноструктурированные оксидные плёнки и покрытия» (Петрозаводск, 2017), XXVII Менделеевская конференция молодых учёных (Уфа, 2017).

### **Объём и структура работы:**

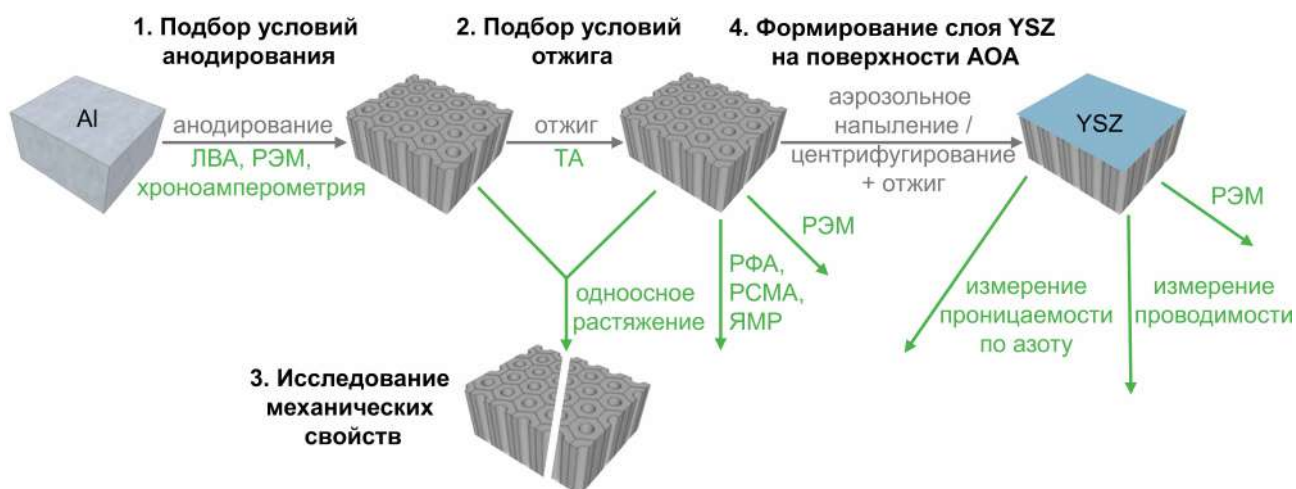
Диссертационная работа состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка литературы и благодарностей. Работа изложена на 123 страницах, содержит 84 рисунка, 8 таблиц и 128 ссылок на литературные источники.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе «**Введение**» обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи, отмечены научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, перечислены ключевые положения, выносимые на защиту, описана апробация полученных результатов и личный вклад автора.

Глава «**Обзор литературы**» состоит из пяти взаимосвязанных разделов. **Раздел 3.1** посвящён описанию морфологии пористых плёнок АОА, в нём рассмотрены основы формирования АОА, существующие в литературе модели зарождения пор и их упорядочения в гексагональную упаковку, влияние условий анодирования на параметры пористой структуры. Показана возможность перехода от эмпирического перебора параметров анодирования к целенаправленному поиску условий упорядочения. В **разделе 3.2** описаны термические превращения пористых плёнок АОА, рассмотрены кристаллические модификации оксида алюминия и последовательности фазовых переходов в общем случае и в случае термической обработки АОА. **Раздел 3.3** посвящён изучению механических свойств АОА. В нём обсуждаются подходы к измерению механических характеристик АОА и влияние параметров структуры и термической обработки на механические характеристики АОА. В **разделе 3.4** рассматривается применение пористых плёнок АОА в качестве несущей основы ТОТЭ, проанализированы перспективы перехода к конструкции ТОТЭ с несущей основой. Показана возможность формирования на поверхности АОА слоёв твёрдого электролита YSZ микронной толщины различными методами. В **разделе 3.5** сформулированы ключевые требования к плёнкам АОА для их успешного использования в качестве несущей основы и определены основные задачи исследования.

В главе «**Экспериментальная часть**» представлены методы получения и исследования пористых плёнок АОА и слоёв твёрдого электролита YSZ на их поверхности. На рисунке 1 приведена общая схема, отражающая структуру работы.



**Рис. 1.** Общая структура диссертационной работы.

Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродных ячейках. В качестве электролитов использовали растворы щавелевой (ч), серной (хч), фосфорной (осч), селеновой (ч) и фосфористой кислот (ч). В качестве исходного материала использовали алюминиевую фольгу толщиной 100 мкм (чистота 99,99%) и 500 мкм (чистота 99,999%). Область анодирования ограничивали с помощью уплотнительного кольца из витона. В качестве катода использовали кольцо из алюминия или титана площадью, превосходящей площадь анода. Расстояние между электродами составляло ~ 10 см. Во время электрохимических экспериментов электролит интенсивно перемешивали. Для поддержания постоянной температуры использовали термостаты Huber. Основные параметры анодирования в зависимости от используемого электролита приведены в таблице 1.

**Табл. 1.** Условия анодирования алюминия

| Электролит                                  | 0,3 М<br>H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                                                                    | 0,3 М<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2,0 М<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,3 М<br>H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> | 0,3 М<br>H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>+ 0,05 М<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                     | 0,1 М<br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 1,0 М<br>H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| Объём ячейки, л                             | 0,25                                                                                                                                     |                                         |                                         |                                          | 1                                                                                                                                       | 5                                       | 1                                       |
| Площадь<br>анодирования,<br>см <sup>2</sup> | 1                                                                                                                                        |                                         |                                         |                                          | 1                                                                                                                                       | 31                                      | 0,3–36                                  |
| Охлаждение                                  | Электролит (объёмом 1 л) охлаждали в отдельной ёмкости в ванне термостата и прокачивали через ячейку с помощью перистальтического насоса |                                         |                                         |                                          | Термостатирование электролита с помощью змеевика, погруженного в ячейку, и образца с помощью прижатого к нему охлаждаемого токосъёмника |                                         |                                         |
| Контроль температуры                        | 0 °С по раствору                                                                                                                         |                                         |                                         |                                          | 0 °С по раствору                                                                                                                        | 0–8 °С по раствору                      | 0–8 °С по токосъёмнику                  |
| Напряжение, В                               | 30–130                                                                                                                                   | 18–60                                   | 15–60                                   | 35–100                                   | 32–250                                                                                                                                  | 195                                     | 100–180                                 |

Для формирования слоёв YSZ методом аэрозольного напыления в вакууме использовали коммерческий порошок производства Sofcman, который предварительно мололи в шаровой мельнице и отжигали при 500 °С. При нанесении YSZ методом центрифугирования использовали суспензию, состоящую из ВУК-111 (дисперсант), дибутилфталата (пластификатор), поливинилбутирала (связующее) и бутилгликоля (растворитель). Загрузка YSZ составляла ~ 33 г на 100 г суспензии.

– Кинетику анодного окисления алюминия изучали методом линейной вольтамперометрии (ЛВА) путём увеличения напряжения анодирования со скоростью 0,05 В/с и шагом 0,025 В. В случае фосфористой кислоты регистрировали стационарные поляризационные кривые.

– Морфологию АОА и функциональных слоёв на его поверхности изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Leo Supra 50 VP. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с помощью спектрометра



Oxford Instruments X-Max 80, установленного в камере микроскопа. Для расчёта количества примесей в стенках пор АОА использовали значения соотношения массовых долей Se/Al и P/Al.

- Определение выхода по току, эффективности формирования оксидного слоя и коэффициента объёмного расширения осуществляли с помощью гравиметрии с использованием аналитических весов Ohaus DV215CD (точность взвешивания  $\sim 0,02$  мг).

- Термическое поведение АОА изучали с помощью термоанализатора Netzsch STA 409 PC Luxx.

- Исследование фазового состава методом рентгенофазового анализа (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX-2500.

- Для анализа образцов, полученных в фосфористой кислоте, была применена спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) с вращением образца под магическим углом  $54,7^\circ$ . Анализ осуществляли с помощью спектрометра Bruker Avance-II ЯМР 400 WB с магнитным полем 9,4 Тл при использовании 4-миллиметрового датчика X/Y/Z MAS DVT.

- Для изучения механических характеристик АОА проводили испытания на одноосное растяжение на установке, снабженной многоканальной измерительной системой Spider.

- Определение размера частиц порошка YSZ проводили с использованием лазерного дифракционного анализатора размера частиц Fritsch Analysette 22 MicroTec plus.

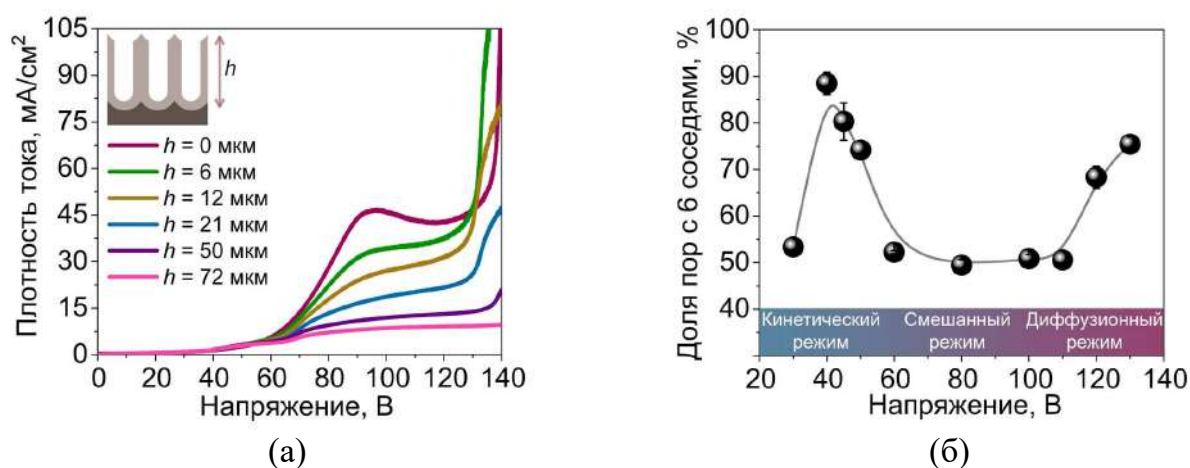
- Для измерения газопроницаемости АОА/YSZ проводили откачку объёма с одной стороны многослойной структуры и поддерживали там динамический вакуум, при этом с другой стороны образец омывали потоком азота. Поток газа сквозь образец регистрировали при помощи расходомера Элточприбор РРГ-12, перепад давлений представлял собой разность показаний датчиков давления ОБЕН ПД-100-ДИВ, установленных по разные стороны от многослойной структуры.

- Измерение проводимости YSZ проводили с помощью четырёхэлектродного метода на постоянном токе с использованием циклической развёртки тока в интервале  $\pm 20$  мкА со скоростью 5 мкА/с на потенциостате Elins P-30S.

Глава «Обсуждение результатов» состоит из четырёх разделов.

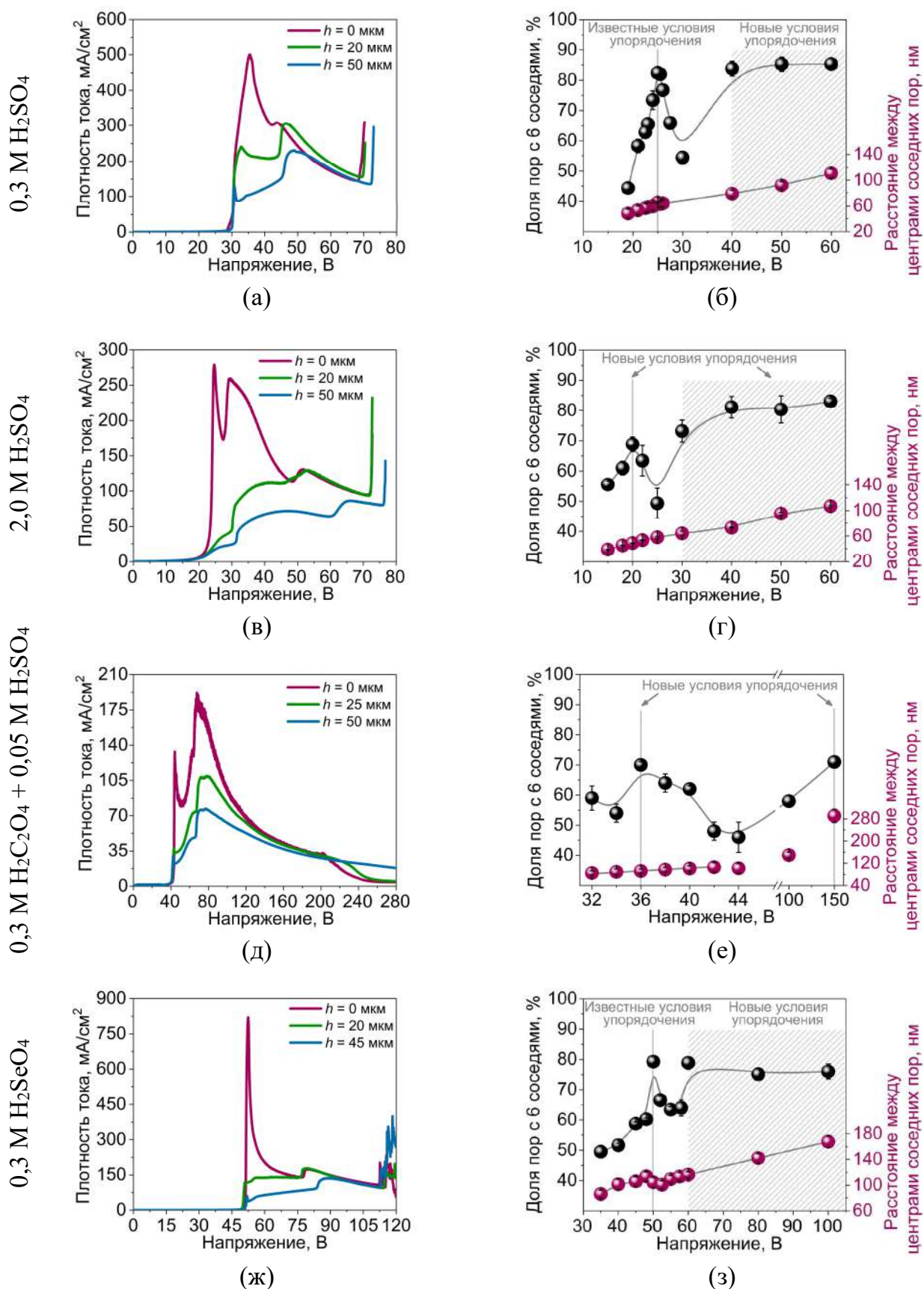
В разделе 5.1 показано, что скорость анодного окисления алюминия может быть ограничена либо кинетикой процессов, протекающих на дне пор (электрохимическое окисление алюминия на интерфейсе металл/оксид, электромиграция заряженных частиц через барьерный слой АОА или химическое растворение барьерного слоя в присутствии электрического поля), либо диффузией продуктов/реагентов в каналах АОА. Определить границы этих режимов можно с помощью метода ЛВА. Зависимости плотности тока ( $j$ ) от напряжения ( $U$ ) для полированной алюминиевой фольги и алюминия с различной толщиной АОА на его

поверхности в ходе анодирования в 0,3 М щавелевой кислоте совпадают до  $U \sim 55$  В (рис. 2а). Это указывает на то, что в данном диапазоне напряжений диффузионные ограничения не играют существенной роли, кинетика процессов на дне пор значительно медленнее транспорта ионов в порах. При больших напряжениях кривые расходятся, т.е. плотность тока начинает зависеть от толщины пористого слоя АОА. На кривой, полученной на алюминиевой фольге, наблюдается ярко выраженный локальный максимум при  $U \sim 95$  В, который сглаживается тем сильнее, чем больше толщина предварительно сформированного пористого слоя АОА. После прохождения через максимум плотность тока снижается, что указывает на изменение лимитирующей стадии процесса формирования АОА, т.е. переход в диффузионный режим. Сопоставление данных ЛВА и РЭМ (рис. 2б) показывает, что формирование АОА с упорядоченной структурой происходит при напряжениях, соответствующих верхней границе кинетического режима и диффузионному режиму.



**Рис. 2.** Зависимости плотности тока от напряжения анодирования по данным ЛВА в 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  на алюминиевой фольге и алюминии с предварительно сформированным пористым оксидным слоем различной толщины (а). Зависимости доли пор с шестью соседями от напряжения анодирования (б).

Метод ЛВА апробирован в различных электролитах для поиска новых условий анодирования, приводящих к формированию АОА с упорядоченной пористой структурой. Вид кривых  $j(U)$  не зависит от используемого электролита (рис. 3, левый столбец): при малых напряжениях наблюдается низкая плотность тока, кривые совпадают – формирование АОА происходит в кинетическом режиме. Далее наблюдается экспоненциальное увеличение плотности тока, кривые проходят через максимум, который тем менее выражен, чем больше толщина предварительно сформированного пористого слоя АОА. Затем плотность тока снижается, что соответствует формированию АОА в диффузионном режиме. Упорядочение структуры АОА в гексагональный массив на верхней границе кинетического режима и в диффузионном режиме подтверждается данными РЭМ (рис. 3, правый столбец). Следует отметить, что большинство обнаруженных условий упорядочения ранее не были описаны в литературе.

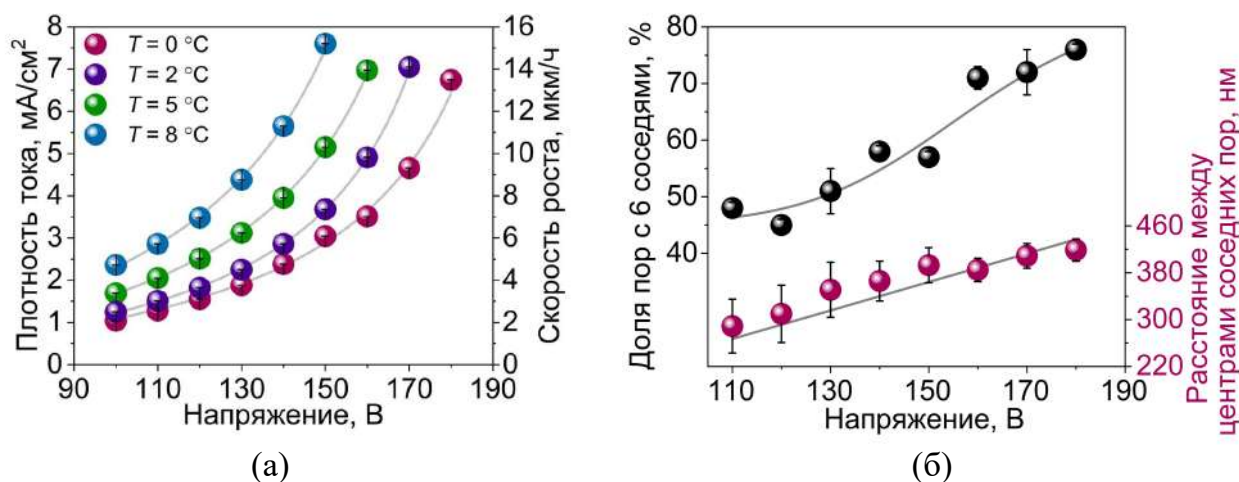


**Рис. 3.** Зависимости плотности тока от напряжения анодирования по данным ЛВА на алюминиевой фольге и алюминии с предварительно сформированным слоем АОА (левый столбец) в различных электролитах. Зависимости доли пор с шестью соседями и расстояния между центрами соседних пор от напряжения анодирования (правый столбец).

При анодном окислении алюминия в 1,0 М фосфористой кислоте процесс протекает в кинетическом режиме во всём диапазоне доступных напряжений без перехода в смешанный режим. Кинетику образования АОА изучали путём регистрации стационарных поляризационных кривых при разных температурах ( $T$ ) токосъёмника (рис. 4а). При этом максимальное значение напряжения уменьшается с увеличением температуры – 180 В при 0 °С, 170 В при 2 °С, 160 В при 5 °С и 150 В при 8 °С. Анализ полученных данных позволил определить кажущуюся энергию активации ( $E_A$ ): при  $U \leq 150$  В значение  $E_A$  составляет 65 кДж/моль и согласуется с данными для других электролитов.

С практической точки зрения, скорость формирования АОА является одним из важных параметров. В рассматриваемых условиях минимальное значение скорости формирования составляет 2,5 мкм/ч (при 100 В и 0 °С). Увеличение температуры и напряжения анодирования приводит к существенному росту данного параметра: при 150 В и 8 °С скорость формирования пористого слоя достигает 15 мкм/ч.

При  $U \leq 150$  В образуется неупорядоченная пористая структура, в то время как при более высоких напряжениях доля пор с шестью соседями превышает 70% (рис. 4б). Наблюдаемая зависимость упорядоченности АОА от напряжения анодирования подтверждает достижение максимальной степени упорядочения при максимальном напряжении в кинетическом режиме.

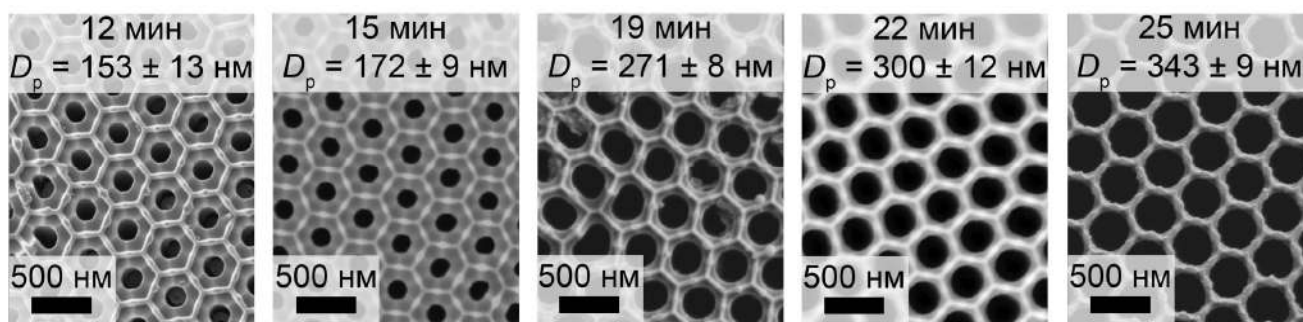


**Рис. 4.** Стационарные поляризационные кривые, полученные при анодировании алюминия в 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (а). Зависимости доли пор с шестью соседями и расстояния между центрами соседних пор от напряжения анодирования в 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (б).

Диаметр пор может быть контролируемо изменён после анодирования (рис. 5). Химическое травление АОА, полученного при 170 В и имеющего толщину 100 мкм, в 0,6 М фосфорной кислоте при 60 °С в течение 12 минут приводит к полному растворению барьерного слоя (сплошного оксидного слоя на границе металл|АОА) и образованию материала со сквозными порами диаметром  $159 \pm 10$  нм. Максимальное значение  $D_p$  составляет  $343 \pm 9$  нм и соответствует полному удалению богатого примесями внешнего слоя АОА в процессе химического травления в течение 25 минут. При большей продолжительности происходит разрушение стенок пор АОА,



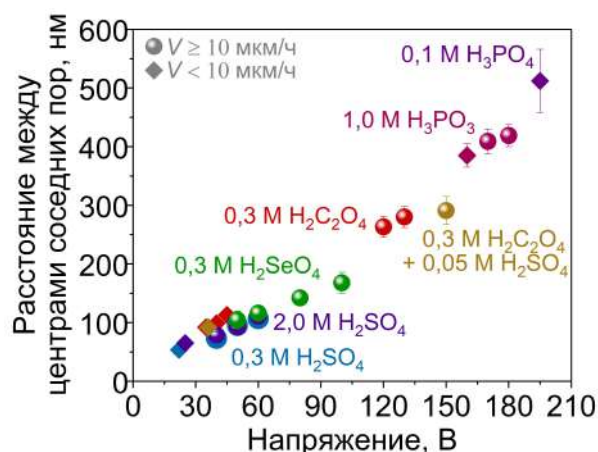
в результате чего материал становится хрупким. В указанных условиях скорость увеличения диаметра пор составляет 13,8 нм/мин.



**Рис. 5.** РЭМ-изображения нижней поверхности АОА, полученного в 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$  при 170 В и 0 °С, после селективного удаления алюминия и последующего химического травления в 0,6 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при 60 °С в течение различного времени.

На рисунке 6 представлен сводный график, иллюстрирующий условия получения и параметры структуры АОА с упорядоченным расположением пор (доля пор с шестью соседями более 70%), рассмотренные в диссертационной работе.

Для применения АОА в качестве несущей основы ТОТЭ необходимо соблюдение трёх основных требований. Во-первых, для обеспечения высокой газопроницаемости и низкой шероховатости АОА должен обладать упорядоченной структурой. Этому условию соответствуют все точки на графике. Во-вторых, толщина несущей основы должна быть достаточной для обеспечения механической прочности, следовательно, необходима высокая скорость формирования пористой структуры. В случае АОА разумным требованием является скорость не менее 10 мкм/ч. Этому условию

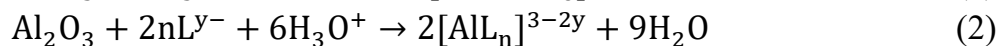
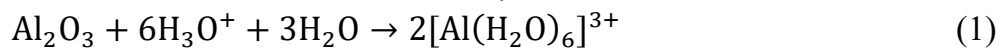


**Рис. 6.** Сводный график условий получения в различных электролитах и расстояния между центрами соседних пор упорядоченных структур АОА. Форма точек указывает на скорость формирования АОА.

соответствуют круглые точки на графике. В-третьих, при получении несущей основы из АОА важно обеспечить её термическую стабильность выше 1300 °С, что достижимо лишь для крупнопористых структур. Таким образом, нас интересуют точки в правом верхнем углу графика.

Выполнение всех указанных требований достигается при анодном окислении алюминия в 1,0 М фосфористой кислоте при напряжениях 170–180 В. Указанные условия использованы в дальнейшем для формирования пористой несущей основы из АОА для высокотемпературных применений.

Важным аспектом является влияние природы электролита на диапазон напряжений, при которых в данном электролите возможно формирование упорядоченной пористой структуры. Процесс формирования пористого АОА можно рассматривать как баланс между образованием оксида и его растворением. Растворение оксида может происходить за счёт гидратации и/или комплексообразования ионов алюминия  $Al^{3+}$  с молекулами воды и анионами кислоты:



Согласно полученным данным, при увеличении силы кислоты напряжение упорядочения сдвигается в сторону меньших значений (табл. 2). Эта тенденция соблюдается для всех перечисленных условий анодирования, кроме электролитов на основе щавелевой кислоты. В связи с тем, что расстояние между центрами соседних пор линейно увеличивается с напряжением анодирования, чем более сильная кислота, тем с меньшими значениями  $D_{int}$  можно получить упорядоченную пористую структуру.

**Табл. 2.** Влияние природы электролита на напряжение упорядочения АОА в кинетическом режиме анодирования

| Электролит                             | $U^*$ , В | $D_{int}$ , нм | pH** | $\log \beta_n$ для реакции<br>$Al^{3+} + nL^{y-} = [AlL_n]^{3-ny}$   |
|----------------------------------------|-----------|----------------|------|----------------------------------------------------------------------|
| 2,0 М $H_2SO_4$                        | 20        | $49 \pm 1$     | -0,3 | 3,01 (n=1)<br>4,9 (n=2) $I = 0, T = 25^\circ C$ *** [5]              |
| 0,3 М $H_2SO_4$                        | 25        | $65 \pm 1$     | 0,5  | 3,01 (n=1)<br>4,9 (n=2) $I = 0, T = 25^\circ C$ [5]                  |
| 0,3 М $H_2C_2O_4$ +<br>0,05М $H_2SO_4$ | 36        | $92 \pm 7$     | 0,9  |                                                                      |
| 0,3 М $H_2C_2O_4$                      | 40        | $99 \pm 7$     | 1,0  | 7,18 (n=1)<br>13,49 (n=2)<br>17,53 (n=3) $I = 0, T = 25^\circ C$ [6] |
| 0,3 М $H_2SeO_4$                       | 48        | $114 \pm 7$    | 0,6  |                                                                      |
| 1,0 М $H_3PO_3$                        | 180       | $419 \pm 19$   | 0,9  |                                                                      |
| 0,1 М $H_3PO_4$                        | 195       | $512 \pm 54$   | 1,6  | $\sim 3$ (n=1)<br>$\sim 7$ (n=2) $I = 0,1, T = 18^\circ C$ [7]       |

\*Напряжение, соответствующее получению наиболее упорядоченного АОА на верхней границе кинетического режима.

\*\* pH электролитов рассчитан с помощью программного обеспечения SPANA.

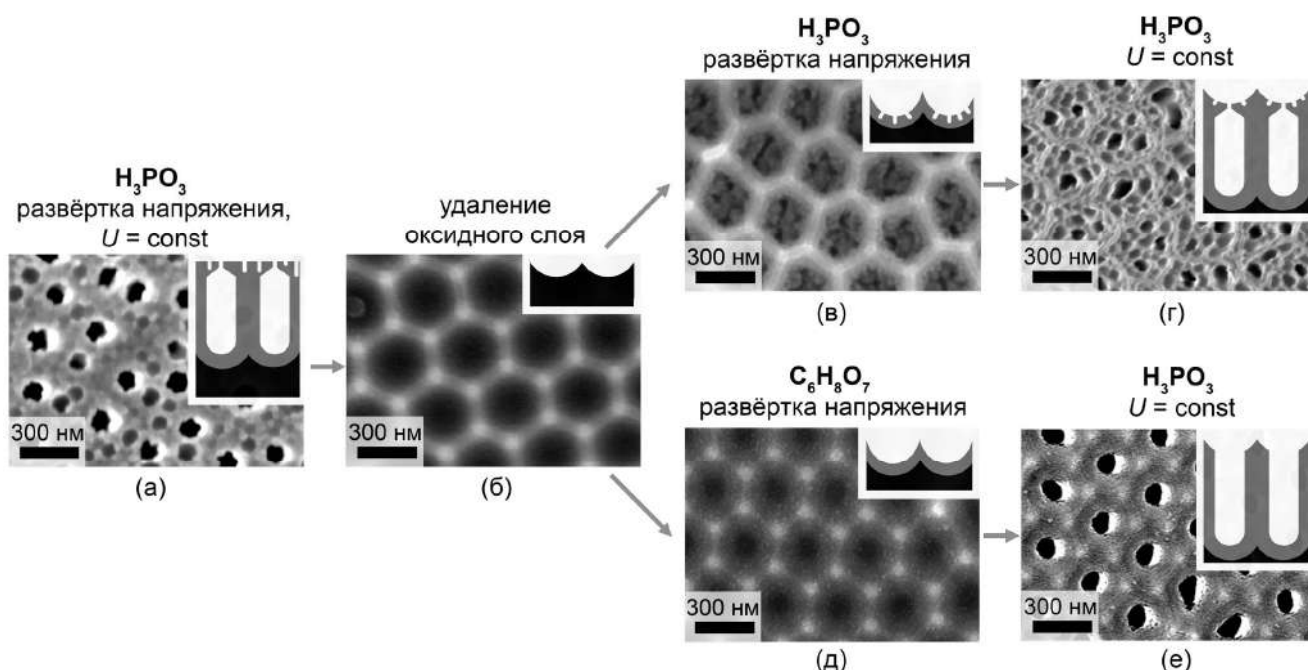
\*\*\* I – ионная сила раствора.

Объяснить выпадающие из монотонной зависимости напряжения упорядочения (или  $D_{int}$ ) от pH можно, приняв во внимание способность анионов кислот образовывать комплексы с ионами алюминия. В случае серной и фосфорной кислот константы образования комплексов невелики, что приводит к преимущественному присутствию алюминия в электролите в виде аквакомплексов. В этих условиях ключевую роль играет pH электролита. Мы предполагаем, что аналогичная ситуация наблюдается в селеновой и фосфористой кислотах. Особый случай представляют оксалат-анионы, которые эффективно комплексуют ионы алюминия. Это объясняет более низкие значения напряжений упорядочения в щавелевой кислоте и её смеси с

серной кислотой по сравнению с теми значениями, которые могли бы быть обусловлены только рН электролита.

Одной из ключевых задач является получение упорядоченной структуры АОА по всей толщине материала. На начальном этапе анодирования поры зарождаются стохастически (рис. 7а). Затем часть из них прекращает рост, а другие увеличиваются в размере. Уменьшение количества растущих пор с толщиной сопровождается увеличением среднего значения  $D_{\text{int}}$ . Для получения гексагонального массива по всей толщине АОА используется двухстадийная методика, заключающаяся в селективном удалении АОА, полученного на первой стадии, в смеси  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{CrO}_3$  и повторном анодировании в аналогичных условиях при ступенчатой подаче напряжения.

В 1,0 М фосфористой кислоте ступенчатая подача напряжения невозможна из-за экстремально большой плотности тока в этот момент. Для стабилизации процесса проводят развёртку напряжения до заданного значения, а затем АОА формируется при постоянном напряжении. Полученная алюминиевая реплика после селективного удаления АОА представляет собой гексагональный массив полусферических углублений с расстоянием между их центрами  $361 \pm 26$  нм (рис. 7б). Если вторая стадия анодирования в 1,0 М фосфористой кислоте выполняется с развёрткой напряжения, на верхней поверхности АОА в каждом углублении одновременно зарождается несколько пор (рис. 7в), что приводит к неоднородной по толщине пористой структуре (рис. 7г).



**Рис. 7.** РЭМ-изображения верхней поверхности АОА после первой стадии анодирования (а), поверхности алюминия после селективного удаления оксидного слоя (б), верхней поверхности АОА развёртки напряжения в 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$  при 5 °С (в) и в 0,3 М лимонной кислоте ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) при комнатной температуре (д) и после последующей второй стадии анодирования в 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$  при 5 °С (г, е). На вставках представлены схемы поперечного сечения  $\text{Al}|\text{АОА}$  на соответствующих стадиях.

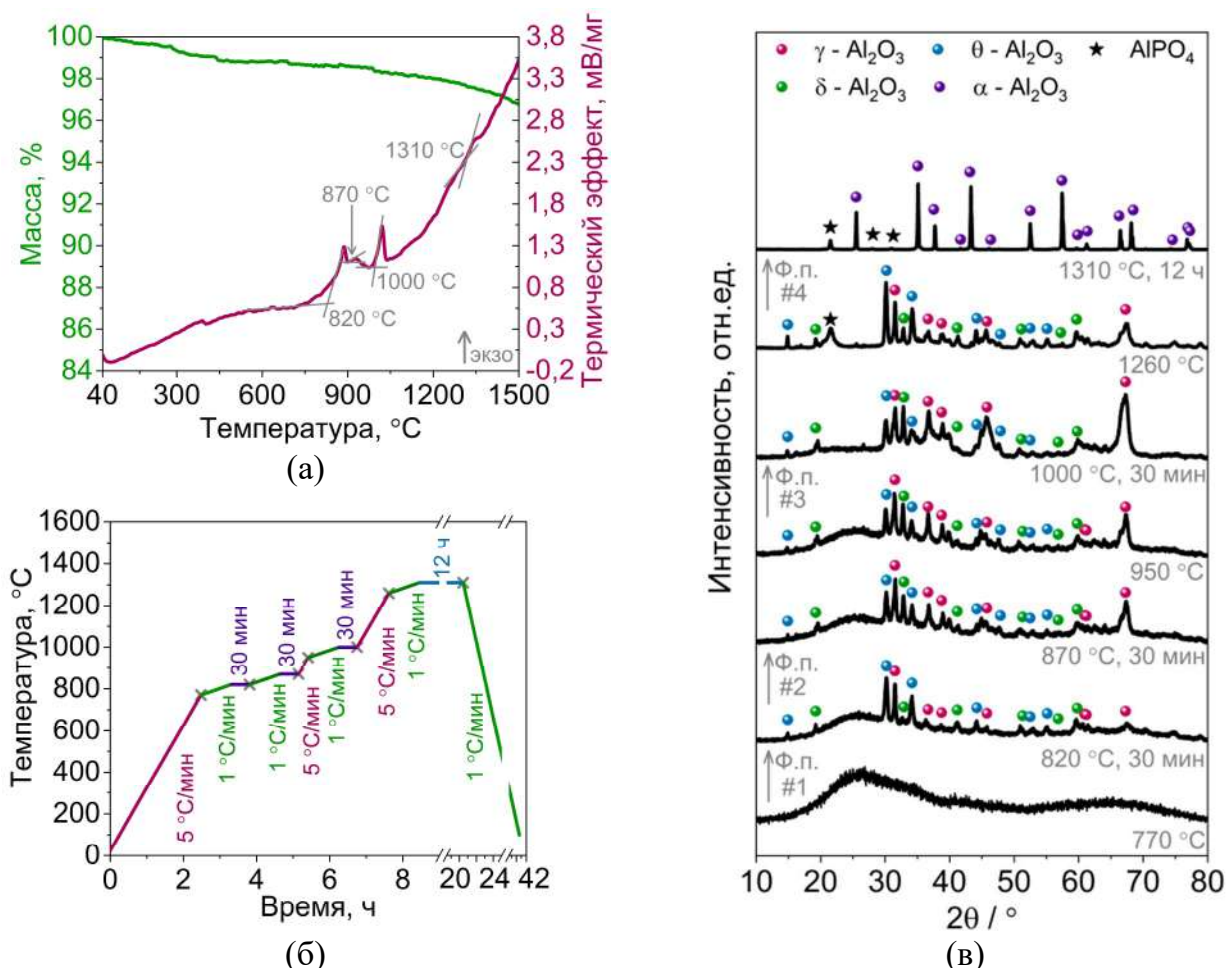
Для решения указанной проблемы в диссертационной работе предложено проводить развёртку напряжения в слабой кислоте, например, в лимонной. Из-за медленной кинетики зарождения пор в данном электролите, в результате развёртки на поверхности алюминия образуется плотный барьерный слой АОА толщиной около 100 нм. Этот слой достаточно тонок, чтобы сохранить морфологию поверхности алюминия, полученную после первой стадии анодирования (рис. 7д), но достаточно толст, чтобы ограничить высокую плотность тока при ступенчатом увеличении напряжения на второй стадии анодирования в 1,0 М фосфористой кислоте. В результате рост пористой структуры происходит при фиксированном напряжении, которое совпадает с напряжением на первой стадии анодирования. Согласно данным РЭМ (рис. 7е), диаметр пор на верхней поверхности АОА составляет  $152 \pm 9$  нм, что совпадает с диаметром пор на нижней поверхности после растворения барьерного слоя ( $159 \pm 10$  нм). Таким образом, предложенный подход позволяет получать АОА с одинаковыми значениями расстояния между центрами соседних пор и их диаметром по всей толщине материала.

В разделе 5.2 описаны термические свойства АОА, полученного в 1,0 М фосфористой кислоте при 170 В. На рисунке 8а приведены данные термического анализа (ТА). На кривой потери массы нет выраженных особенностей. На кривой дифференциального термического анализа (ДТА) присутствуют четыре экзотермических максимума, соответствующие температурам начала процессов 820, 870, 1000 и 1310 °С, которые могут указывать на фазовые переходы АОА ( $T_{ф.п.}$ ).

Программа термической обработки, основанная на данных ДТА, показана на рисунке 8б. Её суть заключалась в следующем: 1) базовая скорость нагрева составляла 5 °С/мин; 2) скорость нагрева снижали до 1 °С/мин в диапазоне температур от ( $T_{ф.п.} - 50$  °С) до  $T_{ф.п.}$ ; 3) время выдержки при температуре  $T_{ф.п.}$  составляло 30 минут.

Данные РФА для АОА, соответствующего различным этапам разработанной программы отжига, представлены на рисунке 8в. Исходный АОА остаётся аморфным до 770 °С. В диапазоне температур 770–1260 °С образуется смесь  $\gamma$ -,  $\delta$ - и  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Количественный анализ фазового состава АОА в данном диапазоне температур затруднён из-за близкой кристаллической структуры различных полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и их дефектной структуры. Однако качественный анализ данных РФА показывает, что соотношение между полиморфными модификациями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изменяется в интервале температур 770–870 °С и 950–1000 °С, которые соответствуют экзотермическим эффектам на кривой ДТА. Напротив, в температурных диапазонах, далёких от фазовых переходов (870–950 °С и 1000–1250 °С), вид рентгенограмм существенно не изменяется. Отжиг при максимальной температуре 1310 °С приводит к кристаллизации в фазу  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

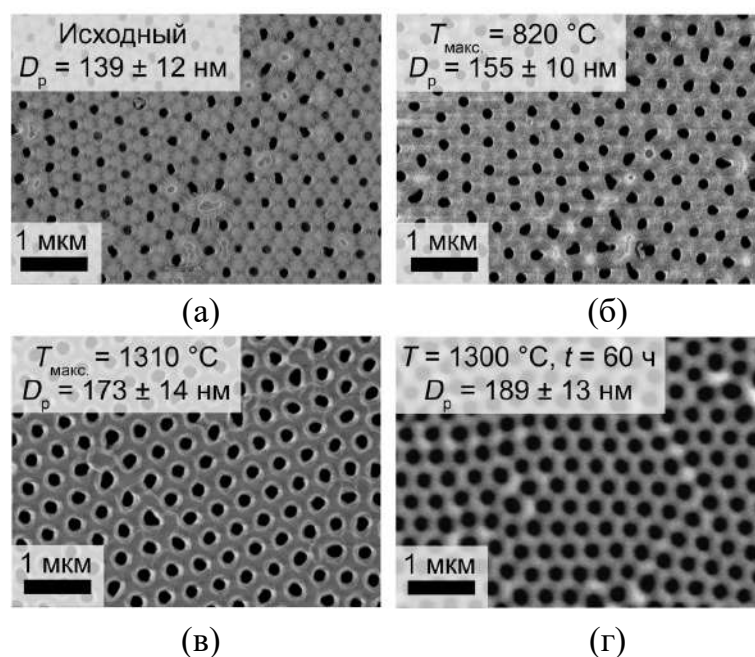




**Рис. 8.** Данные термического анализа АОА, полученного в 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$  при 170 В (а). Программа отжига АОА, составленная на основе данных термического анализа. Крестиками отмечены точки, для которых были сняты рентгенограммы (б). Данные РФА для АОА, отожжённого при разных температурах. «Ф.п.» – фазовый переход (с).

После анодирования плёнки АОА содержат примеси анионов кислоты во внешнем слое стенок пор. Согласно РСМА, доля фосфор-содержащих примесей в исходном АОА составляет ~ 9 масс. %. По данным РФА, выше 1260 °C кристаллизуется фосфат алюминия. После отжига в течение 48 часов при температуре 1310 °C дифракционные пики фосфата алюминия исчезают, фосфор также не обнаруживается в спектрах РСМА. Данные РФА хорошо согласуются с данными ЯМР на ядрах  $^{31}\text{P}$ : сильный резонанс при химическом сдвиге ~ 28,4 м.д. возникает после отжига при 1260 °C и свидетельствует об образовании кристаллического  $\text{AlPO}_4$ .

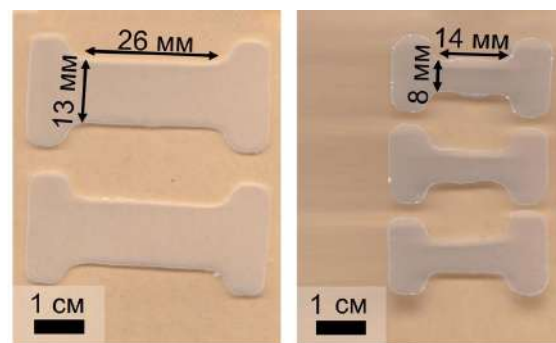
На рисунке 9а-в представлены РЭМ-изображения верхней поверхности АОА до и после отжига при различных температурах. При отжиге пористая структура сохраняется, форма пор и их взаимное расположение в плоскости не изменяются. Расстояние между центрами соседних пор после отжига также не изменяется. Диаметр пор увеличивается на 10 и 25% в случае отжига при 820 °С и 1310 °С соответственно. После кристаллизации в корунд пористая структура не изменяется после термической обработки при 1300 °С в течение не менее 60 часов (рис. 9г).



**Рис. 9.** РЭМ-изображения верхней поверхности АОА, полученного в 1,0 М Н<sub>3</sub>РО<sub>3</sub> при 170 В до (а) и после отжига с выдержкой при максимальной температуре 820 °С в течение 1 часа (б) и при максимальной температуре 1310 °С в течение 12 часов (в); после дополнительного отжига пористой структуры, представленной на панели (в), при 1300 °С в течение 60 часов (г).

### Раздел 5.3 посвящён исследованию механических свойств пористого АОА.

Для получения численных значений механических параметров (предела прочности и модуля Юнга) использовали метод одноосного растяжения. Образцы анодировали в форме гантелей: в каждом случае измеряли 2 гантели с большими геометрическими размерами (обозначены далее «13–26 мм») и 3 с меньшими (обозначены далее «8–14 мм») (рис. 10).



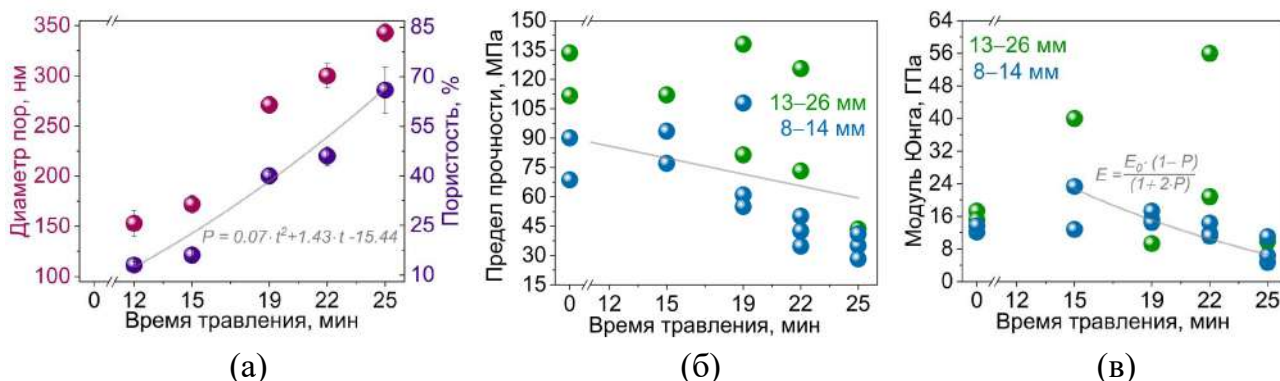
**Рис. 10.** Фотографии гантелей из АОА.

Для механических испытаний использовали АОА без химического травления и АОА, который подвергали травлению в течение 15–25 минут (рис. 5). Пористость ( $P$ ) АОА без химического травления можно считать равной пористости образца, подвергнувшегося травлению в течение 12 минут, т.е. 14%. После травления в течение 25 минут значение  $P$  увеличивается до 66% (рис. 11а). Зависимости предела прочности и модуля Юнга от времени травления показаны на рисунках 11б,в. Предел прочности уменьшается от 95 до 35 МПа, а модуль Юнга – от 26 до 6 ГПа с увеличением времени травления.

Зависимость модуля Юнга от пористости для материалов с прямыми цилиндрическими каналами может быть описана уравнением, полученным при применении теории упругости композиционных материалов к АОО [8]:

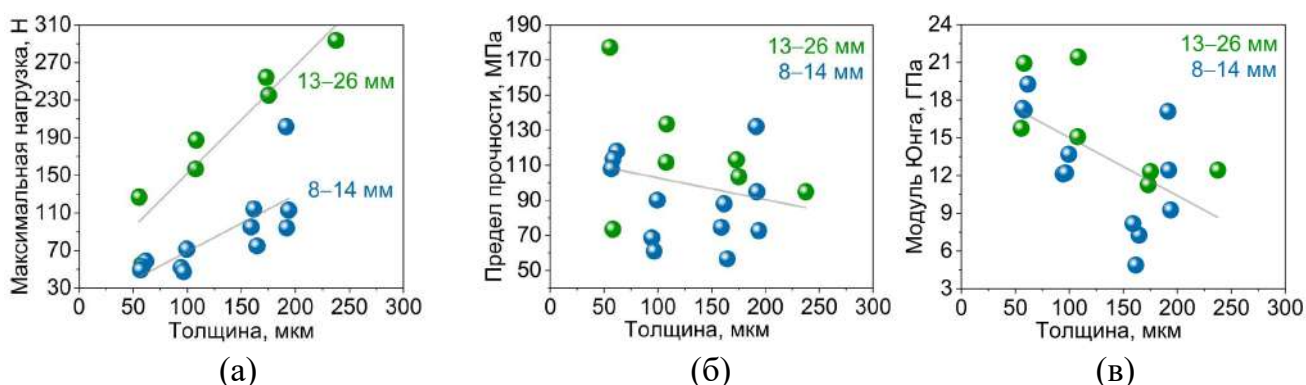
$$E = \frac{E_0(1-P)}{1+2P}, \quad (3)$$

где  $E$  и  $P$  – модуль Юнга и пористость соответственно,  $E_0$  – численный параметр, получаемый экстраполяцией экспериментальных данных на нулевую пористость. В данном случае, значение параметра  $E_0$  равно 42 ГПа, что хорошо согласуется со значением 45 ГПа, полученным ранее для щавелевой кислоты.



**Рис. 11.** Зависимость диаметра пор и пористости АОО (а), а также предела прочности (б) и модуля Юнга (в) от времени травления в 0,6 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при 60 °С. АОО толщиной 100 мкм был получен в 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$  при 170 В.

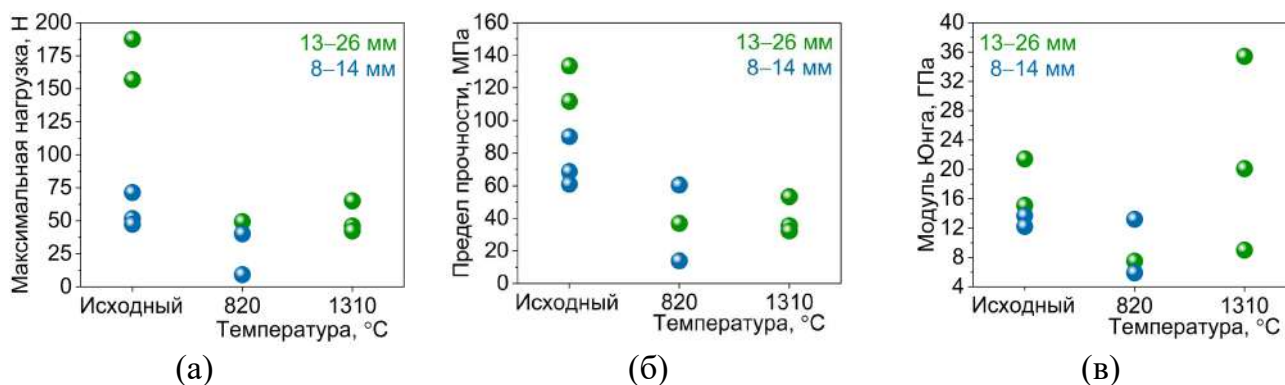
На рисунке 12 представлены результаты измерений механических свойств АОО различной толщины. Максимальная нагрузка, выдерживаемая АОО, возрастает при увеличении толщины. АОО толщиной ~ 250 мкм способен выдержать вес в 30 кг.



**Рис. 12.** Зависимость максимальной нагрузки (а), предела прочности (б) и модуля Юнга (в) от толщины АОО, полученного в 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$  при 170 В.

Средние значения предела прочности при растяжении и модуля Юнга для измеренных образцов составляют ~ 100 МПа и 12 ГПа соответственно. Снижение механических параметров при росте толщины АОО от 50 мкм до 200 мкм можно объяснить тем, что с увеличением продолжительности анодирования возрастает пористость из-за химического растворения стенок пор в кислом растворе электролита.

Численные значения механических параметров АОА до и после кристаллизации при различных температурах представлены на рисунке 13. Термическая обработка привела к уменьшению механических параметров, что связано с изменением морфологии АОА. Во-первых, при отжиге увеличивается диаметр пор, а, следовательно, и пористость. Кроме того, разрушение материала может происходить по границам зёрен, которые формируются в процессе отжига.



**Рис. 13.** Зависимость максимальной нагрузки (а), предела прочности (б) и модуля Юнга (в) от условий термической обработки АОА толщиной 100 мкм, полученного в 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$  при 170 В.

Таким образом, после отжига АОА становится более хрупким, тем не менее, остаётся пригодным для практического использования в качестве несущей основы.

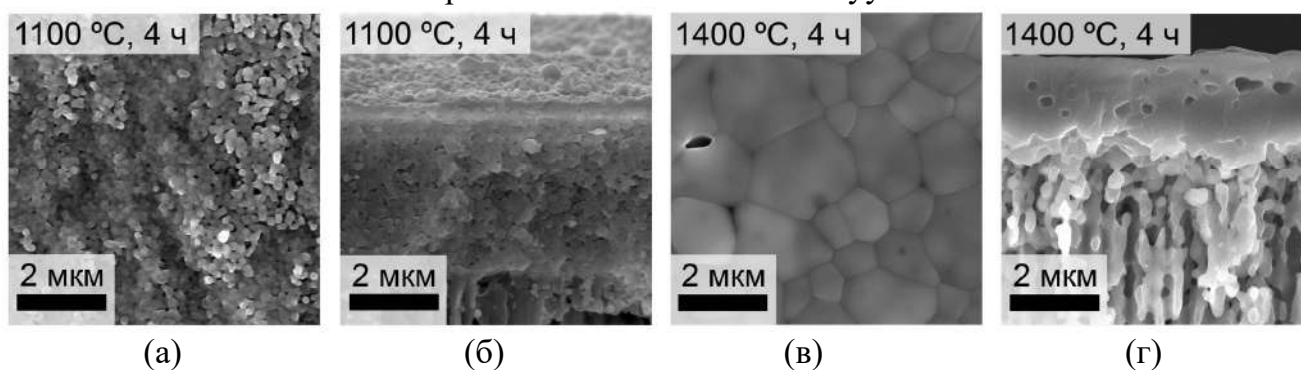
В разделе 5.4 показана возможность формирования функциональных слоёв на несущей основе из АОА на примере YSZ – распространённого твёрдого электролита для ТОТЭ.

Для нанесения покрытий применяли два метода: аэрозольное напыление в вакууме и центрифугирование. Морфология слоя твёрдого электролита после термической обработки при различных условиях представлена на рисунке 14.

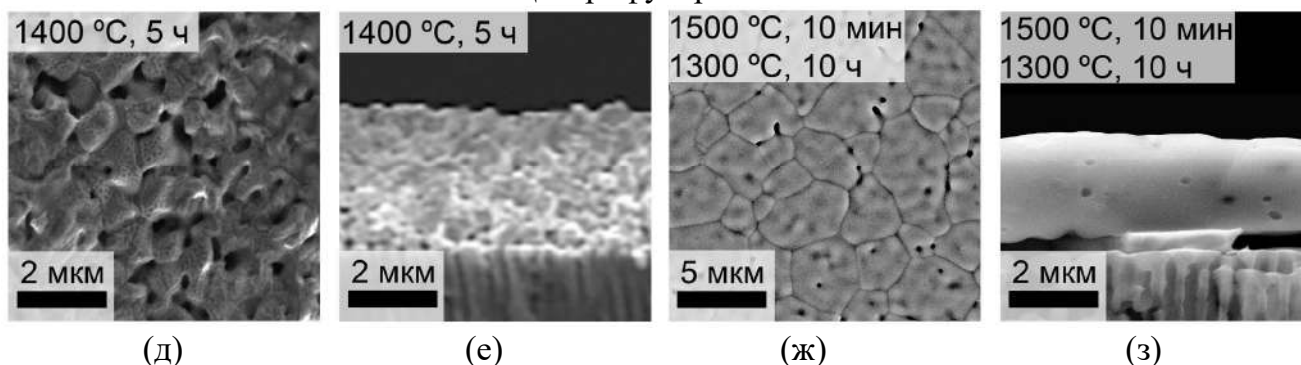
В случае аэрозольного напыления проводили изотермический отжиг при температурах 1100–1400 °C. Температура 1100 °C оказывается недостаточной для полного спекания материала – образуется неплотный керамический слой со средним размером частиц  $200 \pm 58$  нм (рис. 14а,б). Увеличение температуры отжига приводит к уплотнению керамического слоя, а также к увеличению среднего размера зёрен, который при 1400 °C составляет  $1400 \pm 492$  нм (рис. 14в,г). Следует отметить, что в данном случае наблюдается некоторое количество пор, локализованных по границам зёрен. Повышение температуры спекания способствует уменьшению концентрации пор, однако при этом их размер увеличивается.



#### Аэрозольное напыление в вакууме



#### Центрифугирование



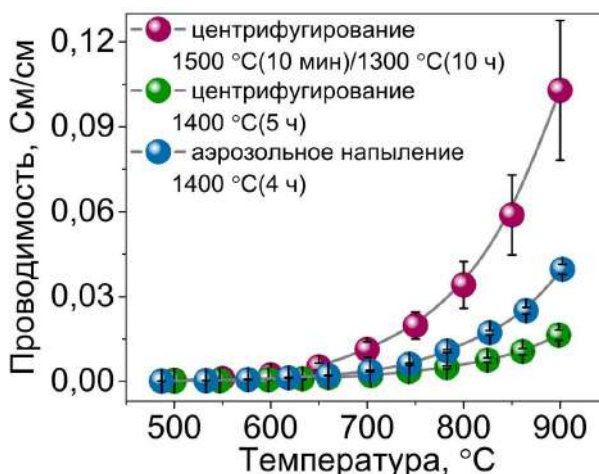
**Рис. 14.** РЭМ-изображения поверхности и скола слоя твёрдого электролита YSZ на поверхности АОА или АОА|(Ta|Pt), нанесённого методом аэрозольного напыления в вакууме, после термической обработки при 1100 °С (а,б) и 1400 °С (в,г); нанесённого методом центрифугирования, после термической обработки при 1400 °С (д,е) и 1500 °С/1300 °С (ж,з).

При нанесении YSZ методом центрифугирования изотермический отжиг осуществляли при  $T = 1400$  и  $1500$  °С, при этом варьировали продолжительность процесса. Наиболее газоплотным оказался слой твёрдого электролита, отожжённый при  $1400$  °С в течение 5 часов (проницаемость по азоту составила  $5,5 \cdot 10^{-1}$  м<sup>3</sup>/бар·ч·м<sup>2</sup>) (рис. 14д,е). Наличие временного оптимума можно объяснить тем, что увеличение продолжительности отжига приводит к увеличению размера зёрен с одновременным увеличением размера пор. Обратим внимание, что при близких условиях термической обработки, нанесение слоя YSZ методом аэрозольного напыления приводит к получению более крупнокристаллического, плотноспечённого материала. Для YSZ, нанесённого методом центрифугирования, была также апробирована двухстадийная методика отжига (рис. 14ж,з). Средний размер зерна YSZ после отжига при  $1500$  °С (10 мин)/ $1300$  °С (10 ч) составил  $3,3 \pm 1,1$  мкм. На поперечном сколе сквозные поры не наблюдаются. Отметим, что лишь единичные поры находятся внутри зёрен YSZ, в то время как большинство из них локализуется на границах кристаллитов.

Важным результатом является то, что после термической обработки при высоких температурах не наблюдается отслоение слоя твёрдого электролита от АОА, механическая целостность многослойной структуры сохраняется. Таким образом,

АОА может быть использован в качестве несущей основы для высокотемпературных применений.

На рисунке 15 представлены зависимости продольной проводимости YSZ от температуры для описанных выше многослойных структур. Зависимость носит экспоненциальный характер. Проводимость крупнокристаллического материала после двухстадийного отжига оказывается практически на порядок выше, что указывает на существенный вклад границ зёрен в сопротивление материала. Для



**Рис. 15.** Зависимости продольной проводимости слоя твёрдого электролита YSZ от температуры.

данного образца полученные значения проводимости превышают 0,001 См/см при  $T \geq 550$  °C и 0,01 См/см при  $T \geq 700$  °C и попадают в диапазон значений, характерный для твёрдых электролитов, используемых при производстве ТОТЭ.

## Заключение

В настоящей работе целенаправленный поиск условий анодирования алюминия, приводящих к формированию малодефектной пористой структуры, реализован с помощью линейной вольтамперометрии. В отличие от повсеместно используемого эмпирического перебора условий анодирования для поиска режимов упорядочения АОА, продемонстрирована предсказательная способность предложенного подхода. Найдены новые условия упорядочения в различных электролитах и при различных напряжениях анодирования, которые приводят к формированию системы пор со средним расстоянием между центрами соседних пор от 50 до 420 нм. Это открывает возможность получения АОА с ранее недостижимыми параметрами пористой структуры и, как следствие, расширяет область потенциальных применений материала.

Сравнительный анализ параметров пористой структуры и особенностей получения АОА в различных электролитах позволил сделать вывод о том, что анодирование алюминия в 1,0 М фосфористой кислоте при 170 В является оптимальным методом формирования пористой несущей основы для устройств, работающих при высоких температурах. В указанных условиях пористая оксидная плёнка с гексагональной упаковкой пор в плоскости и расстоянием между центрами соседних пор  $\sim 400$  нм формируется с высокой скоростью  $\sim 10$  мкм/ч. Для получения пористого АОА со структурой, однородной по всей толщине, предложен подход, который заключается в двухстадийном анодировании с предварительной развёрткой напряжения в слабокислом электролите на второй стадии. Отметим, что разработанный подход универсален и может быть использован для воспроизводимого

получения пористого АОА путём анодирования алюминия при высоких напряжениях в различных электролитах.

В ходе работы показано, что АОА является перспективным кандидатом на роль несущей основы для планарных устройств, функционирующих при высоких температурах, например, для ТОТЭ. Данный материал обладает высокой проницаемостью благодаря наличию сквозных непересекающихся каналов в структуре, а также демонстрирует высокую термическую и механическую стабильность. Использование АОА после кристаллизационного отжига существенно расширяет области возможного применения данного материала.

## Выводы

1. Линейная вольтамперометрия с использованием в качестве анода алюминиевой фольги и алюминия с предварительно сформированным пористым слоем АОА различной толщины на его поверхности позволяет проводить целенаправленный поиск условий анодирования, приводящих к формированию АОА с гексагональной упаковкой пор. С использованием данного подхода установлены новые условия формирования упорядоченной пористой структуры АОА: 0,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 40–60 В; 2,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20, 30–60 В; 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 36, 150 В; 0,3 М  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ , 60–100 В.

2. Рациональным способом получения АОА для использования в качестве несущей основы для высокотемпературных применений является анодирование алюминия в 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$  при 170 В, приводящее к формированию АОА с  $D_{\text{int}} = 409 \pm 21$  нм со скоростью 10 мкм/ч. Диаметр пор материала может быть контролируемо изменён в интервале 155–345 нм с помощью химического травления.

3. Формирование пористого АОА с упорядоченной структурой по всей толщине материала при высоких напряжениях (например, в 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$  при 170 В) возможно путём двухстадийного анодирования с предварительной развёрткой напряжения в слабокислом электролите (например, в 0,3 М лимонной кислоте) для формирования плотного оксидного слоя барьерного типа. Данный слой эффективно снижает пиковую плотность тока при последующей ступенчатой подаче рабочего напряжения в 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

4. Термическая обработка исходно аморфного АОА, полученного в 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$  при 170 В, по многоступенчатой программе, которая включает стадии медленного нагрева с выдержкой вблизи температур фазовых переходов, приводит к кристаллизации АОА в смесь полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$ -,  $\theta$ - и  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при 820 °С и в фазу корунда при 1310 °С. Расстояние между центрами соседних пор при этом не изменяется, а диаметр пор увеличивается на 10–25%. После кристаллизации пористая структура не изменяется после термической обработки при 1300 °С в течение не менее 60 часов.

5. По результатам механических испытаний методом одноосного растяжения АОА, полученного в 1,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_3$  при 170 В, установлены предел прочности ~ 100 МПа и модуль Юнга ~ 14 ГПа, которые убывают с увеличением толщины материала. Увеличение пористости АОА путём химического травления с 14% до 66%



приводит к уменьшению предела прочности в  $\sim 2,5$  раза, а модуля Юнга в  $\sim 2$  раза. При отжиге с максимальной температурой 820 и 1310 °С указанные параметры уменьшаются в  $\sim 2$  раза, что, однако, не ограничивает использование АОА в качестве несущей основы.

6. Аэрозольное напыление и центрифугирование являются перспективными подходами для формирования на поверхности несущей основы АОА однородных по толщине слоёв твёрдого электролита YSZ микронной толщины. Механическая целостность многослойных структур сохраняется после термической обработки при температурах 1000–1500 °С, проводимость твёрдого электролита превышает 0,001 См/см при температурах выше 550 °С и 0,01 См/см при температурах выше 700 °С.

### **Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

Научные статьи, опубликованные в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В.Ломоносова по специальности.

1. Roslyakov I.V., Sotnichuk E.O., Sotnichuk S.V., Kushnir S.E., Napolskii K.S. Kinetic and crystallographic control of self-ordering of pores in anodic aluminium oxide // J. Solid State Electrochem. 2025. V. 29. P. 1341-1373. DOI: 10.1007/s10008-024-06132-w. JIF = 2,6 (WoS). Объём – 2,06 п.л. / личный вклад – 20%.

2. Gordeeva E.O.\*, Vitkovskii V.V., Roslyakov I.V., Kostyukov I.A. Napolskii K.S. New insights into aluminium anodizing in phosphonic acid // Electrochim. Acta. 2024. V. 502. P. 144818. DOI: 10.1016/j.electacta.2024.144818. JIF = 5,5 (WoS). Объём – 0,50 п.л. / личный вклад – 50%.

3. Gordeeva E.O., Roslyakov I.V., Napolskii K.S. Aluminium anodizing in selenic acid: electrochemical behaviour, porous structure, and ordering regimes // Electrochim. Acta. 2019. V. 307, P. 13–19. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.098. JIF = 5,5 (WoS). Объём – 0,44 п.л. / личный вклад – 70%.

4. 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. JIF = 1,1 (РИНЦ). Объём – 0,44 п.л. / личный вклад – 60%.

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 // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. № 11. P. 990–998. DOI: 10.1134/s0424857018130194. JIF = 1,1 (WoS), Объём – 0,56 п.л.

5. Roslyakov I.V., Gordeeva E.O., Napolskii K.S. Role of electrode reaction kinetics in self-ordering of porous anodic alumina // Electrochim. Acta. 2017. V. 241, P. 362-369. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.04.140. JIF = 5,5 (WoS). Объём – 0,50 п.л. / личный вклад – 50%.

*\*Фамилия до вступления в брак*

## Список использованной литературы

1. Park Y. et al. Thin-film SOFCs using gastight YSZ thin films on nanoporous substrates // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153, № 2. P. A431–A436. DOI: 10.1149/1.2147318.
2. Lee Y.H. et al. All-sputtered, superior power density thin-film solid oxide fuel cells with a novel nanofibrous ceramic cathode // Nano Lett. 2020. Vol. 20, № 5. P. 2943–2949. DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b02344.
3. Yu P.C. et al. Two-stage sintering of nano-sized yttria stabilized zirconia process by powder injection moulding // J. Mater. Process. Technol. 2007. Vol. 192–193. P. 312–318. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.04.097.
4. Masuda T. et al. Fabrication and characterization of single phase  $\alpha$ -alumina membranes with tunable pore diameters // Materials. 2015. Vol. 8, № 3. P. 1350–1368. DOI: 10.3390/ma8031350.
5. Izatt R.M. et al. Calorimetrically determined Log K,  $\Delta H^\circ$ , and  $\Delta S^\circ$  values for the interaction of sulphate ion with several bi- and ter-valent metal ions // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 47–53. DOI: 10.1039/J19690000047.
6. Jaber M. et al. Application de la spectrometrie infrarouge, Raman et resonance magnetique nucleaire a l'etude des complexes en solution aqueuse.  $\text{Al}^{3+} - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  // Can. J. Chem. 1977. Vol. 55. P. 3689–3699. DOI: <https://doi.org/10.1139/v77-518>.
7. Garrison S. The environmental chemistry of aluminum. London: CRC Press. 1995. 480 p.
8. Simonov V.N. et al. Composite model of the dependence of mechanical properties of anodic aluminum oxide on porosity // Inorg. Mater. Appl. Res. 2017. Vol. 8, № 5. P. 813–815. DOI: 10.1134/S2075113317050288.

## Благодарности:

Выражаю глубокую благодарность моим научным руководителям – Илье Владимировичу Рослякову и Кириллу Сергеевичу Напольскому. Благодарю за доверие и возможность быть частью нашей группы. Спасибо за терпение, аккуратный подход и бесконечные дискуссии о полученных результатах и планах дальнейшей работы. Спасибо за знания, навыки и умения, которые вы передали мне за эти годы. Считаю большим везением, что могу развиваться как учёный под вашим чутким руководством.

Эксперименты в фосфористой кислоте были осуществлены совместно со студентом ФНМ Витковским Виталием. Благодарю за проявленный интерес, трудолюбие и активное представление полученных нами данных на конференциях. Спасибо за возможность получить полноценный опыт руководства работой студента. Эксперименты в смеси щавелевой и серной кислот были начаты со студенткой КФУ Кашфразыевой Ляйсан Илдусовной в рамках стажировки. Спасибо за аккуратное проведение экспериментов и качественную обработку полученных данных.

Также хочется поблагодарить весь коллектив нашей группы. Спасибо за готовность помочь как в рабочих, так и личных вопросах. Спасибо за приятную рабочую атмосферу и поддержку. Работать вместе с вами – огромное удовольствие.

Большое спасибо сотрудникам кафедры электрохимии за тёплый приём и ценные советы. Отдельная благодарность Галине Александровне Цирлиной, которая старательно погружала нас в мир электрохимии и вкладывала знания в наши головы.

Большое спасибо коллегам из Института проблем химической физики: Николаю Викторовичу Лыскову – за знакомство с миром ТОТЭ и постоянное консультирование в этой области, Марату Замировичу Галину – за приготовление суспензий YSZ, Владимиру Егоровичу Пуха – за передачу опыта формирования покрытий методом аэрозольного напыления.

Выполнение работы было бы невозможно без коллег из других лабораторий. Эксперименты по изучению механических свойств АОА были осуществлены совместно с Ярославом Юрьевичем Филипповым, а измерение газопроницаемости АОА|YSZ – совместно с Виктором Андреевичем Броцманом. Большое спасибо за уделённое время и опыт, которым вы поделились. Спасибо Костюкову Илье Андреевичу – за проведение спектроскопии ядерного магнитного резонанса, Татьяне Борисовне Шаталовой – за исследование образцов методом термического анализа, Даниилу Козлову и Татьяне Викторовне Филипповой – за выполнение рентгенофазового анализа. Спасибо группе электронной микроскопии, в частности, Павлу Владимировичу Евдокимову за предоставление доступа к высокотемпературной печи.

Самую искреннюю благодарность выражаю своей маме за постоянную поддержку и готовность слушать бесконечные рассказы о том, что далеко от сферы её интересов, а также за вклад в моё образование и предоставление возможности с детства заниматься наукой. Спасибо моим однокурсникам, которые за это время стали близкими друзьями, за приятные встречи и возможность ненадолго сделать паузу и отвлечься от научной работы.

Особая благодарность коллеге-мужу Сотничуку Степану и коллеге-другу Леонтьеву Алексею за готовность выслушать, поддержать, посоветовать, помочь, научить, объяснить, сделать со мной; без вас я бы не дошла до этой точки.