

## ОТЗЫВ

официального оппонента д.ф.-м.н. Белоусова Валерия Васильевича  
на диссертацию Сотничук Елены Олеговны  
«Пористые несущие основы из анодного оксида алюминия  
для высокотемпературных применений», представленной на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 –  
«Химия твердого тела» и 1.4.6 – «Электрохимия».

### Актуальность темы

Разработка новых технологий получения высокотемпературных пористых керамических материалов на основе тугоплавких оксидов, востребованных во многих областях промышленности, включая металлургию (фильтрующие элементы для очистки металлических расплавов от примесей), химическую промышленность (подложки для катализаторов), электрохимическую энергетику (несущие матрицы для тонкопленочных твердооксидных топливных элементов, ТОТЭ) и др., является важным направлением современного материаловедения. В этой связи актуальность темы диссертационной работы, направленной на разработку электрохимической технологии получения пористого анодного оксида алюминия (АОА) для высокотемпературных применений, не вызывает сомнений.

### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из списка сокращений и условных обозначений, введения, трех глав, заключения и списка литературы, включающего 128 наименований. Работа изложена на 123 страницах, содержит 84 рисунка и 8 таблиц.

### Краткое содержание диссертации

Во введении показана актуальность работы и обоснован выбор направления исследований, а также сформулированы цель и конкретные задачи.

В третьей главе (обзор литературы) сформулированы физико-химические принципы анодирования алюминия в порообразующих электролитах. Рассмотрено формирование пористой структуры и показано влияние условий анодирования на диаметр пор в АОА. Представлен детальный анализ существующих моделей упорядочения пористой структуры, включая модель сжимающих напряжений в плоскости АОА, модель вязких течений, модель конвективных ячеек Рэлея-Бернара и др. Рассмотрен процесс кристаллизации АОА и приведена последовательность фазовых превращений: аморфный АОА  $\rightarrow$  смесь  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\rightarrow$  смесь  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  +  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\rightarrow$   $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Подробно описаны методы измерения

и механические свойства АОА. Показана перспективность применения пористых плёнок АОА в качестве несущей матрицы для среднетемпературных планарных ТОТЭ. Следует отметить, что литературный обзор хорошо иллюстрирован, что значительно облегчает восприятие материала.

В четвертой главе подробно описаны методики получения пористых пленок АОА одно- и двухстадийным анодированием и формирование на поверхности этих пленок функциональных слоев методами аэрозольного напыления в вакууме и центрифугирования. Также описаны методы характеристики полученных образцов. Использование комплекса современных методов (ЛВА, РЭМ, ЯМР, РФА, ДТА, ТГ и др.) свидетельствует о надежности полученных результатов.

В пятой главе представлены и проанализированы результаты исследования кинетики анодного окисления алюминия в различных электролитах (растворы щавелевой, серной, ортофосфорной, селеновой, фосфористой кислот), а также результаты исследования термических и механических свойств полученных образцов АОА. Определены условия анодного окисления алюминия в порообразующих электролитах для формирования плёнок АОА с малодефектной гексагональной упаковкой пор. Выявлены лимитирующие скорость процесса анодного окисления стадии, такие как электрохимическое окисление алюминия на интерфейсе металл/оксид, диффузия реагентов/продуктов в каналах АОА, миграция заряженных частиц через барьерный слой АОА и др. Продемонстрирована возможность формирования функциональных слоёв YSZ на несущей матрице АОА.

### **Основные результаты**

1. Показано, что анодирование алюминия в 1,0 М фосфористой кислоте при 170 В приводит к формированию (с достаточно высокой скоростью ~ 10 мкм/ч) пористого АОА с гексагональной упаковкой пор в плоскости и расстоянием между центрами соседних пор ~ 400 нм.
2. Предложен способ двухстадийного анодирования с предварительной развёрткой напряжения в слабокислом электролите на заключительной стадии для получения пористого АОА с однородной по толщине материала структурой.
3. Установлено, что термическая обработка исходно аморфного АОА, полученного в 1,0 М фосфористой кислоте по многоступенчатой программе, включающей стадии медленного нагрева и изотермической выдержки вблизи температур фазовых переходов, приводит к кристаллизации АОА, включающего полиморфные модификации  $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 820 °С и образованию корунда на заключительной стадии при

1310 °С. Важно, что при этом расстояние между центрами соседних пор существенно не меняется, а их диаметр увеличивается на 10–25%.

4. Показана перспективность методов аэрозольного напыления и центрифугирования для формирования на поверхности несущей матрицы АОА функциональных слоёв, в частности, слоя YSZ микронной толщины.

### **Научная новизна**

- Предложен универсальный подход к формированию пористого АОА с упорядоченной структурой по всей толщине материала при высоких напряжениях анодирования, позволяющий избежать перестройки пористой структуры на стадии развёртки напряжения.
- Изучены фазовые превращения АОА, полученного анодированием алюминия в 1,0 М фосфористой кислоте, при термической обработке и предложена программа отжига, приводящая к кристаллизации АОА и образованию корунда с сохранением исходной пористой структуры при 1300 °С в течение 60 часов.
- 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 значимость**

– Предложенная методика получения высокотемпературных пористых плёнок АОА с высокой газопроницаемостью и удельной поверхностью может найти применение во многих отраслях промышленности, включая изготовление подложек для катализаторов, фильтрующих элементов для очистки горячих газов и металлических расплавов и т.д.

– Полученные зависимости механических свойств АОА (предел прочности, модуль Юнга) от параметров пористой структуры важны для оценки технологического потенциала этих материалов в качестве высокотемпературных несущих матриц в различных устройствах.

### **Публикации и апробация результатов**

По теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в журналах, индексируемых в WoS и Scopus. Результаты представлены на 11 всероссийских и международных конференциях.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность результатов обеспечивается корректной постановкой задач. Использованием комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов характеристики материалов. Публикациями в высокорейтинговых профильных международных журналах.

## **Замечания**

1. Автор обосновывает перспективность тонкопленочных ТОТЭ с несущей матрицей из АОА (глава 3, раздел 3.4.3) их рекордной удельной мощностью, но при этом не отмечает, что высокая мощность имеет краткосрочный характер и со временем существенно снижается. Было бы целесообразно указать причины и возможные пути преодоления этой проблемы.
2. В работе, на примере твёрдого электролита YSZ, показана эффективность методов аэрозольного напыления и центрифугирования для формирования на поверхности несущей матрицы из АОА (с последующим отжигом) однородных по толщине функциональных слоёв микронной толщины. Однако термическая и химическая совместимость этих слоев с несущей матрицей АОА обсуждена недостаточно полно. В этой связи возникают следующие вопросы: Каково различие в КТР между материалами несущей матрицы из АОА и функциональным слоем? Какова долговременная стабильность функционального слоя? Как влияет термоциклирование на механическую стабильность функционального слоя?
3. Чем обусловлен выбор именно электролитного материала YSZ в качестве функционального слоя на несущей матрице из АОА (глава 5, раздел 5.4), а не катодного материала LSCF-YSZ или анодного материала Ni-YSZ, как показано на Рис. 3.38г и Рис. 3.40.
4. Так как измерения механических характеристик АОА (глава 4, раздел 4.4.8) в значительной степени носят статистический характер, желательно было бы указать количество серийных измерений и описать методы их статистической обработки.

Замечания носят частный характер и не снижают общей положительной оценки работы.

## **Заключение**

Диссертация Сотничук Елены Олеговны «Пористые несущие основы из анодного оксида алюминия для высокотемпературных применений» удовлетворяет требованиям, установленным Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальностям 1.4.15 – Химия твердого тела и 1.4.6 – Электрохимия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета

им. М.В. Ломоносова. Считаю, что соискатель Сотничук Елена Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.15 – Химия твердого тела и 1.4.6 – Электрохимия.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией функциональной керамики ФГБУН Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Белоусов Валерий Васильевич

26.05.2025

Контактные данные:

Тел.: 8(499)1352060, e-mail: vbelousov@imet.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Тел.: 8(499)1352060, e-mail: vbelousov@imet.ac.ru