

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки 22.04.01. Материаловедение и технологии материалов
Отделение школы Отделение материаловедения

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Получение наноструктурных пористых материалов анодированием поверхности металлов

УДК 669.056.91:620.22-405.8

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ02	Хуан Цзинжуй		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень	Подпись	Дата
Заместитель директора	Воронова Г.А.	к.х.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень	Подпись	Дата
Профессор отделения социально-гуманитарных наук	Гасанов М.А.	д.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень	Подпись	Дата
Доцент отделения общетехнических дисциплин	Антоневич О.А.	к.б.н.		

По разделу «Приложение. Раздел на английском языке»

Должность	ФИО	Ученая степень	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Демьяненко Н. В.	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор отделения материаловедения	Хасанов О.Л.	д.т.н.		

Томск – 2022 г.

Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01

Код результата	Результат обучения	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
P1	Применять основные положения и методы гуманитарных наук при решении социально-общественных и профессиональных задач в области материаловедения и технологии материалов	Требования ФГОС (ОК-1, ОК-2, ОК-4), <i>CDIO Syllabus</i> (2.4, 2.5, 4.1, 4.2), Критерий 5 АИОР (п. 2.1, 2.10), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P2	Использовать современное информационное пространство при решении профессиональных задач в области материаловедения и технологии материалов	Требования ФГОС (ПК-1, ПК-2), <i>CDIO Syllabus</i> (2.2, 4.2), Критерий 5 АИОР (п. 2.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P3	Разрабатывать, оформлять и использовать техническую документацию, включая нормативные документы по вопросам интеллектуальной собственности в области материаловедения и технологии материалов	Требования ФГОС (ПК-2, ПК-8, ПК-11), <i>CDIO Syllabus</i> (3.2, 4.4, 4.8)
P4	Проводить элементарный экономический анализ ресурсов, технологий и производств при решении профессиональных задач в области материаловедения и технологии материалов	Требования ФГОС (ОК-3, ПК-18), <i>CDIO Syllabus</i> (4.2, 4.3, 4.7, 4.8)
P5	Эффективно работать в коллективе на основе принципов толерантности, использовать устную и письменную коммуникации на родном и иностранном языках в мультикультурной среде	Требования ФГОС (ОК-5, ОК-6), <i>CDIO Syllabus</i> (2.4, 3.1, 3.2, 3.3), Критерий 5 АИОР (п. 2.9, 2.11), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P6	Эффективно выполнять трудовые функции по реализации высокотехнологичных производств материалов и изделий	Требования ФГОС (ПК-3, 4, 6, 7, 11, ОПК-1, ОПК-2, ОПК-3, ОПК-4), <i>CDIO Syllabus</i> (1.1, 1.2, 1.3, 2.1, 2.2, 2.4, 4.4), Критерий 5 АИОР (п. 2.3, п. 2.8), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P7	Проводить комплексную диагностику материалов, процессов и изделий с использованием технических средств измерений, испытательного и производственного оборудования	Требования ФГОС (ПК-5, ПК-10, ПК-14), <i>CDIO Syllabus</i> (4.4, 4.5), Критерий 5 АИОР (п. 2.4, 2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P8	Готовность к мотивированному саморазвитию, самоорганизации и обучению для обеспечения полноценной социальной и профессиональной деятельности в области материаловедения и технологии материалов	Требования ФГОС (ОК-7), <i>CDIO Syllabus</i> (2.4), Критерий 5 АИОР (п. 2.14), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P9	Успешно использовать методы и приемы организации труда, обеспечивающие эффективное, экологически, социально и технически безопасное производство	Требования ФГОС (ОК-8, ОК-9, ПК-12, ОПК-5), <i>CDIO Syllabus</i> (4.1, 4.3, 4.4, 4.6, 2.4), Критерий 5 АИОР (п. 2.12), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P10	Использовать принципы производственного менеджмента и управления персоналом в производственной деятельности в области материаловедения и технологии материалов	Требования ФГОС (ПК-19), <i>CDIO Syllabus</i> (4.3, 4.7, 4.8), Критерий 5 АИОР (п. 2.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа новых производственных технологий
Направление подготовки 22.04.01. Материаловедение и технологии материалов
Отделение школы Отделение материаловедения

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ О.Л. Хасанов
 «__» _____ 2022г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ02	Хуан Цзинжуй

Тема работы:

Получение наноструктурных пористых материалов анодированием поверхности металлов	
Утверждена приказом директора ИШНПТ	№33-30/с от 02.02.2022

Срок сдачи студентом выполненной работы:	30.05.2022 г.
--	---------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	1) Алюминиевая фольга А99 2) АСМ изображения в формате mdt 3) СЭМ изображения в формате tif
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1) Разработка методики анодирования алюминия для получения анодного оксида алюминия с мономодальным распределением пор по размерам 2) Запись параметров (изменения тока) во время анодного окисления при фиксированном напряжении для исследования принципа образования пленки 3) Получение высокоупорядоченных пленок анодного оксида алюминия с использованием водного электролита щавелевой кислоты 4) Определение характеристик поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии.
Перечень графического материала	АСМ и СЭМ изображения образцов анодного оксида алюминия
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант

Финансовый менеджмент...	Гасанов М.А.
Социальная ответственность	Антоневич О.А.
Раздел ВКР на английском языке	Демьяненко Н. В.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Разделы на русском языке: Литературный обзор; экспериментальная часть; Подготовка регулярных и заказных шаблонов ААО; финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение; социальная ответственность	
Раздел на иностранном языке: Литературный обзор	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	31.05.2022
---	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень	Подпись	Дата
Доцент отделения материаловедения	Воронова Г.А.	к.х.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ02	Хуан Цзинжуй		

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа новых производственных технологий
 Направление подготовки 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
 Уровень образования магистр
 Отделение школы Отделение материаловедения
 Период выполнения весенний семестр 2021 /2022 учебного года

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	30.05.2022 г.
--	---------------

Дата контроля	Название раздела	Максимальный балл раздела
30.03.2022	1. Литературный обзор	20
30.04.2022	2. Экспериментальная часть	20
25.05.2022	3. Обсуждение результатов и оформление работы	30
18.05.2022	4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсоемкость	10
26.05.2022	5. Социальная ответственность	10
25.05.2022	6. Обязательное приложение на иностранном языке	10

СОСТАВИЛ: Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень	Подпись	Дата
Доцент отделения материаловедения	Воронова Г.А.	К.Х.Н.		

СОГЛАСОВАНО: Руководитель ООП

Должность	ФИО	Ученая степень	Подпись	Дата
Профессор отделения материаловедения	Хасанов О.Л.	Д.Т.Н.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ02	Хуан Цзинжуй

Школа	Инженерная школа новых производственных технологий	Отделение	Отделение материаловедения
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	1. Стоимость материальных ресурсов и специального оборудования определены в соответствии с рыночными ценами г. Томска Тарифные ставки исполнителей определены штатным расписанием НИ ТПУ. 2. Норма амортизационных отчислений на специальное оборудование. 3. Отчисления во внебюджетные фонды 20 %
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ конкурентных технических решений (НИ)	Расчет конкурентоспособности SWOT-анализ
2. Формирование плана и графика разработки и внедрения (НИ)	Структура работ. Определение трудоемкости. Разработка графика проведения исследования
3. Составление бюджета инженерного проекта (НИ)	Расчет бюджетной стоимости НИ
4. Оценка ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности (НИ)	Интегральный финансовый показатель. Интегральный показатель ресурсоэффективности. Интегральный показатель эффективности

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

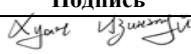
1. Оценка конкурентоспособности ИП	
2. Матрица SWOT	
3. Диаграмма Ганта	
4. Бюджет НИ	
5. Основные показатели эффективности НИ	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	06.04.2022
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Гасанов Магеррам Али оглы	Доктор		11.05.2022

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ02	Хуан Цзинжуй		11.05.2022

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа 4БМ02		ФИО Хуан Цзинжуй	
Школа	Инженерная школа новых производственных технологий	Отделение (НОЦ)	Отделение материаловедения
Уровень образовани я	магистратура	Направление/ специальность	22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

Тема ВКР:

Получение наноструктурных пористых материалов анодированием поверхности металлов	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
<p>Введение</p> <ul style="list-style-type: none"> - Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения. - Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/при эксплуатации 	<p><i>Объект исследования - пористые анодные мембраны из оксида алюминия, атомно-силовая микроскопия.</i></p> <p><i>Область применения - микроэлектроника, газовые сенсоры, фильтры</i></p> <p><i>Рабочая зона: лаборатория в 206 аудитории 15 корпуса ТПУ по адресу проспект Ленина, 2А</i></p> <p><i>Размеры помещения лаборатория научно-образовательный инновационный центр «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета. Лаборатория НОИЦ НМНТ ТПУ расположена в здании корпуса №15 ТПУ на втором этаже. Размеры помещения составляет 3×4×3 м, при общей площади 12 м²</i></p> <p><i>Количество и наименование оборудования рабочей зоны</i> потенциостат бипотенциостат для вращающегося кольцевого дискового электрода</p> <p><i>Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне</i> проведена электрохимическая полировка образцов в растворе Н₃Р₀₄ (85% по объему) + CrO₃ (92 г/л) при напряжении 12-20 В. Нанопористый оксид алюминия был получен путем двухступенчатого самоорганизующегося анодирования при постоянном напряжении ячейки при 40 В и 60,0 В в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при температуре около 5 °С.</p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при разработке проектного решения:</p> <ul style="list-style-type: none"> - специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; - организационные мероприятия при 	<p>"Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 09.03.2021).</p> <p>ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования.</p> <p>ГОСТ 12.2.049-80 ССБТ. Оборудование производственное. Общие эргономические требования.</p> <p>ГОСТ 22614-77. Система «человек-машина». Выключатели и переключатели клавишные и кнопочные. Общие эргономические требования.</p> <p>ГОСТ Р ИСО 9241-5-2009. Эргономические требования к проведению офисных работ с использованием видеодисплейных терминалов (VDT). Часть 5. Требования к расположению рабочей станции и осанке оператора.</p>

компоновке рабочей зоны.	
2. Производственная безопасность при разработке проектного решения: <ul style="list-style-type: none"> - Анализ выявленных вредных и опасных производственных факторов - Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора 	<ul style="list-style-type: none"> - Недостаточная освещенность рабочей зоны; - Поражение электрическим током, вызванное разностью потенциалов; - Отклонение показателей микроклимата; - Аэрозольный состав воздуха.
3. Экологическая безопасность при разработке проектного решения	Воздействие на литосферу отходы при поломки вычислительной техники, отходы канцелярии Воздействие на гидросферу сброс Электрошлифовальных растворов
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях при разработке проектного решения	Возможные ЧС: пожар в лаборатории, Наиболее типичная ЧС: пожар в лаборатории.
Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
02.05.2022	

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Антоневич Ольга Алексеевна	К.б.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ02	Хуан Цзинжуй	<i>Хуан Цзинжуй</i>	02.05.2022

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа: 127 с., 35 рис., 22 табл., 74 источников.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, анодный оксид алюминия

Объектами исследования являются образцы из анодного оксида алюминия.

Пористый анодный оксид алюминия (ААО), имеющий регулярную структуру нанопор, широко используется в качестве шаблона для получения упорядоченных наноструктур, в качестве мембран для фильтрации газов и жидкостей. В данной работе получены самоорганизующиеся высокоупорядоченные пленки ААО, приготовленные методом двухступенчатого анодирования в водном растворе щавелевой кислоты, с мономодальным узким распределением пор по размерам.

Процесс анодирования и получения пленок ААО был исследован в режиме записи зависимости время-ток для понимания принципа образования пленки в процессе анодирования. Зафиксировано и описано 4 стадии процесса анодирования.

Поверхность полученных пленок ААО была охарактеризована с помощью методов СЭМ и АСМ, данные обработаны с помощью программного обеспечения Gwyddion. Степень упорядоченности массива пор увеличивается с ростом напряжения и с увеличением времени анодирования.

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1. Свойства и применение ААО	13
1.2. История исследований ААО и последние разработки.....	14
1.2.1. Структурное моделирование пористого ААО и обзор механизма формирования пленки	15
1.2.2. Модель формирования пористого ААО.....	16
1.2.3. Ход исследований по подготовке трафаретов ААО	25
1.3. Значимость выбранной темы и основной работы	43
Глава 2. Экспериментальная часть	45
2.1. Экспериментальные материалы	45
2.2. Экспериментальное оборудование	45
2.3. Методы и средства определения характеристик	46
2.3.1 Цифровой мультиметр	46
2.3.2 Сканирующая атомно-силовая микроскопия	46
2.3.3 Растровый электронный микроскоп	47
Глава 3. Результаты.....	49
3.1. Предварительная обработка алюминиевой фольги.....	49
3.2 Анодирование.....	49
3.3. Стадии формирования пористых анодных оксидов алюминия.....	51
3.4. Характеристика морфологии ААО и анализ влияющих факторов	54
3.4.1 Влияние предварительной обработки, такой как отжиг и электрохимическая полировка	56
3.4.2 Влияние напряжения анодирования.....	58
3.4.3 Влияние времени анодирования	61
Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	66

4.1. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	66
4.2 Предпроектный анализ.....	66
4.2.1 Потенциальные потребители результатов исследования.....	66
4.2.2 Анализ конкурентных решений	67
4.2.3 SWOT-анализ	69
4.2.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации	71
4.2.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	72
4.3. Инициация проекта.....	73
4.3.1. Цели и результаты проекта.....	73
4.3.2. Ограничения и допущения проекта.....	74
4.4. Планирование управления научно-техническим проектом	74
4.4.1. Иерархическая структура работ проекта	74
4.4.2. План проекта	75
4.4.3. Бюджет научного исследования	76
4.5. Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	82
4.5.1. Оценка сравнительной эффективности исследования	82
4.5.2. Интегральный показатель ресурсоэффективности	83
4.5.3. Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки	84
Глава 5. Социальная ответственность.....	87
5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	88
5.2. Производственная безопасность	89
5.3. Экологическая безопасность	97
5.4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях	100
Выводы	104
Список использованных источников	107

Список научных трудов.....	114
Приложение А	115

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Свойства и применение ААО

В последние годы, благодаря постоянному совершенствованию процесса получения пористого анодного оксида алюминия (ААО) и развитию науки о наноматериалах, ААО, вновь привлек к себе большое внимание и приобрел новый блеск. Причина, по которой он привлек такое большое внимание со стороны сообщества материаловедов, заключается в том, что он обладает уникальными свойствами, которые делают его шаблоном (темплатом) для получения множества новых функциональных наноматериалов.

Метод шаблонов (темплатный синтез) занимает важное место в получении упорядоченных наноструктурных материалов благодаря своей универсальности в получении наноструктур, таких как частицы, проволочки, точки, трубки и поры. Материалы, которые в настоящее время широко используются в качестве шаблонов, включают пористые шаблоны ААО, пористые кремниевые шаблоны, полимерные шаблоны и металлические шаблоны.

С появлением новых материалов, таких как нанопровода и нанотрубки, было обнаружено, что использование пористого ААО в качестве шаблона является очень экономичным и удобным способом получения одномерных наноматериалов путем роста ограниченных доменных эффектов. ААО в качестве шаблона вызвал большой интерес при получении наноматериалов.

Основными преимуществами высокоупорядоченного ААО в качестве шаблона для приготовления наноматериалов являются: широкое распределение диаметров пор в наноразмерном диапазоне, параллельных и перпендикулярных друг другу и плоскости шаблона, высокая степень регулярности и порядка; высокая термостойкость, которая отвечает требованиям некоторых высокотемпературных методов приготовления наноматериалов; простые методы приготовления и возможность получения точных и полностью контролируемых диаметров и толщины пор в зависимости от различных условий окисления;

возможность получения высокой степени однородности при приготовлении наноматериалов. После получения желаемого наноматериала темплатным синтезом, сам шаблон ААО может быть полностью удален путем растворения в щелочи или кислоте для получения чистого компонента основного наноматериала.

Пористые мембраны ААО с размером пор в диапазон 5÷200 нм, хорошо упорядоченными массивами пор и большой удельной поверхностью могут быть использованы в качестве шаблонов для заполнения их наноматериалами с целью получения магнитных наноматериалов (нанопроволочек из железа, кобальта) [1], полевой эмиссии высокой плотности, нанополупроводниковых материалов, наноконденсаторов, углеродных нанотрубок и их массивов [2,3,4,5,6], получения пористых наноматериалов, биологических ферментов [7] и катализаторов [8].

1.2. История исследований ААО и последние разработки

ААО изучается на протяжении многих лет, и многие ученые предложили множество теорий и процессов. В 1989 году Furneaux и др. опубликовали в журнале Nature информацию об истончении барьерных слоев и отслоении пленок ААО от алюминиевых подложек после анодного окисления с использованием метода ступенчатого понижения [9]. Уитни и др. сообщили в «Science» о получении магнитных нанопроволок с использованием пористых шаблонов ААО [10], положив начало новому подходу к получению наноматериалов. В 1995 году Масуда и др. сообщили в «Science» об успешном получении таких же высокоупорядоченных металлических наноагрегатов с использованием первого двухэтапного метода окисления для получения высокоупорядоченных шаблонов ААО [11], положив начало всплеску в получении наноматериалов методом шаблонов ААО, который использовался исследователями в разных странах для успешного получения широкого спектра наноматериалов, включая углеродные нанотрубки, металлические и металлокомплексные нанопроволоки, квантовые точки и т.д.. Последним

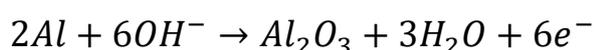
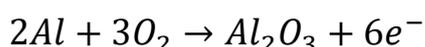
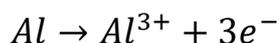
результатом стала статья о механизме образования ААО, опубликованная в «Nature Materials» в мае 2009 года [12], в которой представлена модель стационарного роста этих аморфных пленок, подробно описывающая новую особенность переноса ионов металла и кислорода через комбинацию электромиграции и потока вязкой жидкости.

В этой главе будет дан краткий обзор истории исследований, процессов подготовки и прогресса в исследованиях по применению ААО, чтобы обеспечить более четкое понимание подготовки и использования шаблонов ААО.

1.2.1. Структурное моделирование пористого ААО и обзор механизма формирования пленки

Что касается образования анодной оксидной пленки алюминия, то это просто означает, что в электролитической ячейке алюминий в качестве анода теряет электроны и соединяется с анионами в электролите с образованием оксидной пленки, которая, с точки зрения электродной реакции, может быть просто описана следующим образом.

Анодная реакция:



Катодная реакция:



На самом деле, механизм реакции анодного окисления алюминия очень сложен и изучается уже 60-70 лет. Многие исследователи в стране и за рубежом провели большое количество исследований на эту тему, вовлекая различные факторы влияния и сложные экспериментальные явления, и предложили много соответствующих теорий и моделей, но до сих пор понимание все еще не унифицировано и остается много неясных моментов. В заключение следует отметить, что исследования механизма образования и структурного

моделирования мембран ААО значительно отстают от их практического применения.

1.2.2. Модель формирования пористого ААО

Хотя механизм образования ААО все еще не до конца понятен, исследования механизма образования никогда не прекращались, и многие исследователи и их группы работали над этим в Китае и за рубежом. Например, группа Томпсона из Манчестерского университета [18, 19], группа Нильша и Гозеле в Германии, группа Масуды и группа Оно в Японии [11] опубликовали множество работ о процессе самоорганизации ААО мембран в ряде ведущих журналов и предложили усовершенствования в процессе приготовления ААО мембран, которые внесли большой вклад в прогресс применения ААО мембран. Это внесло большой вклад в прогресс применения мембран ААО, а также предоставило богатые материалы и идеи для их теоретического моделирования и способствовало развитию исследований механизма ААО.

Изучение механизма анодного окисления алюминия, основанное на структурной модели пористого слоя ААО, является важной областью исследований в последние годы. Несколько известных структурных моделей ААО включают модель Келлера [13] (также известную как модель КНР), модель Мерфи [14], модель Вуда [15], модель Хебера [16] и модель самоорганизованного роста объемного набухания [17], а механизмы образования пленки включают теорию растворения в кислотном поле [15,16,18,19,20], теорию объемного расширения [17] и эффект формы пузырьков кислорода [18,19,20], эффект формы пузырьков кислорода [21,22] и др. Некоторые из наиболее известных структурных и теоретических моделей кратко описаны ниже.

Модель Келлера: В 1953 году Келлер и другие [13] использовали идеальную геометрическую модель для описания структуры пористых пленок ААО. Согласно его описанию, структура пористого глинозема разделена на два слоя: барьерный слой, контактирующий с алюминиевой подложкой, и пористый слой на внешней поверхности, который отделяет пористый слой от алюминиевой

подложки. Пористый слой представляет собой гексагональную структуру из близко расположенных ячеек глинозема, каждая гексагональная ячейка содержит отверстие в центре и имеет звездообразное сечение. Несмотря на то, что в предложенной Келлером модели есть ряд ошибок, исходя из современного уровня исследований и наблюдений, изложение его теории дало первоначальное понимание этой плотной, самоорганизованной, упорядоченной структуры и заложило прочный фундамент для будущих исследований.

Модель Марфи: В 1961 году Марфи и другие [14] предложили трехслойную структурную модель, в которой они предположили, что внутренний слой мембраны представляет собой чрезвычайно плотный слой безводного оксида, внешний слой - высокогидратированный оксидный слой, а середина - переходная область для преобразования слоя безводного оксида в гидраты. Внешний слой сильно гидратирован и является родоначальником образования пор. Проникновение Al^{3+}/H^+ из внутренней части мембраны во внешнюю и проникновение кислородсодержащего аниона OH^-/O_2^- из внешней части во внутреннюю приводят к образованию токов, в то время как поры мембраны обусловлены локальными различиями в электрическом пробое и растворимости на месте дефекта. Эта теория до сих пор имеет ряд сторонников, но многие из этих идей не были хорошо проверены в экспериментах.

Модель Вуда: В 1970 году О'Салливан и Вуд [15] модифицировали теоретическую модель Келлера, предположив, что форма отверстий ААО должна быть круглой, а не звездообразной. Основываясь на вышеизложенном понимании, они предложили новую структурную модель ААО, которая была принята большинством людей как лучшее объяснение механизма роста ААО и причины его меньшего размера пор и более высокой пористости, используя модельную теорию распределения электрического поля на кончике поры. Согласно предложенной ими модели, пористые пленки ААО состоят из очень тонкого барьерного слоя, прилегающего к алюминиевой подложке, в целом аморфного по структуре, с полусферической геометрией в основании каждого

отверстия, а пористый слой состоит из близко расположенных гексагональных ячеек с цилиндрической порой, перпендикулярной поверхности подложки, в центре каждой ячейки. существует значительное различие в организации и составе между порами и стенками пор в пленках ААО вдоль Плотность и кристалличность оксида в каждом зубце гексагональной колонны, разделяющей поры, намного выше, чем у оксида, образующего стенки внутренних пор.

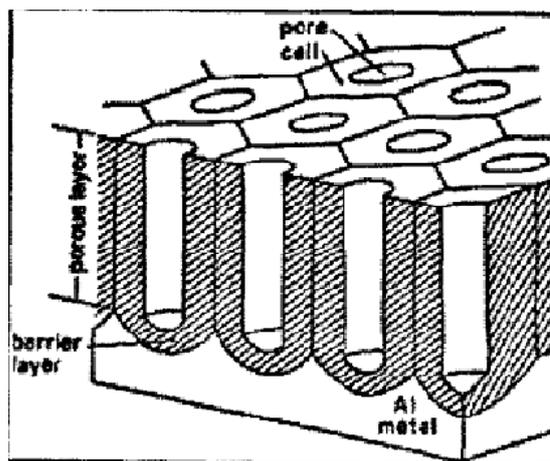


Рис. 1.1 Общепринятая структурная модель ААО, предложенная Вудом [15].

Теория растворения в кислотном поле: В 1970 году О'Салливан и Вуд [15] предложили механизм "конкуренции между образованием оксидной пленки и растворением, поддерживаемым электрическими полями", утверждая, что рост пористого слоя является результатом двух динамически уравновешенных процессов, происходящих в барьерном слое. Образование глинозема на границе раздела металл/оксид и растворение глинозема на границе раздела оксид/электролит при определенном распределении электрических полей - это два динамически сбалансированных процесса, которые приводят к утолщению пористого слоя и увеличению глубины пор, в то время как толщина барьерного слоя остается постоянной. Эта теория оказалась более успешной в объяснении взаимосвязи между определенными структурами фильма и условиями формирования.

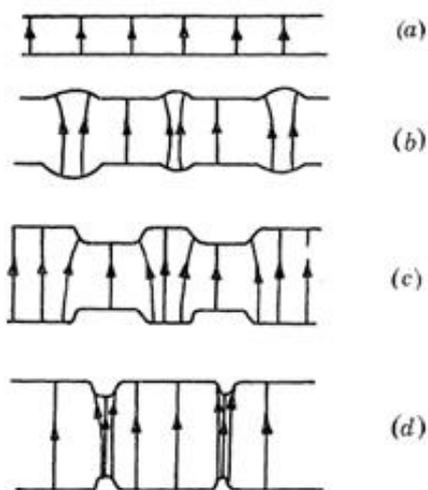


Рис. 1.2. Схематическое представление нерегулярного утолщения барьерного слоя и распределение тока в процессе зарождения пор в порообразующих электролитах [30]

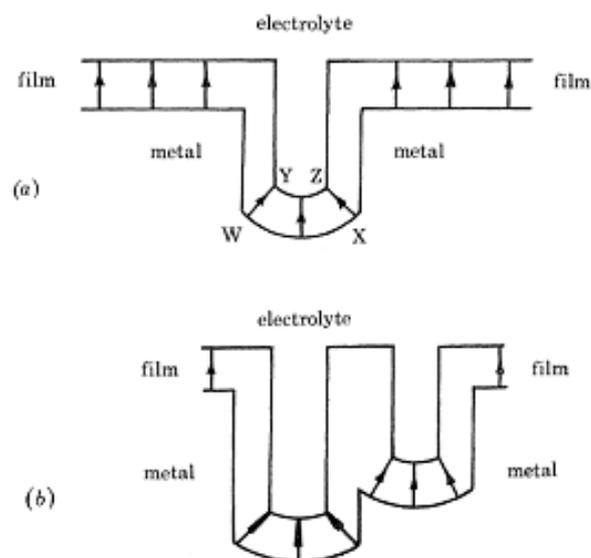


Рис. 1.3. Схематическое представление анодной оксидной пленки в процессе образования основных пор: (а) возникновение одной поры и (б) развитие поры и взаимное расположение ячеек на разных стадиях развития. Стрелочками показано распределение тока [30].

В 1978 году Томпсон и другие [18] представили теорию нуклеации и модель развития пористых зародышей на поверхности оксидных пленок. Они пришли к выводу, что когда алюминиевые листы после электрополировки подвергаются анодированию постоянным током, распределение тока является равномерным, а образующаяся оксидная пленка однородной и плотной на начальных стадиях анодирования. При повышении напряжения плотная оксидная пленка становится неровной, появляются гребневидные трещины, что приводит к неравномерному распределению электрического поля в области между скелетами гребневидных трещин, создавая условия для образования микропористых ядер в оксидной пленке, растворение кислотного поля в этих точках усиливается, и микропористые ядра образуются и развиваются дальше в этих местах. Это теория "растворения в кислом поле" микропористого зарождения, которая в настоящее время является широко принятой теоретической моделью. В 1997 году они обобщили различные механизмы зарождения микропор на поверхности барьерного слоя при анодном окислении

алюминия в различных кислых растворах (например, фосфорная кислота, хромовая кислота) и привели эволюцию микропор от появления микропористых ядер до углубления поровых каналов при анодном окислении алюминия в растворах фосфорной кислоты [19].

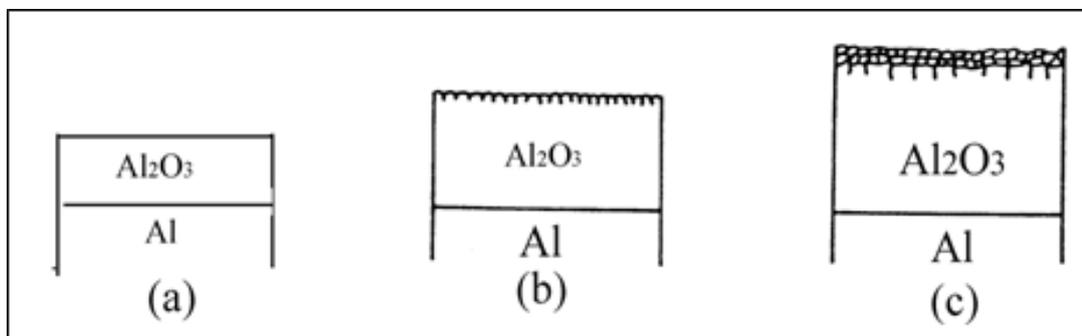


Рис.1.4. Схематическое изображение ультрамикротомных срезов АОП на алюминии, соответствующих начальным стадиям развития пор: (а) начальная однородная пленка при линейном росте напряжения; (б) последующее образование путей проникновения в оксид; (в) та же картина, что и (б), но с преимущественным развитием путей проникновения (зародышей пор) [18].

Masuda et al [11] разработали процесс получения высокоупорядоченных пористых пленок ААО путем вторичного анодирования в 1995 году, основанный на теории растворения кислотного поля, согласно которой пористая пленка, сформированная при первом анодировании, оставляет сферические ямки на поверхности алюминиевой подложки после ее удаления мокрой эрозией, и эффект растворения кислотного поля может преимущественно начинаться в этих ямках при повторном анодировании. В результате образуется более упорядоченная пористая оксидная пленка, чем при первичном анодировании (рис. 1-5а). Они также использовали метод предварительного микроформования, основанный на механизме образования пористости "растворение в кислотном поле", в котором регулярные микроямы были предварительно выдавлены на поверхность чистого алюминия с помощью аккуратно расположенных форм для микро-SiC, а затем анодированы для получения высокоупорядоченных пористых пленок ААО [23] (рис. 1.5b).).

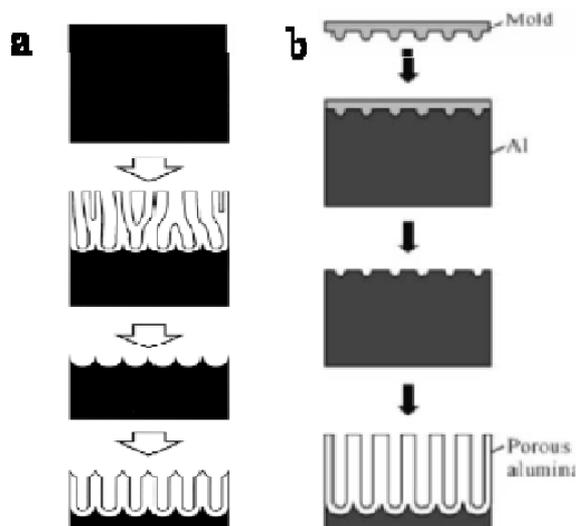


Рис.1.5 Два процесса для подготовки высокоупорядоченных трафаретов ААО, разработанные Масудой (а) вторичное анодирование [11]; (б) метод формовки с предварительным прессованием (метод формовки) [23].

Условия образования высокоупорядоченной оксидной пленки.

Согласно [72] образование высокоупорядоченной оксидной пленки происходит в том случае, если в экспериментальной зависимости диаметра ячеек от напряжения анодирования выполняется соотношение:

$$D_{я} = kU_a$$

Коэффициент пропорциональности k принимает значения в диапазоне $2.5 \leq k \leq 2.8$ нм/В. Такие пористые ААО имеют достаточно узкое распределение пор по размерам и большую протяженность мезопорядка, в отличие от слабоупорядоченных пористых ААО с аморфной мезоструктурой (рисунок 1.6).

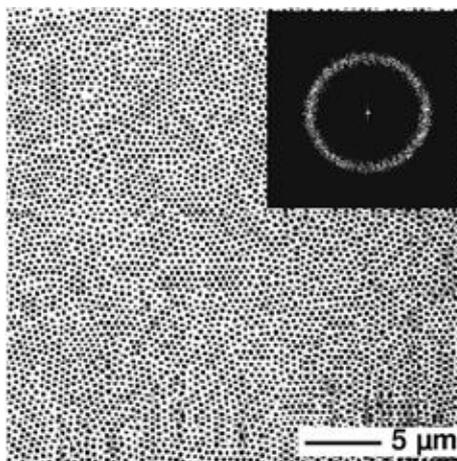


Рис.1.6 СЭМ-изображение поверхности нанопористого слоя ААО, сформированного на алюминии в 3% $C_2H_2O_4$ (а) [72]

Yao Suwei и др. [20] использовали образование анодной оксидной пленки в электролите щавелевой кислоты в качестве примера, чтобы дать новую интерпретацию классического механизма "растворения в кислом поле" (рис. 1.7). С точки зрения продольного роста пор, именно растворение барьерного слоя кислым электролитом приводит к образованию начального пористого слоя, а после образования начального пористого слоя анионы (в основном HC_2O_4^-) в электролите входят в нанопоры под воздействием внешнего усиливающего электрического поля, в то время как катионы (Al^{3+} и H^+) выводятся из пор. Сильный туннельный эффект O^{2-} под действием сильного электрического поля проникает в первоначальный барьерный слой, затем достигает границы раздела оксид/металл и соединяется с металлом, что приводит к образованию нового барьерного слоя. HC_2O_4^- играет очень важную роль в продольном росте нанопор, не только непосредственно участвуя в растворении барьерного слоя, но и способствуя образованию нового барьерного слоя. В процессе самоорганизации нанопор, из-за наличия большого количества групп HC_2O_4^- , собранных на дне соседних более тесных нанопор, в дополнение к приложенному электрическому полю, перпендикулярному алюминиевой подложке, возникает также взаимно отталкивающая поперечная сила электрического поля, которая оказывает ориентационное воздействие, поскольку величина этой поперечной силы электрического поля обратно пропорциональна расстоянию, и когда расстояние до определенной нанопоры различно, группы HC_2O_4^- в канале этой нанопоры обязательно. После длительного времени агрегации и эрозии расстояние между порами становится одинаковым, а группы HC_2O_4^- распределяются равномерно. Другими словами, изменение распределения HC_2O_4^- групп на дне нанопоры в конечном итоге приводит к изменению направления роста нанопоры.

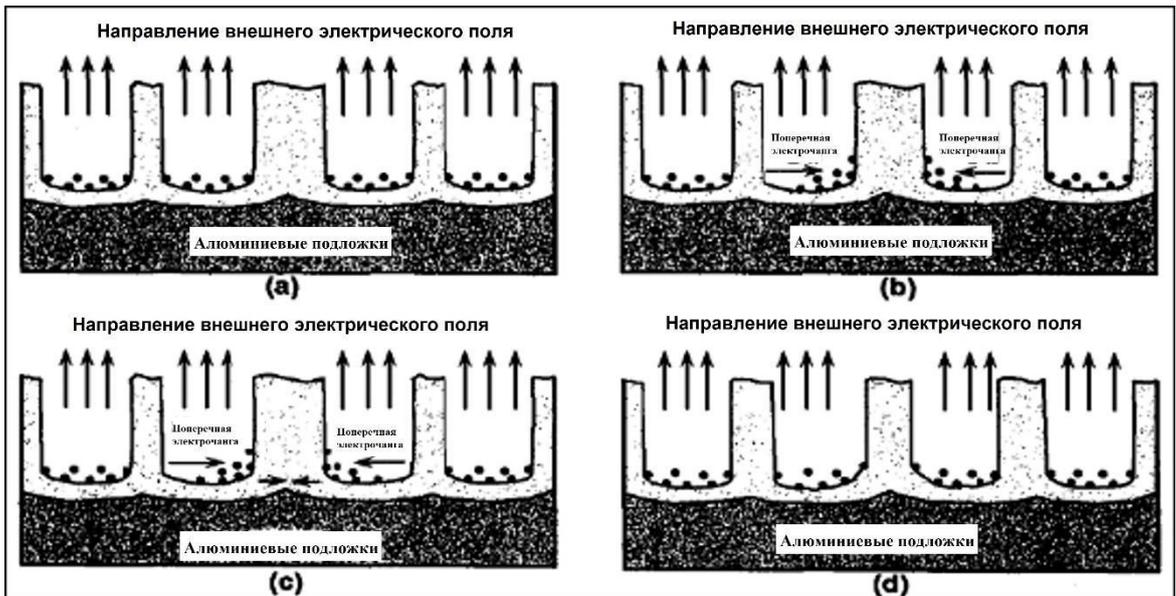


Рис.1.7 Модель самоорганизации для роста нанопор ААО [20]

Теория объемного расширения: В 1998 году Джессенски и другие [17] предложили "модель объемного расширения" для пористых пленок ААО. Эта модель предполагает, что в процессе анодирования оксид алюминия объемно расширяется на границе раздела металл/оксид, в то время как при протекании реакции анодирования на дне порового канала оксид алюминия может расширяться только латерально.

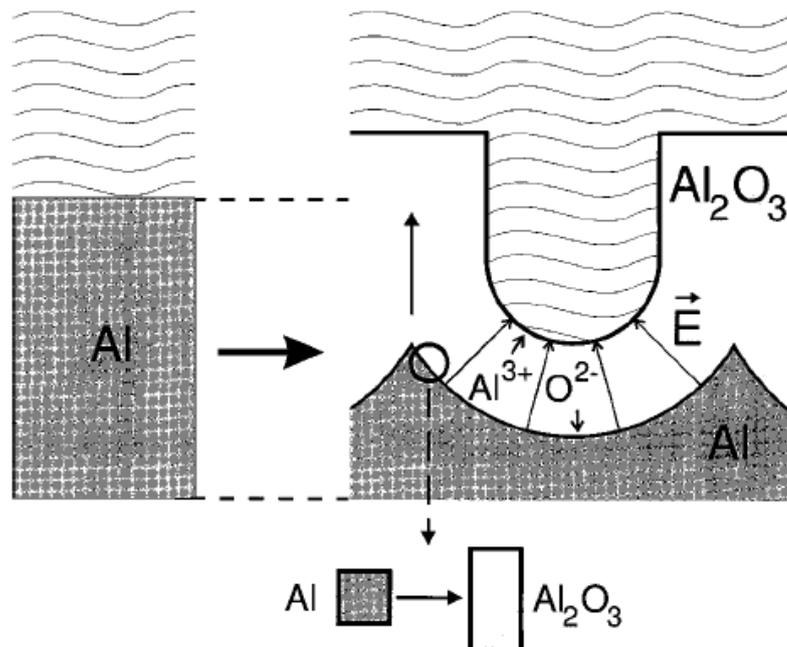


Рис.1.8 Схематическая иллюстрация объемного расширения при анодировании алюминия. Слева показан уровень, соответствующий неанодированному металлу [17]

В целом, процесс анодного окисления алюминия включает в себя ряд дисциплин, таких как металлургия, электрохимия, физическая химия и физика твердого тела, и представляет собой междисциплинарное перекрестное обогащение фундаментальных исследовательских проектов. Из-за широкого спектра областей применения исследователи в основном лишь частично исследовали прикладные аспекты своих интересов, при этом мало систематически и всесторонне изучая лежащие в основе теории, а поскольку контексты применения в каждой области сильно различаются, исследователи имеют разные отправные точки, что затрудняет поиск общей точки входа. Например, в области непористых пленок ААО, используемых в качестве диэлектриков, основное внимание уделяется методам приготовления, электрическим свойствам и механизмам пробоя; в области функциональной отделки и декорирования поверхностей, таких как износостойкие материалы и окрашивание, большее внимание уделяется формированию пленки и процессам окрашивания и уплотнения, с небольшим участием в изучении механизмов анодного окисления; в области коррозии и защиты металлов основное внимание уделяется изучению механизмов коррозии в химических и электрохимических условиях, чтобы избежать В области коррозии и защиты металлов основное внимание уделяется химическим и электрохимическим механизмам коррозии для предотвращения коррозии алюминия; а в области получения наноматериалов нас больше интересует регулярность и упорядоченность нанопоровых массивов пленок ААО и контроль размера пор, расстояния между порами и толщины пленки. Механизм образования пленки ААО никогда не переставал обсуждаться в научных кругах. Основное внимание в ходе дискуссии уделяется механизму зарождения зародышей пор на барьерном слое, механизму развития пористого слоя и процессу самоорганизации упорядоченных поровых каналов. С точки зрения образования ядер пор, "растворение с помощью электрического поля" является основным механизмом формирования пористых мембран ААО,

который также является основной отправной точкой теории "растворения в кислотом поле", широко принятой академическим сообществом.

1.2.3. Ход исследований по подготовке трафаретов ААО

С тех пор как Масуда и др. разработали метод вторичного анодного окисления [11] и процесс формования с предварительным прессованием [23] для получения высокоупорядоченных пленок ААО, полученные пленки ААО все чаще используются в качестве шаблонов для создания упорядоченных массивов наноматериалов, таких как нанопроволоки, нанотрубки и квантовые точки, благодаря их высокоупорядоченной, равномерной и регулярной структуре нанопор.

В последние годы в процессе приготовления ААО был сделан ряд прорывов. Например, высоковольтное твердое анодирование [24,25,26,27] и анодирование методом постоянного тока [28,29].

Трафареты ААО с высокоупорядоченными массивами отверстий могут быть получены вторичным анодированием при подходящих условиях [11], но высокоупорядоченные массивы ячеек возникают только в узком окне, и для дальнейшего получения высокоупорядоченных массивов наноотверстий на большой площади, Масуда и др. впоследствии разработали процесс анодирования преформы [23], который позволяет гибко регулировать диаметр отверстий и расстояние между ними путем управления штампом преформы. Гибкое регулирование размера пор и расстояния между ними было достигнуто за счет управления штампом преформы для оттиска. Однако, из-за низкой скорости окисления (2-8 мкм/ч), оба метода требуют длительного времени анодирования для получения массивов отверстий с высоким соотношением сторон.

В последние годы были разработаны новые процессы анодного окисления при высоких электрических полях для успешного получения идеальных высокоупорядоченных пленок ААО с широким диапазоном расстояния между порами. Из-за высокой теплоты, выделяемой при анодировании в условиях

высокой плотности тока, создающего высокое электрическое поле, температура раствора должна поддерживаться на низком уровне, а для поддержания устойчивого состояния процесса анодирования алюминиевой подложки необходимо энергичное перемешивание, чтобы защитить ее от локального разрушения. Для поддержания стабильного состояния анодирования в данном электролите температура анодирования должна контролироваться на уровне ниже 1°C с помощью мощной системы охлаждения.

Традиционно высокоупорядоченные пленки ААО получают при низких напряжениях. В целом, преформированные высокоупорядоченные пленки ААО обычно формируются в растворах щавелевой кислоты при 40-80 В. Ли и другие [24] сначала проводили предварительное окисление в растворах щавелевой кислоты при 40-50 В и добавляли этанол в электролит, затем постепенно увеличивали напряжение (0,3-2 В/с) до целевого напряжения и анодировали при высоком электрическом поле (120-150 В) для получения Упорядоченные пленки ААО в продольном направлении, а также самоупорядоченные области с расстоянием между порами в диапазоне 300-360 нм были получены в широком технологическом окне. Таким образом, можно ожидать, что будут получены упорядоченные пленки ААО большой площади с широким диапазоном расстояния между порами. Они пришли к выводу, что предварительное окисление и добавление этанола в электролит могут снизить пробивную способность анода и электролита, соответственно, и являются важными методами для расширения технологического окна. При обычном вторичном анодировании высокоупорядоченные пленки ААО толщиной до нескольких микрон могут быть получены после длительного времени анодирования, однако при использовании анодирования в высоком электрическом поле большие самоупорядоченные области могут быть получены за очень короткое время, и фольгу не нужно подвергать процессу отжига. Поскольку высокое электрическое поле является ключевым параметром в определении самосогласования ААО,

влияние размера зерна и однородности в алюминиевой матрице пренебрежимо мало при высоких электрических полях.

Серная кислота является наиболее распространенным электролитом, используемым в промышленности для анодирования алюминия, благодаря своей низкой стоимости и простоте обращения с точки зрения опасности для окружающей среды. Поэтому поиск подходящих условий анодирования, которые приводят к образованию высокоупорядоченных пленок ААО в растворах серной кислоты, имеет большое значение для практического применения.

Распределение пор в пленках ААО, сформированных при более низких напряжениях (менее 25 В) в растворах серной кислоты, относительно неравномерно, а поддержание стабильного анодного окисления при напряжениях выше 27 В в растворах серной кислоты часто очень сложно, поскольку воздействие коррозионных кислот при высоких напряженностях электрического поля может вызвать пробой или ожог оксидной пленки.

Chu et al [25] сообщили о простом и недорогом способе получения высокоупорядоченных пленок ААО в растворах серной кислоты путем одноэтапного высокопольного анодирования без дополнительных традиционных процессов предварительной обработки, таких как отжиг и электрополировка. Основная идея этого подхода заключается в том, что он полагается на регулирование состояния раствора для увеличения напряжения анодирования. Они обнаружили, что на ранних стадиях критическое высокое напряжение анодирования (т.е. напряжение, вызывающее пробой или опаливание оксидной пленки в используемой системе растворов) увеличивается со старением раствора после длительного анодирования примерно до 10-20 А/л. Соответственно, плотность тока, применяемая для стационарного окисления, значительно увеличивается, что приводит к высокому росту пленки. На основе этого им удалось получить однородные пленки ААО в растворах серной кислоты при напряжении до 40-70 В и напряженности электрического поля 1600-2000

A/m^2 , что значительно выше, чем при обычном анодном окислении ($<27\text{ В}$, $<200\text{ A/m}^2$). Они также обнаружили, что пленки ААО, полученные при высокой напряженности электрического поля, имели темно-желтый цвет и более высокую твердость и прочность.

Они также обнаружили, что пленки ААО, полученные при высокой напряженности электрического поля, были темно-желтого цвета и обладали высокой твердостью и прочностью, в то время как пленки ААО, полученные при напряжении ниже 25 В , были прозрачными. Примечательно, что площадь самоупорядоченной области пленки ААО резко увеличивается от области низких напряженностей электрического поля (ниже 20 В) до 25 В , что является верхним критическим пределом для стабильного анодирования в свежеприготовленных растворах серной кислоты. Площадь самоупорядоченной области также линейно увеличивалась с напряжением анодного окисления по мере увеличения напряженности электрического поля, что зависело от контроля старения электролита и температуры.

Впоследствии Chu et al [26] вновь расширили диапазон подготовки методом анодирования при критическом напряжении и приготовили упорядоченные пленки ААО с расстоянием между порами в диапазоне $130\text{-}980\text{ нм}$ в растворах серной, фосфорной, щавелевой, гликолевой, винной, яблочной и лимонной кислот при напряжении $70\text{-}450\text{ В}$. Расстояние между порами в сформированных пленках было линейно пропорционально приложенному напряжению, а степень самопорядочения расположения пор увеличивалась с ростом анодного напряжения оксида, что привело к образованию высокоупорядоченных пленок ААО при критическом высоком напряжении. Основной принцип получения пленок ААО с желаемым расстоянием между порами заключается в контроле баланса между ростом барьера и образованием пор путем регулирования кислотности, концентрации и температуры электролита. Пленки ААО, приготовленные в различных электролитах при различных критических высоких напряжениях, по существу прозрачны или

полупрозрачны, причем светопропускание линейно пропорционально приложенному напряжению анодирования или расстоянию между порами, но цвет алюминиевой пленки зависит от типа электролита. Например, пленки, приготовленные в растворах серной и фосфорной кислот, бесцветны и прозрачны, а пленки, полученные в растворах органических кислот, полупрозрачны и имеют различные цвета: пленки щавелевой кислоты - светло-желтые, лимонной кислоты - зеленовато-серые и другие - светло-серые. Цвет, который приобретают мембраны, связан с анионами, содержащимися в электролите, и пористостью самой мембраны.

Для алюминия и алюминиевых сплавов традиционным методом анодирования является метод постоянного напряжения. Однако, по данным Gao Yubo и [29], на ранних стадиях анодирования ток окисления очень высок из-за малой толщины поверхностной пленки и низкого сопротивления, что может привести к нарушению упорядоченности процесса образования отверстий. Если управлять процессом окисления, полагаясь на поддержание постоянной плотности тока в течение всего процесса анодирования, условия будут более мягкими, а однородность образованных отверстий может быть лучше.

Это особенно заметно в условиях высоковольтного окисления, когда в качестве электролита используется фосфорная кислота. Они приготовили пленки ААО с различными размерами и толщиной пор в растворах щавелевой и фосфорной кислот методом постоянной плотности тока, и полученные ААО показали большее увеличение размера пор и лучшую упорядоченность по сравнению с методом постоянного напряжения.

В 2016 году Н. М. Яковлева [71] исследовано в традиционном методе анодного окисления при постоянном напряжении кривая напряжение-время может быть разделена на три области, соответствующие трем стадиям роста пленки ААО (рис. 1.9). В этом случае участок АВ соответствует стадии формирования барьерного слоя, где плотность тока резко падает от максимального значения до минимального со временем в течение первых

нескольких-десяти секунд подачи напряжения, что соответствует постепенному формированию более высокого сопротивления, непрерывного непористого барьерного слоя на металлическом аноде, и по мере утолщения пленки сопротивление увеличивается, вызывая резкое линейное падение тока, а появление барьерного слоя предотвращает дальнейшее уменьшение толщины пленки. Эта стадия характеризуется тем, что скорость образования оксида значительно превышает скорость растворения; стадия ВС соответствует появлению пор в пленке, и анодный ток оксида начинает расти после достижения минимального значения. Это происходит из-за расширения объема барьерного слоя и становится неравномерным, сопротивление вогнутой части меньше, ток больше, по сравнению с выпуклой, ее электрохимическое растворение под действием электрического поля более интенсивно, в сочетании с химическим растворением, вызванным эрозией кислотного раствора, вогнутость углубляется и появляются поры, сопротивление уменьшается, поэтому ток увеличивается; участок CD - утолщение пористого слоя, то есть рост стадии пор. По мере окисления ток постепенно выравнивается, что соответствует непрерывному растворению барьерного слоя, поры постепенно превращаются в отверстия, ток равномерно проходит через каждое отверстие пленки, непрерывно образуется новый барьерный слой, скорость растворения и роста барьерного слоя достигает динамического равновесия, толщина барьерного слоя остается постоянной, а пористый слой продолжает утолщаться. При анодировании постоянным током кривую "напряжение-время" также можно разделить на три области (рис. 1.9).

По сравнению с методом постоянного напряжения, основной механизм формирования первой ступени АВ и третьей ступени CD аналогичен. Разница заключается в появлении пор на второй стадии ВС. Для метода постоянного тока, из-за низкого сопротивления вогнутости, напряжение окисления должно быть небольшим для поддержания постоянного тока, поэтому условия для электрохимического растворения более мягкие и меньше вероятность повреждения упорядоченности пор, а образование пор более регулярное. Именно

по этой причине при высоковольтном анодировании с постоянным напряжением упорядоченность пор мембраны хуже.

Сравнивая кривые "ток-время" метода анодирования постоянным напряжением с кривыми вышеописанного метода анодирования постоянным током, они [29] пришли к выводу, что упорядоченность пор в пленках ААО, полученных анодированием методом постоянного тока, выше, чем у метода постоянного напряжения.

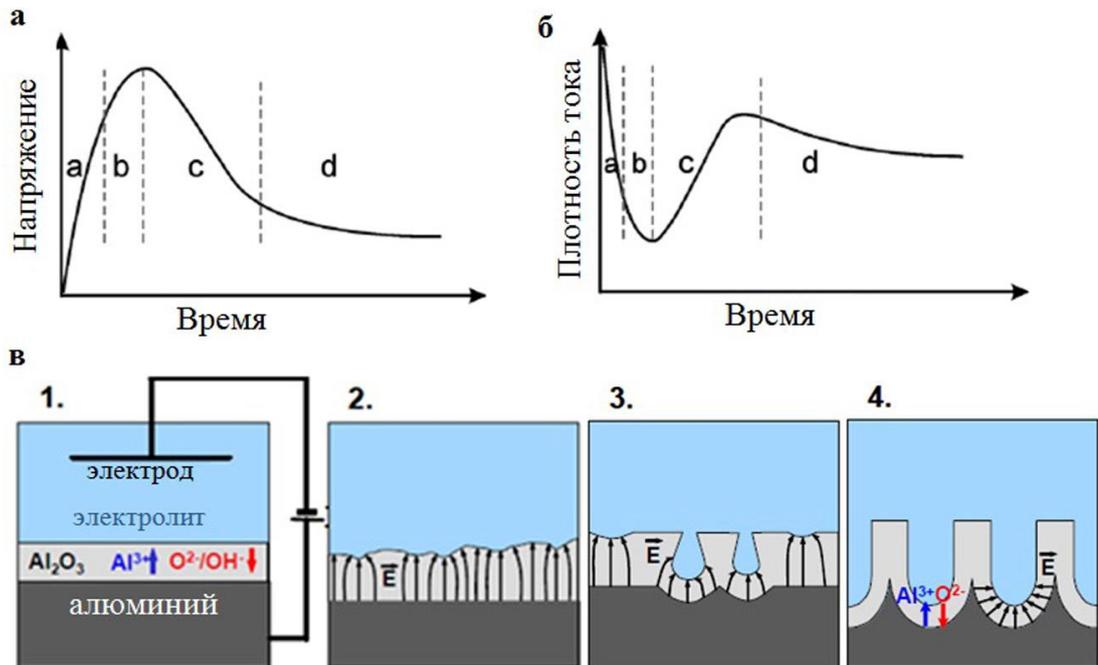


Рис.1.9 Кривые анодирования для алюминия [29,30]:

- (a) Кривая "напряжение-время" для анодирования при постоянном токе
- (b) График "ток-время" для анодирования методом постоянного напряжения

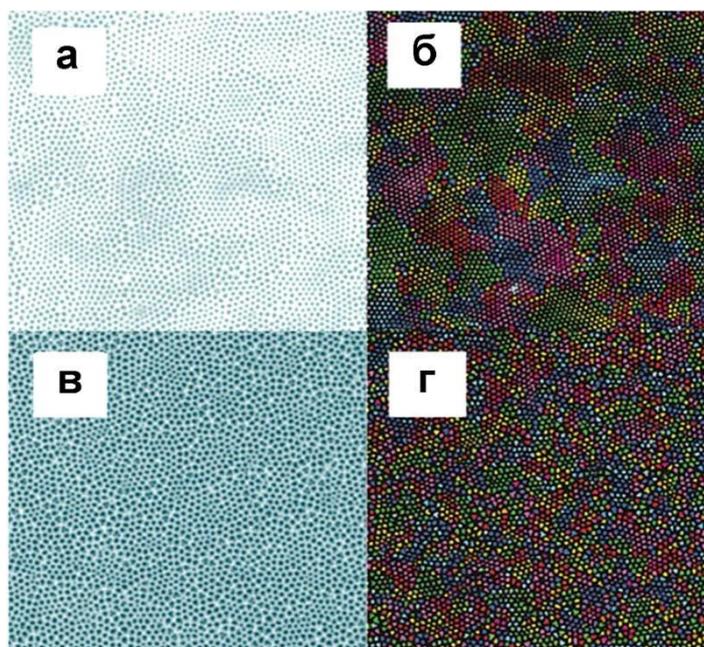


Рис. 1.10 СЭМ-изображения пористых АОА, сформированных в 1% H_3PO_4 в течение 24 ч (а) и 48 ч (б), а также их изображения, подвергнутые обработке с целью определения размера доменов поликристаллической мезоструктуры, соответственно, (с) и (d) [70]

В 2015 году Н. М. Яковлев др. предположили, что традиционное анодирование обеспечивает формирование оксидов с «аморфной» мезоструктурой при сохранении близкого к гексагональному порядка в основном только для соседних ячеек, анодирование алюминия в особых условиях самоорганизованного роста приводит к образованию пористых АОА с «поликристаллической» мезоструктурой (рисунок 1.10), которая характеризуется появлением хаотически разупорядоченных «зерен» или доменов.

Zhao et al [28] получили идеальные шаблоны ААО с высокоупорядоченной структурой пор путем анодирования в растворе серной кислоты, содержащем $Al_2(SO_4)_3$, используя метод анодирования постоянным током. Интересно, что пленки ААО, приготовленные в этих условиях, имеют новую структуру пор. Каждая большая пора окружена шестью малыми порами диаметром 40 нм, в то время как малые поры имеют диаметр 15 нм. Из схемы ячеек клетки на обратной стороне мембраны видно, что каждая большая пора расположена в центре ячейки клетки, а малые поры - в каждой вершине

шестиугольника клетки. При перфорации обратной стороны мембраны методом химической эрозии, перфорация смесью CuCl_2 и HCl привела только к открытию мелких пор, тогда как погружение в раствор фосфорной кислоты привело к открытию как крупных, так и мелких пор.

(a) СЭМ-изображение поперечного сечения; (b) СЭМ-изображение поверхности (масштабные линейки на всех рисунках - 100 нм)

После анодирования полученная пленка ААО прочно сцепляется с алюминиевой подложкой, так как между пористым слоем и алюминиевой подложкой имеется барьерный слой толщиной от нескольких десятков до сотен нанометров. Для дальнейшего нанесения пленки ААО необходимы соответствующие последующие процессы обработки, такие как истончение барьерного слоя, отслаивание пленки ААО, сквозное отверстие пленки ААО и т.д. Для улучшения процесса приготовления ААО и расширения сферы его применения была проведена большая исследовательская работа.

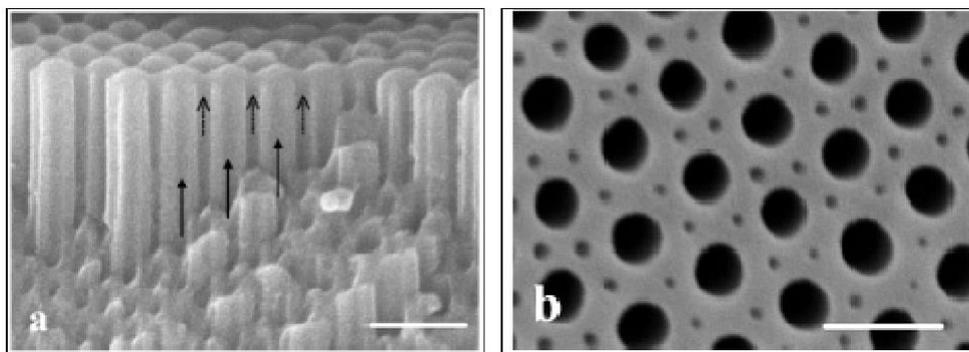


Рис.1.11 Новые дырчатые структуры ААО, полученные анодным окислением постоянным током [28]

После приготовления пленки ААО получается структура ААО/блокиратор/алюминиевая матрица, и некоторые из широко используемых методов получения наноматериалов требуют истончения слоя блокиратора между пористым слоем пленки ААО и алюминиевой матрицей для последующих операций. Например, при подготовке металлических или полупроводниковых нанопроволок с использованием ААО в качестве шаблона часто используются методы электрохимического осаждения на постоянном токе. Однако наличие изолирующего барьерного слоя на дне лунки ААО препятствует хорошему

электрическому контакту между раствором и алюминиевой подложкой, что мешает эффективному переносу ионов металла из раствора к электронам, загруженным на алюминиевую подложку в процессе электрохимического осаждения. Одним из эффективных решений является уменьшение толщины блокирующего слоя настолько, чтобы обеспечить туннелирование электронов. Конечно, электрохимическое осаждение металлических или полупроводниковых нанопроволок на дно отверстий ААО также может быть достигнуто без истончения барьерного слоя, если используется электрохимическое осаждение переменного тока. Это достигается за счет использования электрических свойств барьерного слоя, который состоит из оксида алюминия, вентильного оксида металла с диодноподобными свойствами одиночной проводимости [31]. В отрицательном полупериоде он действует как изолятор, предотвращая окисление и растворение анализируемого металла и тем самым позволяя электрохимическое осаждение под переменным током и рост нанопроводов внутри ААО.

Обычно для истончения барьерного слоя используются методы ограничения напряжения [9] или тока [32], окисление после анодирования, а также химическая эрозия [33] и обратная электроэрозия [34,35].

Метод ограничения напряжения (или метод понижения напряжения) был впервые предложен Фурно в 1989 году [9] и основан на принципе, что толщина барьерного слоя пропорциональна величине приложенного напряжения. Работа основана на поэтапном снижении приложенного напряжения (с определенной скоростью) до более низкого напряжения после завершения анодирования.

Принцип основан на том, что толщина барьерного слоя пропорциональна приложенному напряжению окисления. При низких напряжениях окисления скорость роста оксидной пленки на границе барьерный слой/алюминиевая подложка ниже скорости растворения поля на границе раствор/барьерный слой, что приводит к уменьшению толщины барьерного слоя. После этого процесса толщина барьерного слоя может быть уменьшена до значительной степени, что

уменьшает связь между пленкой ААО и подложкой Al и облегчает отслаивание ААО. Более поздние исследователи также использовали метод ограничения тока, который основан на том же принципе, что и метод ограничения напряжения. Saedi et al [32] предполагают, что модификация барьерного слоя необходима для равномерного электрохимического осаждения массивов нанопроводов. Пленки ААО с толстым барьерным слоем должны быть модифицированы, чтобы позволить электронам проникать через барьерный слой за счет эффекта туннелирования. С другой стороны, тонкие барьерные слои должны быть соответствующим образом утолщены для поддержания достаточной механической прочности, чтобы выдержать тепло процесса анодного окисления. Утончение барьерного слоя позволяет сформировать древовидную структуру в барьерном слое у основания отверстия ААО, что облегчает последующее электрохимическое осаждение. Образование такой структуры обусловлено неоднородным растворением барьерного слоя в процессе утонения.

Так называемый метод химической эрозии [33], который использует коррозионное действие фосфорной кислоты для растворения барьерного слоя с целью его утонения, по сути, аналогичен процессу погружения в фосфорную кислоту через сквозное отверстие, при котором ААО/барьерный слой/алюминиевая подложка, полученная после анодирования, погружается в разбавленный раствор фосфорной кислоты (обычно 5% по массе) при 30°C на определенный период времени. Несомненно, эрозия раствора фосфорной кислоты для истончения барьерного слоя неизбежно разъедает стенки пор пленки ААО и приводит к расширению пор, что обычно происходит только в течение короткого периода времени.

В отличие от этого, метод обратной электроэрозии меняет полярность напряжения после завершения анодного окисления и использует ААО/барьер/алюминиевую подложку в качестве катода, используя миграцию ионов под воздействием электрического поля, чтобы вызвать накопление коррозионных ионов на дне отверстия, где барьерный слой будет растворен,

когда его концентрация достигнет определенного уровня, что приведет к уменьшению толщины барьерного слоя или даже его полному удалению. Согласно литературным данным, обратная электроэрозия *in situ* в растворах серной кислоты [34] и KCl [35] использовалась для уменьшения толщины барьерного слоя путем изменения полярности напряжения и приложения небольшого напряжения (3-5 В). [35] исследовали катодную поляризацию для полного удаления барьерного слоя в нейтральных растворах KCl и обсудили влияние катодной поляризации на структуру ААО и алюминиевую подложку. Сквозные пленки ААО были собраны на алюминиевых подложках и Nb / SiO_x / Si с применением соответствующих обратных потенциалов, температур электролиза и времени электролиза.

При последующей обработке пленок ААО необходимо было отделить пленку ААО от алюминиевой подложки и удалить барьерный слой, покрывающий дно пор, с целью их открытия. Это необходимо, поскольку пленки ААО используются в качестве шаблонов для приготовления наноматериалов, где обычные методы, такие как химическое осаждение из паровой фазы, требуют высоких температур, а наличие остаточного металлического алюминия ограничивает температуру приготовления до 660°C. Для других применений, таких как разделение газа и жидкости, наночистота и т.д., часто требуется, чтобы пленки ААО имели две стороны через мембрану. Для других применений, таких как разделение газа и жидкости, наночистота и т.д., где требуется двухсторонняя мембрана со сквозным отверстием, необходим процесс со сквозным отверстием. Обычно это достигается химической эрозией, например, удалением алюминиевой подложки путем травления насыщенным раствором HgCl₂ или SnCl₂ или смесью CuCl₂ и HCl, с последующим химическим растворением обратного блокирующего слоя в соответствующей концентрации фосфорной кислоты. Однако при использовании обычных методов химической эрозии трудно сохранить целостность сквозной структуры пленок ААО, так как точный контроль времени сквозного отверстия является очень деликатным, а

чрезмерная эрозия может легко привести к разрушению отверстий. Кроме того, в процессе работы мембраны ААО часто загрязняются растворами, содержащими ионы тяжелых металлов, таких как ртуть, олово, медь и др. Для получения идеальной пленки ААО со сквозной структурой, не загрязненной ионами тяжелых металлов, часто используется защитный слой для удаления загрязнения и предотвращения повреждения структуры пор во время процесса, и найти подходящий защитный слой довольно сложно. Хотя были предприняты полезные попытки [36] решить эти проблемы, процессы зачистки и сквозного отверстия все еще трудно и долго контролировать.

При традиционной обработке пленок ААО отслаивание и перфорация пленки - это два отдельных процесса, которые являются громоздкими и трудоемкими. Традиционные методы химического воздействия на алюминиевую подложку или обратного электрофолиатинга пленок ААО часто приводят к пленкам ААО с барьерным слоем толщиной от нескольких десятков до сотен нм вблизи основания алюминиевой подложки, что также требует погружения в раствор фосфорной кислоты для удаления барьерного слоя для достижения пористости. Если время слишком мало, барьерный слой не будет полностью удален и пористость не будет достигнута; если время слишком велико, может произойти чрезмерная эрозия, что приведет к разрушению шаблона.

Если будет найден процесс для достижения быстрого отслаивания и сквозного отверстия пленок ААО и прямого получения ААО с большой площадью, полным и сквозным отверстием, это, несомненно, может уменьшить влияние последующей обработки на морфологию ААО, упростить процесс подготовки и значительно сократить цикл подготовки ААО, а полученные двусторонние сквозные ААО могут быть непосредственно использованы для роста нанотрубок или использованы в качестве электродов для нанопроводов после напыления золота. Большое значение имеет то, что полученные двусторонние сквозные ААО могут быть использованы непосредственно для

выращивания нанотрубок или в качестве электродов для электрохимического осаждения нанопроводов после напыления золота.

Многие исследователи изучали этот возможный метод [37,38,39,40], и после разработки соответствующего процесса было сделано много улучшений и оптимизаций для дальнейшей оптимизации или упрощения последующей обработки ААО, а некоторые исследователи предложили возможный механизм сквозного отшелушивания после систематических исследований.

Lira et al [37] первыми предположили, что зачистка мембран смесью перхлорной кислоты и бутандиона может обеспечить эффект сквозного отверстия. Использованный ими экспериментальный метод заключался в замене исходного электролита смесью перхлорной кислоты и бутандиона в соотношении 1:1 после завершения анодного окисления и приложении импульса напряжения примерно на 15В выше, чем напряжение анодного окисления в процессе приготовления ААО, и отслоение пленки ААО от алюминиевой подложки могло быть достигнуто в течение 1-3 с. Что еще более важно, барьерный слой также удаляется с пленки ААО во время этого процесса, оставляя отдельный пористый слой незакрепленной пленки ААО, и наблюдения СЭМ показывают, что обратная сторона пленки ААО пористая и находится в центре первоначального полусферического барьерного слоя, т.е. пленка, полученная этим методом, является сквозной с обеих сторон.

Yuan et al [38] провели анодное окисление в смеси перхлорной кислоты и бутандиона для достижения отслаивания пленок ААО, приготовленных в щавелевой кислоте. Приложенное напряжение отшелушивания было примерно на 5-10 В выше, чем напряжение подготовки пленки ААО, а продолжительность процесса составляла около 3 с. Наблюдения РЭМ подтвердили, что сквозная пористость составляла практически 100%. Впоследствии они провели систематическое исследование процесса пилинга и дали объяснение возможных механизмов [41].

Во-первых, было исследовано влияние приложенного импульса напряжения, и было обнаружено, что после приложения импульса напряжения наблюдались высокие пики тока в диапазоне 0-1,5 с, причем самый высокий пиковый ток и лучшие результаты сквозных отверстий были получены при увеличении приложенного импульса напряжения на 10 В выше исходного напряжения подготовки. Результаты исследования электролита, используемого в процессе зачистки, показывают, что для системы электролита на основе перхлорной кислоты добавление других растворителей, таких как этанол, вода и полиэтилен, позволяет достичь зачистки сквозных отверстий с меньшим растворением и коррозией трафарета ААО; в то время как другие растворы, такие как соляная и азотная кислота, могут быть использованы в качестве электролита, они более коррозионны к пленке ААО, вызывая частичное растворение пленки ААО и расширение пор. В качестве электролита был использован раствор фосфорной кислоты и бутандиона, но он не достиг цели стриппинга. Они пришли к выводу, что многопротонные кислоты не подходят в качестве электролитов зачистки, поскольку анодное окисление алюминия в этих электролитах является динамическим равновесным процессом, и скорость образования оксидной пленки совпадает со скоростью растворения, вызванного эффектом растворения под действием поля, что не позволяет достичь цели растворения барьерного слоя. Наиболее подходящим электролитом для зачистки сквозных отверстий является система растворов перхлорной кислоты, содержащая бутандион или этанол. Они предложили следующий механизм: когда импульс напряжения прикладывается к подложке ААО/блокатор/алюминий в высококонцентрированном растворе неорганической кислоты с одним протоном, электрическое поле распространяется в основном через изолирующий слой блокатора, и хотя алюминиевая подложка находится в тесном контакте с оксидной пленкой, а не непосредственно с раствором, высокая концентрация протонов проникает в слой блокатора, вызывая эффект электрохимической полировки. Процесс

электрохимической полировки, происходящий в нижней части барьерного слоя, приводит к резкому увеличению величины тока.

По мере протекания процесса электрохимической полировки микроструктура поверхности алюминиевой подложки вблизи дна отверстия быстро становится более гладкой, во время которого скорость растворения оксидной пленки превышает скорость образования, так что на поверхности алюминиевой подложки не накапливается оксидный слой, а слой пористой пленки ААО способен отделиться от алюминиевой подложки. Вместе с процессом отслоения пленки на дне отверстия происходит ускоренное растворение барьерного слоя под действием поля, причем скорость растворения барьерного слоя растет экспоненциально с увеличением напряженности приложенного электрического поля. Кроме того, локальное повышение температуры, вызванное переходным высоким током, в свою очередь, ускоряет растворение барьерного слоя на границе раздела между барьерным слоем и алюминиевой подложкой. Благодаря этим двум процессам растворения, если импульс напряжения достаточно высок, растворение барьерного слоя в наномасштабе может произойти за очень короткое время, что приведет к отслоению пленки ААО от алюминиевой подложки. Поэтому для успешного осуществления процесса пилинга необходим соответствующий переходный большой ток. Достаточно высокий ток может вызвать более быстрое растворение алюминия для облегчения отрыва пленки ААО от алюминиевой подложки, а высокое тепловыделение также способствует быстрому растворению барьерного слоя. Количество воды в системе перхлорной кислоты имеет большое значение для получения высококачественной пленки ААО. Чем выше концентрация воды, тем больше возникал переходный ток, и очень хрупкая и рыхлая пленка отслаивалась. Таким образом, добавление бутандионовых добавок может снизить концентрацию воды и тем самым способствовать получению высококачественных, прочных пленок ААО.

Чен и другие [39] использовали импульс напряжения, приложенный к смеси перхлорной кислоты и этанола, для достижения сквозного отрыва пленок ААО и использовали модель распределения электрического поля для объяснения возможного механизма сквозного отрыва. Исследуя влияние приложенного импульса напряжения и состава используемого электролита, было обнаружено, что размер пор на обратной стороне пленки ААО после зачистки сквозных отверстий тесно связан с приложенным напряжением, причем чем больше приложенное напряжение, тем больше диаметр пор на обратной стороне, но слишком большое напряжение может легко привести к разрыву пленки, и поэтому используемое напряжение зачистки должно контролироваться в соответствующем диапазоне для пленок ААО, приготовленных в щавелевой кислоте. Для пленок ААО, приготовленных в щавелевой кислоте, приложенное напряжение зачистки на 5-10 В выше, чем исходное напряжение анодирования, чтобы получить пленку со сквозными отверстиями и диаметром задней поры, сравнимым с диаметром передней стороны. Анализ различных соотношений используемых компонентов электролита показал, что чем выше содержание этанола в электролите, тем выше ток, генерируемый в процессе пилинга, и тем лучше эффект отслаивания сквозных отверстий, причем наилучшее соотношение, полученное в экспериментах, составляет примерно 1:2 или 1:1.

Согласно модели распределения электрического поля, когда электрическое поле прикладывается к подложке ААО/блокатор/алюминий, резкое падение напряженности электрического поля происходит на границе раздела между пористым слоем ААО и слоем блокатора, на основании чего они сделали вывод, что эффект отслаивания зависит только от напряженности электрического поля на слое блокатора и что эффект отслаивания может быть достигнут, только если напряженность электрического поля достигает определенного значения. Чем толще пористый слой пленки ААО и больше толщина барьерного слоя, тем больше напряжение отслаивания, необходимое для достижения сквозного отслаивания. Они предполагают, что механизм этого

метода заключается в том, что барьерный слой на дне отверстия проникает в него в результате высокоскоростного растворения барьерного слоя под действием импульса напряжения, приложенного к подложке ААО/барьерный слой/алюминий в концентрированном растворе перхлорной кислоты, и что химическое растворение барьерного слоя, вызванное процессом растворения под действием поля, дополнительно облегчается за счет тепла, генерируемого в наномасштабе.

Gao et al [40] использовали новый электрохимический метод для очистки и открытия мембран ААО за один шаг, используя экологически чистую смесь перхлорной кислоты и метанола, и процесс очистки был завершен в течение 5-15 с. По сравнению с традиционным двухстадийным процессом, электрохимический метод является простым, быстрым и экологически чистым, в результате чего получаются мембраны ААО с большой площадью и полной сквозной структурой. Сравнивая морфологию пленок при различных процессах удаления, они пришли к выводу, что электрохимический метод превосходит химическую эрозию. Возможный механизм зачистки заключается в том, что когда на аноде происходит электрохимическая реакция $4\text{OH}^- + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, пузырьки, образующиеся на дне образца, собираются между глиноземом и слоем алюминия, и возникающее давление газа вызывает появление микропустот на границе раздела, и быстрое проникновение электролита вызывает коррозионное растворение глинозема, а выделение большого количества кислорода также вызывает пассивацию металлической алюминиевой подложки на границе раздела и образование плотного оксидного слоя, таким образом. В то же время, барьерный слой разрушается потоком воздуха и становится пористым под двойным воздействием сильной кислотной коррозии.

Из приведенного выше обзора предыдущих работ видно, что электролиты, используемые для снятия сквозных отверстий с мембран ААО, обычно содержат перхлорную кислоту, и во всех экспериментах с хорошими

результатами снятия сквозных отверстий использовались электролиты на основе перхлорной кислоты.

1.3. Значимость выбранной темы и основной работы

Пористый анодный оксид алюминия (ААО) получил широкое применение в качестве шаблона для получения упорядоченных массивов наноматериалов, а также в качестве наномембран для процессов фильтрации. Его высокоупорядоченные массивы пор, высокое аспектное соотношение, относительно простой процесс приготовления, низкая стоимость, высокая термостойкость и растворимость в кислотах и щелочах дают много преимуществ по сравнению с другими широко используемыми полимерными шаблонами и шаблонами из пористого кремния для приготовления массивов 1D наноматериалов.

Пористая пленка ААО имеет высокоупорядоченный массив пор, диаметр и расстояние между порами, а также толщину пленки, все эти параметры можно контролировать, что делает ее эффективной для получения одномерных массивов наноматериалов с заданными геометрическими характеристиками.

Пористые пленки ААО, приготовленные методом анодного окисления в кислых электролитах, имеют высокую удельную площадь поверхности и обладают не только высокой адсорбционной, но и гидрофильной способностью.

Цель работы: разработка методики анодирования алюминия для получения наноструктурированного анодного оксида алюминия с мономодальным распределением пор по размерам.

Задачи:

1. Запись параметров (изменения тока) во время анодного окисления при фиксированном напряжении для исследования принципа образования пленки;
2. Получение высокоупорядоченных пленок анодного оксида алюминия с использованием водного электролита щавелевой кислоты;

3. Определение характеристик поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Экспериментальные материалы

В таблице 2.1 приведены материалы и реагенты, которые были использованы в представленной работе.

Таблица 2.1

Экспериментальные материалы

Применение	Название	Формула	Чистота
Электрод	Алюминиевая фольга высокой чистоты А99	Al	99.99%
	Pt катод	Pt	100%
Электрополировка	Серная кислота	H ₂ SO ₄	Аналитический реагент, х.ч.
	Хромовый ангидрид	CrO ₃	Аналитический реагент, х.ч.
Электролит	Щавелевая кислота	C ₂ H ₂ O ₄	Аналитический реагент
Увеличение свободной электроники	Уксусная кислота	CH ₃ COOH	Аналитический реагент, х.ч.
Одностороннее покрытие	Парафин	C _n H _{2n+2}	х.ч.

Все материалы и оборудование предоставлены для работы университетом.

2.2. Экспериментальное оборудование

В таблице 2.2 приведено оборудование, которое было использовано в представленной работе.

Таблица 2.2

Экспериментальное оборудование

Применение	Название
Взвешивание электролита	Электронные весы
Источник питания со стабилизированным постоянным током	Источник питания
Для содействия ионному обмену	Электромагнитное перемешивание
нагревание	Электрическая плита

Стабилизация экспериментальной температуры

Термостатический горшок для водяной бани

2.3. Методы и средства определения характеристик

2.3.1 Цифровой мультиметр

В данном эксперименте используется цифровой мультиметр для измерения тока во время анодирования с точностью 0,001А.

2.3.2 Сканирующая атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовые микроскопические исследования рельефа поверхности образцов проводились на сканирующем микроскопе НаноЛаборатория ИНТЕГРА Аура (ОАО "НТ-МДТ") (рис.2.1) в Наноцентре ТПУ, г. Томск.

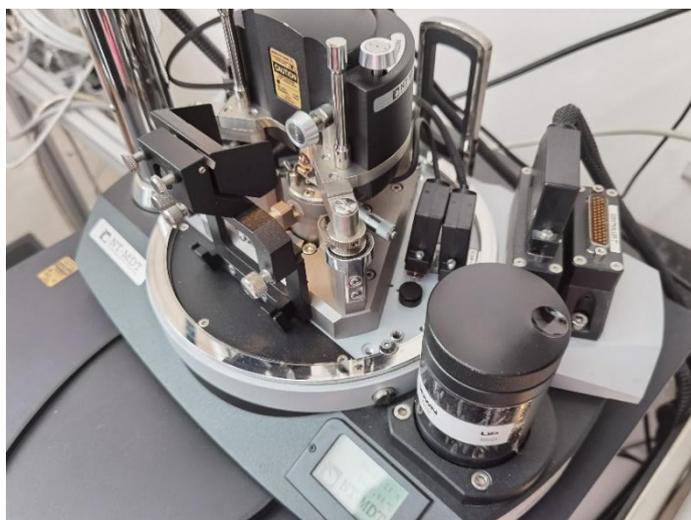


Рис 2.1 Сканирующий микроскоп НаноЛаборатория ИНТЕГРА Прима (ОАО "НТ-МДТ")

Использовался алмазоподобный кантилеверный луч высокого разрешения (NSG01-A) с длиной 125 мкм, резонансной частотой 87-230 кГц, радиусом кривизны иглы 10 нм, постоянной силой 1,45-15,1 Н/м и длиной иглы 14-16 мкм. Размер сканируемой области варьируется от 1 до 50 мкм. Выбирается скорость сканирования и шаг, т.е. амплитуда колебаний кантилевера. Основное внимание уделялось получению наиболее четких и контрастных АСМ-изображений. Морфология образцов АОА, измеренных на воздухе

полуконтактным методом. Морфология полированных алюминиевых образцов измеряется на воздухе контактнм способом.

В результате измерений получают цифровые профили 1D, изображения 2D и 3D поверхности. Обработка микрофотографий включает использование программного обеспечения Gwyddion и Image Analysis 9 для анализа стандартных среднеарифметических параметров поверхности.

2.3.3 Растровый электронный микроскоп

Сканирующий электронный микроскоп - это электрооптический прибор, который был разработан после просвечивающего электронного микроскопа. Процесс формирования изображения включает в себя сканирование различных сигналов (например, вторичных электронов), возбуждаемых от образца падающим электронным пучком (часто называемым электронным зондом), и, после обнаружения и методологии, формирование сканированного изображения топографии поверхности образца, его состава и других физических и химических свойств на фототрубке.

Исследования морфологии поверхности и элементного состава покрытий проводили методом РЭМ (растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7500FA в Наноцентре ТПУ, г. Томск, рис.2.2). Образцы готовились с помощью вакуумного поста ВУП-4 (рабочий вакуум $5 \cdot 10^{-5}$ тор, ток испарителей 50 А) методом угольных реплик.



Рис.2.2 Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7500FA

Исследования проведены в режиме backscattered (CZ BSD) micrograph, и SE (secondary electron) detection для исследования морфологии поверхности (SE) и приповерхностного слоя (BSD).

Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Основной целью данного раздела является оценка перспектив развития и планирование финансовой и коммерческой ценности конечного продукта, представленного в рамках научно-исследовательской работы. Коммерческая ценность определяется не только наличием более высоких технических характеристик над конкурентными разработками, но и тем, насколько быстро разработчик сможет ответить на следующие вопросы - будет ли продукт востребован на рынке, какова будет его цена, каков бюджет научных исследований, какое время потребуется для продвижения разработанного продукта на рынок.

Данный раздел предусматривает рассмотрение следующих задач:

- Оценка коммерческого потенциала разработки.
- Планирование научно-исследовательских работ;
- Расчет бюджета научных исследований;
- Определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности исследования.

Целью магистерской диссертации является применение атомно-силовой микроскопии для исследования пористого анодного оксида алюминия.

4.2 Предпроектный анализ

4.2.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Ультратонкий шаблон ААО (анодный оксид алюминия), или ультратонкий пористый нано-шаблон, его отверстие представляет собой двухпроходную структуру ААО, представляет собой однопроходный шаблон ААО, чтобы барьерный слой был удален, их толщина составляет всего от десятков до сотен нанометров, широко используемый при подготовке массивов наноточек, массивов нанопроволок и другой обработки поверхности подложки.

Ультратонкий шаблон ААО размер пор равномерный, расположение отверстий ближнее упорядоченное, глиноземистый материал так, что он прозрачен в полосе видимого света и электрически изолирован. По отношению к другим графическим средствам подготовки наноструктур (таким как литография, электронно-лучевая экспозиция, фокусированное ионное травление) уникальным преимуществом ультратонкого шаблона ААО является то, что он может быть легко получен в диапазоне квадратных сантиметров, а также низкая наноразмерная микроструктура, по отношению к электронно-лучевой литографии, фокусированному ионно-лучевому травлению и другим методам, его низкая стоимость.

4.2.2 Анализ конкурентных решений

В ходе исследования было рассмотрено использование атомно-силовой микроскопии для изучения пористого анодного оксида алюминия для двух образцов различного состава:

Анодный диск (анодиск 13);

Анодный диск (анодиск 50).

Необходим детальный анализ, так как каждый образец имеет свои преимущества и недостатки. В таблице 4.1 представлено сравнение исследований конкурентов и исследований, проведенных НИ, с точки зрения технических и экономических критериев для оценки эффективности.

В ходе исследования были изучены две конкурирующие работы по исследованию пористого анодного оксида алюминия (АОА) были рассмотрены:

1) Исследование АОА с помощью сканирующей электронной микроскопии

2) Исследование АОА с помощью атомно-силовой микроскопии.

Оценочная карта сравнения конкурентных технических решений

№	Критерии оценки	Вес критерия	Баллы				Конкурентоспособность			
			Бф	Бк1	Бк2	Бк3	Кф	К1	К2	К3
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Технические критерии оценки ресурсоэффективности										
1	Актуальность исследования	0,1	5	3	4	0,5	0,3	0,4	0,1	5
2	Чистота материала	0,3	5	3	3	0,85	0,51	0,51	0,3	5
3	Оборудование и пробоподготовка	0,2	5	2	3	0,6	0,24	0,36	0,2	5
4	Простота изготовления	0,06	5	3	4	0,2	0,12	0,16	0,06	5
5	Надежность	0,05	4	3	3	5	0,2	0,15	0,15	0,25
6	Эффективность	0,04	5	5	5	0,2	0,2	0,2	0,04	5
Экономические критерии оценки эффективности										
1	Цена сырья	0,18	4	5	3	0,48	0,6	0,36	0,18	4
2	Предполагаемый срок эксплуатации	0,05	4	3	4	0,2	0,15	0,2	0,05	4
3	Финансирование научной разработки конкурентных товаров и разработок	0,07	5	4	4	0,35	0,28	0,28	0,07	5
	Итого	1	38	28	30	3,38	2,4	4,47	1	38

На основании этого анализа можно сделать вывод, что уязвимость конкурирующих технических решений в основном обусловлена разнообразием продукции. После более чем десяти лет разработки процесс производства этого продукта стал близким к зрелому и стабильному, а различия между несколькими рабочими продуктами, представленными в настоящее время на рынке, заключаются в основном в типе, причем некоторые компании разрабатывают более одного типа трафарета, который может быть выбран потребителем.

Самым сильным конкурентом можно считать Topmembranes Technology Co., Ltd. Его главные достоинства - широкий ассортимент и отличные параметры продукции.

Преимуществом собственной разработки является оптимизация процесса производства этого продукта и снижение затрат, при этом мы продолжаем разрабатывать новые виды трафаретов.

4.2.3 SWOT-анализ

SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Матрица составляется на основе анализа рынка и конкурентных технических решений, и показывает сильные и слабые стороны проекта, возможности и угрозы для разработки.

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде. Матрица SWOT представлена в таблице 4.2.

Таблица 4.2

SWOT-анализ

	Сильные стороны	Слабые стороны
	С1. Простота изготовления изделия.	СЛ1. Отсутствие ссылок и материалов для соответствующих научных исследований.
	С2. Высокая чистота материала	СЛ2. Высокие требования к экспериментальному и исследовательскому оборудованию.
	С3. Низкая стоимость оборудования и простая пробоподготовка	СЛ3. Эксперименты имеют погрешности и неопределенности.
	С4. Квалифицированный персонал.	СЛ4. Эксперименты имеют погрешности и неопределенности.
Возможности	Направления развития	Сдерживающие факторы

В 1	Использование оборудования ИШНПТ ТПУ и ИФПМ СО РАН.	В1С1С2С3С4 Оборудование ИШНПТ ТПУ и ИФПМ СО РАН позволяют изготавливать изделия по данной технологии.	В1СЛ2СЛ3СЛ4. Никакие возможности оборудования не убергут на 100% продукцию от погрешностей и неточностей.
В 2	Появление потенциального спроса на новые разработки.	В2С1С2С3С4. Простое изготовление и малая пробоподготовка, соответствует потенциальному спросу на новые исследования.	В2СЛ1СЛ3СЛ4. Появлению спроса может помешать недостаточность литературных данных, высокие требования к оборудованию и погрешности в результате.
В 3	Внедрение технологии в области микроэлектроники.	В3С1С2С3С4. Высокая чистота материала и простое изготовление являются хорошим основанием для внедрения технологии в области микроэлектроники.	В3СЛ2СЛ3СЛ4. В микроэлектронике часто нужно быстрое и точное решение. Погрешности здесь неприемлемы.
В 4	Внедрение на мировой рынок, экспорт за рубеж.	В4С1С2С3С4. Высокая чистота материала и простое изготовление являются основой для экспорта за рубеж и выхода на мировой рынок.	В4СЛ3СЛ4. Внедрение на мировой рынок требует точности экспериментов. Чем меньше погрешности, тем лучше.
Угрозы		Угрозы развития	Уязвимости:
У 1	Снижение стоимости разработок конкурентов.	У2С1С2С3С4. Наши продукты обладают лучшими свойствами, являются более привлекательными на мировом рынке.	У2СЛ1СЛ2СЛ3. Недостаточность литературных данных, долгая реализация вместе с исследованиями могут дать выиграть время конкурентам.
У 2	Появление зарубежных аналогов и более ранний их выход на рынок.		

В результате SWOT-анализа показано, что на преимущества разрабатываемой технологии преобладают над ее недостатками. Данные недостатки, которые на данный момент на практике не устранены, но в теории уже есть возможности для их устранения. Результаты анализа учтены в дальнейшей научно-исследовательской разработке.

Соотношения параметров представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта					
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	+	+	+	+
	B2	+	+	+	+
	B3	+	+	+	+
	B4	+	+	+	+

Слабые стороны проекта					
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	-	+	+	+
	B2	+	-	+	+
	B3	-	+	+	+
	B4	-	-	+	+

Сильные стороны проекта					
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4
	У1	-	-	-	-
	У2	+	+	+	+

Сильные стороны проекта					
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4
	У1	-	-	-	-
	У2	+	+	+	-

4.2.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Для этого необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта. Перечень вопросов приведен в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4

2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	5
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	3	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	3
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	2
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	4	2
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	3	2
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	3
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	4
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	5	4
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	3	4
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	3
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	3
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	2	2
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
	ИТОГО БАЛЛОВ	50	40

Итоговые значения проработанности научного проекта и знания у разработчика лежат в диапазоне от 40 до 50, что говорит о средней перспективности проекта. Многие аспекты вывода продукта на рынок не были учтены, а также проявляется недостаток знаний. Следовательно, требуется дополнительные затраты на наём или консультации у соответствующих специалистов.

4.2.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Перспективность данного научного исследования выше среднего, поэтому не все аспекты рассмотрены и изучены. Таким образом, для организации предприятия этого недостаточно (пункт 4 – 8 не подходят). Но так как основной научно-технический задел определен, этого достаточно для коммерциализации для следующих методов (пункты 1 - 3): Торговля патентной лицензией; передача ноу-хау и инжиниринг. Степени проработанности научного проекта и уровень знаний разработчика достаточно для реализации пунктов, которые были выбраны.

4.3. Инициация проекта

В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта.

4.3.1. Цели и результаты проекта

Перед определением целей необходимо перечислить заинтересованные стороны проекта. Информация по заинтересованным сторонам представлена в таблице 4.5:

Таблица 4.5

Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидание заинтересованных сторон
Пользователь	Простота в использовании программного продукта
Разработчик	Получение прибыли со своего продукта
Научный руководитель, студент	Выполненная выпускная квалификационная работа

Цели и результат проекта представлены в таблице 4.6:

Таблица 4.6

Цели и результат проекта

Цели проекта:	<ul style="list-style-type: none"> ● Прочитать литературу и обобщить экспериментальные методы ● Сформулировать экспериментальный план, экспериментальные параметры.
---------------	---

	<ul style="list-style-type: none"> ● Производство продукции ● Охарактеризовать с помощью атомно-силового микроскопа ● Регистрировать различные изменяющиеся параметры в процессе эксперимента и обсуждать различия.
Ожидаемые результаты проекта:	Успешное внедрение разработки в соответствующие компании.
Критерии приемки результата проекта:	Успешное тестирование функционала в соответствии с функциональным требованием.
Требования к результату проекта:	<p>Требование:</p> <ul style="list-style-type: none"> ● изучить принцип роста оксидной пленки и обобщить влияние различных параметров на ее поверхность ● Усовершенствовать экспериментальные этапы и методы

4.3.2. Ограничения и допущения проекта

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а также «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта. Эту информацию представить в табличной форме (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Ограничения проекта

Фактор	Ограничения
1.2.3.1 Бюджет проекта	10000 рублей
1.2.3.1.1 Источник финансирования	НИТПУ
1.2.3.2 Сроки проекта	01.10.2019 – 31.05.2022
1.2.3.2.1 Фактическая дата утверждения плана управления проектом	12.12.2019
1.2.3.2.2 Плановая дата завершения проекта	31.05.2022

4.4. Планирование управления научно-техническим проектом

4.4.1. Иерархическая структура работ проекта

Группа процессов планирования состоит и процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

План управления научным проектом должен включать в себя следующие элементы:

- иерархическая структура работ проекта;
- контрольные события проекта;
- план проекта;
- бюджет научного исследования.

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта.

4.4.2. План проекта

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График строится в виде табл. 4.8. с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени выполнения научного проекта. При этом работы на графике следует выделить различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

Таблица 4.8

Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Код работы (из ИСР)	Вид работ	Исполнители	Т _к , ч.	Продолжительность выполнения работ												
				Февр.			Март			Апр.			Май.			
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
1	Составление и утверждение технического задания, утверждение плана-графика	Исп2	5	▨												

2	Составление и утверждение плана магистерской диссертации	Исп1 Исп2	7																
3	Обзор научной литературы	Исп1	12																
4	Выбор методов исследования	Исп1	3																
5	Планирование эксперимента	Исп1 Исп2	4																
6	Разработка и пробо-подготовка материалов	Исп1	11																
7	Исследование материала на атомно-силовом микроскопе	Исп1	33																
8	Исследование материала на сканирующем электронном микроскопе	Исп1 Исп2	12																
9	Сравнение методов	Исп1	10																
10	Обработка полученных данных	Исп1	20																
11	Оценка правильности полученных результатов	Исп1 Исп2	5																
12	Составление пояснительной записки	Исп1	15																

 – Руководитель (Р)

 – Студент (С)

4.4.3. Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научно-технического исследования учитывались все виды расходов, связанных с его выполнением. В состав затрат на создание проекта включается величина всех расходов, необходимых для реализации комплекса работ, составляющих содержание данной разработки. Расчет сметной стоимости ее выполнения производится по следующим статьям затрат:

- материальные затраты научно-исследовательской работы (НИР);
- затраты на специальное оборудование для экспериментальных работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы НИР.

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

К данной статье расходов относится стоимость материалов, покупных изделий, полуфабрикатов и других материальных ценностей, расходуемых непосредственно в процессе выполнения работ над объектом проектирования. Сюда же относятся специально приобретенное оборудование, инструменты и прочие объекты, относимые к основным средствам, стоимостью до 40 000 руб. включительно. Цена материальных ресурсов определяется по соответствующим ценникам или договорам поставки. Кроме того, статья включает так называемые транспортно-заготовительные расходы, связанные с транспортировкой от поставщика к потребителю, хранением и прочими процессами, обеспечивающими движение (доставку) материальных ресурсов от поставщиков к потребителю. Сюда же включаются расходы на совершение сделки купли-продажи (т.н. транзакции). Приблизительно они оцениваются в процентах к отпускной цене закупаемых материалов, как правило, это 5 - 20 %. Исполнитель работы самостоятельно выбирает их величину в указанных границах. Результаты расчета затрат представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9

Затраты на получение образца № 1 и № 2

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс.руб.	Общая стоимость оборудования, тыс.руб.
1.	Анодные неорганические мембраны (GE HEALTHCARE ANODISC, США)	2	68 942	137 884-
2.	Комплекс канцеляр-ских принадлежно-стей	2	500	1 000

Расчет амортизации специального оборудования

Расчет сводится к определению амортизационных отчислений, так как оборудование было приобретено до начала выполнения данной работы и эксплуатировалось ранее, поэтому при расчете затрат на оборудовании учитываем только рабочие дни по данной теме.

Расчет амортизации проводится следующим образом:

Норма амортизации: рассчитывается по формуле:

$$H_A = \frac{1}{n}$$

где n – срок полезного использования в количестве лет.

Амортизация оборудования рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{H_A N}{12} m$$

где N – итоговая сумма, тыс. руб.; m – время использования, мес.

Таблица 4.10

Затраты на оборудование

№ п/п	Наименование Оборудования	Кол-во ед.	Срок полезного использования, лет	Время использования, мес	H_A , %	Цена оборудования, руб.	Амортизация
1	Атомно-силовой микро-скоп ИНТЕГРА Аура	1	15	0,89	7	7 000 000	36 341
2	Растровый электронный микроскоп (РЭМ) JEOL JSM-7500F	1	20	0,33	5	15 000 000	20 625
Итого:				56 966 руб			

Основная заработная плата исполнителей темы

В данном разделе рассчитывается заработная плата инженера и руководителя, помимо этого, необходимо рассчитать расходы по заработной плате, определяемые трудоемкостью проекта и действующей системой оклада.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (4.5)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата $Z_{осн}$ руководителя рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб} \quad (4.6)$$

где $T_{\text{раб}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб.дн. (таблица 14);

$Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = (Z_{\text{м}} \cdot M) / F_{\text{д}} \quad (4.7)$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб (в качестве месячного оклада магистра выступает стипендия, которая составляет 21 611 руб);

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 28 раб. дней $M = 11,2$ месяца, 5 - дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала (в рабочих днях) (табл.14). Тогда,

Для руководителя:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{22100 * 10,3}{246} = 1593,2 \text{ руб.}$$

Для дипломника:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{21611 * 11,2}{213} = 1136,4 \text{ рублей}$$

Должностной оклад работника за месяц:

– для руководителя:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{мс}} * (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) k_{\text{р}} = 19513 * (1 + 0,3 + 0,2) 1,3 = 38050 \text{ руб.}$$

– для инженера:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{мс}} * (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) k_{\text{р}} = 11083 * (1 + 0,3 + 0,2) 1,3 = 21611 \text{ руб.}$$

где $Z_{\text{мс}}$ – заработная плата, согласно тарифной ставке, руб.; $k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равен 0,3; $k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок, равен 0,2; $k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равен 1,3 (для г. Томска).

Баланс рабочего времени представлен в таблице 4.11.

Таблица 4.11

Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистр
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	52	104
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	48	24
- невыходы по болезни	5	10
Действительный годовой фонд рабочего времени	246	213

Таблица 4.12

Результаты расчета основной заработной платы

Исполнители	Зб, руб.	К _{пр}	К _д	к _р	З _м , руб	З _{дн} , руб.	Т _р , раб. дн.	З _{осн} , руб.
Руководитель	19 513	0,3	0,2	1,3	38 050	1593,2	11,6	18481,1
Инженер	11 083	0,3	0,2	1,3	21611	1136,4	113,6	129095
Итого по статье З _{осн} :								147576,1

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Дополнительная заработная плата включает оплату за непроработанное время (очередной и учебный отпуск, выполнение государственных обязанностей, выплата вознаграждений за выслугу лет и т.п.) и рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} * Z_{\text{осн}} \quad (4.9)$$

где $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты ($k_{\text{доп}} = 0,15$);

$Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

Для руководителя:

$$Z_{\text{доп}} = 18481,1 * 0,15 = 2772,2 \text{ рублей}$$

В таблице 4.13 приведен расчёт основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.13

Заработная плата исполнителей ВКР, руб

Заработная плата	Руководитель	Магистр
Основная зарплата	38 050	129095
Дополнительная зарплата	2 772,2	–
Зарплата исполнителя	40 822,2	129095
Итого	169 917,2	

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) = 0,3 \cdot (18481,1 + 2772,2) = 6376 \text{ руб.} \quad (4.10)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

– для инженера:

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) = 0,3 \cdot (129095 + 19364,3) = 44537,8 \text{ руб.}$$

Накладные расходы

В эту статью относятся расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений и др. В расчетах эти расходы принимаются в размере 70 - 90 % от суммы основной заработной платы научно-производственного персонала данной научно-технической организации.

Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (4.11)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 0,3 \cdot (22100 + 2210) = 7293 \text{ руб.}$$

Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта.

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Таблица 4.14

Бюджет затрат НИИ

Затраты по статьям							
Амортизация	Сырье, материалы	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого без накладных расходов	Накладные расходы	Стоимость бюджета
56 966	138 884	147 576	221 36	50 913	416 476	47 432	463 907

В результате было получено, что бюджет затрат НИИ составит 463 907 руб.

4.5. Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Для определения эффективности исследования рассчитан интегральный показатель эффективности научного исследования путем определения интегральных показателей финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

4.5.1. Оценка сравнительной эффективности исследования

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (5.13)$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

$$\Phi_{\text{текущ.проект}} = 463907 \text{ руб.}, \Phi_{\text{исп.1}} = 488072 \text{ руб.}$$

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

$$I_{\text{финр тек.пр.}} = \Phi_{\text{тек.пр}} / \Phi_{\text{max}} = 463907 / 488072 = 0,95;$$

$$I_{\text{финр исп.2}} = \Phi_{\text{исп.2}} / \Phi_{\text{max}} = 488072 / 488072 = 1;$$

В результате расчета консолидированных финансовых показателей по двум вариантам разработки вариант 1 (текущий проект) с меньшим перевесом признан считается более приемлемым с точки зрения финансовой эффективности.

4.5.2. Интегральный показатель ресурсоэффективности

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum_{i=1}^n a_i \cdot b_i, \quad (5.14)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i^a , b_i^p – балльная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в форме таблицы (табл. 4.15).

Таблица 4.15

Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии \ Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Исп.2
1. Актуальность исследования	0,18	5	5
2. Чистота материала	0,32	4	4
3. Оборудование и пробоподготовка	0,12	5	3
4. Простота изготовления	0,08	5	4
5. Эффективность	0,12	5	5
6. Предполагаемый срок эксплуатации	0,18	4	5
ИТОГО	1	4,68	4,36

Расчет интегрального показателя для разрабатываемого проекта:

$$I_{p1} = 0,18 \cdot 5 + 0,32 \cdot 4 + 0,12 \cdot 5 + 0,08 \cdot 5 + 0,12 \cdot 5 + 0,18 \cdot 5 = 4,68$$

$$I_{p2} = 0,18 \cdot 5 + 0,32 \cdot 4 + 0,12 \cdot 3 + 0,08 \cdot 4 + 0,12 \cdot 5 + 0,18 \cdot 5 = 4,36$$

4.5.3. Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки

Вычисляется на основании показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{исп.}i} = \frac{I_{p-\text{исп.}i}}{I_{\text{финр.}i}}$$

$$I_{\text{исп.}1} = \frac{4,68}{0,95} = 4,92, I_{\text{исп.}2} = \frac{4,36}{1} = 4,36$$

Далее интегральные показатели эффективности каждого варианта НИР сравнивались с интегральными показателями эффективности других вариантов с целью определения сравнительной эффективности проекта (таблица 4.16).

Таблица 4.16

Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Текущий проект	Исп.2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,95	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,68	4,36
3	Интегральный показатель эффективности	4,92	4,36
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,84

Сравнение среднего интегрального показателя сопоставляемых вариантов позволило сделать вывод о том, что наиболее финансово- и ресурсоэффективным является вариант 1 (текущий проект). Наш проект является более эффективным по сравнению с конкурентами.

Выводы по разделу

В результате выполнения целей раздела можно сделать следующие выводы:

1. Результатом анализа конкурентных технических решений является выбор одного из вариантов реализации НИР как наиболее подходящего и оптимального по сравнению с другими.

2. В ходе планирования для руководителя и инженера был разработан график реализации этапа работ, который позволяет оценивать и планировать рабочее время исполнителей. Определено следующее: общее количество календарных дней для выполнения работ составляет 135 дней; общее количество рабочих дней, в течение которых работал инженер, составляет 130 дней; общее количество дней, в течение которых работал руководитель, составляет 31 дней;

3. Для оценки затрат на реализацию проекта разработан проектный бюджет, который составляет 463 907 руб;

4. Результат оценки эффективности ИР показывает следующие выводы:

1) значение интегрального финансового показателя ИР составляет 0,95, что является показателем того, что ИР является финансово выгодной по сравнению с аналогами;

2) значение интегрального показателя ресурсоэффективности ИР составляет 4,68, по сравнению с 4,36;

3) значение интегрального показателя эффективности ИР составляет 4,92, по сравнению с 4,36, и является наиболее высоким, что означает, что техническое решение, рассматриваемое в ИР, является наиболее эффективным вариантом исполнения.

Список научных трудов

1. Получение наноструктурных пористых материалов электрохимическим анодированием алюминия / Т. Тилеуберди, С. Цзи, Ц. Хуан [и др.] // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2020. – № 20. – С. 30-37. – DOI 10.17223/24135542/20/3.
2. Получение наноструктурных пористых материалов анодированием поверхности металлов при низкой температуре / Ц. Хуан. XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» Томск, 26– 29 апреля 2022.– Томск: ТГУ, 2022. – принято к публикации.

Приложение А

Production of nanostructured porous materials by anodizing of metal surfaces

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ02	Хуан Цзинжуй

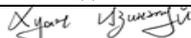
Школа	Инженерная школа новых производственных технологий	Отделение	Отделение материаловедения
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	26.05.2022
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Демьяненко Наталия Владимировна			26.05.2022

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ02	Хуан Цзинжуй		26.05.2022

CHAPTER 1. LITERARY REVIEW

1.1. INTRODUCTION

In recent years, thanks to continuous improvements in the process of producing porous anodic aluminum oxide (AAO) and advances in nanomaterial science, AAO, a somewhat obsolete material, has once again attracted a great deal of attention and new brilliance. The reason it has attracted so much attention from the materials science community is that it has some unique properties that make it a template for many new functional nanomaterials.

The template method occupies an important place in the production of ordered nanostructured materials due to its versatility in obtaining nanostructures from various materials of different sizes, such as particles, dots, lines, tubes and pores. Materials that are currently widely used as templates include porous AAO templates, porous silicon templates, polymer templates and metal templates.

With the emergence of new materials such as nanowires and nanotubes, it has been found that using porous AAO as a template is a very economical and convenient way to produce one-dimensional nanomaterials by growing limited domain effects. AAO as a template has aroused great interest in obtaining nanomaterials.

The main advantages of highly ordered AAO as a template for preparing nanomaterials are: wide distribution of pore diameters in the nanoscale range, parallel and perpendicular to each other and the plane of the template, high degree of regularity and order; high thermal stability, which meets the requirements of some high-temperature nanomaterials preparation methods; simple preparation methods and possibility to obtain accurate and fully controlled pore diameters and thickness, depending on various conditions. After obtaining the desired nanomaterial, the AAO guest template can be completely removed by dissolving the alkali to obtain the pure component of the basic nanomaterial.

AAO porous membranes with pore sizes of 5-200 nm, well-ordered pore arrays, and large specific surface area can be used as templates for filling them with nanomaterials to obtain tunable magnetic and optical properties for controlled

absorption spectroscopy, perpendicular magnetic nanomaterials [1], high-density field emission, nanosemiconductor materials, nanocapacitors, carbon nanotubes and their arrays [2,3]. arrays [2,3,4,5,6], production of porous nanomaterials, biological enzymes [7], and chemical catalysis [8], among many others.

1.2. HISTORY OF AAO RESEARCH AND RECENT DEVELOPMENTS

AAO has been studied for many years, and many scientists have proposed many theories and processes. In 1989, Furneaux et al. published information in *Nature* on the thinning of barrier layers and delamination of AAO films from aluminum substrates after anodic oxidation using the step-down method [9]. Whitney et al. reported in *Science* on the production of magnetic nanowires using porous AAO templates [10], initiating a new approach to obtaining nanomaterials. In 1995, Masuda et al. reported in *Science* the successful production of the same highly ordered metallic nanoaggregates using the first two-step oxidation method to produce highly ordered AAO templates [11], initiating a surge in the production of nanomaterials using the AAO template method, which has been used by researchers in various countries to successfully produce a wide range of nanomaterials, including carbon nanotubes, metal and metal complex nanowires, quantum dots, and so on. The most recent result was an article on the mechanism of AAO formation, published in *Nature Materials* in May 2009 [12], which presents a model of the stationary growth of these amorphous films, detailing a new feature of metal and oxygen ion transfer through a combination of electromigration and viscous fluid flow.

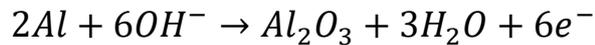
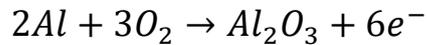
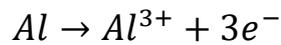
This chapter will provide a brief overview of the history of research, preparation processes, and progress in AAO application research to provide a clearer understanding of the preparation and use of AAO templates.

1.2.1. Structural modeling of porous AAO and review of the film formation mechanism

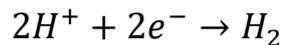
As for the formation of the anodic aluminum oxide film, this simply means that in the electrolytic cell, aluminum as an anode loses electrons and combines with the

anions in the electrolyte to form an oxide film, which, in terms of the electrode reaction, can be simply described as follows.

Anodic reaction:



Cathodic reaction:



In fact, the mechanism of the reaction of anodic oxidation of aluminum is very complicated and has been studied for 60-70 years. Many researchers at home and abroad have conducted a large number of studies on this topic, involving various influencing factors and complex experimental phenomena, and have proposed many relevant theories and models, but so far the understanding is still not unified and many unclear points remain. In conclusion, research on the mechanism of formation and structural modeling of AAO membranes lags far behind their practical application.

Although the mechanism of AAO formation is still not fully understood, research on the formation mechanism has never stopped, and many researchers and their groups have worked on it in China and abroad. For example, Thompson's group at the University of Manchester, Nilsch and Gozele's group in Germany, Masuda's group and Ono's group in Japan have published many papers on the process of AAO membrane self-organization in a number of leading journals and proposed improvements in the AAO membrane preparation process, which have contributed greatly to the progress of AAO membrane applications. This has contributed greatly to the progress of AAO membrane applications, and has also provided rich materials and ideas for their theoretical modeling and contributed to the development of research on the AAO mechanism.

The study of the mechanism of anodic oxidation of aluminum based on the structural model of the AAO porous layer has been an important area of research in recent years. Several well-known structural models of AAO include the Keller model

[13] (also known as KHR model), Murphy model [14], Wood model [15], Heber model [16], and self-organized bulk swelling growth model [17], and film formation mechanisms include acid field dissolution theory [15,16,18,19,20], bulk expansion theory [17] and oxygen bubble shape effect [18,19,20], oxygen bubble shape effect [21,22], etc. Some of the best known structural and theoretical models are briefly described below.

Keller model: In 1953, Keller et al. [13] used an ideal geometric model to describe the structure of AAO porous films. According to his description, the structure of porous alumina is divided into two layers: a barrier layer in contact with the aluminum substrate, and a porous layer on the outer surface that separates the porous layer from the aluminum substrate. The porous layer is a hexagonal structure of closely spaced alumina cells, each hexagonal cell containing a hole in the center and having a star-shaped cross-section. Although there are a number of errors in Keller's proposed model, based on the current level of research and observation, the presentation of his theory provided an initial understanding of this dense, self-organized, ordered structure and laid a solid foundation for future research.

Marfi model: In 1961 Marfi et al [14] proposed a three-layer structural model in which they suggested that the inner layer of the membrane is an extremely dense layer of anhydrous oxide, the outer layer is a highly hydrated oxide layer, and the middle is a transition region for conversion of the anhydrous oxide layer to hydrates. The outer layer is highly hydrated and is the progenitor of pore formation. The permeation of Al^{3+}/H^{+} from the inside of the membrane to the outside and the permeation of the oxygen-containing anion OH^{-}/O^{2-} from the outside to the inside lead to the formation of currents, while the membrane pores are caused by local differences in electrical breakdown and solubility at the defect site. This theory still has a number of proponents, but many of these ideas have not been well tested in experiments.

Wood's model: In 1970, O'Sullivan and Wood[15] modified Keller's theoretical model by suggesting that the shape of AAO holes should be circular rather than star-shaped. Based on the above understanding, they proposed a new structural model of

AAO, which has been accepted by most people as a better explanation of the growth mechanism of AAO and the reason for its smaller pore size and higher porosity, using the model theory of electric field distribution at the pore tip. According to their proposed model, AAO porous films consist of a very thin barrier layer adjacent to the aluminum substrate, generally amorphous in structure, with a hemispherical geometry at the base of each hole, and the porous layer consists of closely spaced hexagonal cells with a cylindrical pore perpendicular to the substrate surface in the center of each cell. there is a significant difference in the organization and composition between the pores and pore walls in AAO films along The density and crystallinity of the oxide in each prong of the hexagonal column that separates the pores is much higher than that of the oxide that forms the inner pore walls.

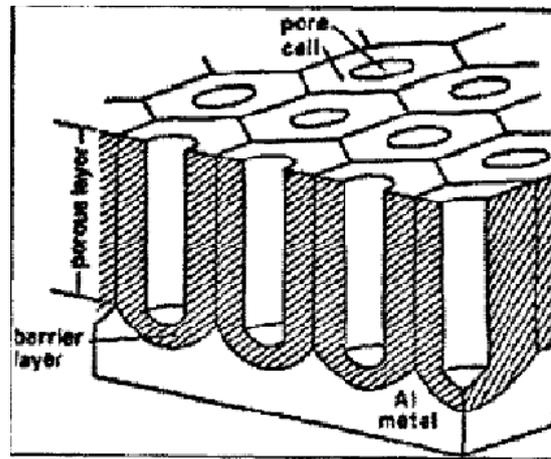


Fig. 1.1 Generally accepted AAO structural model proposed by Wood [15].

Acid-field dissolution theory: In 1970, O'Sullivan and Wood [15] proposed a mechanism of "competition between oxide film formation and dissolution supported by electric fields," arguing that porous layer growth is the result of two dynamically balanced processes occurring in the barrier layer. Alumina formation at the metal/oxide interface and alumina dissolution at the oxide/electrolyte interface under a certain distribution of electric fields are two dynamically balanced processes that thicken the porous layer and increase pore depth, while the barrier layer thickness remains constant. This theory has been more successful in explaining the relationship between certain film structures and formation conditions.

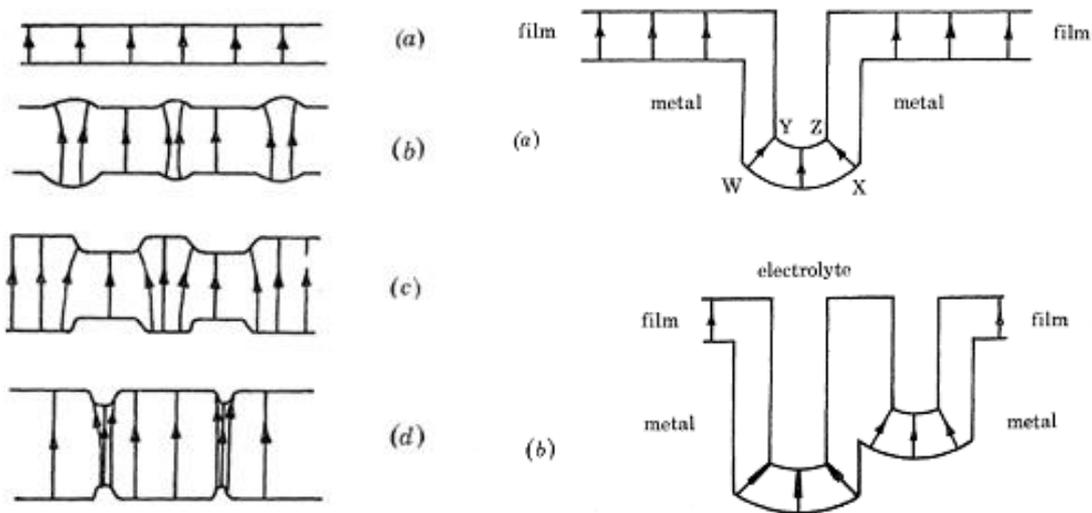


Fig. 1.2. Schematic representation of irregular barrier layer thickening and current distribution during pore nucleation in pore-forming electrolytes [30]

Fig. 1.3. Schematic representation of the anodic oxide film during the formation of the main pores: (a) the emergence of one pore and (b) the development of the pore and the mutual arrangement of the cells at different stages of development. The arrows show the current distribution [30].

In 1978, Thompson et al. [18] presented a nucleation theory and a model for the development of porous nuclei on the surface of oxide films. They concluded that when aluminum sheets are anodized with direct current after electropolishing, the current distribution is uniform and the resulting oxide film is uniform and dense at the initial stages of anodization. As the voltage increases, the dense oxide film becomes uneven, ridge cracks appear, which leads to an uneven distribution of the electric field in the area between the skeletons of the ridge cracks, creating conditions for the formation of microporous cores in the oxide film, acid field dissolution at these points increases, and microporous cores form and develop further in these places. This is the "acid-field dissolution" theory of microporous nucleation, which is now a widely accepted theoretical model. In 1997, they summarized various mechanisms of micropore nucleation on the surface of the barrier layer during anodic oxidation of aluminum in various acidic solutions (e.g., phosphoric acid, chromic acid) and gave the evolution of micropores from the appearance of microporous cores to deepening of pore channels during anodic oxidation of aluminum in phosphoric acid solutions [19].

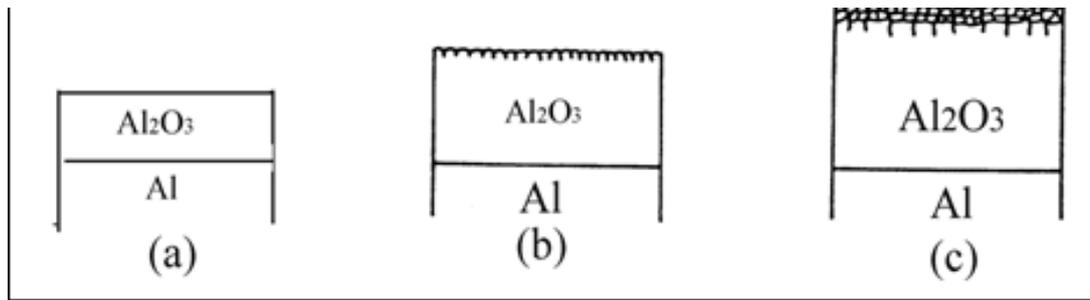


Fig.1.4. Schematic representation of ultramicrotome sections of AOP on aluminum, corresponding to the initial stages of pore development: (a) initial growth of relatively homogeneous film with linear stress growth; (b) subsequent formation of penetration paths in the oxide; (c) the same picture as (b), but with predominant development of penetration paths (pore nucleation) [18].

Masuda et al [11] developed a process for obtaining highly ordered AAO porous films by secondary anodizing in 1995 based on the acid field dissolution theory, according to which the porous film formed during the first anodization leaves spherical pits on the aluminum substrate surface after its removal by wet erosion, and the acid field dissolution effect can preferentially start in these pits during repeated anodization. This results in a more ordered porous oxide film than the primary anodizing process (Figs. 1-5a). They also used a pre-microforming method based on the "dissolution in acid field" porosity formation mechanism, in which regular micro-pits were pre-pressed onto the surface of pure aluminum using neatly spaced micro-SiC molds and then anodized to produce highly ordered AAO porous films [23] (Figure 1-5b.)).

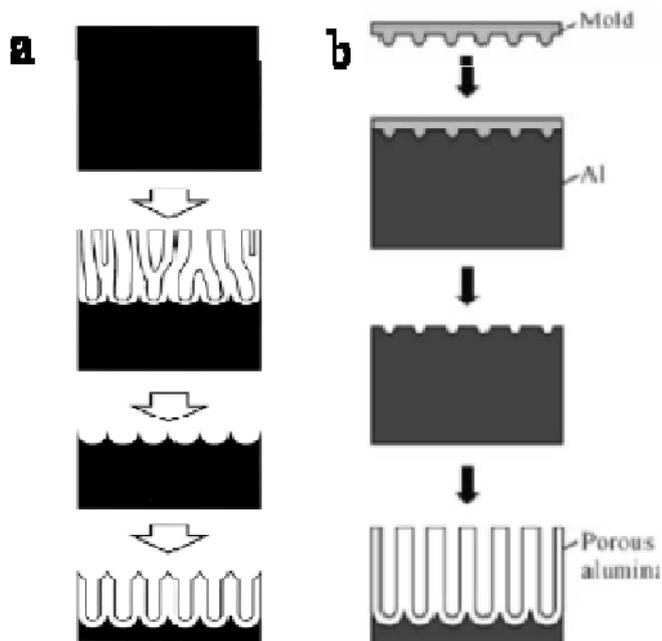


Fig.1.5 Two processes for the preparation of highly ordered AAO stencils developed by Masuda (a) secondary anodizing [11]; (b) pre-press molding method (molding method) [23].

Yao Suwei et al. [20] used the formation of an anodic oxide film in oxalic acid electrolyte as an example to give a new interpretation of the classical "dissolution in an acidic field" mechanism (Fig. 1-6). In terms of longitudinal pore growth, it is the dissolution of the barrier layer by the acidic electrolyte that produces the initial porous layer, and after the initial porous layer is formed, the anions (mainly HC_2O_4^-) in the electrolyte enter the nanopores under an external amplifying electric field, while the cations (Al^{3+} and H^+) are removed from the pores. The strong tunneling effect of O^{2-} under the influence of a strong electric field penetrates the original barrier layer, then reaches the oxide/metal interface and combines with the metal, resulting in the formation of a new barrier layer. HC_2O_4^- plays a very important role in the longitudinal growth of nanopores, not only directly participating in the dissolution of the barrier layer, but also contributing to the formation of a new barrier layer. O^{2-} In the process of nanopore self-organization, due to the presence of a large number of HC_2O_4^- groups, gathered at the bottom of adjacent closer nanopores, in addition to the applied electric field perpendicular to the aluminum substrate, there is also a mutually repulsive transverse electric field force, which has an orientational effect, because the value of this transverse electric field force is inversely proportional to distance, and when the distance to a particular nanopore is different, HC_2O_4^- groups are distributed differently. In other words, changing the distribution of HC_2O_4^- groups at the bottom of the nanopore eventually leads to a change in the direction of nanopore growth.

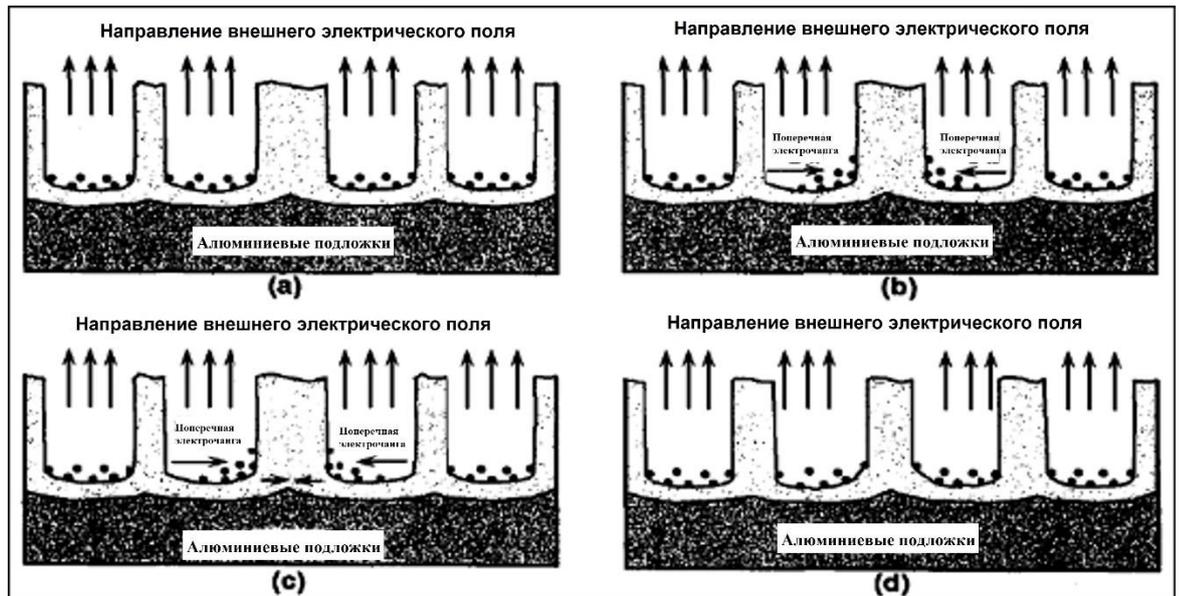


Fig.1.6 Self-organization model for AAO nanopore growth[20]

Volumetric expansion theory: In 1998, Jessensky et al. [17] proposed a "volumetric expansion model" for porous AAO films. This model assumes that during anodization the aluminum oxide expands volumetrically at the metal/oxide interface, whereas during the anodization reaction at the bottom of the pore channel the aluminum oxide can only expand laterally.

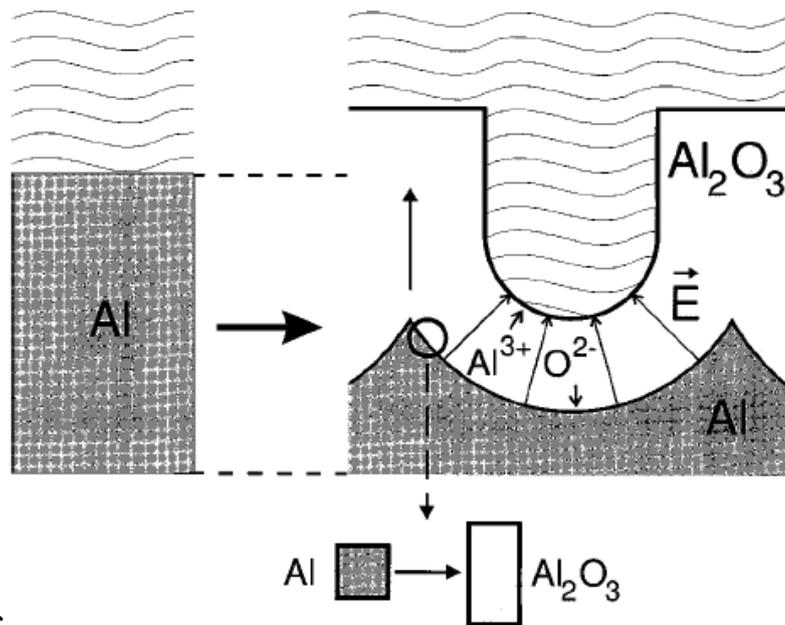


Fig.1.7 Schematic illustration of volumetric expansion when anodizing aluminum. The level corresponding to the non-anodized metal is shown on the left [17].

In general, the process of anodic oxidation of aluminum involves a number of disciplines, such as metallurgy, electrochemistry, physical chemistry, and solid state

physics, and represents an interdisciplinary cross-fertilization of fundamental research projects. Because of the wide range of applications, researchers have largely only partially investigated the applications of their interests, with little systematic and comprehensive study of the underlying theories, and because the application contexts in each field vary widely, researchers have different starting points, making it difficult to find a common entry point. For example, in the field of non-porous AAO films used as dielectrics, the focus is on preparation methods, electrical properties, and breakdown mechanisms; in the field of functional finishing and surface decoration, such as wear-resistant materials and staining, more attention is paid to film formation and staining and sealing processes, with little involvement in the study of anodic oxidation mechanisms; in the field of corrosion and metal protection, the focus is on studying corrosion mechanisms in chemical and electro. The mechanism of AAO film formation has never ceased to be discussed in scientific circles. The main focus of the discussion has been on the mechanism of pore nucleation on the barrier layer, the mechanism of porous layer development, and the process of self-organization of ordered pore channels. In terms of pore nucleation, "dissolution by electric field" is the main mechanism of AAO porous membrane formation, which is also the main starting point of the "dissolution by acid field" theory widely accepted by the academic community.