УДК 544.726+544.35+546.831+66.081.6+543.54+ 544.72 doi: 10.33609/2708-129X.86.12.2020.67–102

МЕМБРАННІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ

Л. М. Рождественська[1]*, К. О. Куделко[1], В. М. Огенко[1], М. Чанг[2]

[1] Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
[2] Школа матеріалознавства та енергетичної інженерії, Університет Фошань, Цзянвань Перший Шлях, Чанчен, Фошань, 528000, Гуандун, Китай
**e-mail: ludar777@ukr.net*

Анодний оксид алюмінію (АОА) знаходить своє застосування в численних технологічних сферах, включаючи створення декоративних покриттів, гідрофобних і гідрофільних поверхонь, захист від корозії, а також виготовлення функціональних мікро- і наноматеріалів тощо. Завдяки унікальним особливостям пористої структури, а саме прямим, регулярним та наскрізним порам, розмір яких знаходиться у вузькому діапазоні, АОА застосовують для процесів мембранного розділення. Морфологічні особливості таких матеріалів значною мірою залежать від умов синтезу. У статті розглянуто моделі пороутворення на поверхні алюмінію та кореляції параметрів плівок з умовами анодування. Особливу увагу приділено впливу умов синтезу: складу електроліту, напруги, температурних умов тощо на пористу структуру АОА та товщину плівки, які визначають механічну міцність мембран. Показано, що для кожного електроліту встановлено певне значення напруги, за якої відбувається формування пористої структури Al_2O_3. Зазначено, що утворення АОА із заданою пористою структурою відбувається за двостадійного анодування, розглянуто також способи попереднього оброблення поверхні металу та відділення сформованої плівки з його поверхні. Розглянуто деякі практичні аспекти застосування АОА мембран, отриманих за тих або інших умов.

Ключові слова: мембрани, анодний оксид алюмінію, пористі плівки, нанопори, двостадійне анодування.

ВСТУП. Створення селективних, хімічно і термічно стійких та механічно міцних мембранних матеріалів для розділення компонентів біологічних рідин є на сьогодні важливим та актуальним завданням [1]. Додатковими вимогами для мембран є стійкість до забруднень органічними речовинами (біозабруднень) та легкість модифікування. Остання вимога є особливо важливою для мембран, які використовують у гемодіалізі, адже саме привиті до поверхні антикоагулюючі речовини запобігають утворенню тромбів [2]. Саме таким опціям відповідають неорганічні мембрани на основі оксидів багатовалентних металів, які застосовують для електродіалізного концентрування білків [3, 4], мікрофільтраційного розділення цих речовин [5],

ультрафільтраційного відділення білків від гемоглобіну [6], очищення крові [7], дезінфекції води за рахунок затримки мембранами хвороботворних мікроорганізмів [8] тощо. Більш того, модифікування згаданими оксидами полімерних мембран надає їм стійкості до забруднень біогенного походження [9–13], що робить можливим їхнє використання для електродіалізного знесолення гліцерину – побічного продукту виробництва біопалива [11], а також для отримання концентрату рослинних білків при фільтруванні післяспиртової барди [9, 10, 12, 13]. Перевагою неорганічних мембран перед полімер-неорганічними і особливо перед полімерними є термічна стійкість: неорганічні мембрани можна легко регенерувати відпалюванням та дезінфікувати паром або в автоклаві. Оскільки неорганічні мембрани характеризуються стійкістю до іонізуючого випромінювання, їх можна використовувати для концентрування радіоактивних речовин.

Суттєвим недоліком неорганічних мембран, отриманих традиційним способом (пресуванням шихти з наступним прожарюванням), є великі нерегулярні пори [14]. Нерегулярність зумовлена розширеннями – звуженнями проміжків між частинками мікронних розмірів. При модифікуванні мембран неорганічною складовою для надання їм підвищеної роздільної здатності пори стають ще менш регулярними внаслідок впливу модифікатора. Аналогічну ситуацію спостерігають на прикладі полімер-неорганічних мембран: частинки наповнювача зумовлюють звивистість пор активного шару. Нерегулярні пори спричиняють уповільнення транспорту іонних та молекулярних компонентів розчину або розчинника.

В ідеальному випадку неорганічним мембранам має бути притаманний комплекс характеристик: пористість, яка забезпечує не тільки високу продуктивність, але й необхідну механічну міцність, та вузький розподіл пор за розмірами. Полімерні, полімер-неорганічні та керамічні мембрани не відповідають таким критеріям. У зв'язку з цим мембранне матеріалознавство загалом спрямовано на створення неорганічних матеріалів саме зі вказаними параметрами. До таких мембранних матеріалів можна віднести анодний оксид алюмінію (АОА), який синтезують методом електрохімічного окислення поверхні металу. При цьому утворюється досить товстий шар оксиду, який зупиняє подальше окислення. Останнім часом спостерігаємо підвищення інтересу до електрохімічного анодування Al завдяки дослідженням Masuda зі співавторами [15]. Шляхом двостадійного анодування отримано високовпорядковану плівку Al_2O_3, яка містить шестикутні паралельні канали практично однакового розміру, які розташовані на однаковій відстані один від одного. Саме наявність таких унікальних характеристик і можливість спрямовано регулювати їх під час синтезу зумовлюють застосування АОА як матриць для синтезу новітніх наноматеріалів (нанониток, нанотрубок) [16]. Цей прикладний аспект застосування АОА добре вивчено, відповідні відомості наведено в численних оглядах, наприклад, [17, 18]. АОА синтезують на поверхні алюмінію для захисту його від корозії – перший патент отримано у Великобританії в 1923 р. З іншої сторони, АОА-плівка надає поверхні металу шорсткості, необхідної для нанесення фарби та лаку.

Проте АОА використовують як мембрани, наприклад, для розділення газів [19] та рідин [20], фільтрації води та гемодіалізу [21, 22]. Тонкоплівкові АОА-мембрани можуть витримувати високий тиск тільки за наявності опорної конструкції. Так, для розділення біомолекул як підложку для отримання мембрани використовували кремній [23]. Такі мембранні системи отримують за допомогою фотолітографії, у процесі термічного випаровування, травлення плазмою – це витратні та трудомісткі процеси [24]. Більш дешевим, швидким і більш екологічно безпечним методом виготовлення АОА є метод синтезу з алюмінієвих пластинок, використовуючи при цьому ці ж самі пластинки як підтримуючу сітку [25, 26].

Пористі анодні плівки можуть бути сформовані і на інших металах, таких як Mg, Nb, Ta, Sn, Ti, W, Zn, Zr [17], а також на кремнії [17]. Перевага АОА полягає у тому, що він може бути отриманий з дешевих та доступних матеріалів із використанням реагентів, які не є особливо небезпечними. Саму процедуру синтезу можна віднести до «eco-friendly».

Слід зазначити, що відомості щодо впливу умов синтезу АОА на його пористу структуру, яка визначає функціональні властивості мембран, є дещо розрізненими. Мета цього огляду – систематизація відповідної інформації, зокрема щодо дії окремих факторів (струму, складу електроліту тощо) на якість плівок, зокрема особливу увагу приділено теоретичній оцінці взаємозв'язку розміру пор та густини струму. Розглянуто також можливі механізми пороутворення за анодного оксидування Al. Слід також зазначити, що в літературі, в основному, наведено відомості щодо електрохімічного формування на поверхні алюмінію пористого АОА у вигляді тонких плівок (до 1 мкм). Проте їхнє відокремлення від підкладки є основною складністю отримання мембран. Певні труднощі пов'язано також із чистотою вихідного алюмінію. Відповідні нечисленні відомості також наведено у статті. Надано стислу інформацію щодо практичного застосування АОА за винятком тривіальної, що стосується антикорозійних покрить та матриць для синтезу наноматеріалів.

Пориста структура та фазовий склад плівок АОА

Окислення алюмінію. Анодування алюмінію – це електрохімічне окислення, в результаті якого формується Al_2O_3. У цьому разі реакція утворення оксиду є термодинамічно сприятливою. Прийнято вважати, що спонтанна реакція окислення алюмінію зумовлена значною зміною вільної енергії Гіббса згідно рівняння [27]:

$$3Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$$
$$\Delta G^o = -871 \text{ кДж/моль}. \quad (1)$$

Алюміній також легко реагує з водою, але дає різні стійкі продукти: Al_2O_3, $Al(OH)_3$, Al^{3+}, AlO^{2-}. Тому для системи алюміній – вода характерні шість реакцій (за відсутності комплексоутворювачів з алюмінієм) [17]:

$$Al^{3+} + 2H_2O = AlO^{2-} + 4H^+, \quad (2)$$
$$2Al^{3+} + 3H_2O = Al_2O_3 + 6H^+, \quad (3)$$
$$Al_2O_3 + H_2O = AlO_2^- + 2H^+, \quad (4)$$
$$Al = Al^{3+} + 3e^-, \quad (5)$$
$$Al + 2H_2O = AlO^{2-} + 4H^+ + 3e^-. \quad (6)$$

Слід зазначити, що наявність або відсутність пор у шарі АОА дуже залежить від кислотності розчину [28]. Коли анодування проводять у нейтральних, слабкокислих або основних розчинах, таких як H_3BO_3 або $(NH_4)_2B_4O_7$, формування оксиду є термодинамічно сприятливим за реакцією (1). Як відомо, в цих умовах формується компактний оксидний шар, який називають оксидом *бар'єрного* типу (рис. 1). Корозійну тривкість Al у нейтральному середовищі досліджено у [29]. Якщо анодування проводять у сильній кислоті, наприклад, $HClO_4$, алюміній розчиняється. Цей процес відомий як електрополірування алюмінію і відбувається за реакцією (6) [30]. У слабкокислих середовищах, наприклад, у розведених сильних кислотах (сульфатній, фосфатній, хроматній) або у розчинах оксалатної кислоти утворюються оксидні плівки з глибокими порами (плівки *пористого* типу) [28]. Поширеною є думка, що формування пористого оксиду відбувається за рахунок комбінації реакції окислення (1) та подальшого розчинення Al_2O_3 у кислоті. Вплив електроліту на формування пористої структури АОА розглянуто далі.

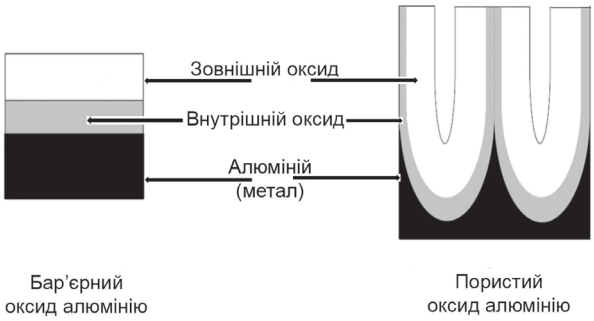

Рис. 1. Оксид алюмінію бар'єрного і пористого типів. Адаптовано з [31].

Встановлено, що плівки оксиду алюмінію як бар'єрного, так і пористого типів складаються з двох шарів: внутрішнього високочистого оксиду алюмінію і зовнішнього шару оксиду алюмінію, забрудненого різними домішками (рис. 1) [31]. Ступінь забруднення залежить від типу електроліту та вмісту адсорбованих аніонів на поверхні частинок Al_2O_3 [31].

Хроноамперометрія анодного окислення алюмінію. Тип плівки, що утворюється на алюмінієвому аноді за постійної напруги, відображають хроноамперометричні криві (рис. 2) [28]. На першому етапі анодування густина струму різко падає (ділянка 1), згодом на ділянці 2 вона проходить через мінімум, а пізніше різко підвищується і проходить через максимум (ділянка 3), після чого виходить на постійне значення (ділянка 4) [28].

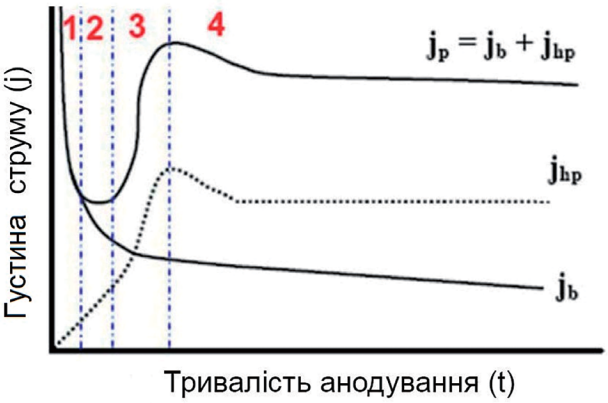

Рис. 2. Хроноамперометричні криві, які відповідають утворенню АОА. Адаптовано з [28].

Отже, можна розкласти струм j_p, що відповідає утворенню плівки пористого типу на дві складові: j_b – густина струму при утворенні плівки бар'єрного типу, і j_{hp} – деяка гіпотетична величина, що відповідає

густині струму, яка пов'язана з утворенням пор. Густину струму j_p визначають тільки напругою, а j_{hp} залежить від типу електроліту, температури і робочої напруги. Механізм утворення пор включає чотири стадії, які відповідають ділянкам хроноамперометричної кривої. На першій стадії окислення поверхня алюмінію вкривається бар'єрним шаром, який складається з непровідного оксиду алюмінію (ρ = 10^{10}–10^{12} Ом/см [32], тут ρ – питомий опір). Напруженість електричного поля різко зростає у заглибленнях оксидної плівки (стадія 2), що призводить до розчинення оксиду за рахунок локального зростання температури (стадія 3). Зважаючи на конкуренцію сусідніх точок стоку заряду, розвиток частини пор припиняється, що призводить до зменшення густини струму (стадія 4). Нарешті величина j_p виходить на плато, яке відповідає стаціонарному стану рівномірного росту пор. Певне зменшення струму за перебігу тривалого окислення пов'язано з ускладненням дифузії іонів у порах анодного оксиду алюмінію [33].

Фазовий склад АОА. За літературними даними, плівки АОА являють собою тверду рентгеноаморфну речовину, яка містить певну кількість води [34]. За даними деяких авторів, у бар'єрному шарі АОА присутня кристалічна фаза γ'-Al_2O_3 – розмір кристалітів становить 2–10 нм [35]. γ'-Al_2O_3 являє собою водночас проміжну форму між аморфним оксидом алюмінію та кристалічною фазою γ-Al_2O_3. Швидкість кристалізації плівок, які утворюються в різних електролітах, зменшується зі збільшенням вмісту вбудованих в оксидну плівку аніонів та H_2O/OH [36] та зростає в ряду: H_2SO_4 <$C_2H_2O_4$ <H_3PO_4. Подальше нагрівання аморфної плівки призводить до кристалізації аморфного оксиду [37]. У [38] вказано на утворення Δ-модифікації при прожарюванні АОА за 1000 °С. Підкреслюють, що за цих умов утворюється композит, який являє собою суміш кристалічної та аморфної фаз.

У низці робіт запропоновано теоретичну інтерпретацію формування АОА.

Моделі пороутворення в АОА

Згідно фізико-геометричної моделі Keller зі співавторами, у перші секунди анодування на поверхні алюмінію утворюється бар'єрний шар, який спочатку формується в активних центрах [39]. Такими центрами є місця виходу дислокацій на поверхню (границі зерен, домішки, структурні дефекти тощо). Із цих зародків (рис. 3а) виростають напівсферичні мікрокомірки, які зростаються потім у суцільний бар'єрний шар (рис. 3б). Через 4–7 с поверхня металу вже повністю вкрита мікрокомірками. Але в початковий момент розміри комірки будуть відрізнятися один від одного – комірки, що виникли пізніше, мають менше часу для росту, і їхні центри розташовані хаотично (рис. 3в).

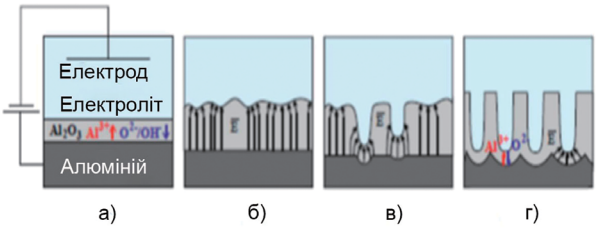

Рис. 3. Формування пористого АОА. Адаптовано з [31].

Раджа зі співавторами [40] запропонували теорію плямистої нестабільності на

границі розділу оксид/електроліт, щоб пояснити ініціювання пор під час анодування.

Локальний вплив іонів електроліту призводить до зародження пор у бар'єрному шарі, розташування яких спочатку є випадковим та хаотичним (рис. 3) [31, 39]. У порі товщина бар'єрного шару зменшується і, як наслідок, збільшується напруженість електричного поля, що призводить до збільшення швидкості анодного окиснення. Але при цьому зростає й температура у поровому каналі, яка сприяє його витравлюванню (формування регулярних пор на однаковій відстані одна від одної, рис. 3 г). У підсумку встановлюється динамічна рівновага і товщина бар'єрного шару залишається практично незмінною навіть після тривалого анодування протягом кількох годин. Увагу на хімічному розчиненні Al під впливом електричного поля у порі акцентував також Hoar зі співавторами [41]. Hunter зі співавторами [42] розрахували, що при збереженні динамічного балансу утворення – розчинення оксиду на фронті росту пор під час анодування, електроліт (53% H_2SO_4) на дні пор розігрівається до 124^0 С при 0,2 мА /см^2, що пришвидшує хімічне розчинення.

Схему ідеальної структури пористого АОА, яка відповідає уявленню про фізико-геометричну модель, представлено на рис. 4. Плівку Al_2O_3 АОА можна схематично представити як замкнутий масив із шестикутників (комірок), що містять поровий канал у кожному центрі (рис. 4). Основними характеристиками цього наноструктурованого матеріалу є діаметр пор, товщина стінки, товщина бар'єрного шару і міжпорова відстань. Діаметр пор становить від кількох нанометрів до сотні нанометрів залежно від умов анодування, а глибина паралельних каналів може перевищувати 100 мкм.

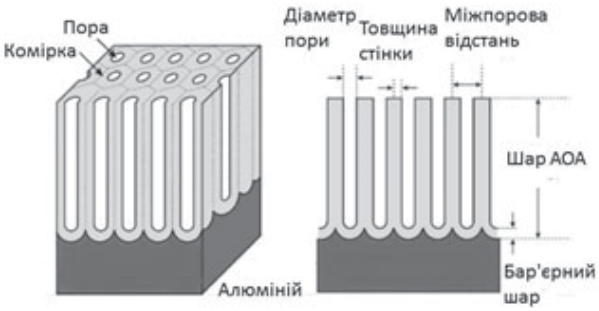

Рис. 4. Основні параметри АОА. Адаптовано та передруковано з дозволу видавництва [17].

Колоїдно-електрохімічна теорія Богоявленського зі співавторами розглядає АОА як колоїдні утворення [43]. Згідно цієї теорії, анодний оксид являє собою орієнтований електричним полем гель оксиду металу колоїдно-полімерної природи. Спочатку на активних центрах аноду виникають зародки майбутніх міцел. Зародки ростуть та перетворюються у полііони – волокнисті паличкоподібні міцели, які утворюють скелет гелю оксиду. До нього інкорпоруються іони електроліту, втрачаючи частково свою гідратну оболонку. Адсорбція аніонів і води, яка здійснюється завдяки їхньому транспорту у межміцелярних порах, зумовлює негативний заряд міцел. Внаслідок цього міцели міцно притискаються до аноду і зростаються з металом, перешкоджаючи злиттю міцел у безпористий шар.

Oh зі співавторами [44] стверджують, що пори виникають внаслідок пластичної деформацією поверхні, спричиненої ростом оксиду.

O'Sulhvan зі співавторами [34] розробили модель хімічного розчинення. Згідно

цієї моделі, швидкість розчинення оксиду визначають розривом зв'язків Al-O внаслідок того, що на границі розділу оксид/електроліт під впливом електричного поля збільшується довжина зв`язку Al-O, знижуючи енергію активації розчинення. Швидкість розчинення АОА збільшується, коли негативний заряд іону O^{2-} компенсується двома іонами H^+, а іон Al^{3+} гідратується шістьма молекулами H_2O.

Thompson зі співавторами [45] запропонували модель пластичного потоку. Підставою для розроблення моделі було спостереження за міграцією іонів під час анодування з використанням вольфрамового шару-мітки товщиною ~ 20 нм у розчинах H_3PO_4 або лугів. Встановлено, що за перебігу анодування іони O^{2-} мігрують всередину плівки до границі розділу метал/оксид, згодом іони W^{6+} мігрують назовні до границі розділу оксид/електроліт.

Обидві моделі [34, 45] можуть тільки частково пояснювати експериментальні дані, які стосуються формування та зростання пор АОА. Модель хімічного розчинення пояснює фомування пор у розчинах H_2CrO_4 [46] та лугів. Модель механізму пластичного потоку пояснює формування пор у розчинах сульфатної, оксалатної, малонової і фосфатних кислот, однак питання щодо фізичного змісту цих підходів досі не є вирішеним.

Формування пористої структури пояснюються виникненням відштовхуючих сил і отримало назву моделі механічних напруг [47]. Модель ґрунтується на тому, що при окисленні алюмінію утворюється оксид, об'єм якого у два рази більший порівняно з металічним алюмінієм. У результаті об'ємного розширення оксиду алюмінію у площині плівки виникає напруга стискання, яка сприяє утворенню впорядкованої пористої структури. Напевно, на цій підставі формування пористої структури АОА відносять до самоорганізації, а плівки АОА – до самоорганізованих структур (self-organized films). Проте такий термін, можливо, є не зовсім коректним, адже самоорганізація передбачає відсутність зовнішнього впливу. У цьому випадку таким впливом є анодна поляризація алюмінію, за відсутності якої формування пористої структури припиняється.

У випадку використання як електроліту оксалатної кислоти можна застосувати модель формування пористих плівок АОА, згідно якої в початковий момент анодування в шарі розчину, який прилягає до плівки, відбувається розклад $HC_2O_4^-$, і вміст $C_2O_4^{2-}$ зростає [48]. Ці аніони реагують із катіонами Al^{3+}, утворюючи комплексні іони $Al(C_2O_4)_3^{3-}$, які переходять до розчину. На цій стадії розчинення відбувається дуже легко, тому іони $C_2O_4^{2-}$ не потрапляють до плівки. При переході до стадії, коли бар'єрний шар стає досить товстим, електричне поле послаблюється, разом із ним зменшується струм утворення і струм розчинення оксиду, що полегшує інкорпорування іонів $C_2O_4^{2-}$ до плівки. На наступній стадії анодування разом із $C_2O_4^{2-}$ до зовнішнього шару плівки починають потрапляти також іони H^+. Розчинення відбувається тільки на дні пор. Збільшення струму на цій стадії зумовлено утворенням напівсферичної форми дна пор і пов'язаним із цим ростом площі поверхні, внаслідок чого товщина бар'єрного шару дещо зменшується. Під час росту пористого оксиду після зародження пор і стабілізації товщини бар'єрного шару

анодування зводиться до потовщення пористої частини оксиду. Товщина пористої частини оксидного шару зазвичай зростає з часом. Спочатку зростання відбувається майже лінійно, а згодом поступово виходить на насичення.

У низці робіт встановлено кількісний взаємозв'язок між параметрами плівок АОА та умовами анодування.

Параметри плівок АОА

Діаметр пор і величина комірки. Вважається, що на геометричні параметри АОА найбільше впливають склад електроліту і режим анодування. Відомо, що міжпорова відстань (D_c) лінійно пропорційна напрузі анодування (U) з величиною постійної пропорційності ($\lambda_C \approx 2.5$ нм/В) [49]:

$$D_c = \lambda_C U. \quad (7)$$

O'Sullivan і Wood [34] встановили, що товщина стінки становить близько 71% товщини бар'єрного шару. Враховуючи цей факт, запропоновано наступну залежність:

$$D_c = 1.42\, B + D_p, \quad (8)$$

де B – товщина бар'єрного шару (нм), D_p – діаметр пор (нм). Так, на підставі експериментальних результатів у випадку анодування у оксалатній кислоті встановлено [25]:

$$D_c = -1.70 + 02.81\, U\ (U \geq 20\text{В}). \quad (9)$$

Діаметр пор залежить від режимів анодування більш складним чином. Відома емпірична залежність для діаметра пор [48]:

$$nD_p = 2.6413 \cdot 1017 \cdot j^{-0.3189} \cdot T^{\,6.6632}, \quad (10)$$

де n – число пор на см^2, D_p – діаметр пор (нм), j – густина струму (мА/см^2), T – температура електроліту (К). Число пор на одиниці площі залежить від густини струму анодування [50]:

$$n = n_o \cdot j^{-\alpha}, \quad (11)$$

де n_o становить $5.79 \cdot 10^9$, $1.12 \cdot 10^7$, $1.76 \cdot 10^7$ см$^{-2}$, а α – 0.68, 0.72 та 0.335 для електролітів на основі ортофосфатної, оксалатної і сульфатної кислот відповідно. Оскільки діаметр пори залежить від густини струму і температури, то для отримання упорядкованого пористого АОА анодування доцільно проводити у режимі стабілізації напруги, що запобігає зміні структури з часом анодного окиснення [17, 48].

Діаметр пор АОА також лінійно пропорційний напрузі анодування згідно [17, 34]:

$$D_p = \lambda_p U, \quad (12)$$

де λ_p – константа пропорційності, що складає близько 1,29 нм/В. Діаметр пор у внутрішньому оксидному шарі суттєво не залежить від часу анодування [31]. Більший діаметр пор спостерігають ближче до поверхні плівки і він є результатом неправильного початкового зростання пор під час дуже ранньої стадії росту пор та їхньої подальшої реорганізації в шестикутне розташування. Слід зазначити, що посилене хімічне розчинення оксиду, внаслідок чого пори розширюються, може відбуватися і протягом всього часу анодування за підвищення температури або у сильнокислих розчинах [31]. Хімічна дія розчинника на стінки пор, і особливо на зовнішній шар оксиду, призводить до збільшення діаметра пор на поверхні анодної плівки [31].

За даними [34], величину D_p для анодування за постійної напруги можна обчислити як:

$$D_p = D_c - 2W = D_c - 1.42B = D_c - 2W_U U \quad (13),$$

де D_c – міжпорова відстань (нм), W – товщина стінки пори (нм), B – товщина бар'єрного шару (нм), W_U – товщина стінки пори на вольт (нм/В). Для 10% пористості припускають, що діаметр пор, які утворюються при анодуванні за стаціонарних умов і являють собою гексагональні порожнини, можна обчислити з рівняння [49]:

$$D_p = \sqrt{\frac{2\sqrt{3}\ P}{\pi}}\ kU, \qquad (14)$$

де P – пористість (P=0.1, що відповідає 10%) і k – константа пропорційності ($k \approx 2.5$). Водночас спостерігають зменшення діаметра пор у внутрішньому оксидному шарі [51]. Виходячи з рівняння (13), товщина стінки пори становить:

$$W = \frac{D_c - D_p}{2}. \qquad (15)$$

Знайдено, що відношення внутрішнього діаметра і відстань між центрами сусідніх пор для плівок, синтезованих у різних електролітах, практично однакова і становить $D_{внутр.}/D_{зовн.} = 0.20 \pm 0.02$ [49].

Пористість АОА значною мірою залежить від швидкості росту оксиду, швидкості хімічного розчинення оксиду в кислому електроліті і умов анодування. Пористість (P) визначають як відношення площі поверхні, зайнятої порами (S_p), до всієї площі поверхні (S_h). Для одного регулярного шестикутника з однією порою всередині пористість визначають як:

$$P = \frac{S_p}{S_h}. \qquad (16)$$

Якщо вважати, що кожна пора є ідеальним колом, то можна припустити:

$$S_p = \pi \left(\frac{D_p}{2}\right)^2, \qquad (17)$$

$$S_h = \frac{\sqrt{3} D_c^2}{2}. \qquad (18)$$

Після підстановки рівнянь (17, 18) до (16) отримуємо вираз для пористості наноструктури з гексагональними комірками:

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{D_c}\right)^2 = 0.907 \left(\frac{D_p}{D_c}\right)^2. \qquad (19)$$

Ідеальні шестигранні нанопори утворюються при анодуванні за оптимальних умов, а співвідношення між діаметром пор і міжпоровою відстанню майже постійне і дорівнює 0.33–0.34 [49]. Отже, оптимальна пористість для найкращих умов анодування повинна становити 10% [17, 52, 53].

Густину пор для гексагонального розташування комірок визначають як загальну кількість пор, що займають площу поверхні 1см^2, і виражають через:

$$n = \frac{10^{14}}{P_h} = \frac{2 \cdot 10^{14}}{\sqrt{3}\ D_c^2}, \qquad (20)$$

де P_h – площа поверхні однієї гексагональної комірки (в нм^2), а D_c задано в нм.

З урахуванням рівняння (7) отримуємо:

$$n = \frac{2 \cdot 10^{14}}{\sqrt{3}\ \lambda_C^2\ U^2} \cong \frac{18.475 \cdot 10^{12}}{U^2}. \qquad (21)$$

Найважливішим фактором, що регулює пористість структури, є потенціал анодування і pH розчину [17].

Виходячи з умов анодування, можна теоретично визначити або спрогнозувати геометричні параметри отриманої плівки АОА.

Синтез АОА

Процедура анодування. Відомо два способи синтезу АОА: (а) двостадійне анодування, в результаті чого утворюється квазімонодоменна структура Al_2O_3;

(б) попередньо скероване темплатне анодування (технологія «nanoimprint») – у цьому випадку топологію пор задають попередньо сформованим шаблоном, що призводить до ідеально впорядкованої решітки пор [17].

Двостадійне анодування алюмінію потребує додатково попереднього оброблення металу (див. наступний підрозділ) та післяоброблення.

Попереднє оброблення металу включає відпалювання алюмінієвої пластинки/фольги в інертній атмосфері, ультразвукову активацію, знежирення зразків та електрополірування або хімічне полірування. Електрохімічне оброблення металу зазвичай передбачає початкове анодування за попередньо визначеної напруги та подальше хімічне травлення вирощеного шару оксиду алюмінію. Після видалення оксиду на алюмінієвій поверхні залишається сформований відбиток із періодично увігнутих трикутників – це маска для другої стадії анодування. Другу стадію проводять за тієї ж напруги, що й першу. Нарешті синтезований нанопористий оксид із гексагональними комірками видаляють із поверхні металу, а пори відкривають та розширюють хімічним обробленням плівки.

Тривалість анодування є визначальним фактором розміру пор, який збільшується із часом, проте розмір окремої гексагональної комірки залишається сталим [17, 54]. Це відбувається не тільки за рахунок хімічного розчинення оксиду, але й за рахунок злиття та утворення більших пор із більш товстими стінками. Цей факт встановлено для АОА, отриманого в розчинах сульфатної, оксалатної, фосфатної кислот. Зі збільшенням часу анодування нанопори стають більш регулярними, зменшується кількість дефектів та збільшується середній розмір комірок [17].

Відокремлення АОА від алюмінієвої підкладки. Для відокремлення оксидної плівки від залишків алюмінієвої підкладки застосовують метод хімічного видалення металу. Для цієї процедури неокислений алюмінієвий субстрат зазвичай розчиняють при зануренні анодованого зразка на кілька годин у насичений розчин $CuSO_4$/HCl. Вплив температури розчину на швидкість хімічного травлення алюмінієвої підкладки досліджували у [55]. Згодом було встановлено, що час, необхідний для розчинення підкладки товщиною 0,2 мм, становить менше 2 хв у межах концентрації HCl від 25% до 65%. Температура розчину має незначний вплив на розчинення.

Видалення бар'єрного шару. Після анодування та видалення металевої підкладки пори залишаються закритими з одного боку бар'єрним шаром, який необхідно видаляти для отримання наскрізних пор. Для цього запропоновано такі методи: хімічне [56], іонне [57] та плазмове [58] травлення, а також електрохімічне травлення у режимі імпульсного струму [59]. Іонне та плазмове травлення потребують використання коштовного обладнання; окрім цього, площа мембрани обмежена значеннями 1×1 мм^2. Видалення бар'єрного шару імпульсним струмом забезпечує одночасне видалення металевої підкладки та бар'єрного шару; однак цей метод має низьку відтворюваність. Більш доступним є хімічне травлення: дно нанопор відкривають обробленням АОА розчином H_3PO_4. Час оброблення залежить від товщини бар'єрного шару, яку, своєю чергою, визначають умовами анодування. Діаметр відкритих пор можна відре-

гулювати тривалістю хімічного оброблення [60]. Зразки отримували анодуванням у 0,3 М розчину $H_2C_2O_4$ за 40 В і 12° С. Знайдено, що швидкість розчинення бар'єрного шару у 0,5 М розчину H_3PO_4 становить близько 1,3 нм/хв.

Розрізняють також горизонтальну та вертикальну швидкість розчинення. Горизонтальна швидкість розчинення оксиду відповідає видаленню бар'єрного шару, тоді як вертикальна швидкість відіграє ключову роль у розширенні пор та зменшенні товщини нанопори. Залежність між діаметром пор (D_p,) та часом розширення (t_w, хв) для зразків, отриманих за вказаних вище умов, виглядає наступним чином [17,61]:

$$D_p = 24.703 - 0.116\, t_w^{\,2}\ . \qquad (24)$$

Для скорочення тривалості розширення пор використовують ультразвукове оброблення [3].

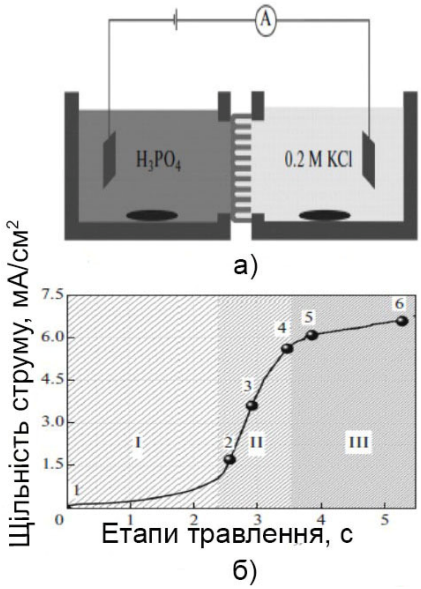

Рис. 5. Схема електродіалізної комірки для видалення бар'єрного шару (а), густина струму як функція часу травлення (б). Адаптовано з [56].

Для видалення бар'єрного шару з пластинки АОА та виявлення моменту відкриття пор мембрану розташовували в електродіалізній комірці між розчинами різних електролітів (0,5 М H_3PO_4 та 0,2 М KCl) (рис. 5а) [56]. При відкритті пор струм різко збільшувався. Такий підхід дозволяє видаляти бар'єрний шар за короткий проміжок часу, але при цьому формуються достатньо великі пори (60–200 нм залежно від тривалості процесу травлення). Збільшення пористості негативно впливає на механічну міцність мембран.

На кривій залежності густини струму від часу травлення виділяють три області (рис. 5б). Перша область відповідає закритим порам – інтенсивність струму є низькою, отже, іонний транспорт через мембрану є обмеженим. Друга область являє собою різке зростання струму (поступове відкриття пор і інтенсифікація переносу іонів). Третя область відповідає незначній зміні густини струму, оскільки всі пори відкриті. Деяке зростання струму пов'язане з розширенням пор мембрани. У [56] наведено інформацію щодо АОА, синтезованого у 0,3 М розчину $H_2C_2O_4$, за 120 В і 0° С. За таких умов отримано зразки, товщина яких разом із бар'єрним шаром становила 100 мкм, а міцність на розрив – 910 ± 80 МПа. Після видалення бар'єрного шару, яке тривало 3,5 год., міцність на розрив плівки становила 820±80 МПа. Подальше травлення супроводжувалося збільшенням пористості, що призводило до різкого зниження міцності на розрив (рис. 6). Для мембрани, час протравлення становив 5,3 год, міцність на розрив становила 25±2 МПа.

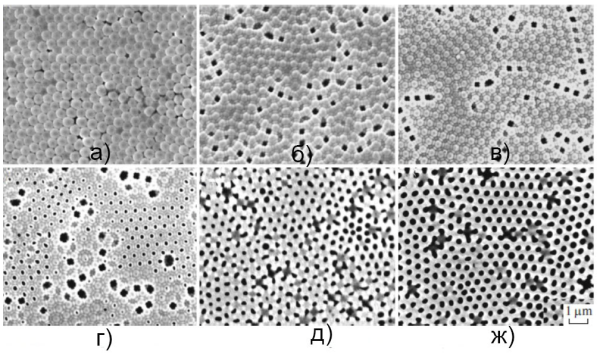

Рис 6. Мікрофотографії бар'єрного шару плівки АОА, синтез при 120 V: (а) вихідний зразок, (б) травлення 2,6 год, (в) травлення 2,9 год, (г) травлення 3,5 год, (д) травлення 3,9 год, (ж) травлення 5,3 год у 0,5М H_3PO_4 [56]

Вплив умов анодування на пористу структуру АОА та на товщину його шару

Найбільш важливими параметрами, що впливають на товщину пористої плівки, є температура, час електролізу, густина струму і склад електроліту. Велике значення має також чистота вихідного алюмінію.

Температура. За низьких температур (0–5° С, тобто за так званих «жорстких» умов анодування) утворюються товсті і щільні плівки, тоді як за підвищеної температури (60–75 °С, «м'які» умови анодування) – тонкі і нещільні оксидні покриття [17, 28, 34, 39, 45]. За підвищення температури густина струму зростає, однак це не призводить до значного збільшення швидкості зростання плівки, оскільки швидкість розчинення оксиду на границі розділу оксид – електроліт також збільшується. За надто високої температури швидкість розчинення оксиду стає більшою, ніж швидкість його утворення, що в підсумку призводить до згладжування нерівностей поверхні алюмінію (електрохімічне полірування).

Загалом підвищення температури електроліту призводить до збільшення розміру пор і стоншення їхніх стінок. Проте варто зазначити, що отримання пористого АОА за кімнатної температури було значним досягненням [62]. Подальші дослідження спрямовано на розроблення недорогих та швидких методів синтезу пористого ААО. Так, досліджено можливість застосування різних електролітів для кожної стадії анодування двостадійного процесу, а також суміші різних електролітів [62].

*Склад електроліту***.** Залежно від вибору електроліту, першою чергою від типу кислоти, вдається сформувати пори різного діаметра (табл. 1). Пористі плівки ростуть переважно у розбавлених мінеральних кислотах (H_2SO_4, H_3PO_4, H_2CrO_4 та їхніх сумішах), а також у розчинах органічних кислот (оксалатній, малоновій, лимонній тощо).

Таблиця 1

Зв'язок геометричних параметрів оксиду алюмінію з режимами синтезу (оптимальні умови)

Електроліт	Напруга анодування, В	Діаметр оксидної комірки, нм	Радіус пор, нм	Товщина бар'єрного оксиду, нм
H_2SO_4	5–25	13–65	8–40	5–25
$C_2H_2O_4$	30–60	80–160	50–120	30–60
H_3PO_4	60–120	150–400	120–250	60–150

Існує велика невідповідність експериментальних даних пористості наноструктур із розрахунковою пористістю анодного оксиду алюмінію, яка варіюється від 8% до 30%. Експоненціальне зниження пористості наноструктур при збільшенні напруги анодування спостерігають для сульфатної, оксалатної, фосфатної та хроматної кислот [17, 52, 53]. Підвищення температури анодування знижує пористість наноструктур, що утворюються в оксалатній кислоті [53]; протилежний ефект спостерігали у сульфатній кислоті [17].

Спільною особливістю зазначених електролітів є можливість зберігати відносно високу концентрацію алюмінію в розчині. Це важливо тому, що більша частина алюмінію не залишається в плівці і переходить у розчин. Наприклад, при анодуванні в сульфатній кислоті близько 60% окисленого алюмінію залишається в плівці, а решта переходить у розчин [63]. Здатність аніонів вбудовуватися в анодну плівку відповідає ряду $PO_4^{3-}<C_2O_4^{2-}<SO_4^{2-}$. Зазначається, що адсорбовані іони $C_2O_4^{2-}$ видаляються з оксиду в інтервалі температур 200–400 °C [64, 65, 38].

Оскільки електропровідність розчинів залежить від типу електроліту та його концентрації, формування АОА у тому або іншому середовищі відбувається за різних робочих напруг. Травлення алюмінію в сульфатній кислоті відбувається за низької напруги (≈ 40 В), у оксалатній кислоті – за більшої (30–120 В), а у фосфатній кислоті – за високої (80–200 В) [17]. Що вищою є електропровідність електроліту, то за нижчої напруги відбувається окислення. Під час анодування температура повинна бути менше кімнатної, щоб уникнути розчинення оксиду кислотним електролітом. Наприклад, травлення в оксалатній кислоті при 40 В краще проводити за температури 5–18 ^{0}C, а в разі ортофосфатної кислоти (195 В) температура повинна знаходитися в межах 0–2 ^{0}C. Ще однією причиною проведення анодування за низьких температур електроліту (аноду) є необхідність унеможливлення локального нагріву дна пор, який, своєю чергою, призводить до пробою оксидної плівки.

Такі властивості оксидних плівок, як гнучкість, твердість і стійкість теж визначаються складом електроліту [17, 31]. Вміст інкорпорованих аніонів (рис. 6) та їхня локалізація залежать не тільки від концентрації електроліту, але й від густини струму та температури. Товщина внутрішнього шару (див. рис. 1) збільшується в ряду: $H_2SO_4< H_2C_2O_4<H_3PO_4<H_2CrO_4$. Також встановлено, що співвідношення товщин внутрішнього та зовнішнього шарів залежить від електроліту і дорівнює 0.05, 0.1 і 0.5 для H_2SO_4, $H_2C_2O_4$, H_3PO_4 відповідно [17].

Останнім часом досліджують можливість застосування інших неорганічних і органічних кислот як електролітів анодування алюмінію.

Особливий інтерес викликає застосування селенової кислоти [62, 69]. У такому електроліті утворюються плівки АОА з найменшим діаметром пор 10 нм, а міжпорова відстань при цьому сягає 100 нм. Для кожного розчину тієї або іншої концентрації підібрано оптимальні значення напруг анодування.

Анодування у розчині H_3AsO_4 призводить до утворення АОА з розгалуженими порами [66]. Такий низький ступінь впорядкування пов'язаний з тим фактом, що часточки

металічного миш'яку осаджувалися на катоді, а згодом переносилися до поверхні алюмінію, чим погіршували упорядкування АОА. Наявність сторонніх домішок сприяє утворенню саме розгалужених пор. Для отриманого матеріалу характерним є низький ступінь гідратації. Його можна застосувати як антикорозійне покриття. Аналогічною є сфера застосування АОА, отриманого в малоновій, винній і лимонній кислотах. Пори оксиду, отриманого таким чином, є конічними [62]. Розглядають розроблення способів створення АОА з інкорпорованими іонами, такими як Li^+ [67], CrO_4^- або $Cr_2O_7^{2-}$[68], Cu^{2+}[69]. Такі композити можна використовувати як потенційний матеріал для джерел струму та як фотолюмінісцентні матеріали [62].

АОА набуває унікальних властивостей, коли анодування металу проводять у концентрованій пірофосфорній кислоті [70]. При анодуванні за цих умов формується оксид у вигляді гідрофільних нановолокон. Анодування алюмінію в етидроновій кислоті призводить до утворення АОА без небажаного ефекту прогорання пор [62, 71]. Отриманий АОА характеризується високою твердістю за шкалою Віккерса, яка зростає зі зменшенням діаметра пор. Додатковий термічний відпал після анодування призводить до утворення ще більш твердого АОА. Морфологія утвореного матеріалу сприяє дифракції світла на неоднорідній поверхні у спектрі видимого світла. Цю функцію можна використовувати в різних оптичних пристроях, наприклад, фотонних кристалах, кольорових дисплеях, оптичних датчиках та дифракційних решітках.

Вивчено вплив складу електроліту і на інші функціональні властивості АОА, такі як **термічна стійкість** [64, 65, 29], структурні та оптичні властивості [64], механічні міцність [65], електричні властивості [72]. Шорсткість поверхні розглянуто у [73]. Для оцінки взаємодії рідин із поверхнею досліджено кут змочування при контакті АОА з різними розчинниками [74]. Встановлено, що водні розчини не заповнюють повністю нанопори, і кращими розчинниками є диметилсульфоксид (DMSO) та N, N_0-диметилформамід (DMF) [75].

Для уникнення локального розігріву електроду та пробою діелектричної плівки Al_2O_3 (особливо за умов жорсткого анодування) запропоновано додавання органічних добавок, які не впливають на формування пористої структури, до кислотного електроліту [62]. Так, добавка етанолу (10 %) знижує точку його замерзання – спирт веде себе як охолоджувач.

Хоча **вміст води** у плівці може змінюватися від 1 до 15% [28, 31], є загальновизнаним, що кількість води в АОА залежить від умов анодування та подальшого оброблення зразків. Пористий оксид, синтезований у кислих електролітах, не містить зв'язану воду в об'ємі плівки [17], але на її поверхні можуть знаходитися групи -OH і молекули води. Поверхневі гідроксильні групи АОА дисоціюють за кислотним механізмом у лужному середовищі та протонуються – у кислому [17, 62]. У нейтральному середовищі концентрація протонованих груп відповідає концентрації депротонованих (точка нульового заряду).

Поверхневі групи -OH формуються на поверхні Al_2O_3 саме при анодуванні. Їхня поява спричиняє включення аніонів електроліту, оскільки у кислому середовищі групи -OH протоновані, що зумовлює адсорб-

цію аніонів на поверхні плівки. Цей фактор визначає вибір електроліту для отримання АОА мембран, призначених для виділення цільових компонентів із біологічних рідин. З іншої сторони, підвищена гідрофільність надає мембранам стійкості до органічних забруднювачів, особливо до біозабруднень.

Напруга. Формування упорядкованих пор за перебігу анодного окислення алюмінію відбувається у порівняно вузькому діапазоні напруг при використанні розчинів H_2SO_4, $C_2H_2O_4$, H_3PO_4 за «м'яких» умов. Коли анодування проводять за значень напруги, які знаходяться поза цим діапазоном, утворюються переважно розупорядковані пори. Оксид формується повільно через низьку густину струму. Останнім часом успішно застосовують анодування у «жорстких» умовах за значно більшого струму, оскільки швидкість росту оксиду є значно вищою [47]. При застосуванні розчину H_3PO_4 швидкість росту Al_2O_3 у м'яких умовах становить приблизно від 0,05 до 0,2 мкм/хв. у діапазоні напруг від 80 до 195 В, тоді як для жорсткого анодування при 195 В швидкість досягає 4–10 мкм/хв. [76]. Щоб уникнути руйнування оксидної плівки, алюміній попередньо анодують у режимі стабілізації струму або напруги впродовж кількох хвилин. За жорстокого анодування відбувається велике виділення тепла, тому важливо підтримувати температуру електроліту на певному рівні або відводити тепло зі зразка, щоб уникнути «горіння» поверхні аноду.

Відстань між порами АОА теж залежить від напруги (рис. 7), а загальний об'єм пор зменшується з її збільшенням. Проте напруга менше впливає на розмір пор, аніж на відстань між ними.

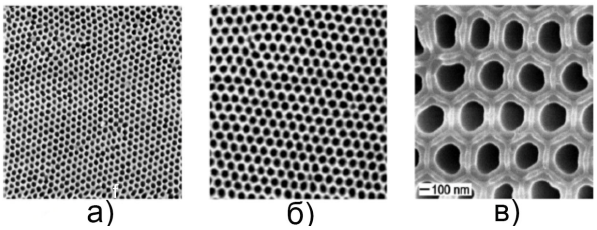

Рис. 7 СЕМ-зображення АОА пор з однаковим збільшенням дна пор після їхнього розкриття. Електроліт: 0.3 М H_2SO_4 (а), 0.5 М $C_2H_2O_4$ (б), 1.1 М H_3PO_4 (в). Напруга: 25 В (а), 40 В (б), 160 (в). Адаптовано та передруковано з дозволу видавництва [17, 47].

Кожному електроліту відповідає певне значення *оптимальної* напруги у м'яких умовах, за яких відбувається утворення самовпорядкованої структури пористого АОА, наприклад, у сульфатній кислоті – 25 В, у оксалатній кислоті – 40 В, у фосфатній кислоті – 195 В. Анодування за таких умов призводить до утворення пористих АОА з міжпоровою відстанню 65, 100 та 500 нм відповідно [28, 62].

Анодування за нижчої напруги призводить до утворення нерегулярних пор, які випадково розподілені по поверхні, що характеризується гідрофільністю. Після анодування за підвищених напруг пори стають більш регулярними, їхнє розташування – рівномірним, а поверхня оксиду – гідрофобною, що свідчить про видалення поверхневих -OH груп.

Анодування алюмінію за змінного струму з частотою 50 Гц призводить до утворення ламінованих плівок оксиду алюмінію, при цьому оксидна плівка повністю відокремлюється [77]. За позитивної напруги (анодний період) відбувається анодне окислення Al з утворенням АОА; за перебігу катодного періоду на алюмінієвому електроді

відбувається виділення водню. Плівка відшаровується від металу під тиском газу, що утворюється на границі алюміній/оксид; чинить тиск, що призводить до відшарування раніше утвореної оксидної плівки. Товщина плівки збільшується зі збільшенням напруги змінного струму. Час анодування мало впливає на товщину плівки.

Гідродинамічні умови. Необхідною вимогою для формування упорядкованих гексагональних пор є інтенсивне перемішування електроліту, адже за його відсутності температура на дні пори значно збільшується [78]. Це спричиняє хімічне та анодне розчинення оксидної плівки, особливо за жорстких умов анодування. Крім цього, склад електроліту на дні пори та в розчині поза електродом суттєво різняться [17]. Невизначеність гідродинамічних умов при перемішуванні, вочевидь, спричиняє відсутність чіткого відтворювання пористої структури АОА за однакових умов анодування (напруги або струму, температури та концентрації електроліту).

Проте зазначено, що при збільшенні швидкості перемішування та зменшенні концентрації розчину анодування можна проводити за більших напруг для інтенсифікації формування АОА. Інші шляхи інтенсифікації – підвищення концентрації кислоти, особливо за високої температури, або за перебігу довготривалого процесу. У цих випадках розширення пор відбувається внаслідок хімічного травлення оксиду.

Чистота вихідного алюмінію та його попереднє оброблення. На поверхні алюмінію існує захисний шар, який утворюється під дією кисню повітря. Встановлено, що пориста структура електрохімічно отриманої плівки Al_2O_3 залежить від попереднього оброблення вихідного матеріалу [79]. Формування пор в АОА включає їхнє випадкове зародження та зародження на поверхневих дефектах, тому підготування поверхні алюмінію для анодування є необхідною умовою. Більш того, пори переважно утворюються на границях зерен поверхні алюмінію та в її мікротріщинах. Попереднє оброблення має бути зосередженим на зменшенні розміру поверхневих розломів або на контрольованому утворенні неоднорідностей необхідної морфології.

Якість оксидної плівки значною мірою залежить від чистоти вихідного алюмінію. Зазвичай використовують комерційний високочистий метал. Проте у деяких роботах для одержання АОА використовували й алюміній технічної чистоти, наприклад, Al 1050 (> 99.5% Al) [80]. Одностадійним анодуванням такого матеріалу у розчині оксалатної кислоти за 40–120 В отримано оксид, розмір пор якого становить 80 нм. Таким же способом, але у 0.1 М розчину H_2SO_4, отримано симетричні трубчасті мембрани товщиною 20–71 мкм та асиметричні мембрани товщиною 50–56 мкм [31]. При фільтруванні води симетричні мембрани було пошкоджено при досягненні тиску 50 кПа. Асиметричні матеріали виявилися більш міцнішими і витримували тиск до 200 кПа.

Шляхом двостадійного анодування виготовлено трубчату АОА-мембрану зі сплаву $Al_{98.6}Mn_{1.2}Cu_{0.12}$ [23].

Дослідження впливу вихідного матеріалу на упорядкування пор показало, що рівномірність росту оксиду зростає зі збільшенням чистоти алюмінію [81]. Попереднє відпалювання алюмінію призводить до зменшення остаточної напруги в металі та при-

зводить до збільшення середнього розміру зерен (>100 мкм) [17, 82]. Зазвичай алюмінієву фольгу відпалюють в атмосфері аргону чи азоту за температури 400–500° упродовж 3–5 год. Потім знежирюють поверхню алюмінію органічними розчинниками: ацетоном або етанолом. Найважливішою стадією попереднього оброблення алюмінію є полірування зразків механічним, хімічним або електрохімічним методами. Механічне полірування застосовують досить рідко [83]: аналіз СЕМ-зображень свідчить про те, що поверхня, відполірована таким чином, не є гладенькою та недеформованою, навіть коли полірування проводять дуже обережно. Для зняття захисного покриття запропоновано оброблення зразків у 5% NaOH за 60° С протягом 30–60 с із подальшою нейтралізацію упродовж кількох секунд у 34% розчині HNO_3 [84].

Найбільш часто застосовують електрохімічне полірування у 60% розчині $HClO_4$ з етанолом за 10° С і 500 мА/см^2 упродовж 1 хв. Типові СЕМ-зображення поверхні граней Al(110) алюмінію після електрополірування представлено на рис. 8. На фотографії із більшою роздільною здатністю помітні протяжні, практично паралельні смуги шириною 10 нм. На поверхнях Al (111) та Al (100) спостерігаємо гексагонально впорядковані неоднорідності. Отже, електрополірування дозволяє створювати на поверхні алюмінію неоднорідності певної морфології [85]. Таким чином, зразки являють собою маски для формування нанопор за перебігу анодування.

Для отримання плівки ААО з алюмінію технічної чистоти проводять двостадійне анодування в імпульсному режимі [86]. На першій стадії анодування здійснюється в режимі напруги імпульсу, що складається зі змінних періодів, позитивного (130 В) та негативного (7 В) імпульсів. Такий підхід запобігає локальному розігріву електроду, при цьому зменшується розчинення оксиду та покращується рівномірність розподілу пор в АОА. Імпульсний метод використовують для синтезу антикорозійних плівок [87].

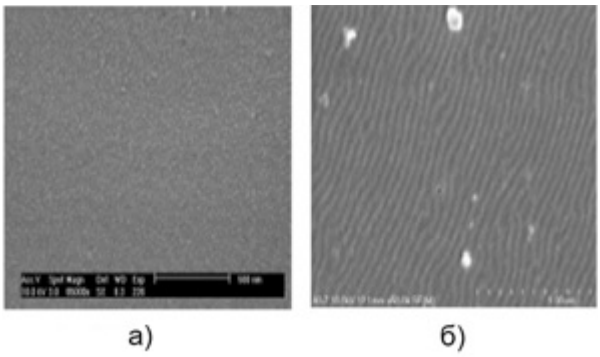

Рис. 8. Зображення СЕМ, вигляд зверху після електрополірування алюмінієвої фольги з типовими опуклостями (а) та смугами (б). Адаптовано та передруковано з дозволу видавництва [17].

Вплив умов анодування на деякі характеристики АОА

Уявна густина. Встановлено, що підвищення температури анодування та збільшення концентрації електроліту, а також збільшення напруги призводить до незначного зменшення густини оксиду. Густина оксидної плівки, що утворюється у сульфатній кислоті, змінюється від 2,4 до 3,2 г/см^3, а для плівок, утворених у оксалатній кислоті, густина аморфного пористого Al_2O_3 становить 3,2 г/см^3 [17]. Враховуючи, що істинна густина безводного оксиду становить 3,95 г/см^3, пористість Al_2O_3 можна

приблизно оцінити як 0,19–0,4 (плівка, одержана у розчині H_2SO_4) та 0,4 (для оксиду, отриманому у оксалатнокислому електроліті).

Товщина плівки. Об'ємне розширення АОА, *(R),* відоме також як коефіцієнт Піллінга – Бедворта, визначають як відношення об'єму АОА (V_{Al2O3}) до загального об'єму алюмінію (V_{Al}):

$$R = \frac{V_{Al\,2O3}}{V_{Al}} = \frac{M_{Al\,2O3}\, d_{Al}}{2 \cdot M_{Al} d_{Al\,2O3}}, \qquad (22)$$

де: M_{Al2O3} – молекулярна маса оксиду алюмінію, M_{Al} – атомна маса алюмінію, d_{Al} і d_{Al2O3} – густина алюмінію (2,7 г/см^3) та пористого оксиду алюмінію (3,2 г/см^3) відповідно. Теоретичне значення *R* для АОА при стовідсотковому виході за струму становить 1,6 Ом. Експериментальні значення незначно відрізняються від теоретичних і визначаються різним виходом за струмом і зазвичай варіюються між 0,9–1,6 [82].

Теоретично товщину оксидного шару можна обчислити згідно закону Фарадея, приймаючи, що вихід за струмом (η) становить 100% [17]:

$$h = \frac{M_{Al\,2O3}\, d_{Al}}{z\, F\, d_{Al\,2O3}}\, j\, t\, \eta \qquad (23).$$

У випадку АОА, отриманого в режимі стабілізації напруги у 0,3 М $C_2H_2O_4$, на підставі експериментальних даних поперечного перерізу мікрофотографій SEM [41] отримано наступні залежності для швидкості утворення оксиду (R_h в нм/хв):

$$R_h = 392.3 - 26.92\, U + 0.63\, U^2\ (5^0\,C);$$
$$R_h = 123.43 - 9.19\, U + 0.23 U^2\ (15^0\,C);$$
$$R_h = 51.33 - 3.71\, U + 0.095 U^2\ (30^0 C).$$

Слід враховувати, що стійке зростання плівки АОА зумовлено співвідношенням між швидкостями утворення та розчинення оксиду. Загальну кількість розчиненого Al_2O_3 визначають електрохімічним розчиненням та хімічним травленням. Отже, розчинення оксидного шару має залежати від концентрації іонів водню в електроліті і зростати зі зменшенням pH розчину [88]. Типова швидкість анодного розчинення АОА за кімнатної температури становить близько 300 нм/хв., а за відсутності анодної поляризації (хімічне розчинення) – 0,1нм/хв. [17, 31].

Практичне використання матеріалів на основі пористого АОА

Мембранне розділення. Отримано [89] АОА-мембрани з розміром пор 70±20 нм і міжпоровою відстанню 110±10 нм для розділення частинок біологічного походження в мікрогідравлічних пристроях для медичного призначення.

Діаліз сольових розчинів. Тонкі нанопористі мембрани АОА (63 мкм, радіус пор 23 нм та пористість 20%) застосовано для видалення з розчинів неорганічних компонентів [90]. Встановлено, що коефіцієнт дифузії NaCl у мембрані є нижчим всього на ~ 70%, ніж у розчині розділення. Це забезпечує високу швидкість діафільтрації. Фіксовані заряди (груп -OH), розташовані на стінках пор, значною мірою впливають на транспорт іонів.

Діаліз біологічних рідин. Досліджений електростатичний ситовий ефект мембран АОА при розділенні біомолекул із близькою молекулярною масою – бичачого сироваткового альбуміну (БСА, 66 кДа) та бичачого гемоглобіну (65 кДа) [91]. Селективність розділення складала >42%, при цьому потік через мембрану (>10^{-8} М/(см$^{-2}$с)). Біотестування мембран, розмір пор яких

становить 80 нм, виявило, що такі матеріали повністю перешкоджають проходженню бактерій кишкової палички (вихідна кількість бактеріальних клітин у 100 мл розчину становила 6 300, а після діалізу – <1.8 клітин/мл) [92].

Також мембрани з регулярною пористою структурою використано для очищення біологічних розчинів від сечовини (60 Да), креатиніну (112 Да), ванкоміцину (1448 Да) та інуліну (5 200 Да) [93]. Ситові коефіцієнти для цих біомаркерів становлять 0,95–0,99. Для БСА цей показник становив <0,003. У випадку сечовини коефіцієнт селективності для АОА-мембрани є вищим на 63%, ніж для полімерної мембрани. Коефіцієнти кліренса біомаркерів становили: сечовини – 9.03, креатитніну – 8.96, ванкоміцину – 7.81, інуліну – 6.88 мл/хв. Ці величини свідчать про велику ефективність АОА-мембран для очищення крові від токсинів та антибіотиків.

Випробування мембран, виготовлених із технічного алюмінію, показало послідовне розділення маркерів для асиметричних матеріалів із середнім розміром пор 10 нм [20]. Для несиметричних мембран коефіцієнт селективності перевищує 90% затримання БСА на відміну від симетричних мембран.

Порівняння комерційних полісульфонових мембран та зразків АОА проведено у [94]. Для тестування, яке моделює гемодіаліз, використовували міні-діалізатор (рис. 9). Виявлено, що при застосуванні АОА спостерігають підвищення рівня затримання біомолекул: сечовини (на 3–5%) та креатиніну (на 6–8 %) під час проведення модельного діалізу крові. Отримані результати підтверджують, що напрямок напрацювань АОА-мембран є актуальним для розділення чинників біологічних рідин.

Рис. 9. Міні-діалізатор з АОА-мембраною [94]

Сенсори. Встановлено можливість використання АОА-мембран для чутливих пристроїв [95], функціоналізованих гіалуроновою кислотою, у сенсорах для виявлення ДНК кишкових бактерій Escherichia coli у молоці [96]. Границя виявлення бактеріальних клітин становить до 83,7 КУО/мл із 95% вірогідністю. Біосенсор є ефективним й для визначення інших бактерій: золотистого стафілокока, грунтових бактерій Bacillus cereus, які викликають токсикоінфекції у людини, а також непатогенної кишкової палички. Імпедансометричний датчик, що містить нанопористі АОА-мембрани, виявляє патогенні бактерії у незбираному молоці, яке не було попередньо оброблено. Отримані результати свідчать про

ефективність сенсорів з АОА для оцінки безпеки проб харчових продуктів та води, а також для медичної діагностики. Плівки АОА (50 нм), модифіковані наночастинками Au та 2-тіоурацилу [97], застосовують для потреб клінічної медицини (визначення сечовини). Сенсор характеризується широким діапазоном чутливості (1 нМ – 0,1 мМ) та селективності за наявності маскуючих речовин (D-глюкози, L-аскорбінової кислоти, дофаміну). Мембрани АОА з наскрізними порами розміром 20, 30, 40 нм та товщиною шару 50 мкм використано як складові газових сенсорів для визначення CO_2 [98].

Досліджено можливість використання АОА як світлочутливих плівок [99] із тонко налаштованими оптичними властивостями у спектральних областях, від УФ до ІЧ. Такі властивості дозволяють розробляти зондуючі датчики з унікальними оптичними властивостями.

АОА, синтезований у $H_2C_2O_4$ та H_3PO_4, рекомендовано як пористий темплат для нанесення полімерних покриттів [100]. Морфологічна будова АОА-плівки призводить до поліпшення поглинання світла в нанесених шарах полімеру, що підвищує ефективності перетворення енергії у полімерних сонячних елементах [100].

Носії каталізаторів. АОА-мембрани застосовують як носії каталізаторів. Так, АОА з радіусом пор 17 нм модифікували сполуками Ru для отримання каталізаторів і використовували для контролю реакцій гідрогенізації[101].

Джерела струму. Анодуванням металу у фосфатній кислоті з додаванням LiH_2PO_4 отримано АОА з інкорпорованими іонами Li^+. Область застосування зразків – літій-іонні акумулятори [102]. АОА використували [103] у сепараторах літій-іоних батарей як матеріал роздільного елемента. Структурований АОА (пористість 67%, термічно стійкий, середній радіус пор 75 нм, із малою звивистю пор) здатен забезпечити однорідність міжфазної реакції між електролітом та електродом, що сприяє стабільності та високій швидкості протікання реакції. При цьому досягнуто підвищену іонну провідність (2,196 мСм*см$^{-1}$), розрядну ємність за високої швидкості струму (20,13 мА год*г$^{-1}$ за 10° С) і збереження ємності (82,9%).

Сорбційні матеріали. АОА-мембрани, модифіковані хітозаном з іммобілізованими на поверхні іонами металів Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+} тестовано як адсорбент бичачого гемоглобіну з ємністю 17.5 мг/г [104]. Такі мембрани рекомендовано застосовувати для хроматографії.

Інші сфери застосування. Показано [105], що утворення тонкої оксидної плівки з алюмінію (99,999%) в сульфаміновій кислоті супроводжується слабкою гальванолюмінесценцією (ГЛ). Загалом це явище спостерігають у видимому спектральному діапазоні, воно є характерним для першої стадії анодування, а саме під час формування бар'єрного шару. Також виявлено, що ГЛ АОА залежить від типу попереднього оброблення і найкраще реєструється для зразків оброблених знежирюючими розчинниками і менше для зразків, полірованих електрохімічним чином. Інтенсивність ГЛ є показником якості та шорсткості поверхні АОА-плівок. Дослідження ГЛ використовують для визначення товщини оксидної плівки, швидкості росту, величини заломлення світла та оптичних констант. В органічних електролітах за анодування ГЛ

виникає при зіткненні електронів, які дифундують в оксидну плівку на розділі фаз електроліт – оксид і підсилюється сильним електричним полем (10^7 В/см), центрами люмінесценції є карбоксилатні іони всередині оксидної плівки. Крім цього, пористі АОА-плівки, що утворюються в сульфаміновій кислоті, демонструють явище фотолюмінісценції (ФЛ) у діапазоні від 300 нм до 600 нм [105].

Аналогічних результатів [106] досягають за використання хроматної кислоти (H_2CrO_4) завдяки включенню хромат-іонів у стінки пор [107]. При цьому утворюється покриття з розгалуженими порами. Його можна також використовувати як шаблон для отримання нанодротів. Інтенсивність ФЛ при утворенні плівок у фосфатній та хроматній кислоті зростає зі збільшенням потенціалу анодування (50 В) [106]. Із метою отримання нанооб`єктів із циліндричною морфологією рекомендують застосовувати АОА, одержаний у селеновій кислоті ($H_2SeO_4$) [108]. Відсутність фонової люмінесценції в Рамановських спектрах надає можливість використання такого матеріалу як матриць для спектроскопічного дослідження вбудованих нанооб`єктів.

ВИСНОВКИ. Останнім часом спостерігаємо значний інтерес до синтезу АОА, призначеного для тієї або іншої сфери практичного застосування. Унікальна пориста структура плівок АОА, а саме прямі, регулярні, паралельні пори, розмір яких знаходиться у вузькому діапазоні, робить цей матеріал привабливим для використання як у технологіях розділення, так і в інших сферах застосування. Можливість формувати пори певного розміру під час синтезу дозволяє отримувати високопродуктивні мембрани для видалення або концентрування компонентів розчинів різного походження, зокрема біогенного. Додаткові можливості відкривають спрямоване регулювання гідрофільності пор при анодуванні алюмінію, а також модифікування поверхні мембран.

Розроблення методів синтезу мембранних матеріалів на основі АОА наразі спрямовано, в основному, на пошук нових електролітів анодування та визначення чинників, за яких на поверхні алюмінію відбувається пороутворення. Дослідження передбачають також пошук нових умов анодування у відомих електролітах, за яких можливо отримати пористий АОА з необхідними морфологічними особливостями. До нових умов відносять, наприклад, нижчу напругу або більшу температуру порівняно з типовими для певного електроліту. Розглядають також можливість використання електролітів, що містять додаткові компоненти, наприклад, органічні добавки. Такі роботи спрямовано на більш швидке та менш енерговитратне анодування алюмінію або на досягнення нетипових функціональних властивостей АОА.

Переважну більшість робіт, що стосуються теоретичних аспектів формування АОА, не можна віднести до новітніх. Наразі ця область досліджень залишається поза увагою. Проте у найближчому майбутньому варто очікувати сплеск інтересу саме до теоретичних досліджень у зв'язку з великим обсягом експериментальних даних, накопичених останнім часом.

Цю публікацію було виконано в рамках проекту № 0118U003903 Національної Академії Наук України.

MEMBRANE MATERIALS BASED ON POROUS ANODIC ALUMINIUM OXIDE

L. M. Rozhdestvenka[1], K. O. Kudelko[1], V. M. Ogenko[1], Chang Menglei[2]

[1]V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine
[2]School of Materials Science and Energy Engineering, Foshan University, Jiangwan First Road, Chancheng, Foshan, 528000, Guangdong, China
**e-mail: ludar777@ukr.net*

Anodized aluminum oxide (AOA) is applied in many technological areas such as formation of decorative or anticorrosive coating, hydrophobic and hydrophilic surfaces, development of functional micro- and nanomaterials. Due to unique properties of porous structure (most direct, regular and through pores with size in a narrow range) AOA films can be used for membrane separation. The morphological features of such films mainly depend on synthesis conditions. This review consists of the models of pore formation on the aluminum surface and the correlation parameters of films with anodizing conditions. Particular attention is paid to the influence of synthesis factors (electrolyte composition, voltage, temperature conditions, etc) on the porous structure of AOA and the film thickness that determines the mechanical strength of membranes. The optimal voltage values for the porous structure arraingment of anodized aluminum oxide were indicated for each electrolyte. It is noted formation of cylindrical shaped pores with controllable pore diameters, periodicity and density distribution can be produced during two-stage anodizing. The pre-treatment of the metal surface and stage of separation of the formed film from its surface are also considered. Modern research are mainly aimed to synthesis of porous AOA membranes in new anodizing electrolytes and determining pore formation factors on the aluminum surface. The new anodizing conditions in most popular electrolytes (oxalic, sulfuric, phosphoric acids) for obtaining of porous AOA with the required morphological features is also under investigation. Such conditions include, for example, a lower voltage or higher temperature in case for a particular electrolyte. To avoid of local heating the electrolytes with additional components, for example, organic additives is also studied. Some practical aspects of AOA membrane utilization obtained under certain conditions are considered.

Keywords: membranes, anodized aluminum oxide, porous films, nanopores, two-stage anodizing.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Catapano G., Vienken J.* Biomedical Applications of Membranes // Advanced Membrane Technology and Appl. – 2008. – P. 489–517.
2. *Mares J., Tuma Z., Moravec J., Pavlina R., Matejovic, M.* Proteins Adsorbed to a Polysulfone Hemodialysis Membrane under Heparin and Citrate Anticoagulation Regimens. // Artificial Organs. – 2019. – **43**. – P. 1092–1103.
3. *Myronchuk V., Zmievskii Yu., Dzyazko Yu., Rozhdestvenska L., Zakharov V.* Whey de-

salination using polymer and inorganic membranes: operation conditions. // Acta Period. Technol. – 2018. – **49**. – P. 103–116.
4. *Dzyazko Yu., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V.* Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey // Mater. Today: Proc. – 2019. – **6**, 2. – P. 250–259.
5. *Gupta V., Anandkumar J.* Protein *separation* using fly-ash microfiltration ceramic membrane // Inter. J. of Biotechnol., Bioinform. and Biomed. – 2018. – **3**. – P. 17–25.
6. *Zhou C., Segal-Peretz T., Oruc M. E., Suh H. S., Wu G., Nealey P. F.* Fabrication of nanoporous alumina ultrafiltration membrane with tunable pore size using block copolymer templates. // Adv. Functional Mat. – 2017. – **27**. – P. 170–1756.
7. *Ter Beek O., Pavlenko D., Suck M., Helfrich S., Bolhuis-Versteeg L., Snisarenko D., Stamatialis D.* New membranes based on polyethersulfone - SlipSkinTM polymer blends with low fouling and high blood compatibility // Sep. Purif. Technol. – 2019. – **225**. – P. 60–73.
8. *Castro-Muñoz R.* The role of new inorganic materials in composite membranes for water disinfection. // Membranes – 2020. – **10**. – P. 101–125.
9. *Zmievskii Yu., Rozhdestvenska L., Dzyazko Yu., Kornienko L., Myronchuk V., Bildukevich A., Ukrainetz A.* Organic-Inorganic Materials for Baromembrane Separation // Springer Proc. Phys. – 2017. – **195**. – P. 675–686.
10. *Zmievskii Yu., Dzyazko Yu., Myronchuk V., Rozhdestvenskaya L., Vilenskii A., Kornienko L.* Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery // Ukr. Food J. – 2016. – **5**. – P. 739–747.
11. *Dzyazko Y. S., Rozhdestvenska L. M., Vasilyuk S. L., Kudelko K. O., Belyakov V. N.* Composite Membranes Containing Nanoparticles of Inorganic Ion Exchangersь for Electrodialytic Desalination of Glycerol // Nanoscale research letters. – 2017. – **12.** – pp. 438.
12. *Dzyazko Yu. S., Rozhdestvenskaya L. M., Zmievskii Yu. G., Vilenskii A. I., Myronchuk V. G., Kornienko L. V., Vasilyuk S. L., Tsyba N. N.* Organic-inorganic materials containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate for baromembrane separation // Nanoscale Research Letters. – 2015. – **10**. – P. 64.
13. *Myronchuk V. G., Dzyazko Yu. S., Zmievskii Yu. G., Ukrainets A. I., Bildukevich A.V., Kornienko L. V., Rozhdestvenskaya L. M., Palchik A. V.* Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery // Acta Periodica Technologica – 2016. – **47**. – P. 153–165.
14. *Dzyazko Yu. S., Volfkovich Yu. M., Sosenkin V. E, Nikolskaya N. F., Gomza Yu. P.* Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electrodialytic separation // Nanoscale Research Letters. – 2014. – **9**. – P. 271.
15. *Masuda H.; Yada K.; Osaka A.* Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1998. – **37**. – 1340–1342.
16. *Napolskii K. S., Roslyakov I. V., Eliseev A. A., Petukhov D. I., Lukashin A. V., Chen S. F., Liu C. P., Tsirlina G. A.* Tuning the microstructure and functional properties of metal nanowire arrays via deposition

potential // Electrochim. Acta. – 2011. – **56,** 5. – P. 2378–2384.

17. *Sulka G.D*. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing in Nanostructured Materials in Electrochemistry. 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – P. 1–116.
18. *Lee W. Park S.-J.* Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures // Chem. Rev. – 2014. – **114**. – P. 7487–7556.
19. *Petukhov D. I., Berekchiian M. V., Pyatkov E. S., Solntsev K. A., Eliseev A. A.* Experimental and theoretical study of enhanced vapor transport through nanochannels of anodic alumina membranes in capillary condensation regime // J. Phys. Chem. C. – 2016. – **120**, 20. – P. 10982–10990.
20. *Lee K. P., Mattia D.* Monolithic nanoporous alumina membranes for ultrafiltration applications: characterization, selectivity-permeability analysis and fouling studies – J. Membr. Sci. – 2013. – **435**. – P. 52–61.
21. *Huang Z., Zhang W., Yu J., Gao D.* Nanoporous alumina membranes for enhancing hemodialysis // J. Med. Devices. 2007. – **1**, 1. – P. 79-83.
22. *Kasi A.K., Kasi J.K., Hasan M. et. al.* Fabrication of low cost anodic aluminum oxide (AAO) tubular membrane and their application for hemodialysis // Adv. Mater. Res. – 2012. – **550**. - P. 2040-2045.
23. *Osmanbeyoglu H. U., Hur T .B., Kim H. K.* Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation // J. Membr. Sci. – 2009. – **343**, 1. – P. 1–6.
24. *Jang B., Chen X.Z., Siegfried R., et.al.* Silicon-supported aluminum oxide membranes with ultrahigh aspect ratio nanopores // RSC Adv. - 2015. – **5**, 114. – P. 94283–94289.
25. *Buldakov D. A., Petukhov D. I., Eliseev A. A.* Anodic Alumina membrane for separation processes in liquid media // Procedia Eng. – 2012. – **44**. – P. 1706–1707. doi: 10.1016/j.proeng.2012.08.916
26. *Ullah A., Kasi A. Kh., Kasi J. Kh., Bokhari M.* Fabrication of mechanically stable AAO membrane with improved fluid permeation properties // Microelectron. Eng. – 2018. – **188**, 5. – P. 95–100. doi:10.1016/j.mee.2017.11.019.
27. *Pourbaix M.* Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions (Pergamon Press. 1966).
28. *Diggle J. W., Downie T. C., Goulding C. W*. Anodic oxide films on aluminum // Chem. Rev. – 1969. – **69**. – P. 365–40.
29. *Лисюк Л. С., Огенко С. В., Волков С. В., Дзязько Ю. С.* Спектры импеданса оксидированного алюминия, электрохимически модифицированного наночастицами никеля // Вісник НТУ ХПІ. – 2008. – **16**. – С. 65–68.
30. *Bockris J. O. M., White R. E., Conway B. E.* Modern aspects of electrochemistry: (Springel. 1989).
31. *Thompson G., Wood G. C.* Anodic films on aluminum. In J. C. Scully, Ed., Treatise on material science and technology. – New York: Academ. Press, 1983.
32. *Van der Linden B., Terryn H. Vereecken.* Investigation of anodic aluminium oxide layers by electrochemical impedance spectroscopy // J. Appl. Electrochem. – 1990. – **20.** – P. 798–803.
33. *Wehrspohn R. B., Li A. P., Nielsch K. et. al.* Highly ordered alumina films: pore growth and applications (Oxide Films in

The Electrochemical Society Proceeding Series). 2000. – PV 2000, 4. – P. 271. (Pennington, NJ: Marcel Dekker).
34. *O'Sullivan J. P.; Wood G. C.* Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium // Proc. R. Soc. London, Ser. A. – 1970. – **317**. – P. 511–543.
35. *Bard A. J.* Encyclopedia of electrochemistry of the elements; Marcel Dekker: New York and Basel, 1973. – P. 483.
36. *Ono S., Ichinos, H., Kawaguci, T., Masuko N.* The observation of anodic oxide films on aluminum by high resolution electron microscop // Corros. Sci. – 1990. – **31**. – P. 249–254.
37. *Parkhutik V. P., Belov V. T., Chernyckh M. A.* Study of aluminium anodization in sulphuric and chromic acid solutions – II. Oxide morphology and structure // Electrochim. Acta. – 1990. – **35** (6). – P. 961–966.
38. *Бричка А. В., Приходько Г. П., Бричка С. Я., Оранська О. І., Огенко В. М.* Термічні властивості мембран оксиду алюмінію // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. **9**. – С. 145–149.
39. *Keller F., Hunter M. S., Robinson D. L.* Structural Features of Oxide Coatings on Aluminium // J. Electrochem. Soc. – **1953.** – **100**. – P. 411–419.
40. *Raja K. S., Misra M., Paramguru R.* Formation of Self-Ordered Nano-Tubular Structure of Anodic Oxide Layer on Titanium // Electrochem Acta. – 2005. – **15**. – P. 154–165.
41. *Hoar T. P, Mott N. F.* A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium // J. Phys. Chem. Solids 9. – 1959. – **9**, 2. – P. 97–99.
42. *Hunter M. S., Fowle P.* Factors Affecting the Formation of Anodic Oxide Coatings // J. Electrochem. Soc. – 1954. – **101**. – P. 514–519.
43. *Богоявленский А. Ф.* Механизм образования анодной оксидной пленки на алюминии / А. Ф. Богоявленский. – М.: Машиностроение, 1964. – С. 2234.
44. *Oh J., Thompson C.V.* The role of electric field in pore formation during aluminum anodization // Elecrtochem. Acta. – 2011. – **56**, 11. – P. 4044–4051.
45. *Garsia-Vergara S. J., Skeldon P., Thompson G. E., Habazaki H.* Formation of porous anodic alumina in alkaline borate electrolyte // Thin Solid Films. – 2007. – **515**, 3. – P. 5418–5423.
46. *Garsia-Vergara S. J., Skeldon P., Thompson G. E., Habazaki H.* A tracer investigation of chromic acid anodizing of aluminium // Surf. Interface Anal. – 2007. – **39**, 11. – P. 860–864.
47. *Lee W., Ji R., Gösele U., Nielsch K.* Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization // Nature Mat. – 2006. – **5.** – P. 741–747.
48. *Лукащук Т. С., Ларин В. И., Пшеничная С. В.* Формирование наноструктурированных анодных оксидов алюминия в щавелевой кислоте // Вісник Харківського національного ун-ту. Хімія. – 2010. – **19,** 42. – С. 112–118.
49. *Nielsch K., Cho, J., Schwirn K. et.al.* Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule // Nano Lett. – 2002. – **2**,7. – P. 677–680.
50. *Спиридонов Б. А., Юрьев А. В., Муратова Н. et.al.* Влияние режимов анодирования на порообразование оксида алюминия // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2003. – **3**, № 11. – С. 112–114.

51. *Parkhutik V. P., Shershulsky V. I.* Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1992. – **25**, 8. – P. 1258–1263.
52. *Ono S., Saito M., Ishiguro M., Asoh H.* Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina // J. Electrochem. Soc. – 2004. – **151**, 8. – P. B473–B478.
53. *Bocchetta P., Sunseri C., Bottino A., et.al.* Asymmetric alumina membranes electrochemically formed in oxalic acid solution // J. Appl. Electrochem. – 2002. – **32**, 9 – P. 977–985.
54. *Choo Y. H., Devereux O. F.* Barrier-Type Aluminum Oxide Films Formed under Porlonged Anodizing, I. Influence of Anodizing Parameters on Film Morphology // J. Electrochem. Soc. – 1975. – **122.** – P. 1645–1653.
55. *Ding G. Q., Zheng M. J., Xu W. L., Shen W. Z.* Fabrication of controllable free-standing ultrathin porous alumina membranes // Nanotechnology – 2005. – **16**, 8. – P. 1285–1289.
56. *Pyatkov E. S., Berekchiyan M. V., Yeliseyev A. A., et al.* Electrochemical Detection of Barrier Layer Removal for Preparation of Anodic Alumina Membranes with High Permeance and Mechanical Stability // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – **9**, 1. – P. 82–87.
57. *Gong J., Butler W. H., Zangari G.* Tailoring morphology in free-standing anodic aluminium oxide: control of barrier layer opening down to the sub-10 nm diameter // Nanoscale. – 2010. – **2**, 5. – P. 778–785.
58. *Liang J. Y., Chik H., Yin A. J., Xu J.* Two dimensional lateral superlattices of nanostructures: nonlithographic formation by anodic membrane template // J. Appl. Phys. – 2002. – **91**. – P. 2544–2546.
59. *Lir, H. D. L., Paterson R.* New and modified anodic alumina membranes: Part III. Preparation and characterization by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes // J. Membr. Sci. – 2002. – **206**. – P. 375–387.
60. *XuW. L., Chen H., Zheng M. J., et.al.* Optical transmission spectra of ordered porous alumina membranes with different thicknesses and porosities // Optical Mater. – 2006. – **28**. – P. 1160–1165.
61. *Chih-Ting Liu, Yu-Liang Lin, Chien-Wei Chu, et al.* Chen Asymmetries in Porous Membranes: Fabrication of Anodic Aluminum Oxide Membranes with Double-Sized Nanopores and Controlled Surface Properties // J. Phys. Chem. C. – 2019. – **12**3, 23. – P. 14540–14546. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03079
62. *Brzózka A., Brudzisz A., Rajska D., et.al.* Recent trends in synthesis of nanoporous anodic aluminum oxides in Nanostructured anodic metal oxides synthesis and applications micro and nano technologies (Elsevier: 2020. – P. 35–88).
63. *Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Маликов Л. В., Турбин П. В.* Наноматериалы, нанопокрытия, нанотехнологии: уч. пособ. – Х.: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2009. – 209 с.
64. *Hoang V. V., Oh S. K.* Simulation of structural properties and structural transformation of amorphous Al_2O_3 // Physica B: Condensed Matter. – 2004. – **352**. – P. 73–85.
65. *Xia Z., Riester L., Sheldon B.W.,* et.al. Mechanical properties of highly ordered nanoporous anodic alumina membranes //

Rev. Adv. Mater. Sci. – 2004. – **6**, 2. – P. 131–139.
66. *Akiya S., Kikuchi T., Natsui S., Suzuki R. O.* Nanostructural Characterization of Large-Scale Porous Alumina Fabricated via Anodizing in Arsenic Acid Solution // Appl. Surf. Sci. – 2017. – **403**. – P. 652–661.
67. *Abd-Elnaiem A. M., Mebed A. M., El-Said W. A., Abdel-Rahim M. A.* Porous and Mesh Alumina Formed by Anodization of High Purity Aluminum Films at Low Anodizing Voltage // Thin Solid Films. – 2014. – **570**. – P. 49–56.
68. *Elabar D., Hashimoto T., Qi J., Skeldon P., Thompson G. E.* Effect of Low Levels of Sulphate on the Current Density and Film Morphology During Anodizing of Aluminium in Chromic Acid // Electrochim. Acta. – 2016. – **196.** – P. 206–222.
69. *Stepniowski W. J.; Norek M.; Michalska-Doma´nska M.; et.al.* Incorporation of Copper Chelate Ions Into Anodic Alumina Walls // Mater. Lett. – 2013. – **106**. – P. 242–245.
70. *Nakajima D., Kikuchi T., Natsui S., Suzuki R. O.* Superhydrophilicity of a Nanofiber-Covered Aluminum Surface Fabricated via Pyrophosphoric Acid Anodizing // Appl. Surf. Sci. – 2016. – **389**. – P. 173–180.
71. *Sepúlveda M., Castaño J. G., Echeverría F.* Influence of Temperature and Time on the Fabrication of Self-Ordering Porous Alumina by Anodizing in Etidronic Acid // Appl. Surf. Sci. – 2018. – **454**. – P. 210–217.
72. *Karahaliou P. K., Theodoropulou M., Krontiras C. A., et.al.* Transient and alternating current conductivity of nanocrystalline porous alumina thin films on silicon, with embedded silicon nanocrystals // J. Appl. Phys. – 2004. – **95**. – P. 2776–2780.
73. *Oh H-J., Park G-S., Kim J-G., Jeong Y. and Chi, Ch-S.* Surface roughness factor of anodic oxide layer for electrolytic capacitors // Mater. Chem. Phys. – 2003. – **82**, 2. – P. 331–334.
74. *Redón R., Vázquez-Olmos A., Mata-Zamora M. E., et.al.* Contact Angle Studies on Anodic Porous Alumina // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2006. – **11**, 1. – P. 79–87.
75. *Thompson D. W., Snyde P. G., Castro L., et.al.* Optical characterization of porous alumina from vacuum ultraviolet to midinfrared // J. Appl. Phys. – 2005. – 97. – 113511. doi.org/10.1063/1.1921336
76. *Li Y., Zheng M., Ma L. and Shen W*. Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization // Nanotechnology. 2006. – **17**, 20. – P. 5101–5105. DOI:10.1088/0957-4484/17/20/010
77. *Segawa H.; Okano H.; Wada K. et.al.* Synthesis of Laminated Alumina Films by AC Oxidation // J. Electrochem. Soc. – 2013. – **160**. – P. D240–D245.
78. *Li F., Zhang L., Metzger R. M.* On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide // Chem. Mater. – 1998. – **10**, 9. – P. 2470–2480.
79. *Xiaowei Zhao, Peng Jiang, Sishen Xie et. al.* Patterned anodic aluminium oxide fabricated with a Ta mask// Nanotechnology. – 2006. – **17**, 1. – P. 35–39.
80. *Jafari A., Mahvi A. H., Nasseri S., et.al.* Ultrafiltration of natural organic matter from water by vertically aligned carbon nanotube membrane // J. Environ. Health Sci. Eng. – 2015. – **13**. – 51. DOI:10.1186/s40201-015-0207-x
81. *Terryn H., Vereecken J., Landuyt J.* Influence of Aluminium Pretreatment on the Growth of Porous Oxide Films // Trans. IMF. – 1990. – **68**, 1. – P. 33–37.

82. *Jessensky O., Müller F., Gösele U.* Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina // Appl. Phys. Lett. – 1998. – **72**. – P. 1173–1175. https://doi.org/10.1063/1.121004
83. *Fratila-Apachite L. E., Terryn H., Skeldon P., Thompson G. E. et.al.* Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers // Electrochim.Acta. – 2004. – **49**, 7. – P. 127–1140. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.10.024
84. *Fernande J.C.S., Picciochi R., Da Cunha Belo M., et.al.* Capacitance and photoelectrochemical studies for the assessment of anodic oxide films on aluminium // Electrochim. Acta. – 2004. – **49**, 26. – P. 4701–4707.
85. *Yuzhakov V. V., Chang H-Ch., Miller A. E.* Pattern formation during electropolishing // Phys. Rev. B. – 1997. – **56.** – P. 12608–12624.
86. *Chung C. K.; Zhou R.X.; Liu T. Y.; Chang W. T.* Hybrid Pulse Anodization for the Fabrication of Porous Anodic Alumina Films From Commercial Purity (99%) Aluminum at Room Temperature // Nanotechnology. – 2009. – **20.** – 055301. DOI:10.1088/0957-4484/20/5/055301
87. *Mohammadi I.; Ahmadi S.; Afshar A.* Effect of Pulse Current Parameters on the Mechanical and Corrosion Properties of Anodized Nanoporous Aluminum Coatings // Mater. Chem. Phys. – 2016. – **183**. – P. 490–498.
88. *Palibroda E.* Aluminum porous oxide growth–II. On the rate determining step // Electrochim. Acta. – 1995. – **40**, 8. – P. 1051–1055.
89. *Patel Y., Palevičius A., Naginevičius V., Liaudanskaite J., Janušas G.* Aluminum oxide membrane as a functional element for filtering bioparticles in micro hydraulic devices // Proc. SPIE11270, Frontiers in ultrafast optics: biomed., sci., and ind. Appl. XX. – 2020. – 1127004.
90. *Vázquez M. I., Romero V., Vega V., García,J., Prida V. M., Hernando, B., Benavente, J.* Morphological, chemical surface, and diffusive transport characterizations of a nanoporous alumina membrane // Nanomaterials – 2015. – **5**. – P. 2192–2202.
91. *Osmanbeyoglu H., Hurb Tae Bong, Kim Hong Koo* Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation // J. of Membrane Sci. – 2009. – **343**. – P. 1–6.
92. *Aghili H., Hashemi B., Bahrololoom M. E., Jahromi S. A. J.* Fabrication and characterization of nanoporous anodic alumina membrane using commercial pure aluminium to remove Coliform bacteria from wastewater // Proc. Appl. of Ceram. – 2019. – **13** (3). – P. 235–243.
93. *Attaluri, A. C., Huang, Z., Belwalkar, A., Geertruyden, W. V., Gao, D., Misiolek W.* Evaluation of nano-porous alumina membranes for hemodialysis application // ASAIO Journal. – 2009. – **55**(3). – P. 217–223.
94. *Zahid A., Kasi A. K., Kasi J. K., Bokhari S. M., Wahid H. A.* Fabrication of mini-dialyzers using anodic aluminum oxide and polysulfone membrane and their comparative study for the improvement of hemodialysis to treat renal failure patients // Pure and appl biol. – 2018. – **7**(2). – P. 643–654.
95. *Sharma A.* Porous anodic alumina membranes for large biomolecule separations. Doctoral thesis (Ph. D). – 2018. – University College London.

96. *Joung C.-K., Kim H.-N., Lim M.-C., Jeon T.-J., Kim H.-Y., Kim Y.-R.* A nanoporous membrane-based impedimetric immunosensor for label-free detection of pathogenic bacteria in whole milk // Biosens and Bioelectr. – 2013. – **44**. – P. 210–215.
97. *Su T., He L., Mo R., Zhou C., Wang Z., Wan Y., Li C.* A non-enzymatic uric acid sensor utilizing ion channels in the barrier layer of a porous anodic alumina membrane // Electrochem. commun. – 2018. – **96**. – P. 113–118.
98. *Ma Y., Kaczynski J., Ranacher C., Roshanghias A., Zauner M., Abasahl B.* Nano-porous aluminum oxide membrane as filtration interface for optical gas sensor packaging// Microelectr. eng. – 2018. – **198**. – P. 29–34.
99. Law C. S., Lim S. Y., Abell A. D., Voelcker N. H., Santos A. Nanoporous anodic alumina photonic crystals for optical chemo- and biosensing: fundamentals, advances, and perspectives //Nanomat. – 2018. – **8** (10). – P. 788–830.
100. *Goszczak A. J., Adam J., Cielecki P. P., Fiutowski J., Rubahn H.-G., Madsen, M.* Nanoscale aluminum concaves for light-trapping in organic thin-films // Optics Commun. – 2016. – **370**. – P. 135–139.
101. *Vandekerkhove A., Negahdar L., Glas D.* Synthesis and characterization of Ru-loaded anodized aluminum oxide for hydrogenation catalysis // Chem.Open. – 2019. – **8** (4). – P. 532–538.
102. *Liu C, Gillette EI., Chen X., Pearse A. J., Kozen A.C., Schroeder M.A., Gregorczyk K. E., Lee S.B., Rubloff G.W.* An all-in-one nanopore battery array // Nat. Nanotechnol. - 2014. – 9. – P. 1031–1039.
103. *Ahn Y., Park J., Shin D., Cho S., Park S. Y., Kim H., Kim Y. S.* Enhanced electrochemical capabilities of lithium ion batteries by structurally ideal AAO separator // J. Mat. chem. A. – 2015. – **3** (20). – P. 10715–10719.
104. *Shi W., Shena Y., Gea D., Xue M., Cao H., Huanga S., Wangc J., Zhangc G., Zhangc F.* Functionalized anodic aluminum oxide (AAO) membranes for affinity protein separation // J. of Membr. Sci. – 2008. – 325. – P. 801–808.
105. *Stojadinovic S., Vasilic R., Belca I., Tadic M., Kasalic B., Zekovic Lj.* Structural and luminescence characterization of porous anodic oxide films on aluminum formed in sulfamic acid solution // Applied Surf. Sci. – 2008. – 255. – P. 2845–2850.
106. *Ramanareddy P., Ajith K.M., Udayashankar N. K.* Morphology and photoluminescence of nano-porous anodic alumina membranes obtained in oxalic acid at different anodization potentials //Nano Express. – 2020. – P. 1–47. doi:10.1088/2632-959x/ab976b h.
107. *Stępniowski W. J., Bojar Z.* Nanoporous anodic aluminum oxide: fabrication, characterization, and applications handbook of nanoelectrochemistry// Springer International Publishing Switzerland. 2015 DOI 10.1007/978-3-319-15207-3.
108. *Kikuchi T., Nishinaga O., Natsui S., Suzuki R. O.* Self-ordering behavior of anodic porous alumina via selenic acid anodizing // Electroch. Acta. – 2014. – **137**. – P. 728–735.

REFERENCES

1. Catapano G., Vienken J. Biomedical Applications of Membranes. Advanced Membrane Technology and Appl. 2008. 489. ISBN: 978-0-471-73167-2.

2. Mares J., Tuma Z., Moravec J. at al. Pavlina R., Matejovic, *M.* Proteins Adsorbed to a Polysulfone Hemodialysis Membrane under Heparin and Citrate Anticoagulation Regimens. *Artificial Organs*., 2019. **43**. (11): 1092.
3. Myronchuk V., Zmievskii Yu., Dzyazko Yu., Rozhdestvenska L., Zakharov V. Whey desalination using polymer and inorganic membranes: operation conditions. *Acta Periodica Technol.* 2018. **49**:103.
4. Dzyazko Yu., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V. Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Mat. Today: Proceedings.* 2019. **6** (2): 250.
5. Gupta, V., Anandkumar J. Protein separation using fly-ash microfiltration ceramic membrane. *Inter. J. of Biotechnol., Bioinform. and Biomed.* 2018. **3** (2): 17.
6. Zhou C., Segal-Peretz T., Oruc M. E., Suh H. S., Wu G., Nealey P. F. Fabrication of nanoporous alumina ultrafiltration membrane with tunable pore size using block copolymer templates. *Adv. Functional Mat.* 2017. **27** (34): 1701756.
7. Ter Beek O., Pavlenko D., Suck M., Helfrich S., Bolhuis-Versteeg L., Snisarenko D., Stamatialis D. New membranes based on polyethersulfone – SlipSkinTM polymer blends with low fouling and high blood compatibility. *Sep. and Purif. Technol.* 2019. **225**: 60.
8. Castro-Muñoz R. The role of new inorganic materials in composite membranes for water disinfection. *Membranes.* 2020. **10**: 101.
9. Zmievskii Yu,, Rozhdestvenska L., Dzyazko Yu., Kornienko L., Myronchuk V., Bildukevich A., Ukrainetz A. Organic-inorganic materials for baromembrane separation. *Springer Proc. Phys.* 2017. **195** : 675.
10. Zmievskii Yu., Dzyazko Yu., Myronchuk V., Rozhdestvenskaya L., Vilenskii A., Kornienko L. Fouling of polymer and organic-inorganic membranes during filtration of corn distillery. *Ukr. Food J.* 2016. **5** (4). P.739.
11. Dzyazko Y. S., Rozhdestvenska L. M., Vasilyuk S. L., Kudelko K. O., Belyakov V. N. Composite Membranes Containing Nanoparticles of Inorganic Ion Exchangersь for Electrodialytic Desalination of Glycerol. *Nanoscale research letters.* 2017. **12** (1): 438.
12. Dzyazko Yu. S., Rozhdestvenskaya L.M., Zmievskii Yu. G., Vilenskii A.I., Myronchuk V.G., Kornienko L.V., Vasilyuk S.L., Tsyba N.N. Organic-inorganic materials containing nanoparticles of zirconium hydrophosphate for baromembrane separation. *Nanoscale Res. Letters.* 2015. **10**: 64.
13. Myronchuk V.G., Dzyazko Yu.S., Zmievskii Yu.G., Ukrainets A.I., Bildukevich A.V., Kornienko L.V., Rozhdestvenskaya L.M., Palchik A.V. Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery. *Acta Periodica Technol.* 2016. **47** :153.
14. Dzyazko Yu.S., Volfkovich Yu. M., Sosenkin V. E, Nikolskaya N.F., Gomza Yu.P. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electrodialytic separation. *Nanoscale Res. Letters.* 2014. **9** (1): 271.
15. Masuda H.; Yada K.; Osaka A. Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. **37**. 1340.
16. Napolskii, K.S., Roslyakov, I.V., Eliseev, A.A., Petukhov, D.I., Lukashin, A.V., Chen, S.F.,

Liu, C.P., Tsirlina, G.A. Tuning the microstructure and functional properties of metal nanowire arrays via deposition potential. *Electrochim. Acta.* 2011. **56** (5): 2378.
17. Sulka G.D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing in Nanostructured materials in electrochemistry. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2008, P. 1–116).
18. Lee W. Park S.-J. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. *Chem. Rev.* 2014. **114** (15): 7487.
19. Petukhov, D.I., Berekchiian, M.V., Pyatkov, E.S., Solntsev, K.A., and Eliseev, A.A., Experimental and theoretical study of enhanced vapor transport through nanochannels of anodic alumina membranes in capillary condensation regime, *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120** (20): 10982.
20. Lee, K.P. and Mattia, D., Monolithic nanoporous alumina membranes for ultrafiltration applications: characterization, selectivity-permeability analysis and fouling studies. *J. Membr. Sci*. 2013. **435**: 52.
21. Huang Z., Zhang W., Yu J., Gao D. Nanoporous alumina membranes for enhancing hemodialysis. *Journal of Medical Devices*. 2007. 1(1): 79.
22. Kasi A.K., Kas, J.K., Hasan M., Afzulpurkar N., Pratontep S., Porntheeraphat S., Pankiew A. Fabrication of low cost anodic aluminum oxide (AAO) tubular membrane and their application for hemodialysis. *Advanced Materials Research*. 2012. **550**: 2040.
23. Osmanbeyoglu H.U., Hur T.B., Kim H.K. Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation. Journal of Membrane Science. 2009. **343**(1):1.
24. Jang B., Chen X.Z., Siegfried R., Moreno J.M.M., Özkale B., Nielsch K., Pané S. Silicon-supported aluminum oxide membranes with ultrahigh aspect ratio nanopores. RSC Advances. 2015. **5** (114): 94283.
25. Buldakov D.A, Petukhov D.I., Eliseev A.A. Anodic Alumina membrane for separation processes in liquid media // *Procedia Engineering*. 2012. 44: 1706. doi: 10.1016/j.proeng.2012.08.916
26. Ullah A., Kasi A.Kh., Kasi J.Kh., Bokhari M. Fabrication of mechanically stable AAO membrane with improved fluid permeation properties. *Microelectronic Engineering*. 2018. **188**,5: 95. doi:10.1016/j.mee.2017.11.019.
27. Pourbaix M.. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions: (Pergamon-Press. 1966).
28. Diggle J.W., Downie T.C., Goulding C.W. Anodic oxide films on aluminum. Chemical Reviews. 1969. **69**: 365.
29. Lisyuk L.S., Ogenko S.V., Volkov S.V., Dzyazko Yu.S. Impedance spectra of oxidized aluminum electrochemically modified with nickel nanoparticles. *Visnik NTU KhPI*. 2008.**16**: 65. [in Russian].
30. Bockris J.O.M., White R.E., Conway B.E. Modern aspects of electrochemistry (Springel 1989).
31. Thompson G.; Wood G.C. Anodic films on aluminum, In J. C. Scully, Ed., Treatise on Material Science and Technology. (Academic Press, New York, 1983).
32. Van der Linden B.; Terryn H.; Vereecken . Investigation of anodic aluminium oxide layers by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Appl. Electrochem.* 1990. **20:** 798.
33. Wehrspohn R.B.; Li A.P.; Nielsch K.; et.al. Highly ordered alumina films: pore growth

and applications. Oxide Films in *The Electrochemical Society Proceeding Series*. (Pennington, NJ: Marcel Dekker,. 2000).
34. O'Sullivan J.P.; Wood G.C. Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium // *Proc. R. Soc. London, Ser. A*. 1970. **317:** 511.
35. P.A.M.E.A.J.Bard Encyclopedia of electrochemistry of the elements (Marcel Dekker: New York and Basel, 1973).
36. Ono S., Ichinos, H., Kawaguci, T., Masuko N. The observation of anodic oxide films on aluminum by high resolution electron microscop *Corros. Sci*. 1990. **31**: 249.
37. Parkhutik V.P., Belov V.T., Chernyckh M.A. Study of aluminium anodization in sulphuric and chromic acid solutions—II. Oxide morphology and structure. *Electrochim. Acta.* 1990. **35**(6): 961.
38. Brichka A.V., Prikhodko G.P., Brichka S.Y., Oranska O.I.,. Ogenko V.M. Thermal properties of alumina membranes. *Chemistry, physics and surface technology.* 2003. **9**: 145.
39. Keller F.; Hunter M.S.; Robinson D.L. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminium. *J. Electrochem. Soc.* 1953. **100**: 411.
40. Raja K.S., Misra M., Paramguru R. Formation of Self-Ordered Nano-Tubular Structure of Anodic Oxide Layer on Titanium. *Electrochem Acta*. 2005. **15**:154.
41. .Hoar T.P, Mott N.F. A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium. *J.Phys.Chem.Solids 9*. 1959. **9**(2): 97.
42. Hunter M.S., Fowle P. Factors Affecting the Formation of Anodic Oxide Coatings. *J.Electrochem.Soc.* 1954. **101**: 514.
43. Bogoyavlensky A.F. The Mechanism of Formation of Anodic Oxide Film on Aluminum (Moscow: Mashinostroenie, 1964). [in Russian].
44. Oh J., Thompson C.V. The role of electric field in pore formation during aluminum anodization. *Elecrtochem. Acta.* 2011. **56** (11): 4044.
45. Garsia-Vergara S.J., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H. Formation of porous anodic alumina in alkaline borate electrolyte. *Thin Solid Films*. 2007. **515**(3): 5418.
46. Garsia-Vergara S.J., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H. A tracer investigation of chromic acid anodizing of aluminium. *Surf. Interface Anal.* 2007. **39**(11): 860.
47. Lee W., Ji R., Gösele U., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nature Mat.* 2006. **5:** 741.
48. Lukashchuk T.S., Larin V.I., Pshenichnaya S.V. Formation of nanostructured anodic aluminum oxides in oxalic acid. *Bulletin of Kharkiv National University, Khimiya.* 2010. **19**(42): 112. [in Russian].
49. Nielsch K., Cho, J., Schwirn K. et.al. Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule. *Nano Lett.* 2002. **2**(7): 677.
50. Spiridonov B. A., Yuriev A. V., Muratova N. et.al. Influence of anodizing modes on pore formation of aluminum oxide. *Voronezh State Technical University Bulletin*. 2003. **3**(11): 112.
51. Parkhutik V.P., Shershulsky V.I. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. *J. Phys. D: Appl. Phys*. 1992. **25**(8): 1258.
52. Ono S., Saito M., Ishiguro M., Asoh H. Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina. *J. Electrochem. Soc.* 2004. **151**(8): B473.
53. Bocchetta P., Sunseri C., Bottino A.,et.al.

Asymmetric alumina membranes electrochemically formed in oxalic acid solution. *J. Appl.Electrochem*. 2002. **32(**9): 977.
54. Choo Y.H., Devereux O.F. Barrier-Type Aluminum Oxide Films Formed under Porlonged Anodizing, I. Influence of Anodizing Parameters on Film Morphology. *J.Electrochem. Soc.* 1975. **122**: 1645.
55. Ding G.Q., Zheng M.J., Xu W.L., Shen W.Z. Fabrication of controllable free-standing ultrathin porous alumina membranes // Nanotechnology. 2005. **16**(8): 1285.
56. Pyatkov E.S., Berekchiyan M.V., Yeliseyev A.A., et al. Electrochemical Detection of Barrier Layer Removal for Preparation of Anodic Alumina Membranes with High Permeance and Mechanical Stability. *Inorganic Materials: Applied Research.* 2018. **9**(1): 82.
57. Gong J., Butler W.H., Zangari G. Tailoring morphology in free-standing anodic aluminium oxide: control of barrier layer opening down to the sub-10 nm diameter. *Nanoscale.* 2010. **2**(5): 778.
58. Liang J.Y., Chik H., Yin A.J., Xu J. Two dimensional lateral superlattices of nanostructures: nonlithographic formation by anodic membrane template. *J. Appl. Phys*. 2002. **91:** 2544.
59. Lir H.D.L., Paterson R., New and modified anodic alumina membranes: Part III. Preparation and characterization by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes // *J. Membr. Sci.* 2002. **206**: 375.
60. XuW.L., Chen H., Zheng M.J., et.al. Optical transmission spectra of ordered porous alumina membranes with different thicknesses and porosities. *Optical Mater.* 2006. **28**: 1160.
61. Chih-Ting Liu, Yu-Liang Lin,Chien-Wei Chu, et al. Chen Asymmetries in Porous Membranes: Fabrication of Anodic Aluminum Oxide Membranes with Double-Sized Nanopores and Controlled Surface Properties. *J. Phys. Chem. C.* 2019. **12**3(23): 14540. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03079
62. Brzózka A., Brudzisz A., Rajska D., et.al. Recent trends in synthesis of nanoporous anodic aluminum oxides in *Nanostructured Anodic Metal Oxides Synthesis and Applications Micro and Nano Technologies* (Elsevier: 2020: 35).
63. Azarenkov N.A., Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Malikov L.V., Turbin P.V. *Nanomaterials, nanocoatings, nanotechnology*. (Tutorial. Kh: .: V.N.Karazin KhNU, 2009).
64. Hoang V.V., Oh S.K. Simulation of structural properties and structural transformation of amorphous Al_2O_3. *Physica B: Condensed Matter* 2004. **352**: 73.
65. Xia Z., Riester L., Sheldon B.W., et.al. Mechanical properties of highly ordered nanoporous anodic alumina membranes. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2004. **6**(2): 131.
66. Akiya S.; Kikuchi T.; Natsui S.; Suzuki R.O. Nanostructural Characterization of Large-Scale Porous Alumina Fabricated via Anodizing in Arsenic Acid Solution. *Appl. Surf. Sci.* 2017. **403**: 652-661.
67. Abd-Elnaiem A.M.; Mebed A.M.; El-Said W.A.; Abdel-Rahim M.A. Porous and Mesh Alumina Formed by Anodization of High Purity Aluminum Films at Low Anodizing Voltage *Thin Solid Films.* 2014. **570**: 49.
68. Elabar D.; Hashimoto T.; Qi J.; Skeldon P.; Thompson G.E. Effect of Low Levels of Sulphate on the Current Density and Film Morphology During Anodizing of Aluminium in Chromic Acid. *Electrochim. Acta*. 2016. **196:** 206.

69. Stepniowski W.J.; Norek M.; Michalska-Doma´nska M.; et.al. Incorporation of Copper Chelate Ions Into Anodic Alumina Walls. *Mater. Lett.* 2013. **106**: 242.
70. Nakajima D.; Kikuchi T.; Natsui S.; Suzuki R. O. Superhydrophilicity of a Nanofiber-Covered Aluminum Surface Fabricated via Pyrophosphoric Acid Anodizing. *Appl. Surf. Sci*. 2016. **389**:173.
71. Sepúlveda, M.; Castaño J.G.; Echeverría F. Influence of Temperature and Time on the Fabrication of Self-Ordering Porous Alumina by Anodizing in Etidronic Acid. *Appl. Surf. Sci.* 2018. **454**: 210.
72. Karahaliou P.K., Theodoropulou M., Krontiras C.A., et.al. Transient and alternating current conductivity of nanocrystalline porous alumina thin films on silicon, with embedded silicon nanocrystals. *J.Appl. Phys.* 2004. **95**: 2776.
73. Oh H-J., Park G-S., Kim J-G., Jeong Y.and Chi, Ch-S. Surface roughness factor of anodic oxide layer for electrolytic capacitors. *Mater. Chem. Phys.* 2003. **82**(2): 331.
74. Redón R., Vázquez-Olmos A., Mata-Zamora M.E., et.al. Contact Angle Studies on Anodic Porous Alumina. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2006. **11**(1): 79.
75. Thompson D.W., Snyde P.G., Castro L., et.al. Optical characterization of porous alumina from vacuum ultraviolet to midinfrared. *J. Appl. Phys.* 2005. **97**: 113511. doi.org/10.1063/1.1921336
76. Li Y., Zheng M., Ma L. and Shen W. Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization. *Nanotechnology*. 2006. **17**(20): 5101. DOI:10.1088/0957-4484/17/20/010
77. Segawa H.; Okano H.; Wada K. et.al. Synthesis of Laminated Alumina Films by AC Oxidation. *J. Electrochem. Soc*. 2013. **160**: D240.
78. Li F., Zhang L., Metzger R.M. On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide. *Chem. Mater.* 1998. **10**(9): 2470.
79. Xiaowei Zhao, Peng Jiang, Sishen Xie et. al. Patterned anodic aluminium oxide fabricated with a Ta mask. *Nanotechnology*. 2006. **17**(1): 35.
80. Jafari A., Mahvi A. H., Nasseri S., et.al. Ultrafiltration of natural organic matter from water by vertically aligned carbon nanotube membrane. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 2015. **13**: 51. DOI:10.1186/s40201-015-0207-x
81. Terryn H., Vereecken J., Landuyt J. Influence of Aluminium Pretreatment on the Growth of Porous Oxide Films. *Trans. IMF.* 1990. **68**(1): 33.
82. Jessensky O., Müller F., Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina**.** *Appl. Phys. Lett.* 1998. **72**: 1173. https://doi.org/10.1063/1.121004
83. Fratila-Apachite L.E., Terryn H., Skeldon P., Thompson G.E. et.al. Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers. *Electrochim.Acta.* 2004. **49**(7): 1127. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.10.024
84. Fernande J.C.S., Picciochi R., Da Cunha Belo M., et.al. Capacitance and photoelectrochemical studies for the assessment of anodic oxide films on aluminium. *Electrochim. Acta.* 2004. **49**(26): 4701.
85. Yuzhakov V.V., Chang H-Ch., Miller A.E. Pattern formation during electropolishing. *Phys. Rev. B.* 1997. **56:** 12608.
86. Chung C.K.; Zhou R.X.; Liu T.Y.; Chang W.T. Hybrid Pulse Anodization for the Fab-

rication of Porous Anodic Alumina Films From Commercial Purity (99%) Aluminum at Room Temperature. *Nanotechnology.* 2009. **20:** 055301. DOI:10.1088/0957-4484/20/5/055301

87. Mohammadi I.; Ahmadi S.; Afshar A. Effect of Pulse Current Parameters on the Mechanical and Corrosion Properties of Anodized Nanoporous Aluminum Coatings. *Mater. Chem. Phys*. 2016. **183**: 490.
88. Palibroda E. Aluminum porous oxide growth—II. On the rate determining step. *Electrochim. Acta.* 1995. **40**(8): 1051.
89. Patel Y., Palevičius A., Naginevičius V., Liaudanskaite J., Janušas G. Aluminum oxide membrane as a functional element for filtering bioparticles in micro hydraulic devices // Proc. SPIE11270, *Frontiers in ultrafast optics: biomed., sci., and in. appl.* XX. 2020 1127004.
90. Vázquez M. I., Romero V., Vega V., García, J., Prida V. M., Hernando, B., Benavente, J. Morphological, chemical surface, and diffusive transport characterizations of a nanoporous alumina membrane. *Nanomat.* 2015. **5**: 2192.
91. Osmanbeyoglu H., Hurb Tae Bong, Kim Hong Koo Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation. *J. of Membrane Sci*. 2009. **343**: 1.
92. Aghili H., Hashemi B., Bahrololoom M.E., Jahromi S. A. J. Fabrication and characterization of nanoporous anodic alumina membrane using commercial pure aluminium to remove Coliform bacteria from wastewater. *Proc. Appl. of Ceram.* 2019. **13** (3): 235.
93. Attaluri, A. C., Huang, Z., Belwalkar, A., Geertruyden, W. V., Gao, D., Misiolek W. evaluation of nano-porous alumina membranes for hemodialysis application. *ASAIO Journal.* 2009. **55**(3):217.
94. Zahid A., Kasi A. K., Kasi J. K., Bokhari S. M., Wahid H. A. Fabrication of mini-dialyzers using anodic aluminum oxide and polysulfone membrane and their comparative study for the improvement of hemodialysis to treat renal failure patients // *Pure and appl biol.* 2018. -**7**(2): 643.
95. Sharma A. Porous anodic alumina membranes for large biomolecule separations. *Doctoral thesis (Ph.D),* – 2018. University College London.
96. Joung C.-K., Kim H.-N., Lim M.-C., Jeon T.-J., Kim H.-Y., Kim Y.-R. A nanoporous membrane-based impedimetric immunosensor for label-free detection of pathogenic bacteria in whole milk. *Biosens. and Bioelectr.* 2013. **44**: 210.
97. Su T., He L., Mo R., Zhou C., Wang Z., Wan Y., Li C. A non-enzymatic uric acid sensor utilizing ion channels in the barrier layer of a porous anodic alumina membrane. *Electrochem. commun.* 2018. **96**: 113.
98. Ma Y., Kaczynski J., Ranacher,C., Roshanghias A., Zauner M., Abasahl B. Nano-porous aluminum oxide membrane as filtration interface for optical gas sensor packaging *Microelectr. eng.* 2018. **198**: 29.
99. Law C. S., Lim S. Y., Abell A. D., Voelcker N. H., Santos A. Nanoporous anodic alumina photonic crystals for optical chemo- and biosensing: fundamentals, advances, and perspectives . *Nanomat.* 2018. **8**: 788.
100. Goszczak A. J., Adam J., Cielecki P. P., Fiutowski J., Rubahn H.-G., Madsen, M. Nanoscale aluminum concaves for light-trapping in organic thin-films. *Optics Commun.* 2016. **370**:135.
101. Vandekerkhove A., Negahdar L., Glas D.

Synthesis and characterization of Ru-loaded anodized aluminum oxide for hydrogenation catalysis. *Chem.Open.* 2019. **8**(4): 532.

102. Liu C., Gillette EI., Chen X., Pearse A.J., Kozen A.C., Schroeder M.A., Gregorczyk K.E., Lee S.B., Rubloff G.W. An all-in-one nanopore battery array. Nat. Nanotechnol. 2014. 9: 1031.
103. Ahn Y., Park J., Shin D., Cho S., Park S. Y., Kim H., Kim Y. S. Enhanced electrochemical capabilities of lithium ion batteries by structurally ideal AAO separator. *J. Mat. chem. A*. 2015. **3**(20): 10715.
104. Shi W., Shena Y., Gea D., Xue M., Cao H., Huanga S., Wangc J., Zhangc G., Zhangc F. Functionalized anodic aluminum oxide (AAO) membranes for affinity protein separation. *J. of Membr. Sci*. 2008. **325**: 801.
105. Stojadinovic S., Vasilic R., Belca I., Tadic M., Kasalic B.,.Zekovic Lj. Structural and luminescence characterization of porous anodic oxide films on aluminum formed in sulfamic acid solution. *Applied Surf. Sci.* 2008. -**255**:2845.
106. Ramanareddy P., Ajith K.M., Udayashankar N. K. Morphology and photoluminescence of nano-porous anodic alumina membranes obtained in oxalic acid at different anodization potentials //*Nano Express.*2020. 1. doi:10.1088/2632-959x/ab976b h.
107. Stępniowski W. J. , Bojar Z. Nanoporous anodic aluminum oxide: fabrication, characterization, and applications handbook of nanoelectrochemistry. Springer International Publ. Switzerland. 2015. DOI 10.1007/978-3-319-15207-3.
108. Kikuchi T., Nishinaga O., Natsui S., Suzuki R. O. Self-ordering behavior of anodic porous alumina via selenic acid anodizing // *Electroch. Acta*. 2014. **137**: 728.

This publication was supported by source of funding № 0118U003903 from National Academy of Sciences of Ukraine

Стаття надійшла 12.06.19