

Preparation of NanoPorous Alumina by Anodization Method and Study of Their Structural Properties

Ali J Addie 

Ministry of Science & Technology, Baghdad.

Email: ali.jaddie@yahoo.com

Received on: 2/3/2016 & Accepted on: 22/6/2016

ABSTRACT

Highly ordered nanoporous alumina structures have been prepared by electrochemical anodization for high purity Al-foils, electrolyte cell parameters have controlled to obtain optimum preparation conditions. Anodization potential, current density and electrolyte concentration effects on the prepared porous layer, surface morphology have been studied by scanning electron microscope and energy dispersive x-ray spectroscopy have used to analyze chemical composition of the samples.

Results of the SEM show that the pore size was about 20-80 nm and it depends strongly on the anodization potential & electrolyte concentration, the higher anodization potential can destroy the barrier layer & cause a hi-dissolution rate of aluminum in the electrolyte, while with low potential a porous layer cannot be obtained. The highest degree of order and hexagonal distribution of pores was obtained with anodization potential of 20 volts and 0.2M of the electrolyte concentration. Results of EDS confirm the formation of the aluminum oxide layer with traces of sulfur which belong to the electrolyte.

Keywords: Nanotechnology, Nanomaterials, Nonoporous alumina, Anodization.

تحضير الألومينا ذات المسامات النانومترية بطريقة الأنودة ودراسة خصائصها التركيبية.

الخلاصة

حضرت تراكيب اوكسيد الالمنيوم المسامية النانومترية ذات التنظيم العالي بالانودة الكهروكيميائية لرقائق الالمنيوم عالية النقاوة، وجرى التحكم بمعلمات الخلية الكهروكيميائية للحصول على أفضل معلمات تحضير. درست تأثيرات الجهد والتيار الكهربائي المار في الخلية وتركيز المحلول على خصائص الطبقة المسامية المتكونة. تم التركيز على دراسة مورفولوجية السطوح المتكونة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح ودراسة التركيب الكيميائي باستخدام مطياف الأشعة السينية.

بينت نتائج تحليلات المجهر الإلكتروني الماسح ان اقطار المسامات التي تم الحصول عليها تراوحت بين ٢٠ و ٨٠ نانومتر وهي تعتمد بشكل كبير على جهد الأنودة وتركيز المحاليل، و أدت زيادة الجهد الى تدمير طبقة الحاجز وحصول اذابة سريعة للألمنيوم وتكوين سطوح متاكلتة غير مسامية، بينما ادت الجهود المنخفضة الى عدم تكون طبقة مسامية، وقد تم الحصول على درجة انتظام عالي وتوزيع سداسي للمسامات عند جهد انودة ٢٠ فولت وتركيز محلول 0.2M، فيما بينت تحليلات مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة تكون طبقة اوكسيد الالمنيوم مع وجود نسب من تراكيز الكبريت التي تعود للمحلول الإلكتروني.

الكلمات المفتاحية: تقنيات نانوية، مواد نانوية، الومنيا مسامية نانوية، أنودة.

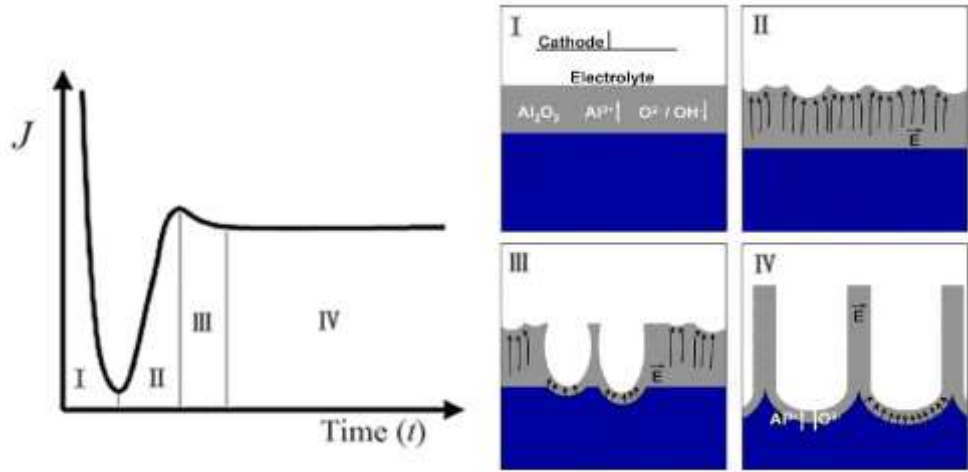
المقدمة

تعد التراكيب المسامية النانومترية لأوكسيد الالمنيوم المؤنود الجزء الرئيسي والحيوي في العديد من التطبيقات الحديثة في مجال المتحسسات والكواشف والمرشحات والعوامل المساعدة وفي أنظمة الخزن عالية الكثافة وفي تخليق التراكيب النانوية المختلفة مثل الانابيب والالياف والدقائق والمسامات وحتى النقاط الكمية^[1-8].

توجد طريقتين لتحضير طبقة اوكسيد الالمنيوم المؤنود هي طريقة القولية وطريقة الخطوتين، يمكن بالطريقة الاولى الحصول على تراكيب نانوية ذات تنظيم سداسي او رباعي ومثلث الا ان التقنية معقدة وتتطلب وقتا وكلف عالية خاصة عند استخدام تقنيات قولبة متقدمة مثل الحفر الدقيق^[1,9]، اما الأنودة بطريقة الخطوتين فهي اكثر سهولة واقل كلفة الا انها لا يمكن الحصول على مسامات عالية التنظيم الا باعتماد ظروف تحضير دقيقة ومعقدة جدا علاوة على ان العملية تتطلب زمن تحضير طويل اذ ان سرعة تكوين الطبقة لا يزيد عن 2 مايكرومتر في الساعة^[10-12]، وتكمن الصعوبة في التحكم بقطر المسامات وسمك الجدران والمسافات الفاصلة بينها ودرجة الانتظام وهذه بدورها تتأثر بالعديد من المعلمات الحرجة مثل جهد الأنودة^[13-14]، نوع المحلول الالكتروليتي^[15-16]، درجة حرارة الأنودة^[17-18]، درجة نقاء فلز الالمنيوم المستخدم^[19-20]، وبنيتها المجهرية^[21].

ان أفضل وصف لألية تكوين الانظمة المسامية ذاتية الترتيب يمكن الحصول عليه من خلال فهم الية تكوين المسامات في عملية أنودة الالمنيوم، والتي تتطلب حصول سلسلة من العمليات المعقدة والمتمثلة بالتوزيع الموضعي المحدد لعمليتي الاكسدة والاذابة التي تتحدد بدورها من خلال تكون الجهد الكهربائي للأوكسيد ولعامل الاجهاد والتفاعلات الكيميائية الموضعية^[22-24].

تنقسم عملية نمو المسامات الى اربعة مراحل مميزة كما موضح في الشكل (1)، في بداية العملية تتكون طبقة رقيقة ومتراصة من الاوكسيد على سطح الالمنيوم لا يتجاوز سمكها بضع نانومترات تدعى بطبقة الحاجز، وفي المرحلة التالية تحدث اذابة في مواقع محددة من السطح تمثل غالبا مواقع الاجهاد او العيوب السطحية مما يحدث عدم تجانس في توزيع الجهد الكهربائي وبالتالي تكوين مسارات جهد طولية مركزة كما موضح في الشكل، تتسبب هذه العملية في حصول زيادة بشدة المجال الكهربائي في مواضع محددة ويساعد في حدوث عملية الاذابة، تدعى هذه المرحلة بالتحفيز الألي والتي تستمر حتى الوصول الى حالة الاتزان عند تكوين الطبقة المؤنودة^[1-5, 25-27].

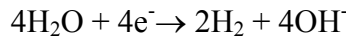


شكل (1): مراحل تكون ونمو المسامات في طبقة اوكسيد الالمنيوم^[1].

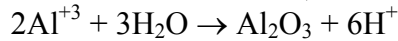
توصف عملية تكوين طبقة الاوكسيد المسامية من خلال تفاعلي الاكسدة والاختزال عند القطبين، يحدث تفاعل الاكسدة عند السطح البيني لفلز الالمنيوم/اوكسيد الالمنيوم كما في العلاقة^[1,4-5]:



اما التفاعل المقابل [الكاثودي] فيمثل اختزال الماء عند القطب المقابل وكما في العلاقة:



وعند السطح البيني للأوكسيد/محلول يتفاعل الالمنيوم مع الماء مكونا اوكسيد الالمنيوم:

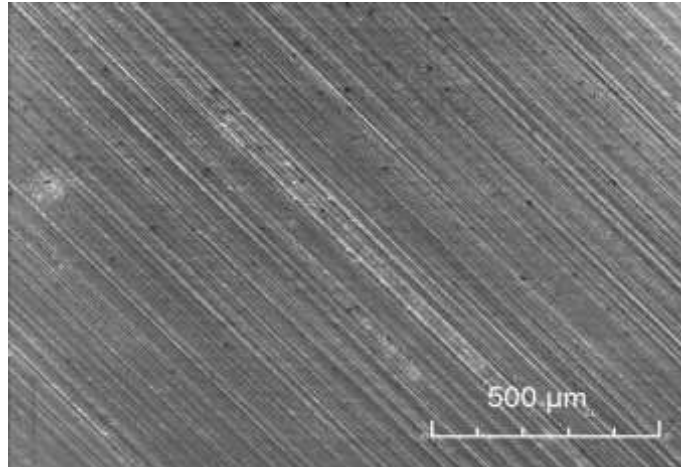


تحدث عملية نمو الطبقة المسامية من خلال عدة مراحل يمكن ملاحظتها من خلال السلوك المميز لمنحني الأنودة للجهد الثابت الموضح في الشكل (1)، اذ تتكون طبقة الحاجز مباشرة بعد مرور التيار في الخلية، ويرافقها انخفاض حاد بقيمة التيار، يتبعها تكون تضاريس دقيقة عند الطبقة الخارجية للأوكسيد قبل تكون اي مسامات وتحدث زيادة تدريجية في قيمة التيار، ومع استمرار العملية تتكون المسامات ضمن طبقة الحاجز ليهيبط التيار مرة اخرى، واخيرا تتكون تراكيب خلوية مسامية بتنظيم سداسي ويتم الوصول الى الحالة المستقرة^[1-525-29].

يهدف البحث الحالي الى تحضير اغشية اوكسيد الالمنيوم المسامية النانومترية ودراسة المعلمات الحرجة المؤثرة في تكوين المسامات وابعادها وتوزيعها ودرجة انتظامها وسيتم استخدام طريقة الأنودة بالخطوة الواحدة كطريقة بديلة.

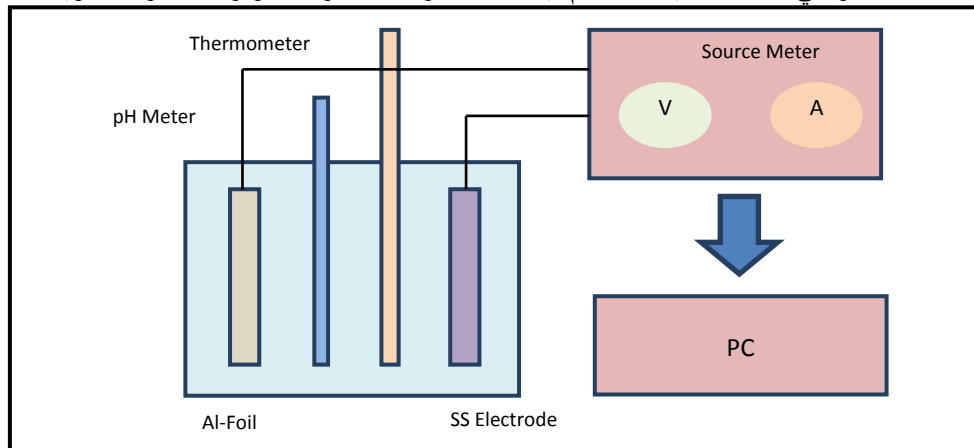
الجانب العملي

استخدمت في البحث رقائق المنيوم بسبك ١٠٠ مايكرومتر وبنقاء ٩٩.٩%، تم تقطيع الرقائق بأبعاد (10mmx15mm) ووضعت في جهاز تنظيف بالموجات فوق الصوتية وبوجود الاسيتون لمدة نصف ساعة ثم تم شطفها بالماء الخالي من الايونات وبعدها جففت باستخدام غاز النتروجين الجاف. الشكل (٢) يمثل صورة المجهر الالكتروني الماسح لسطح الرقائق قبل اجراء عملية الأنودة.



شكل (٢) سطح رقائق الالمنيوم قبل اجراء عمليات الأنودة.

تمت التجارب باستخدام خلية الكتروليتية تم تصنيعها مختبريا وهي موضحة بالشكل (٣)، تتكون الخلية من قطبين مرتبطين بمصدر جهد رقمي نوع [Keithly 2400] موصول بجهاز حاسوب ومن خلال برنامج سيطرة LabVIEW يمكن التحكم بقيمة التيار والفولتية وتسجيل القراءات بشكل آلي، كما استعمل مع الخلية متحسس حراري يعمل بالأشعة تحت الحمراء Infrared Thermometer لقياس درجة حرارة المحلول ومقياس حامضية، اما المحلول الالكتروليتي فيتكون من ماء لا ايوني بالإضافة الى حامض الكبريتيك H_2SO_4 بتراكيز مولارية مختلفة [0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0M]، وتم التحكم بالمسافة بين الاقطاب من خلال اجراء عدة تجارب للحصول على افضل مسافة والتي ثبتت عند قيمة ١٢ ملم بينما تمنا التجارب عند درجة حرارة ٢٥ درجة مئوية.

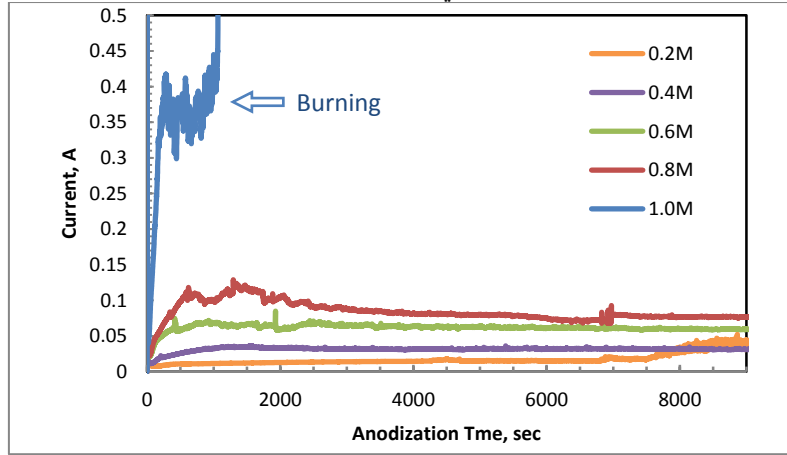


شكل (٣): مكونات الخلية الكتروليتية المستخدمة في البحث.

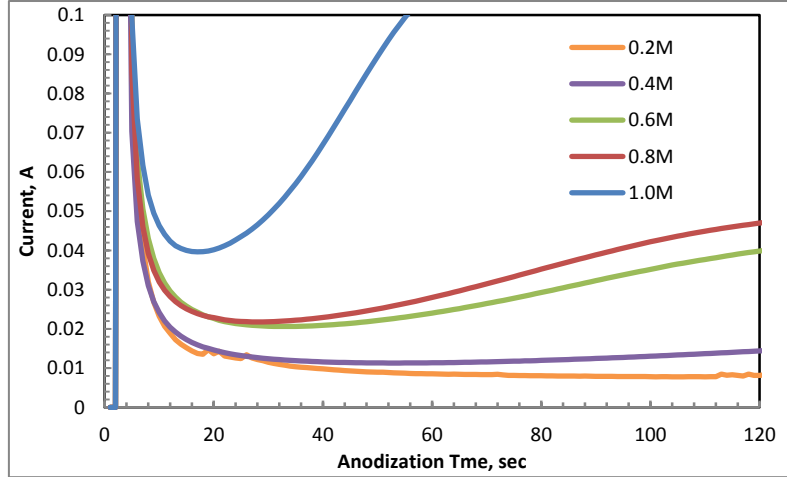
استخدمت فروق جهد مختلفة في التجارب تراوحت بين ١٨ و ٢٥ فولت وتم تسجيل قيم التيار الكهربائي المار في الخلية بشكل الي كدالة للزمن، وقد تم تثبيت زمن عملية الالودة [15 min]، تشطف النماذج بعد اكتمال عملية الالودة باستخدام الماء الأيوني وتجفف باستخدام غاز النتروجين لتكون جاهزة لأجراء القياسات التركيبية. تم التركيز على إجراء القياسات التركيبية للنماذج باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح نوع TESCAN VegaIII مزود بمصدر نوع LaB_6 المعرفة تضاريس وشكل سطوح العينات وابعاد المسامات كما استخدمت تقنية مطياف الأشعة السينية المشتتة للطاقة نوع Oxford X-MAX80 لمعرفة التركيب الكيميائي لسطوح للنماذج.

النتائج والمناقشة

الشكل (٤) يوضح تغير قيمة التيار الكهربائي المار في الخلية الالكتروليتيية كدالة لزمن الالودة لمختلف التراكيز ولجهد أنودة ثابت ٢٠ فولت، ويلاحظ حصول سلوك الأنودة التقليدي باستثناء النموذج ذو التركيز العالي (1.0M) الذي اظهر اضطراب في سلوك الأنودة مع حصول ارتفاع كبير في قيمة التيار المار في الخلية. ولدراسة سلوكية الأنودة بشكل تفصيلي فان الشكل (٥) يمثل جزء مقتطع من الشكل السابق وذلك لتوضيح سلوك الأنودة خلال الثواني الأولى لبدء العملية، وهنا يمكن ملاحظة انخفاض التيار بشكل حاد خلال الثوان الأولى من العملية ثم يستقر عند قيمة تختلف باختلاف تركيز المحلول الالكتروليتي.



شكل (٤): تغير تيار الأنودة كدالة لزمن الالودة لتراكيز محلول مختلفة.



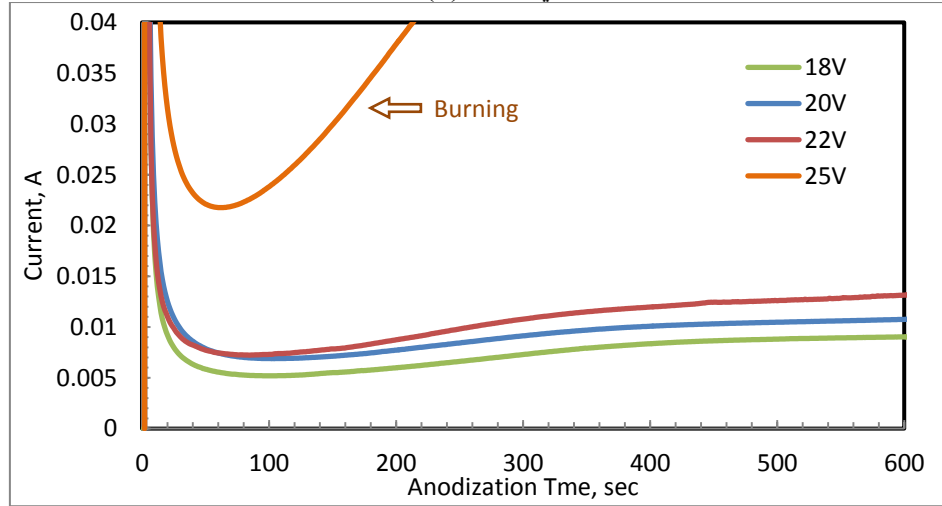
شكل (٥): تفصيل لتغير تيار الأنودة كدالة لزمن الالودة.

يمكن تفسير هذا السلوك من خلال فهم الية تكون طبقة الاوكسيد المسامية اذ يحصل هبوط حاد في قيمة التيار المار بين القطبين بسبب التكون المباشر لطبقة الاوكسيد (طبقة الحاجز) على سطح الالمنيوم، وفي هذه المرحلة يزداد سمك طبقة الحاجز سريعاً وهذا يعني ان المقاومة الكهربائية للخلية ستزداد وبالتالي تنخفض قيمة التيار بشكل حاد وسريع لتصل الى أدنى قيمة لها عندما يصل سمك طبقة الحاجز الى قيمة معينة، بعد هاتبدأ المسامات بالنشوء عند مناطق العيوب في طبقة الاوكسيد فتحصل زيادة تدريجية للتيار ليصل الى اعلى قيمة بسبب نقصان المقاومة

الكهربائية، ومع استمرار عملية الالودة تنمو المسامات وتندمج مع بعضها أي يحص نقصان في كثافة المسامات مما يؤدي الى حصول انخفاض طفيف بقيمة التيار ليصل الى قيمة شبه مستقرة تمثل حالة توازن ديناميكي بين اذابة وتكوين طبقة الاوكسيد [1-5, 23-28]

تؤدي زيادة تركيز المحلول الالكتروليتي الى حصول ارتفاع كبير في معدل التفاعل وهذا يعني ان معدلات الازابة لطبقة الحاجز ستكون عالية مما يتسبب في حصول ارتفاع كبير في التيار المار في الخلية وبالتالي عدم الوصول الى حالة الاتزان. كما ان معدل التفاعل العالي يقود أيضا الى زيادة في كمية غاز الهيدروجين المنحدر عند الكاثود وهذا يفسر الاضطراب الواضح في سلوكية التيار عند التراكيز العالية للمحلول. وإذا ما اخذنا بنظر الاعتبار ان الزيادة في تيار الخلية سيسبب زيادة في رفع درجة حرارة المحلول وبالتالي ازدياد معدل الازابة لطبقة الاوكسيد فان هذه التأثيرات التراكمية ستصل بالخلية الى مرحلة الانهيار أي الزيادة المفرطة والسريعة بالتيار والتي تؤدي الى احداث ما يدعى بظاهرة الاحتراق لطبقة الاوكسيد، وهذه النتيجة تتوافق مع عدد من نتائج بعض البحوث في هذا المجال [12, 14-16, 30]

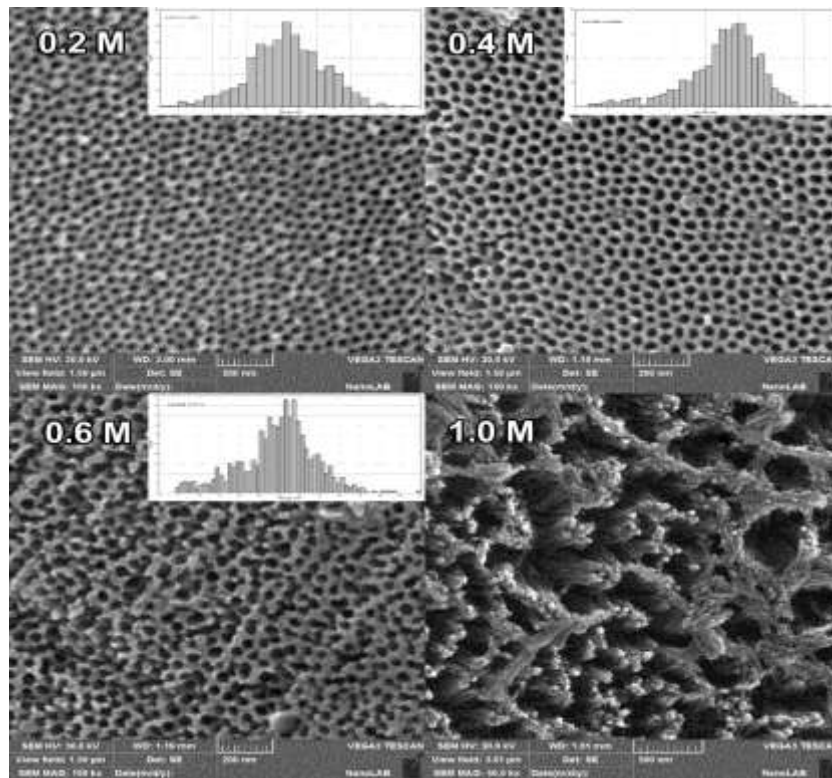
تعتمد قيمة التيار المار في الخلية على الجهد المسلط عند ثبوت درجة الحرارة، فقد بينت التجارب ان زيادة جهد الالودة يؤدي الى حصول زيادة طفيفة بتيار الالودة حتى الوصول الى قيمة حرجة معينة (٢٥ فولت) اذ يحدث حينها زيادة كبيرة جدا بقيمة التيار وكما مبين في الشكل (٦).



شكل (٦): تغير تيار الالودة كدالة للزمن لتركيز محلول (0.2M).

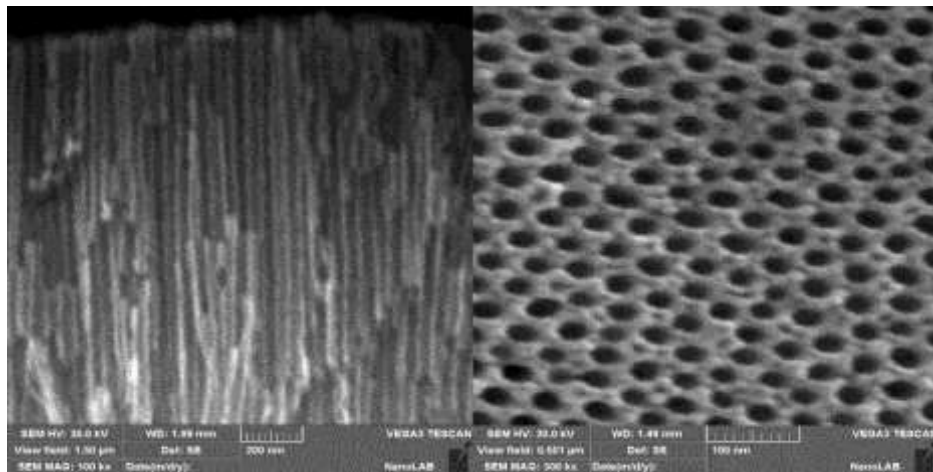
تتوافق هذه نتائج مع نتائج عدد من الباحثين الذين يؤكدون على وجود علاقة اسية بين تيار وجهد الالودة عند ثبوت درجة الحرارة، أما عند تجاوز قيمة الجهد الحرج فانه يحصل انهيار للتيار اذ تزداد قيمته بشكل كبير ويصعب السيطرة في هذه الحالة على الحرارة المتولدة وبالتالي لا يمكن الحصول على طبقات اكسدة منتظمة [1-3, 13-14, 17-18, 34]

يوضح الشكل (٧) صور المجهر الالكتروني الماسح للنماذج المحضرة بجهد الالودة ٢٠ فولت وبتركيز مولارية مختلفة، وهي تبين بشكل واضح التوزيع المسامي المنتظم للعينات، كما تبين الصور التوزيع الاحصائي للمسامات ومدى تأثرها بزيادة تركيز المحلول، اذ ظهر ان زيادة التركيز تؤدي الى زيادة معدل حجم المسامات من (18.5nm) للتركيز 0.2M الى (58nm) للتركيز 0.6M مع حصول انخفاض في مستوى انتظام لمسامات، كما ان استخدام التراكيز العالية جدا يؤدي الى هدم التركيب المسامي ويدفع باتجاه الحصول على اشكال وتراكيب نانوية انبوية اوليفية متجمعة على هيئة حزم.



شكل (٧): صور المجهر الالكتروني الماسح للنماذج المحضرة بتركيز مختلفة وبجهد أنودة ٢٠ فولت.

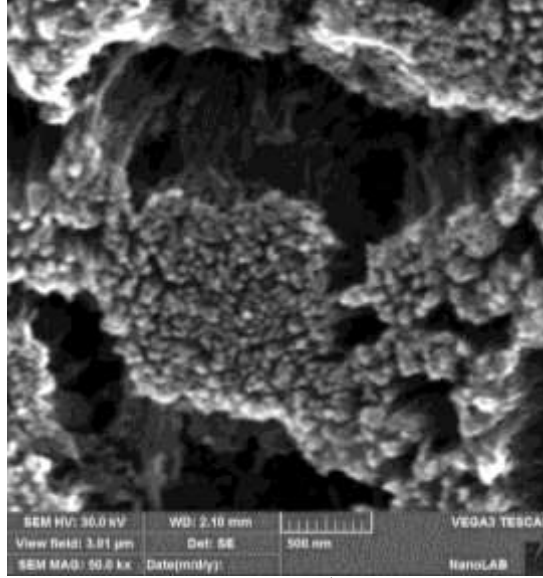
تؤدي زيادة تركيز المحلول الالكتروليتي الى زيادة معدل التفاعل وزيادة تيار الانودة وبالتالي ارتفاع معدل الاذابة لطبقة الاوكسيد من السطوح الداخلية للمسامات مما يتسبب في حصول زيادة في اقطار المسامات، وهذا يتوافق مع نتائج تحليلات تيار الانودة السابقة ومع نتائج اعمال باحثين اخرين [12, 14-16, 30].
الشكل (٨) المقطعين العلوي والجانبى للرقائق المونودة تحت جهد ٢٠ فولت وبتركيز حامض (0.2M) ويظهر من الصور مدى الانتظام العالي للمسامات واشكالها ذات التركيب السداسي وهي، كما يوضح المقطع العرضي سمك الطبقة المسامية لاوكسيدالالمنيومومظهرها الذي يبدو على شكل انابيب طولية متراسة.



شكل (٨): صور المجهر الالكتروني الماسح للسطح وللمقطع الجانبي للمسامات.

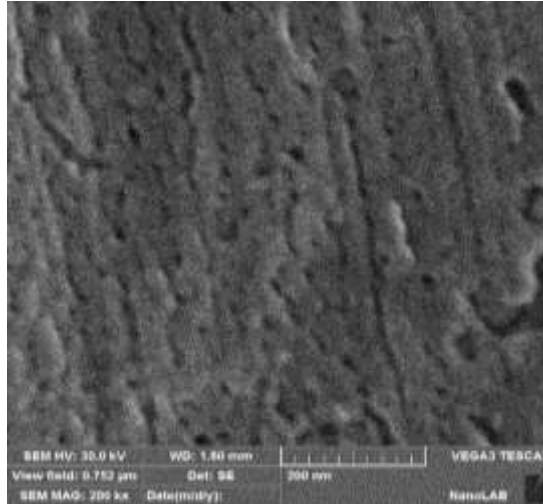
بينت التجارب ان استخدام تراكيز عالية وجهود أنودة عالية يؤدي التكون تضاريس ذات خشونة عالية وتركيب غير منتظم كما موضح في الشكل (٩) الذي يمثل النموذج المحضر بتركيز (1.0M) وبجهد أنودة ٢٥ فولت. وهذا يتوافق مع نتائج تحليلات منحنيات تيار الأنودة السابقة التي تشير الى ارتفاع معدل اذابة طبقة الاوكسيد في المحلول

عند التراكيز والجهود العالية، اذ يصعب في الجهود العالية المحافظة على انودة مستقرة بدون حصول ظاهرة الانهيار والحرق وذلك بسبب الارتفاع الموضعي الحاد بدرجة الحرارة وصعوبة تشتيتها بعيدا عن سطح النموذج. تنشأ التراكيب اللببية او الانبوبية النانوية بسبب معدلات التفاعل العالية وارتفاع درجة الحرارة الموضعية، اذ تحصل اذابة سريعة للطبقات الداخلية للمسامات وتبقى هذه التراكيب التي تؤكد بعض الدراسات انها مكونة من اوكسي-هيدروكسيد الالمنيوم (AIOOH) التي تميل للتجمع على هيئة حزم او تجمعات [32-33].



شكل (٩): صورة المجهر الالكتروني الماسح للنموذج المحضر بتركيز (1.0M) وجهد ٢٥ فولت.

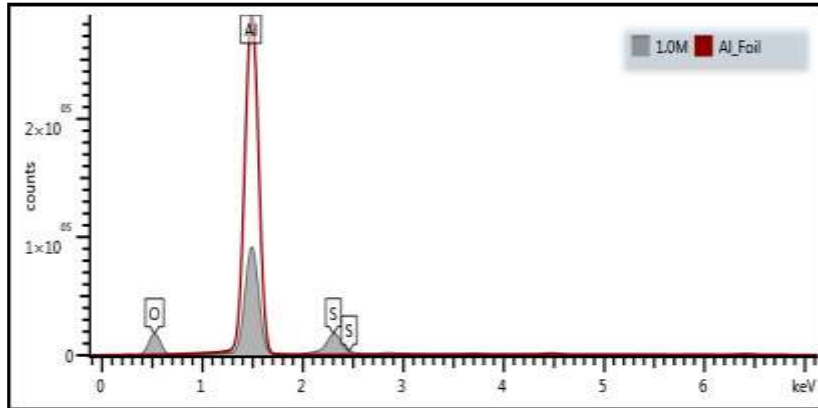
يمثل الشكل (١٠) احدى الرفائق المؤنودة تحت جهد انودة ١٨ فولت وزمن ١٥ دقيقة وتركيز (0.4M) لحامض الكبريتيك وهي تبين بشكل جيد بداية نشوء التراكيب المسامية عند مواقع العيوب السطحية او التشققات وبشكل غير منتظم وبتوزيع عشوائي، وهي تشير الى ان المسامات في مراحل النمو الابتدائية وهي بحاجة الى زيادة زمن وجهد الأنودة.



شكل (١٠): صورة المجهر الالكتروني الماسح للنموذج المحضر بتركيز (0.4M) وجهد أنودة ١٨ فولت وزمن ١٥ دقيقة.

لقد بينت تحليلات مطياف الأشعة السينية المشتتة للطاقة تكون طبقة الاكسيد على سطح النماذج مع وجود نسب طفيفة من الكبريت والذي يعود الى المحلول الالكتروني وكما موضح في الشكل (١١)، وعلى الرغم من اجراء

عمليات شطف متكررة للنماذج الا انه يصعب إزالة بقايا الكبريت بسبب تداخلها في المسامات الطولية النانوية لطبقة
أكسيد الألمنيوم.



شكل (١١): تحليلات مطياف الأشعة السينية للنموذج المحضر بتركيز (M ١.٠).

الاستنتاجات

حضرت في البحث تراكيب الالومينا المسامية النانوية ذات التنظيم الذاتي من رقائق الألمنيوم، وقد بينت النتائج ان المدى الذي يمكن من خلاله الحصول على تركيب مسامية عالية الانتظام وعلى هيئة مصفوفات ثنائية الابعاد يقع ضمن حدود جهد انودة محدودة جدا (٢٠-٢٢ فولت) وتركيز محلول الكتروليتي محدود (0.2M-0.4M)، اذ ان الزيادة العالية بجهد الانودة تؤدي الى تفاعل الرقائق بشكل سريع وتكون طبقة غير منتظمة وحصول ظاهرة الانهيار، وكذلك يؤدي استخدام التراكيز العالية الى احداث تأثيرات مشابهة والحصول على بنية ليفية غير مسامية، لذا يجب التحكم الدقيق باختيار معلمات التحضير المناسبة، ويفضل اعتماد التراكيز المنخفضة على الرغم ان عملية تكوين المسامات تتطلب وقتا أطول، الا انها تسمح بتكوين طبقات مسامية عالية الانتظام ويمكن الاستفادة منها في مختلف التطبيقات العملية.

الشكر

يتقدم الباحث بالشكر والامتنان الى جميع العاملين في مختبرات النانوتكنولوجيا في وزارة العلوم والتكنولوجيا للجهود المخلصة التي قدموها من اجل تسهيل انجاز هذا العمل.

REFERENCES

- [1] D. Losic and A. Santos, "Nanoporous Alumina Fabrication, Structure, Properties and Applications", Springer International Publishing, Switzerland, 362, 2015.
- [2] A. Mutalib, M. Jani, D. Losic, N. H. Voelcker, "Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications", Progress in Materials Science, 58, 636–704, 2013.
- [3] G.E. Thompson, "Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications", Thin Solid Films 297, 192–201, 1997.
- [4] G. E. J. Poinern, N. Ali and D. Fawcett, "Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development", Materials, 4, 487-526, 2011.
- [5] A. Eftekhari, "Nanostructured Materials in Electrochemistry", Wiley-VchVerlagGmbH& Co., 2008.
- [6] A. Santos, T. Kumeria and D. Losic, "Nanoporous Anodic Alumina: A Versatile Platform for Optical Biosensors", Materials, 7, 4297-4320, 2014.
- [7] A. Santos, C. S. Law, T. Pereira and D. Losic, "Nanoporous Hard Data: Optical Encoding of Information Within Nanoporous Anodic Alumina Photonic Crystals", Nanoscale, 8, 8091-8100, 2016.
- [8] M. Balde, A. Vena, B. Sorli, "Fabrication of Porous Anodic Aluminum Oxide Layers On Paper for Humidity Sensors", Sensors and Actuators B 220, 829–839, 2015.

- [9] W. Lee and S. J. Park, "Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures", *Chem. Rev.*, 114 (15), pp 7487–7556, 2014.
- [10] X.Y. Han, W.Z. Shen, "Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes" *J. Of Electroanalytical Chemistry*, 655, 56–64, 2011.
- [11] J.M. Montero-Moreno, M. Sarret, C. Müller, "Self-ordered porous alumina by two-step anodizing at constant current: Behaviour and evolution of the structure", *Microporous and Mesoporous Materials* 136, 68–74, 2010.
- [12] L. Zaraska, A. Brudzisz, E. Wierzbicka, G. D. Sulka, "The Effect of Electrolyte Change On the Morphology and Degree of Nanopore Order of Porous Alumina Formed by Two-Step Anodization", *ElectrochimicaActa*, Vol 198, 259–267, 2016.
- [13] W. J. Stepniowski, D. Zasada, Z. Bojar, "First Step of Anodization Influences the Final Nanopore Arrangement in Anodized Alumina", *Surface & Coatings Technology*, 206, 1416–1422, 2011.
- [14] W. J. Stepniowska, A. Nowak-Stepniowskab, Z. Bojara, "Quantitative Arrangement Analysis of Anodic Alumina Formed by Short Anodizations in Oxalic Acid", *Materials Characterization*, 78, 79–86, 2013.
- [15] S. Shingubara, K. Morimoto, H. Sakaue, T. Takahagi, "Self-Organization of a Porous Alumina Nanohole Array Using a Sulfuric Oxalic Acid Mixture as Electrolyte", *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, E15-E17, 2004.
- [16] M.A. Kashi, A. Ramazani, M. Rahmandoust, M. Noormohammadi, "The Effect of Ph and Composition of Sulfuric–Oxalic Acid Mixture on the Self-Ordering Configuration of High Porosity Alumina Nanohole Arrays", *J. Phys. D Appl. Phys.* 40, 4625-4630, 2007.
- [17] W. J. Stepniowski, A. Nowak-Stepniowska, A. Presz, T. Czujko, R.A. Varin, "The Effects of Time and Temperature on the Arrangement of Anodic Aluminum Oxide Nanopores", *Mater. Charact.* 91, 1-9, 2014.
- [18] L. Zaraska, W.J. Stepniowski, E. Ciepela, G.D. Sulka, "The Effect of Anodizing Temperature On Structural Features and Hexagonal Arrangement of Nanopores in Alumina Synthesized by Two-Step Anodizing in Oxalic Acid", *Thin Solid Films*, 534, 155-161, 2013.
- [19] L. Zaraska, E. Kurowska, G.D. Sulka, I. Senyk, M. Jaskuła, "The Effect of Anode Surface Area On Nanoporous Oxide Formation During Anodizing of Low Purity Aluminum (Aa1050 Alloy)", *J. Solid State Electrochem.* 18, 361-368, 2014.
- [20] M. Schneider, K. Kremmer, "The Effect of Bath Aging On the Microstructure of Anodic Oxide Layers On Aa1050", *Surf. Coat. Technol.* 246, 64-70, 2014.
- [21] C. S. Chi, J. Lee, I. Kim, H. Oh, "Effects of Microstructure of Aluminum Substrate On Ordered Nanopore Arrays in Anodic Alumina", *J of Mater. Sci. & Tech.*, Vol31, 7, 751–758, 2015.
- [22] R. Akolkar, U. Landau, H. Kuo and Y. M. Wang, "Modeling of the current distribution in aluminum anodization", *J. Applied Electrochemistry*, 34: 807–813, 2004.
- [23] J. Choia, R. B. Wehrspohn, U. Goselea, "Mechanism of guided self-organization producing quasi-monodomain porous alumina", *ElectrochimicaActa*, 50, 2591–2595, 2005.
- [24] A. Santos, L. Vojkuvka, J. Pallarés, J. Ferré-Borrull, L.F. Marsal, "In situ electrochemical dissolution of the oxide barrier layer of porous anodic alumina fabricated by hard anodization", *J. Of Electroanalytical Chemistry*, 632, 139–142, 2009.
- [25] J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, "The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium", *Proc. R. Soc. Lond. A*, 317, 1970.
- [26] L. Zaraska, G. D. Sulka, M. Jaskuła, "Anodic alumina membranes with defined pore diameters and thicknesses obtained by adjusting the anodizing duration and pore opening/widening time", *J Solid State Electrochem*, 15:2427–2436, 2011.
- [27] S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro, and H. Asoh, "Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina", *J. of The Electrochemical Society*, 151 (8), B473-B478, 2004.

- [28] S. Ono, M. Saito, and H. Asoh, "Self-Ordering of Anodic Porous Alumina Induced by Local Current Concentration: Burning", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(7), B21-B24, 2004.
- [29] L. Yi, L. Zhiyuan, H. Xing, L. Yisen and C. Yi, "Investigation of intrinsic mechanisms of aluminium anodization processes by analyzing the current density", *RSC Advances*, 2, 5164–5171, 2012.
- [30] K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch, And U. Gösele, "Self-Ordered Anodic Aluminum Oxide Formed by H₂SO₄ Hard Anodization", *Acsnano*, Vol. 2, No. 2, 302–310, 2008.
- [31] M. Almasi Kashi, A. Ramazani, Y. Mayamai, and M. Noormohammadi, "Fabrication of Self-Ordered Nanoporous Alumina with 69–115nm Interpore Distances in Sulfuric/Oxalic Acid Mixtures by Hard Anodization", *Japanese J. of Appl. Physics*, 49, 015202, 2010.
- [32] C. Yi, L. Zhiyuan, L. Yi, H. Xing, "Hydrothermal synthesis of aluminum oxy-hydroxide nanorod and nanotube arrays", *Electrochimica Acta*, 93, 241–247, 2013.
- [33] H. Jha, T. Kikuchi, M. Sakairi and H. Takahashi, "Synthesis of aluminum oxy-hydroxide nanofibers from porous anodic alumina", *Nanotechnology*, 19, 395603, 2008.
- [34] S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsuta, and A. Yasumori, "Large-Scale Fabrication of Ordered Nanoporous Alumina Films with Arbitrary Pore Intervals by Critical-Potential Anodization", *J. of The Electrochemical Society*, 153(9), B384-B391, 2006.