

## Ф И З И К А

УДК 535.376+621.357

DOI: 10.31429/vestnik-16-3-68-75

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АЛЮМИНИЯ И ТАНТАЛА  
ПРИ ИХ АНОДИРОВАНИИ В СПИРТАХ

Овеченко Д. С., Бойченко А. П.

ELECTROLUMINESCENCE OF ALUMINUM AND TANTALUM WHEN THEY  
ARE ANODIZED IN ALCOHOLS

D. S. Ovechenko, A. P. Boychenko

Kuban State University, Krasnodar, 350040, Russia

e-mail: bojchenco@yandex.ru

*Abstract.* The work is devoted to the experimental verification of the assumption about the possibility of the generation of electroluminescence (EL) during the anodizing of metals in various alcohols as independent “water-like” electrolytes containing hydrosogroups. For example of metals from Al and Ta, anodized at a voltage of 1.2 kV for the first time, shows the possibility of their anodizing in ethyl, butyl, isobutyl, isoamyl alcohols, and also dimethylethanolamine and ethylene glycol. EL is registered in each of the listed alcohols. It is established that the magnitudes of its brightness-kinetic parameters depend on the geometrical and structural characteristics of the oxides formed. In alcohols, the hydrocarbon radicals of which contain several hydroxo groups or the reactivity of such a group is influenced by a different chemical element replacing carbon in the hydrocarbon radical, the highest densities of current flowing through the electrolyte are noted. The possibility of studying the EL and the anodizing processes occurring without any additives in the initial electrolyte solutions is shown, which simplifies the interpretation of the results.

*Keywords:* anodization, aluminum, tantalum, alcohols, electroluminescence

## Введение

О возможности анодирования Al и Zn в деионизованной и дистиллированной воде сообщалось авторами [1–3]. В тех же условиях анодирования целого ряда металлов: Ti, W, In, Ga, Nb, Al, Ta, а так же Si нами была обнаружена электролюминесценция (ЭЛ) [4] и подробно исследована ее кинетика для Al и Ta [5, 6]. Тогда же было отмечено отсутствие влияния на это явление каких-либо добавок электролитов в воде и определяющая роль ионов гидроксила как единственно оставшихся участников в формировании оксидных пленок металлов [5, 6]. Учитывая эти обстоятельства и существующие представления о механизме процессов анодирования металлов с участием гидроксогрупп (ГДГ) [7, 8] мы предполагаем возможность протекания таких процессов и сопровождающую их ЭЛ не только в чистой воде, как высокоомном электролите, но и в любых других «водоподобных» соединениях (в том числе органической природы), то есть молекулы которых содержат ГДГ. Типичными представителями

органических молекул с такими группами являются спирты. Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке предположения на примере анодирования Al и Ta в названных соединениях.

## Эксперимент, его обсуждение и анализ

Для проведения исследований осуществлялся выбор спиртов по следующим критериям: а) наличию при ГДГ углеводородных радикалов одинакового элементного состава, близкой или одинаковой по величине молярной массой ( $M_r$ ), но разного строения (изомерия); б) радикалов с идентичным строением, близкой или одинаковой по величине  $M_r$ , но разным элементным составом; в) наличию у одного и того же радикала от одной до нескольких ГДГ. В первую (I) группу спиртов были отобраны: бутанол-1 (БЛ-1) и бутанол-2 (БЛ-2); во вторую (II) вошли изопентанол (ИПЛ) и N,N-диметилэтаноламин (ДМЭА), а в третью (III) — этанол (ЭТЛ) и этиленгликоль (ЭГЛ). Все спирты имели квалификацию «хч» с содержанием основного

Овеченко Дмитрий Сергеевич, аспирант кафедры оптоэлектроники Кубанского государственного университета; e-mail: bojchenco@yandex.ru.

Бойченко Александр Павлович, д-р физ-мат наук, доцент кафедры оптоэлектроники Кубанского государственного университета; e-mail: bojchenco@yandex.ru.

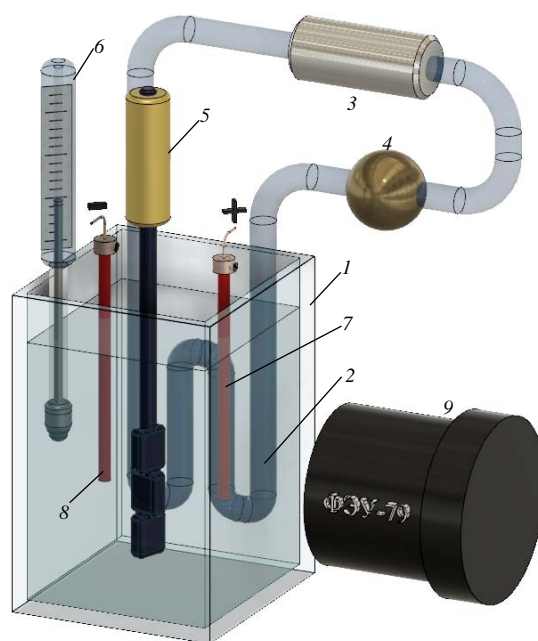


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — кварцевая кювета (диапазон пропускания 190–2000 nm); 2 — змеевик с термостатом 3 и перистальтическим насосом 4; 5 — электромешалка; 6 — термометр; 7 — исследуемый анод; 8 — Pt-катод; 9 — фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-79)

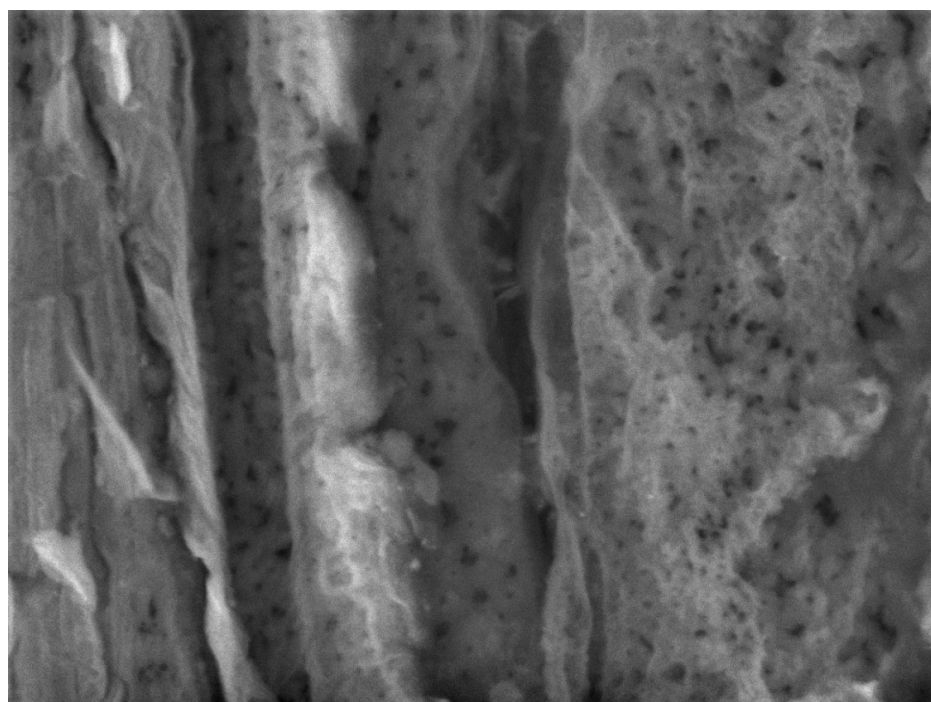
вещества не менее 99,5 %. Анодирование Al и Ta в перечисленных соединениях и регистрация их ЭЛ осуществлялась на установке, схему конструкции которой отражает рис. 1.

Как и ранее [5,6], в ней использована двух-электродная система с одинаковыми по длине анодами из Al и Ta в виде проволок диаметром 0,5 мм и катода из Pt-проволоки того же диаметра и длины. Расстояние между электродами ( $L$ ) составляло 12 мм, а чистота Al и Pt — 99,999 % (для Ta она составляла 99,99 %). Площадь рабочей поверхности электродов определялась по высоте анодированной части проволок 12 мм, соответствующей фиксированному в ходе экспериментов уровню жидкости объемом 10 мл. При фиксированном на электродах внешнем напряжении  $U = 1,2$  кВ и температуре электролита  $298 \pm 1$  К в ходе всего времени анодирования  $t = 1700$  с осуществлялось его перемешивание. По общепринятым методикам регистрировались изменения во времени  $t$  величин плотности тока между электродами ( $J$ ) и светимости ЭЛ ( $I$ ). Из данных кинетических зависимостей  $J(t)$  и  $I(t)$  оценивались исходная плотность тока в спиртах ( $J_0$ ) и момент зажигания ЭЛ ( $t_z$ ) со светимостью ( $I_z$ ) при соответствующем ей токе ( $J_z$ ), а также производные от них параметры — токовый эффект анодного формирования оптимальной для возникнове-

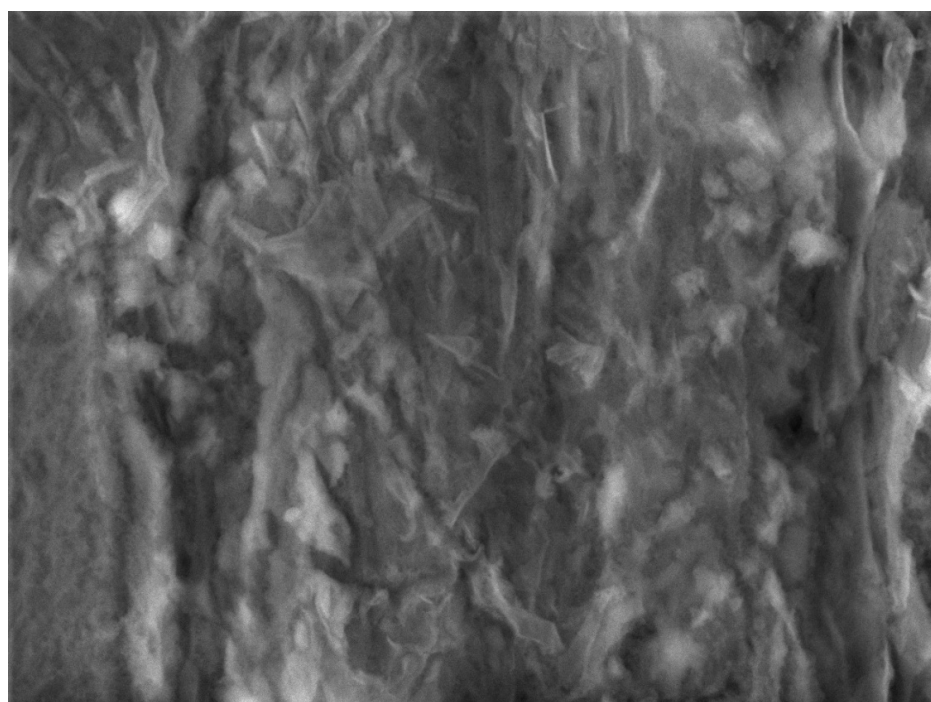
ния ЭЛ пленки оксида  $\eta = (J_z - J_0) J_0^{-1}$ , ее структурная неоднородность

$$F = 1 - \frac{\ln(J_0 L U^{-1}) - \ln([J_k - J_0] L U^{-1})}{\ln(J_0 L U^{-1}) - \ln([J_z - J_0] L U^{-1})},$$

характеризующая объемную долю сквозных пор в оксиде, заполненных электролитом [9], а также средняя скорость светимости ЭЛ  $v_I = (I_k - I_z) \Delta t^{-1}$  за период  $\Delta t = t - t_z$ , где  $J_k$  и  $I_k$  — конечные величины тока и светимости люминесценции, соответствующие  $t = 1700$  с. Анализ морфологии продуктов анодирования на поверхности металлов проводился при 10000-кратном увеличении электронного микроскопа. По полученным изображениям определялся диаметр сквозных пор ( $D$ ), их поверхностная плотность на единицу площади анода ( $N$ ), а также доля пор на поверхности оксидной пленки  $f = 4^{-1} \pi D^2 N$ . Усредненные по трем измерениям результаты оценки перечисленных параметров для Al и Ta представлены в табл. 1 и 2 с кратким описанием морфологических особенностей поверхностной структуры (МОПС) оксидных пленок, а также их электронно-микроскопические изображения для анодов, обнаруживающих к концу анодирования наименьшую (рис. 2а, 3а) и наибольшую (рис. 2б, 3б) светимость ЭЛ в соответствующих спиртах.

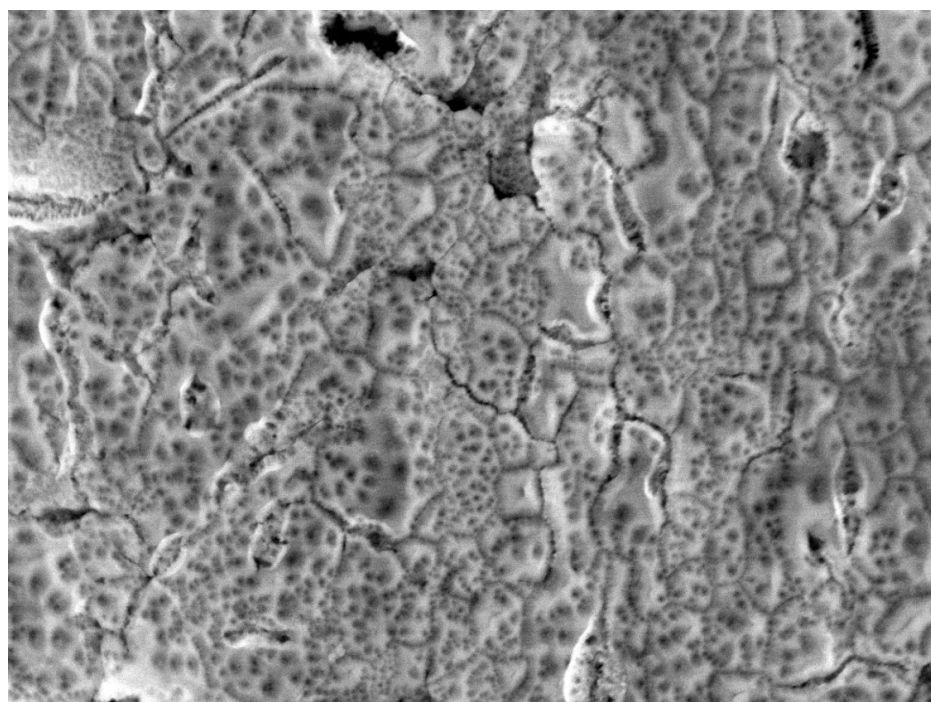


а)



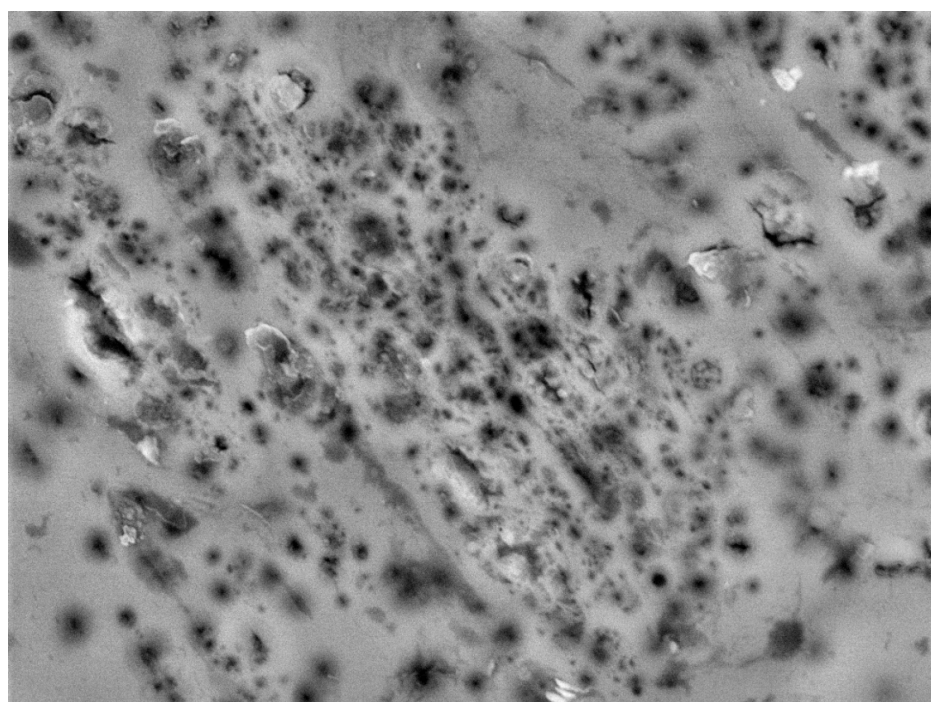
б)

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения Al после высоковольтного анодирования в БЛ-1 (а) и ЭГЛ (б)



1 μm

а)



1 μm

б)

Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения Та после высоковольтного анодирования в ДМЭА (а) и ЭТЛ (б)

Таблица 1. Результаты обработки электронно-микроскопических изображений и кинетических зависимостей  $J(t)$  и  $I(t)$  при анодировании Al в спиртах

Группы спиртов, параметры анодирования и ЭЛ	I		II		III	
	БЛ-1	БЛ-2	ИПЛ	ДМЭА	ЭТЛ	ЭГЛ
Структурная формула	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
$M_r$ , г/моль	57,12		71,15	72,14	29,07	28,07
$J_0$ , А/м <sup>2</sup>	40,1±2,0	43,4±2,8	31,8±1,6	245,1±6,3	26,7±1,3	122,5±4,9
$J_z$ , А/м <sup>2</sup>	39,8±2,0	34,6±1,9	27,9±0,9	236,6±5,3	24,6±1,2	121,9±4,4
$J_k$ , А/м <sup>2</sup>	30,9±1,5	26,8±0,8	26,2±0,6	158,0±4,5	27,6±1,1	89,7±2,0
$t_z$ , с	204±3	374±3	1226±6	14±2	478±3	13±2
$I_z$ , 10 <sup>-6</sup> Лм/м <sup>2</sup>	8,9±1,3	8,9±1,3	9,1±1,3	11,3±1,5	7,0±1,0	14,4±2,1
$I_k$ , 10 <sup>-5</sup> Лм/м <sup>2</sup>	6,8±1,0	9,4±1,4	14,4±2,1	9,6±1,4	7,1±1,1	38,1±5,5
$\eta$ , 10 <sup>-2</sup>	-0,8	-20,3	-12,3	-3,5	-7,9	-0,5
$F$ , 10 <sup>-2</sup>	49,5	8,2	5,3	37,0	47,2	55,8
$v_I$ , 10 <sup>-8</sup> Лм/(м <sup>2</sup> ·с)	4,0	6,4	28,5	5,0	5,2	21,7
$D$ , нм	65,3±6,5	45,7±4,6	61,4±6,1	84,0±8,4	68,1±6,8	33,5±3,4
$N$ , 10 <sup>12</sup> м <sup>-2</sup>	7,3±0,7	14,9±1,5	12,3±1,2	2,5±0,3	2,7±0,3	11,0±1,1
$f$ , 10 <sup>-2</sup>	2,4	2,4	3,6	1,4	1,0	1,0
$Q$	20,7	3,4	1,5	26,4	47,2	55,8
*МОПС	С	Р, С	Г	Т, К	Т	Р, С, П

\* Г — губчатая; К — каверны; П — пластинчатая; Р — рыхлая; С — слоистая; Т — трещиноватая

Как видно из табл. 1, 2, ЭЛ зарегистрирована для обоих металлов при их анодировании во всех использованных спиртах в качестве электролитов. Однако ее яркостно-кинетические характеристики определяются не только критериальными свойствами отобранных спиртов, но и природой анодируемого металла. Для Al при одинаковых величинах  $t_z$  наибольшая светимость оказывается в ДМЭА и ЭГЛ, а к концу анодирования она достигает максимальной величины в последнем спирте и уменьшается в первом. Для Ta зажигание ЭЛ наибольшей светимости обнаруживается при анодировании в ДМЭА, а к его завершению — в ЭТЛ. При этом различие  $t_z$  между названными спиртами составляет почти 25 раз. Как отмечалось в [5], параметр  $t_z$  определяет время формирования оксидной пленки толщиной, оптимальной для возникновения ЭЛ. Этот вывод подкрепляют данные  $\eta$ . Для всех спиртов (кроме анодирования Ta в ЭТЛ) названный параметр имеет отрицательный знак, указывающий на спад тока

относительно его исходной величины за счет формирования на анодах оксидных пленок с барьерными по отношению к току свойствами. Исключение из этой закономерности процесса анодирования Ta в ЭТЛ, по-видимому, связано со значительным порообразованием в объеме его оксида, превосходящем таковое в остальных спиртах, что следует из данных  $F$ . Близкой величиной указанный параметр характеризует структуру оксида Al, анодируемого в ЭГЛ. Его формирование в данном спирте, также как и у Ta в ЭТЛ, завершается сопровождением яркой ЭЛ. Однако по своим скоростным характеристикам ее наибольшее значение достигается при анодировании Al в ИПЛ. В этом случае оксидная пленка названного металла имеет наименьшую объемную долю сквозных пор ( $F = 5,3 \cdot 10^{-2}$ ) и наибольшую — поверхностных ( $f = 3,6 \cdot 10^{-2}$ ), тогда как для оксида, сформированного в ЭГЛ, наблюдается противоположная ситуация ( $F = 55,8 \cdot 10^{-2}$ ;  $f = 10^{-2}$ ). Характерно, что при той же  $f = 10^{-2}$  для оксида Al, сфор-

Таблица 2. Результаты обработки электронно-микроскопических изображений и кинетических зависимостей  $J(t)$  и  $I(t)$  при анодировании Та в спиртах

Группы спиртов, параметры анодирования и ЭЛ	I		II		III	
	БЛ-1	БЛ-2	ИПЛ	ДМЭА	ЭТЛ	ЭГЛ
Структурная формула	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-N(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
$M_r$ , г/моль	57,12		71,15	72,14	29,07	28,07
$J_0$ , А/м <sup>2</sup>	44,4±2,2	52,0±2,6	33,2±1,7	265,7±13,3	29,2±1,5	68,7±3,4
$J_z$ , А/м <sup>2</sup>	39,5±2,0	41,9±2,1	30,3±1,3	258,7±13,0	33,0±1,3	67,8±3,4
$J_k$ , А/м <sup>2</sup>	36,2±1,8	37,2±1,9	21,3±0,9	189,7±5,2	40,8±0,6	67,0±3,3
$t_z$ , с	519±3	840±4	253±2	21±1	519±3	37±1
$I_z$ , 10 <sup>-6</sup> Лм/м <sup>2</sup>	6,9±1,0	9,1±1,3	1,2±0,2	14,7±2,2	8,8±1,1	2,5±0,4
$I_k$ , 10 <sup>-5</sup> Лм/м <sup>2</sup>	5,2±0,5	2,7±0,4	1,9±0,3	0,8±0,1	17,2±2,6	5,3±0,5
$\eta$ , 10 <sup>-2</sup>	-11	-19,4	-8,7	-2,6	13,0	-1,3
$F$ , 10 <sup>-2</sup>	7,7	5,0	21,8	37,6	54,7	9,6
$\nu_I$ , 10 <sup>-8</sup> Лм/(м <sup>2</sup> ·с)	3,8	2,1	1,2	-0,4	14,0	3,0
$D$ , нм	160,0±10,8	86,3±8,5	90,0±10,2	55,4±5,5	92,1±9,4	63,0±6,5
$N$ , 10 <sup>12</sup> м <sup>-2</sup>	2,2±0,2	4,3±0,4	1,1±0,1	23,0±2,5	6,5±0,7	15,3±1,5
$f$ , 10 <sup>-2</sup>	4,2	2,5	0,7	5,5	4,3	4,8
$Q$	1,8	2,0	31,6	6,8	12,6	2,0
*МОПС	РЗ, К	Р, П	ГЛ, Т	РЗ, Т	ГЛ, РЗ	РЗ, Т

\* ГЛ — гладкая; К — каверны; П — пластинчатая; Р — рыхлая; РЗ — разломы; Т — трещиноватая

мированного в ЭТЛ и имеющего  $F$  всего в  $\sim 1,2$  раза отличающуюся от последнего случая, генерируется ЭЛ минимальной светимости. Из сказанного следует, что на яркостные и кинетические характеристики люминесценции оказывает влияние не только толщина и природа формируемого оксида, но и его пористость. Причем неоднородность порообразования как в объеме, так и на поверхности пленок, по-видимому, играет существенную и избирательную роль в перечисленных характеристиках ЭЛ. Выраженное через параметр  $Q = F \cdot f^{-1}$  отношение объемной и поверхностной долей пор в оксидах исследуемых металлов отражает особенность этого влияния. Для системы Al-ЭГЛ с наиболее яркой ЭЛ названный параметр остается максимальным среди остальных спиртов, а для системы Та-ЭТЛ это правило не соблюдается. Наибольшую среди спиртов величину  $Q = 31,6$  имеет система Та-ИПЛ, для которой наблюдается небольшая светимость ЭЛ. То же можно сказать, например, для систем Al-ДМЭА и Al-ЭТЛ с близкими величинами

$\nu_I$ , но различающимися почти в два раза  $Q$ . Отсутствие полноты корреляции между величинами последнего параметра и светимостью ЭЛ указывает на то, что она связана не только с пористостью оксидов, но и, по-видимому, с геометрией самих пор (рис. 2 и 3), а также состоянием молекул электролита в них [9] и физико-химическими свойствами анодных пленок в конкретных электролитах, которые не учитывают параметры  $F$  и  $f$ . Установление такой связи представляет отдельную задачу исследований. Сравнение величин протекающего через электролит тока (особенно на начальной стадии анодирования) для обоих металлов показывает, что их наибольшие значения соответствуют ЭГЛ и ДМЭА, то есть для спиртов, в молекулах которых имеется несколько ГДГ, или на реакцию способность такой группы оказывает влияние иной химический элемент, замещающий углерод в углеводородном радикале. Очевидно, по изложенной выше причине наличие изомерии у последнего также не выявило полной корреляции как с пористостью оксидов, так и со

светимостью ЭЛ. Например, при анодировании Та в БЛ-1 и БЛ-2 отмечаются близкие между собой величины  $Q$  и светимости люминесценции, тогда как при анодировании Al в тех же спиртах  $Q$  различается в шесть раз при малоразличимой светимости ЭЛ.

### Заключение

В настоящее время спирты используются в качестве составных компонентов водно-электролитных систем для анодирования металлов [10] или на их основе готовят неводные (спиртовые) смеси электролитов для той же цели [11]. Как показано в настоящей работе, спирты могут быть использованы не только в качестве самостоятельных ГДГ-содержащих электролитов для анодирования, но и для исследований влияния различных радикалов на такие группы при их разрядке на анодах и сопровождающую данный процесс ЭЛ. При этом интерпретация результатов этих исследований оказывается свободной от учета каких-либо добавок в исходных анодирующих растворах.

В заключение отметим, что при описанных выше условиях анодирования Al и Та в *n*-октиловом спирте, как имеющем по сравнению с исследованными спиртами весьма тяжелый углеводородный радикал ( $M_r = 113,23$  г/моль), не было обнаружено какого-либо светового излучения, как и наличия у металлов оксидных пленок.

### Литература

1. Lisenkov A.D., Poznyak S.K., Zheludkevich M.L., Ferreira G.S. Aluminum anodization in deionized water as electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163. P. 364–368. DOI: 10.1149/2.0881607jes
2. Voon C.H., Derman M.N., Hashim U. and ect. Synthesis of nanoporous zinc oxide by anodizing of zinc in distilled water // *Appl. Mech. Mater.* 2015. Vol. 754–755. P. 1126–1130. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.1126
3. Voon C.H., Lim B.Y., Hashim U. and ect. Effect of temperature of distilled water on the morphology of nanoporous zinc oxide synthesis by anodizing // *Appl. Mech. Mater.* 2015. Vol. 754–755. P. 1131–1135. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.1131
4. Овеченко Д.С., Бойченко А.П. Электрохемилюминесценция металлических анодов в дистиллированной воде // VIII Международная конференция по фотонике и информациион-

ной оптике: Сб. научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2019. С. 407–408.

5. Овеченко Д.С., Бойченко А.П. Свечение металлов при их анодировании в дистиллированной воде // *Письма в ЖТФ.* 2019. Т. 45. Вып. 10. С. 31–33. DOI: 10.21883/PJTF.2019.10.47753.17723
6. Овеченко Д.С., Бойченко А.П. Электролюминесценция металлов при их анодировании в деионизованной воде // *Научный альманах.* 2019. № 10-2(48). С. 75–80. DOI: 10.17117/na.2019.02.02.075
7. Stojadinović S., Vasilic R., Kasalica B., etc. Luminescence During the Electrochemical Oxidation of Aluminum. In: *Electrodeposition and Surface Finishing. Ser. Modern Aspects of Electrochemistry.* Vol. 57. N.Y. Springer-Verlag, 2014. P. 241–302. DOI: 10.1007/978-1-4939-0289-7\_5
8. Батаронов И.Л., Гусев А.Л., Литвинов Ю.В. и др. О механизме анодного окисления алюминия в водных растворах электролитов // *Альтернативная энергетика и экология.* 2007. № 11(55). С. 118–126.
9. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
10. Zaraska L., Sulka G., Jaska A.M. The effect of *n*-alcohols on porous anodic alumina formed by self-organized two-step anodizing of aluminum in phosphoric acid // *Surface and coatings technology.* 2010. Vol. 204. P. 1729–1737. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.10.051
11. Alsamurae A., Mohammed Doss Al-Ittahi Q., Mohammed Y. Electrochemical formation of Titania Nanotubes in non-aqueous electrolyte // *Am. J. Sci. Ind. Res.* 2011. Iss. 2(6). P. 852–859. DOI: 10.5251/ajsir.2011.2.6.852.859

### References

1. Lisenkov, A.D., Poznyak, S.K., Zheludkevich, M.L., Ferreira, G.S. Aluminum anodization in deionized water as electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, pp. C364–C368. DOI: 10.1149/2.0881607jes
2. Voon, C.H., Derman, M.N., Hashim, U. and ect. Synthesis of nanoporous zinc oxide by anodizing of zinc in distilled water. *Appl. Mech. Mater.*, 2015, vol. 754–755, pp. 1126–1130. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.1126
3. Voon, C.H., Lim, B.Y., Hashim, U. and ect. Effect of temperature of distilled water on the morphology of nanoporous zinc oxide synthesis by anodizing. *Appl. Mech. Mater.*, 2015, vol. 754–755, pp. 1131–1135. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.1131
4. Ovechenko, D.S., Boychenko, A.P. Elektrohemilyuminescenciya metallicheskih anodov v distillirovannoj vode [Electrochemiluminescence of

- metallic anodes in distilled water]. In: *Mezhdunarodnaya konferenciya po fotonike i informacionnoj optike: Sb. nauchnyh trudov. NIYAU MIFI* [Proc. of VIII International Conference on Photonics and Information Optics], Moscow, 2019, pp. 407–408. (In Russian)
5. Ovechenko, D.S., Boychenko, A.P. Svechenie metallov pri ih anodirovanii v distillirovannoj vode [Glow metals when they are anodized in distilled water]. *Pis'ma v ZHTF* [Tech. Phys. Let.], 2019, vol. 45, iss. 10, pp. 31–33. (In Russian)
  6. Ovechenko, D.S., Boychenko, A.P. Elektrolyuminiscenciya metallov pri ih anodirovanii v deionizovannoj vode [Electroluminescence of metals when they are anodized in deionized water]. *Nauchnyj al'manah* [Science Almanac], 2019, no 10-2(48), pp. 75–80. DOI: 10.17117/na.2019.02.02.075 (In Russian)
  7. Stojadinović, S., Vasilic, R., Kasalica B., and ect. Luminescence During the Electrochemical Oxidation of Aluminum. In: *Electrodeposition and Surface Finishing. Ser. Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 57. N.Y. Springer-Verlag, 2014, pp. 241–302. doi: 10.1007/978-1-4939-0289-7\_5
  8. Bataronov, I.L., Gusev, A.L., Litvinov, Yu.V. O mekhanizme anodnogo okisleniya alyuminiya v vodnyh rastvorah elektrolitov [On the mechanism of anodic oxidation of aluminum in aqueous electrolyte solutions]. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya* [Alternative Energy and Ecology], 2007, no. 11(55), pp. 118–126. (In Russian)
  9. Zabolockij, V.I., Nikonenko, V.V. *Perenos ionov v membranah* [Ion transport in membranes]. Nauka, Moscow, 1996. (In Russian)
  10. Zaraska, L., Sulka, G., Jaskul, A.M. The effect of n-alcohols on porous anodic alumina formed by self-organized two-step anodizing of aluminum in phosphoric acid. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 204, pp. 1729–1737. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.10.051
  11. Alsamuraee, A., Mohammed Doss Al-Ittabi, Q., Mohammed, Y. Electrochemical formation of Titania Nanotubes in non-aqueous electrolyte. *Am. J. Sci. Ind. Res.*, 2011, iss. 2(6), pp. 852–859. DOI: 10.5251/ajsir.2011.2.6.852.859