

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

И. В. Росляков^{1,2}, К. С. Напольский^{1,2}, П. В. Евдокимов¹, Ф. С. Напольский¹,
А. В. Дунаев², А. А. Елисеев¹, А. В. Лукашин¹, Ю. Д. Третьяков^{1,2}

¹ Факультет наук о материалах, ² Химический факультет,
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

ilya.roslyakov@gmail.com

PACS 65.40.-b

В работе проанализирована термическая стабильность мембран анодного оксида алюминия, эволюция их морфологии и кристаллической структуры в интервале температур вплоть до 1400°C. Экспериментально установлены термические характеристики материала, в частности определены коэффициент теплового расширения, значения теплоемкости и теплопроводности. Полученные результаты демонстрируют потенциальную возможность использования анодного оксида алюминия для создания высокотехнологичных устройств, работающих при повышенных температурах.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, термические свойства, термическая стабильность, коэффициент теплового расширения, теплоемкость, теплопроводность.

1. Введение

Плѐнки анодного оксида алюминия (АОА) на поверхности металла издавна используются для декорирования изделий из алюминия и его сплавов, а также придания им дополнительной антикоррозионной устойчивости. Первый патент, посвященный использованию анодного окисления для защиты корпусов морских судов, датирован 1923 годом [1]. В последние десятилетия область практического применения анодного оксида алюминия была значительно расширена, благодаря открытию режимов анодирования, приводящих к формированию оксидных плѐнок с упорядоченной структурой каналов [2–4]. Поры при этом имеют узкое распределение по размерам, преимущественно располагаются параллельно друг другу и перпендикулярно исходной алюминиевой подложке, а в плоскости плѐнки образуют упорядоченную упаковку. Следует отметить, что параметры подобной структуры (в частности, диаметр пор и расстояние между ними) определяются условиями эксперимента: используемым электролитом, напряжением анодирования, температурой процесса и т.д. Например, диаметр пор может варьироваться в диапазоне от 10 до 500 нм.

После отделения пористого слоя от металлической подложки можно получить мембранный материал с уникальными характеристиками, а именно высокой механической, термической и химической стабильностью, узким распределением пор по размерам, контролируемой пористостью и толщиной. Пористые пленки АОА перспективны для практического применения в качестве (1) мембран для фильтрации и разделения в газовой и жидкой средах [5, 6]; (2) матриц для синтеза одномерных наноструктур – нитей, трубок, лент, слоистых структур и т.д. [7]; (3) шаблонов для создания супергидрофобных материалов [8]; (4) основы газовых сенсоров различных типов [9, 10]. В настоящее время мембраны пористого оксида алюминия являются коммерчески доступными и на рынке фильтрующих материалов составляют достойную конкуренцию полимерным трековым мембранам.

Следует отметить, что основным недостатком существующих полимерных мембран, получаемых бомбардировкой плёнок полимеров высокоэнергетическими частицами, является их низкая термическая стабильность. Максимальная температура устойчивости подобных мембран редко превышает 200–300 °С, что значительно ограничивает их практическое применение.

В частности, температура активной зоны чувствительного элемента термодаталитического газового сенсора пеллисторного типа в рабочем режиме составляет величину порядка 500 °С [11]. Поэтому определение диапазона термической стабильности мембран АОА, которые предполагается использовать в качестве основы для создания подобных устройств, а также их термических характеристик является чрезвычайно важной задачей. Кроме того, теплоемкость и теплопроводность материала основы напрямую определяют величину тепловых потерь при детектировании горючих газов, и таким образом являются ключевыми характеристиками материала основы высокоэффективных газовых сенсоров.

В настоящей работе проанализирована термическая стабильность мембран анодного оксида алюминия, а также изменение морфологии и кристаллической структуры материала в интервале температур вплоть до 1400 °С. Проведённые эксперименты позволили установить термические характеристики АОА, в частности коэффициент теплового расширения (КТР), теплоемкость, теплопроводность. Полученные результаты демонстрируют потенциальную возможность использования пористого АОА для создания высокотехнологичных устройств, работающих при повышенных температурах.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез образцов

Мембраны оксида алюминия получали анодным окислением металла при постоянном напряжении. На предварительном этапе для уменьшения шероховатости Al подложки проводили её электрохимическую полировку в растворе, содержащем 185 г/л CrO₃ и 875 мл/л H₃PO₄ (конц.). Смесь нагревали до 80 °С и интенсивно перемешивали. В качестве анода выступала пластина, подвергаемая полировке, в качестве катода — также алюминиевая пластина, по площади превосходящая размер анода. Процесс проводили в импульсном режиме с плотностью тока 650 мА/см². Длина импульса составляла 3 секунды, интервал между ними — 40 секунд. Продолжительность электрохимической полировки ограничивали 40 циклами. Необходимо отметить, что для предотвращения образования пористого оксидного слоя напряжение на электродах не должно превышать 20 В. После полировки Al пластину промывали водой и высушивали на воздухе.

Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке по методикам «мягкого» [3] и «жёсткого» анодирования [4] в 0,3 М растворе щавелевой кислоты. В качестве катода, отдалённого от Al анода на 10 см, выступала платиновая проволока. Напряжение на электродах контролировали с помощью источника постоянного тока Agilent N8740A. Оксидные пленки получали при напряжениях 40 В при использовании методики «мягкого» анодирования и 120 В при использовании методики «жёсткого» анодирования. В последнем случае для предотвращения электрического пробоя диэлектрического слоя на начальном этапе анодирования напряжение увеличивали со скоростью 0,5 В/с до рабочего значения 120 В.

Для увеличения стабильности процесса синтеза, а также предотвращения химического растворения образующейся оксидной мембраны в кислом растворе электролита с рН ~ 3, анодирование металла проводили при интенсивном охлаждении. Электролит, охлаждаемый в термостате Huber 6-CC1, прокачивали через электрохимическую ячейку при

помощи перистальтического насоса Heidolph Pumpdrive 5006 со скоростью ~ 1 литр/мин. При этом температура раствора кислоты не превышала 1°C . После завершения процесса анодирования оксидную мембрану промывали деионизованной водой и высушивали на воздухе. Для отделения оксидной пленки от металлической основы последнюю селективно растворяли в 10 об. % растворе Br_2 в CH_3OH .

2.2. Методы исследования

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе с полевой эмиссией Leo Supra 50VP (Carl Zeiss, Германия). Перед исследованием диэлектрических образцов на их поверхность наносили тонкий (5 нм) слой хрома с помощью магнетронного напыления на установке Q150T ES (Quorum Technologies, Англия).

Исследование образцов методом рентгенофазового анализа проводили на дифрактометре Rigaku 2500 D-max (Rigaku, Япония) с пропорциональным точечным детектором на $\text{CuK}\alpha$ излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в диапазоне $2\theta = 10-90^\circ$ с шагом $0,02^\circ$.

Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ образцов проводили с использованием синхронного термоанализатора с вертикальной загрузкой образцов STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Измерения проводили в воздушной и инертной (аргон) атмосфере в интервале температур от комнатной до 1400°C со скоростями нагрева $5 \div 50^\circ\text{C}$. Навески образцов составляли 10-15 мг при точности непрерывного взвешивания 2 мкг. Для проведения эксперимента использовали алундовые тигли. Эксперименты, для которых была необходима характеристика выделяющихся газообразных продуктов, проводили с использованием квадрупольного масс-спектрометра с капиллярным подключением QMS 403C Aëolos (Netzsch, Германия).

Коэффициент теплового расширения (КТР) пористых плёнок анодного оксида алюминия определяли с помощью dilatометра горизонтального типа DIL 402 C (Netzsch, Германия). Измерения проводили в диапазоне температур от комнатной до 1000°C , образец располагали горизонтально и прижимали с силой 10 сН.

Для определения теплоёмкости пористых мембран использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия). Измерения проводили в алюминиевом тигле в диапазоне температур от 40 до 550°C . В ходе эксперимента последовательно в одинаковых условиях измеряли эффект ДСК пустого тигля для учёта базовой линии (Бл), тигля со стандартом (Ст) и тигля с образцом (Об). Далее величину теплоёмкости рассчитывали по методу отношений:

$$C_{p \text{ Об}}(T) = \frac{m_{\text{Ст}}}{m_{\text{Об}}} \cdot \frac{DSC_{\text{Об}}(T) - DSC_{\text{Бл}}(T)}{DSC_{\text{Ст}}(T) - DSC_{\text{Бл}}(T)} \cdot C_{p \text{ Ст}}(T), \quad (1)$$

где — температура [K], $C_p(T)$ — зависимость удельной теплоёмкости от температуры [Дж/г/K], $DSC(T)$ — величина ДСК сигнала [мВ], m — масса [г]. Для лучшего теплового контакта с дном тигля мембрану АОА перетирали в порошок. Масса навески составляла 15 мг. В качестве материала стандарта использовали сапфир.

Измерение тепературопроводности пористых мембран в направлении роста пор проводили с использованием прибора LFA 457 Microflash (Netzsch, Германия) при температурах 27°C , 300°C и 400°C . Для этого одну сторону мембраны, покрытую слоем углерода толщиной ~ 3 мкм, облучали при помощи лазерной вспышки (лазер Nd:YAG, продолжительность импульса 0,33 мс). Температуру обратной поверхности образца определяли высокочувствительным ИК детектором МСТ, на основе теллуридов ртути и кадмия. Стандартная ошибка метода $\sim 3\%$.

Измерения свойств поверхности образцов проводили с помощью метода капиллярной конденсации азота при $T = 77$ К на приборе Nova 4200E (Quantachrome, США). Полученные изотермы адсорбции-десорбции были использованы для оценки величины микро- и мезопористости и функции распределения пор по размерам по методу ВЈН (Barrett-Joyner-Halenda) [12].

3. Обсуждение результатов

3.1. Термогравиметрический анализ и морфология пористой структуры

На рисунке 1 представлены результаты термического анализа мембраны анодного оксида алюминия, полученной при анодировании металла в растворе щавелевой кислоты. На зависимости $m(T)$ можно выделить несколько стадий потери массы. На начальном участке (вплоть до $\sim 860^\circ\text{C}$) происходит плавное уменьшение массы, что, скорее всего, связано с потерей химически связанной воды. При этом происходит кристаллизация аморфного гидратированного оксида, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 2). Суммарное изменение массы образца на первом участке составляет около 4%. Исходный пористый оксид алюминия представляет собой рентгеноаморфное вещество. После отжига пористой мембраны на воздухе при температуре 800°C в течение 12 часов на рентгенограмме появляются дифракционные максимумы. Анализ их положения позволил установить, что пористая мембрана состоит из смеси γ - и θ -фаз оксида алюминия (рис. 2). Следует отметить наличие гало и значительное уширение наблюдаемых рефлексов, что свидетельствует о неполной кристаллизации материала, а также о малом размере кристаллитов. На второй стадии, при температуре $860\text{--}900^\circ\text{C}$, происходит быстрая потеря массы. По данным термогравиметрического анализа (см. рис. 1) на данном этапе образец теряет еще 6% от исходной массы. Также следует отметить сильный экзотермический эффект, соответствующий данной стадии разложения. Наблюдаемый эффект нельзя объяснить фазовым переходом в структуре оксида, так как по данным рентгенофазового анализа фазовый состав образца сохраняется постоянным в диапазоне температур от 800 до 1000°C (рис. 2).

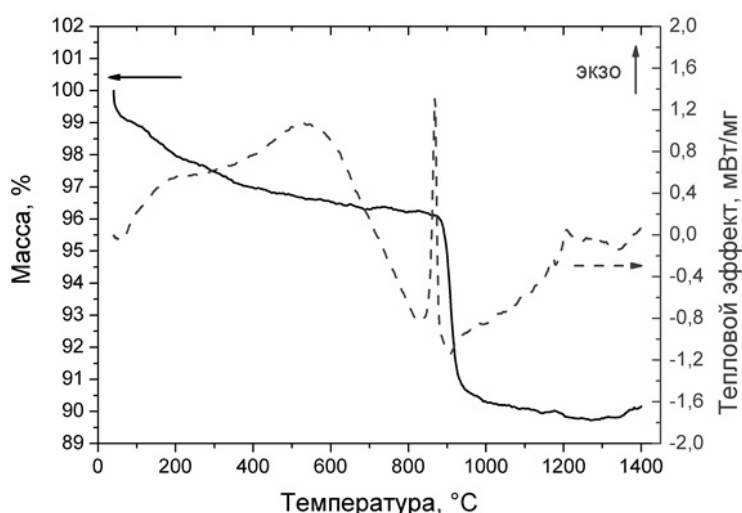


РИС. 1. Данные термогравиметрического анализа мембраны анодного оксида алюминия, полученной при $U = 40$ В в $0,3$ М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Скорость нагрева $5^\circ/\text{мин}$, газовая среда — аргон

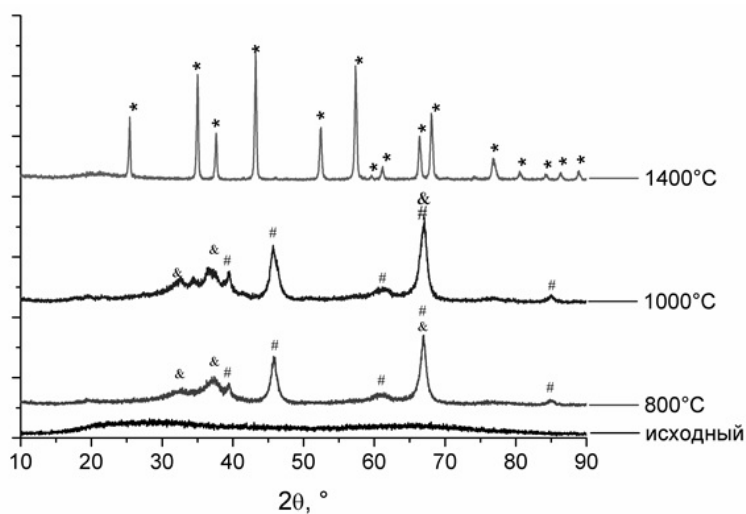


Рис. 2. Данные рентгенофазового анализа мембран анодного оксида алюминия, отожжённых при разных температурах. Символами обозначены фазы: α - Al_2O_3 (*), γ - Al_2O_3 (#), θ - Al_2O_3 (&). Образцы получены при $U = 40$ В в $0,3$ М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Для уточнения природы процессов, происходящих на каждой стадии, было проведено исследование продуктов реакций методом масс-спектрометрии отходящих газов, выделяющихся в процессе политермического нагрева мембран анодного оксида алюминия с различной скоростью (рис. 3). Анализ масс-спектров газовой смеси выявил максимумы на зависимостях ионных токов от температуры в районе второго участка разложения (от 860 до 900°C). Полученные результаты свидетельствуют о наличии в ней углерода (массовое число (МЧ) = 12), кислорода (МЧ = 16), угарного (МЧ = 28) и углекислого (МЧ = 44) газов. Данный набор массовых чисел является характерным для разложения веществ, содержащих в своем составе оксалат-анион. В случае мембран анодного оксида алюминия, полученных анодированием в $0,3$ М щавелевой кислоте, этот факт свидетельствует об интеркаляции анионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и HC_2O_4^- из раствора во внешний оксидный слой, что хорошо согласуется с литературными данными [3, 13].

Несмотря на потерю массы на первом участке термограммы, заметных максимумов ионных токов в вышеуказанном температурном диапазоне для массового числа 18, соответствующего выделению воды, выявлено не было (см. рис. 3а). В связи с этим для визуализации продукта данной реакции на масс-спектрах анализ был проведен с более высокой скоростью нагрева ($50^\circ/\text{мин}$). Полученные результаты подтверждают предположения, высказанные ранее, о потере химически связанной воды на данном участке (см. рис. 3б). В диапазоне температур от 100°C до 500°C образец теряет кристаллизационную воду (в масс-спектрах присутствует частицы с МЧ = 18). При этом протекает кристаллизация оксида из аморфной фазы в нестехиометрическую смесь γ - и θ -фаз оксида алюминия.

Морфология пористых структур после отжига при различных температурах была исследована методом растровой электронной микроскопии (рис. 4а). По полученным данным структура АОА остаётся не изменённой вплоть до 1000°C . Поры сохраняют свою форму, размеры и упаковку в плоскости. Таким образом, первичная кристаллизация оксида алюминия из аморфной фазы в смесь γ - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 не оказывает значительного влияния на морфологию пористой структуры. По всей видимости, при данной температуре

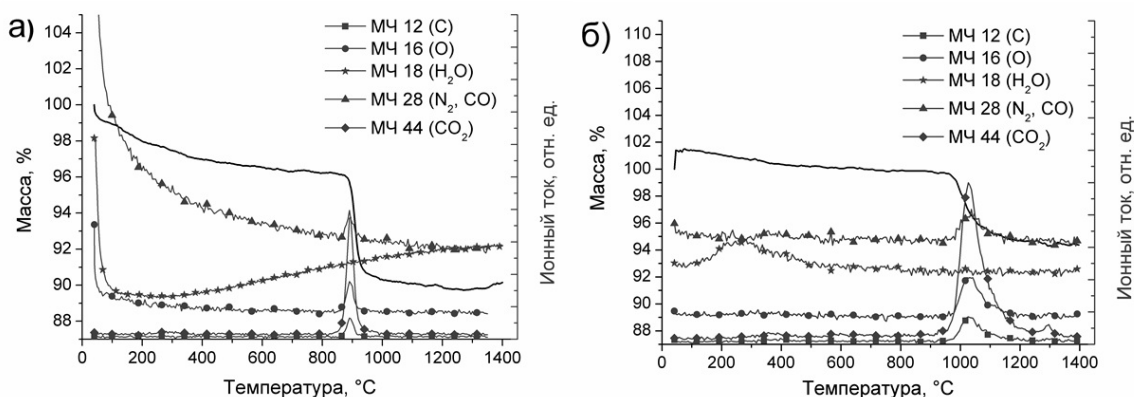


Рис. 3. Данные термогравиметрического анализа с *in situ* регистрацией масс-спектров отходящих газов. На графиках представлены ионные токи частиц с наиболее характерными массовыми числами (МЧ) для каждого случая. Скорость нагрева 5°/мин (а) и 50°/мин (б). Пористые мембраны получены при $U = 40$ В в 0,3 М $H_2C_2O_4$

кристаллизуется лишь внутренний слой оксида алюминия, не содержащий примесей электролита. Этот факт чрезвычайно важен при использовании пористых мембран в процессах газоразделения, а также в качестве основы газовых сенсоров. Спекание оксида происходит лишь после отжига при температуре 1400°С (рис. 4б). Данная температура более чем в 2 раза превышает рабочий температурный диапазон подобных устройств.

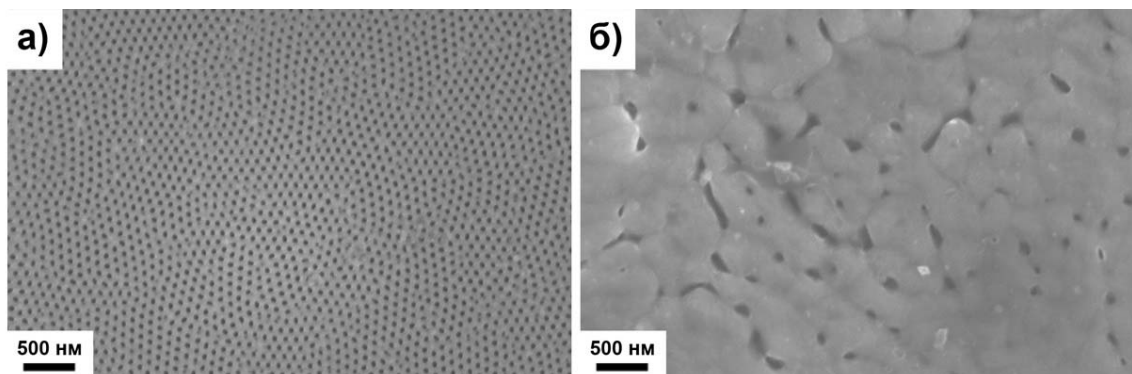


Рис. 4. Морфология верхней поверхности пористых мембран анодного оксида алюминия ($U = 40$ В, электролит 0,3 М $H_2C_2O_4$) после отжига при температурах 1000°С (а) и 1400°С (б)

Спекание пор сопровождается кристаллизацией анодного оксида в фазу корунда (см. рис. 2). На полученной рентгенограмме присутствуют лишь рефлексы, относящиеся к $\alpha-Al_2O_3$; других кристаллических модификаций оксида алюминия обнаружено не было. Широкое гало, соответствующее наличию аморфной фазы, также отсутствует. Кроме того, ширины рефлексов существенно уменьшаются, что говорит об увеличении размеров областей когерентного рассеяния. Таким образом, при температуре 1400°С происходит полная кристаллизация образца в наиболее термодинамически стабильную фазу. Спекание пористой структуры сказывается и на механических свойствах образцов: они становятся чрезвычайно хрупкими. Также следует отметить, что при большом размере образцов (более 1 см²) их отжиг приводит к существенному изгибанию первоначально ровных мембран.

Данные термического анализа позволили оценить брутто-формулу оксида алюминия, образующегося при анодировании металла в 0,3 М растворе щавелевой кислоты. При проведении оценки принимали во внимание несколько фактов: (i) химически адсорбированная и кристаллизационная вода полностью удаляется на первом этапе разложения (до 860°C, потеря массы 4%); (ii) на втором этапе происходит удаление из оксидного слоя примесных веществ, в качестве которых рассматривались молекулы щавелевой кислоты (потеря массы 6%); (iii) при достижении температуры 1400°C пористая мембрана содержит лишь фазу корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Результаты расчетов свидетельствуют, что на один моль Al_2O_3 приходится 0,26 моль воды и 0,1 моль оксалат анионов — общая формула $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 0,26 \text{H}_2\text{O} \times 0,033 \text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

3.2. Удельная площадь поверхности

На рисунке 5 показан скол мембраны анодного оксида алюминия после отжига при 1000°C в течение 12 часов. Отчётливо видно, что температурная обработка приводит к увеличению шероховатости стенок пор. Для выяснения как подобное изменение морфологии влияет на удельную площадь поверхности материала, для мембран, отожженных при разных температурах, были проведены эксперименты по капиллярной конденсации азота при $T = 77 \text{ K}$. Полученные данные (см. табл. 1) свидетельствуют о значительном увеличении удельной площади поверхности ($S_{\text{уд}}$) после отжига образцов при температурах, соответствующих фазовому переходу ($\sim 800^\circ\text{C}$), что вызвано образованием мезопор в структуре оксидных плёнок. Средний диаметр мезопор составляет $D_{\text{meso}}^{800} = 3,6 \text{ нм}$ и $D_{\text{meso}}^{900} = 4,4 \text{ нм}$ для мембран, отожжённых при температурах 800°C и 900°C, соответственно. Наблюдаемое резкое увеличение удельной площади поверхности, сопровождаемое образованием пор малого размера в стенках каналов АОА, связано с дегидратацией и удалением из структуры продуктов разложения оксалатов. При увеличении температуры отжига средний диаметр мезопор увеличивается до 4,4 нм, а $S_{\text{уд}}$ уменьшается (см. табл. 1). Данный факт можно объяснить началом процессов спекания мезопор при дальнейшей перестройке структуры. Необходимо отметить, что при полной перекристаллизации АОА в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ исчезают даже крупные поры, образовавшиеся в процессе анодного окисления (см. рис. 4б).

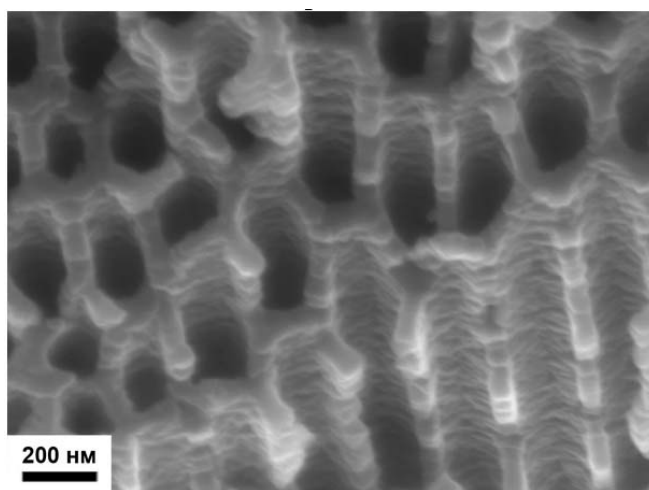


Рис. 5. Морфология стенок каналов мембраны анодного оксида алюминия ($U = 120 \text{ В}$, электролит 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) после отжига при 1000°C

ТАБЛИЦА 1. Удельная площадь поверхности мембран анодного оксида алюминия ($U = 120$ В, электролит $0,3$ М $H_2C_2O_4$), отожжённых при различных температурах

Температура отжига, °С	$S_{уд.}$, м ² /г	D_{meso} , нм
-	1,81	-
700	8,74	-
800	61,40	3,6
900	43,36	4,4

3.3. Коэффициент теплового расширения, теплоемкость и теплопроводность

Для определения величины КТР пористой мембраны в рамках данной работы был использован метод дилатометрии. Полученные температурные зависимости изменения линейных размеров образца в направлении, перпендикулярном направлению роста оксидной плёнки, представлены на рисунке 6. Отчетливо видно, что в диапазоне температур вплоть до 700°C линейные размеры образца меняются не значительно — отклонение от первоначального значения составляет менее $0,5\%$ (рис. 6а). Резкое увеличение значения ΔL при температуре около 850°C по всей видимости связано с обильным выделением газообразных продуктов разложения (см. рис. 6б и рис. 3). Подобное поведение не может быть связано с изменением структуры в процессе кристаллизации материала пористой мембраны, так как наблюдаемый эффект обратим, и при дальнейшем нагреве линейный размер возвращается к исходному значению.

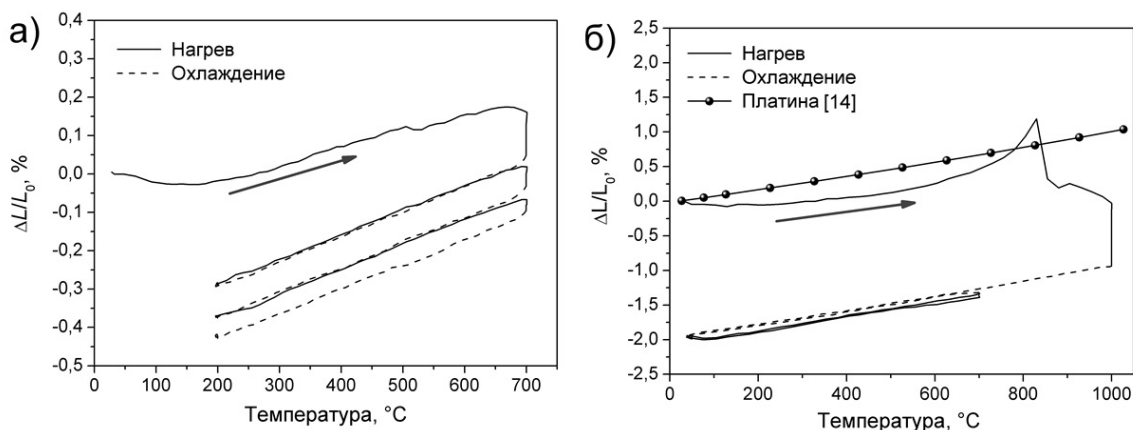


Рис. 6. Данные дилатометрии мембран анодного оксида алюминия ($U = 120$ В, электролит $0,3$ М $H_2C_2O_4$) в направлении, перпендикулярном направлению роста пор. Циклирование в режиме нагрев до 700°C — охлаждение до 200°C (а) и аналогичный режим после предварительного отжига при 1000°C в течение 12 часов (б)

Данные циклической дилатометрии образца в диапазоне от комнатной температуры до 700°C свидетельствуют, что при каждом следующем цикле нагрев/охлаждение дрейф ΔL уменьшается (рис. 6а), а предварительный отжиг при 1000°C в течение 12 час его полностью нивелирует (рис. 6б). Также следует отметить, что зависимости $\Delta L(T)$ в режиме циклирования представляют собой параллельные прямые, исходя из наклона которых

можно определить значение КТР. В случае пористых плёнок АОА, полученных анодированием в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 120 В, коэффициент теплового расширения равен $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, что практически совпадает с КТР металлической платины ($\alpha = 10,3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ [14]).

Физико-химические характеристики пористого материала (в частности, величины теплоемкость и теплопроводность) являются определяющими для успешного функционирования различных высокотемпературных устройств на его основе. Величина теплоёмкости (C_p) пористых мембран АОА при температуре 400°C , определённая по методу отношений (см. уравнение (1)) в ходе ДСК эксперимента, составляет $1,093 \pm 0,003 \text{ Дж/г/К}$.

Коэффициент теплопроводности материала (χ) можно определить как

$$\chi = X \cdot \rho \cdot C_p, \quad (2)$$

где X — температуропроводность [$\text{мм}^2/\text{с}$] в направлении роста пор, ρ — плотность АОА, равная $3,2 \text{ г/см}^3$. Используя указанное выше значение $C_p = 1,093 \pm 0,003 \text{ Дж/г/К}$ и величину X , равную $0,466 \pm 0,007 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 400°C получаем коэффициент теплопроводности $\chi = 1,63 \pm 0,03 \text{ Вт/м/К}$. Следует отметить, что данное значение оказывается несколько больше, чем полученное авторами работы [15].

4. Заключение

В ходе работы показано, что мембраны анодного оксида алюминия являются перспективным материалом для создания высокотехнологичных устройств (в частности, газоразделительных мембран и планарных газовых сенсоров различных типов), работающих при повышенных температурах. Пористая структура анодного оксида алюминия не претерпевает значительных изменений и остается стабильной в широком интервале температур вплоть до 1000°C . В результате отжига мембран АОА при температуре 800°C происходит формирование высокоразвитой поверхности ($S_{\text{уд.}} = 61,4 \text{ м}^2/\text{г}$), что перспективно как с точки зрения интенсификации процессов разделения при проведении различных баромембранных процессов, так и в случае применения пористой пленки в качестве носителя для катализатора. Экспериментально установлено, что пористые пленки анодного оксида алюминия характеризуются низкой теплоёмкостью $1,09 \text{ Дж/г/К}$ и теплопроводностью $1,6 \text{ Вт/м/К}$. Коэффициент теплового расширения АОА равен $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, что близко к значению КТР металлической платины, часто используемой в качестве материала нагревателей. Данный факт позволяет получать стабильные тонкопленочные нагреватели из платины на поверхности мембран АОА.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретённого за счет средств Программы развития Московского университета, при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 16.513.11.3011) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-03-00795-а, 11-03-00627-а и 10-03-01014-а). И. В. Росляков благодарит компанию «ОПТЭК» за финансовую поддержку при выполнении данной работы.

Литература

- [1] Bengoughand G.D. and Stuart J.M. Improved process of protecting surfaces of aluminium or aluminium alloys. British patent 223994, 1923.
- [2] Masuda H. and Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // Science. — 1995. — V. 268. — P. 1466.
- [3] Nielsch K., Choi J., Schwirn, K. et al. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule // Nano Letters. — 2002. — V. 2. — P. 677.

- [4] Lee W., Ji R., Gosele U. et al. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization // *Nature Materials*. — 2006. — V. 5. — P. 741.
- [5] Lira H.D.L. and Paterson R. New and modified anodic alumina membranes, Part III. Preparation and characterisation by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes // *Journal of Membrane Science*. — 2002. — V. 206. — P. 375.
- [6] Yamashita T., Kodama S., Ohto M. et al. Use of porous anodic alumina membranes as a nanometre-diameter column for high performance liquid chromatography // *Chemical Communications*. — 2007. — P. 1160.
- [7] Xia Y., Yang P., Sun Y. et al. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications // *Advanced Materials*. — 2003. — V. 15. — P. 353–389.
- [8] Zhu S.J., Li Y.F., Zhang J.H. et al. Biomimetic polyimide nanotube arrays with slippery or sticky superhydrophobicity // *Journal of colloid and interface science*. — 2010. — V. 344. — P. 541.
- [9] Baraton M.I. *Sensors for Environment, Health and Security*. — Netherlands: Springer, 2009.
- [10] Vasiliev A.A., Pislakov A.A. and Zen M. Membrane-type gas sensor with thick film sensing layer: optimization of heat losses // *Eurosensors*. — 2000. — XIV. — P. 379.
- [11] Карпов Е.Ф. и Басовский Б.И. Контроль проветривания и дегазации в угольных шахтах. — Москва: Недра, 1994.
- [12] Barrett E.P., Joyner L.G. and Halenda P.P. The Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *Journal of the American Chemical Society*. — 1951. — V. 73. — P. 373.
- [13] Le Coz F., Arurault L. and Datas L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates // *Materials Characterization*. — 2010. — V. 61. — P. 283.
- [14] Lide D.R. *CRC Handbook of chemistry and physics* (84 ed.). — USA: CRC Press, 2004.
- [15] Borca-Tasciuc D.A. and Chen G. Anisotropic thermal properties of nanochanneled alumina templates // *Journal of Applied Physics*. — 2005. — V. 97. — P. 084303.

THERMAL PROPERTIES OF ANODIC ALUMINA MEMBRANES

I. V. Roslyakov^{1,2}, K. S. Napolskii^{1,2}, P. V. Evdokimov¹, F. S. Napolskiy¹,
A. V. Dunaev², A. A. Eliseev¹, A. V. Lukashin¹, Yu. D. Tretyakov^{1,2}

¹Department of Materials Science, ²Chemistry department,
M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Here, the detailed study of thermal stability, evolution of morphology and of crystal structure of anodic alumina membranes in temperature range up to 1400°C is reported. Thermal properties of anodic aluminum oxide, e.g. thermal expansion, heat capacity and thermal conductivity, are determined experimentally. According to obtained results, anodic alumina membranes are promising for creation of hi-tech devices operating at high temperatures.

Keywords: anodic alumina, thermal properties, thermal stability, thermal expansion, heat capacity, thermal conductivity.