УДК 544.653.23

СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНКИ АЛЮМОСИЛИКАТА НА ПОДЛОЖКЕ

© 2021 г. Е. Н. Грибанов^{а,} *, А. И. Горшков^а, Е. А. Синицын^{b, c}, Ю. В. Хрипунов^а, Э. Р. Оскотская^а

^аОрловский государственный университет им. И.С. Тургенева, Орел, 302026 Россия ^bОЦ "Сириус", лаборатория "Нанотехнологии", Сочи, 354349 Россия ^cOAHO "Школа "Летово", Москва, 108814 Россия *e-mail: gribanovEN@gmail.com Поступила в редакцию 04.02.2020 г. После доработки 22.05.2020 г.

Принята к публикации 28.05.2020 г.

Показана возможность синтеза пленок алюмосиликатов на поверхности подложки электрохимическим методом. Методами РСМА, ИК- и КР-спектроскопии установлена природа образующихся соединений, сделано предположение об их типологии, близкой к структурным типам алюмосиликатов MFI и FAU. Определено влияние условий синтеза (напряжение, природа электролита) на текстурные параметры пленок: толщину, морфологию и удельную площадь поверхности, а также тип и линейные размеры ее характерных элементов. Предложен химизм протекающих процессов. Полученные данные представляют интерес при исследовании свойств низкоразмерных структур, а также при получении новых функциональных материалов на основе алюмосиликатов, обладающих улучшенным комплексом свойств (каталитических, сорбционных, оптических и т.д.).

Ключевые слова: алюмосиликаты, тонкие пленки, структурно-геометрические характеристики, анодирование.

DOI: 10.31857/S1028096021010076

введение

Алюмосиликаты благодаря своей развитой поверхности и высокой стабильности нашли применение в качестве катализаторов и осушителей газов [1-3], при получении композиционных материалов [4], в химическом анализе на стадии разделения и концентрирования аналитов [5-8], при очистке объектов окружающей среды от токсикантов различной природы [9, 10] и т.д. Свойства данного минерала во многом зависят от его текстурных характеристик [3, 11]. Особенность структуры алюмосиликатов связана с наличием в них упорядоченной системы пор, в том числе молекулярного размера. Тем не менее, поры с малым диаметром (<1 нм) затрудняют транспорт более крупных молекул внутрь минерала, что приводит к снижению эффективности использования его поверхности и накладывает ограничения на области практического применения. Одним из способов нивелирования данного эффекта и интенсификации процессов с участием алюмосиликатов является переход от массивного тела к низкоразмерным системам, например, к микро- и нанопленкам, а также организованным на их основе материалам. В тонких пленках алюмосиликатов минимизированы затруднения на проникновение молекул по системе каналов к

активным центрам минерала в его объеме, возможно проявление размерного эффекта и связанные с ним изменения электронной структуры, химических и физических свойств. Известны работы [12–17], направленные на изучение возможности практического использования тонкопленочных материалов на основе алюмосиликатов в качестве высокоэффективных катализаторов, матрицыносителя наночастиц различной природы и размера, защитных покрытий (в том числе для аэрокосмических сплавов) и микробиоцидных покрытий при изготовлении имплантов, в тонкослойной хроматографии, а также при создании тест-систем и сенсоров.

Получение микро- и нанометровых пленок алюмосиликатов на подложке проводят следующими способами [18–20]: химическое осаждение из газовой фазы (CVD), золь-гель синтез с дальнейшим нанесением пленкообразующего раствора на подложку погружением ("dip-coating") или центрифугированием ("spin-coating"), выращивание пленок на предварительно обработанной поверхности подложки. Эффективным и простым в исполнении способом одностадийного получения наноструктур является электрохимический метод. К его достоинствам можно отнести возможность синтеза соединений с заданной природой и текстурными характеристиками путем варьирования состава электролита, состояния поверхности электродов, напряжения и температуры.

Целью настоящей работы является синтез пленок алюмосиликатов микро- и субмикронной толщины на поверхности подложки, систематическое изучение особенностей их текстурных характеристик в зависимости от величины приложенного напряжения и состава электролита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическую реакцию проводили в двухэлектродной ячейке в потенциостатическом режиме с разделением анодного и катодного пространства солевым мостиком. Электроды из алюминиевой фольги (марка А99, толщина 100 мкм) были подготовлены согласно методике [21]. В качестве электролита выступали водные растворы силиката натрия (Na_2SiO_3) и гидроксида натрия (NaOH) различной концентрации. Для контроля напряжения и силы тока в системе использовали источник постоянного тока GPS 73303 и мультиметр АРРА 208. Эксперименты проводили при температуре окружающей среды $20 \pm 1^{\circ}$ С. После получения пленки промывали дистиллированной водой и сушили в течение 120 минут при температуре $105 \pm 1^{\circ}$ С.

Элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (PCMA), при этом использовалась энергодисперсионная рентгеновская приставка INCA Energy-250 к электронному микроскопу JSM-6380LV. ИКспектры регистрировали в области 4000-450 см⁻¹ (ИК-фурье спектрометр ФСМ 2202) таблетированием с КВr. Спектры комбинационного рассеивания регистрировали с помощью спектрометра ИнСпектр R532+ в диапазоне 1000-140 см⁻¹. Морфологию поверхности подложки изучали методами металлографии (микроскоп Альтами MET 1M) и атомно-силовой микроскопии (NanoEducator II. NT-MDT) в полуконтактном режиме сканирования с использованием кантилеверов серии Etalon HA_NC/W2C и радиусом острия иглы ~10 нм. Толщину определяли толщиномером Horstek TC 515, обеспечивающим разрешающую способность 100 нм и точность измерения $\pm 5\%$. Определение удельной площади поверхности проводили методом адсорбции метиленового синего [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было обнаружено, что при электролизе водных растворов Na₂SiO₃ и NaOH при постоянном напряжении в интервале от 8 до 30 В на поверхности подложки происходит формирование механически прочной пленки. Для каждого исследуемого образца пленки были получены PCMAспектры его различных микроучастков (исследовали поверхностный и приповерхностный слой), где были обнаружены только Si, Al, O, Na (рис. 1). Картирование микроучастков изучаемых пленок



Рис. 1. Типичный РСМА-спектр пленки.



Рис. 2. ИК-спектр пленки, полученной электролизом при различном напряжении: 1 - 16, 2 - 26, 3 - 30, 4 - 8 В. Концентрации компонентов водного раствора электролита составляли: [NaOH] = 0.05 M, [Na₂SiO₃] = = 0.5 M.

показало, что все образцы однородны по распределению данных элементов.

О природе образующегося покрытия судили, сравнивая полосы поглощения его ИК- и КРспектров с характеристическими полосами поглощения алюмосиликатов.

В ИК-спектрах пленок (рис. 2) присутствуют интенсивные полосы поглощения в области частот 900–1250 см⁻¹ и 400–600 см⁻¹, которые можно отнести к колебаниям внутри тетраэдров [(Al, Si)O₄]каркаса. На положение этих полос влияет отношение Si/Al в минерале. Поглощение колебаний мостиковых связей Si–O–Si(Al) представлено полосами с максимумами при 1163, 1130, 1092 см⁻¹. Появление полос поглощения в области 953 см⁻¹ можно интерпретировать валентными колебаниями немостиковых Si–O-связей. В данных алюмосиликатных системах полосы 940 и 913 см⁻¹ объясняются проявлением деформационных колебаний немостиковой связи Al–O(–H). Полоса поглоще-



Рис. 3. КР-спектр пленки, полученной электролизом при различном напряжении: 1 - 8, 2 - 16, 3 - 26, 4 - 30 В. Концентрации компонентов водного раствора электролита составляли: [NaOH] = 0.05 M, [Na₂SiO₃] = = 0.5 M.

ния при 872 см⁻¹ может быть отнесена к колебаниям ОН-групп, принадлежащих Si-OH или Si-O(H)-Al. К различного рода колебаниям Si-O-Al, O-Si-O, Si-O-Н групп относятся полосы поглощения при 705, 580 и 452 см⁻¹. Полоса поглощения в области 560-580 см⁻¹, относящаяся к колебаниям по внешним связям тетраэдров [AlO₄]⁵⁻ и [SiO₄]⁴⁻ каркаса, обусловлена присутствием сдвоенных четырех, пяти и шестичленных колец в структуре. Чувствительным методом изучения каркасной структуры алюмосиликатов является КР-спектроскопия. КР-спектры пленок (рис. 3) содержат полосы поглощения в области 140-270 см⁻¹, что характерно для алюмосиликатов с шести- и более членными циклами. На основании приведенных данных можно сделать предположение о типе образующихся алюмосиликатов, близком к структуре MFI и FAU.

Интенсивность гетерогенных процессов зависит от состояния поверхности раздела фаз. Важным параметром пленок алюмосиликатов является размер структурных образований (кристаллитов), формирующих их поверхность. С уменьшением размера кристаллита увеличивается удельная площадь поверхности и избыточная свободная энергия, что



Рис. 4. АСМ-изображения поверхности пленок алюмосиликата, полученных электролизом при различном напряжении: a - 8 B, размер изображения $20 \times 20 \times 2.2$ мкм; 6 - 30 B, размер изображения $4 \times 4 \times 0.2$ мкм. Концентрации компонентов водного раствора электролита составляли: [NaOH] = 0.05 M, [Na₂SiO₃] = 0.5 M.

приводит к росту химической активности системы. Типичные ACM-изображения поверхности подложки после формирования на ней слоя алюмосиликата представлены на рис. 4. Характерными элементами поверхности являются объемные фигуры: глобулы или параллелепипеды, образующие единый каркас из пор, выступающих в качестве транспортных каналов при протекании гетерогенных процессов.

Пленки, полученные при напряжении 8 В, имеют глобулярную структуру, при этом диаметр глобул колеблется от 500 нм до 2.5 мкм. Наблюда-

емый перепад высот равен ~ 3-5 мкм, а средняя арифметическая шероховатость профиля R_a , отражающая неровность поверхности, составляет ~270-310 нм. В качестве структурных элементов пленок, полученных при напряжениях 16, 26 и 30 В, выступают параллелепипеды. Для пленок, полученных при большем напряжении, перепад высот не превышает 100-200 нм при значении R_a ~ ~ 10-50 нм. При напряжении 30 В преобладают объемные фигуры, близкие к кубической форме параллелепипеды с углами $\sim 90^{\circ} - 4^{\circ}$ (рис. 5а, 5в), при напряжении 16 В преобладают наклонные параллелепипеды с углами 105°-120° и 60°-75° (рис. 5б). При 26 В присутствуют параллелепипеды как первого, так и второго типа. Длина граней в данных структурных элементах поверхности колеблется в пределах 150-250 нм. Толщина алюмосиликатного покрытия на подложке колеблется в интервале от ~1.0 до ~18.5 мкм, а его удельная площадь поверхности по данным сорбции метиленового синего от ~250 до ~650 м²/г в зависимости от условий синтеза. Текстурные характеристики пленок в зависимости от условий их получения систематизированы в табл. 1. Из нее следует, что увеличение напряжения в системе приводит к повышению удельной площади поверхности и уменьшению толщины пленки. Увеличение концентрации NaOH в системе приводит к росту ее толщины.

Скорость роста пленки определяется ее ионной проводимостью. График зависимости плотности тока в системе от времени электролиза при постоянном напряжении -i(t), представлен на рис. 6 и соответствует типичному виду при образовании самоорганизованных наноструктурированных оксидных пленок. В начальный момент времени формирования пленки потенциостатический режим является условным, так как перераспределение напряжения между катодом и анодом контролируется ростом высокоомного слоя алюмосиликата. Часть анодного потенциала приходится на электролит и слой пленки, другая часть – на электрохимическую реакцию и образование кислорода и водорода. Пульсации протекающего в цепи тока, связанные с образованием и всплытием пузырьков газа, отражают зависимости i(t), на начальном этапе процесса (рис. 7). После прекращения пульсаций наблюдается резкое падение плотности тока, проходящее через минимум, затем *j* увеличивается до максимального значения и далее уменьшается по экспоненциальному закону (рис. 6). Медленное уменьшение плотности тока связано с ограниченной диффузией ионов электролита в каналах формирующейся пористой пленки алюмосиликата.

Можно предположить следующий химизм формирования пленки. Травление алюминиевой



Рис. 5. АСМ-изображения параллелепипедов (размер изображения 450 × 450 × 90 нм), полученных при различном напряжении протекания электролиза: а – 26 В, б – 16 В; концентрации компонентов водного раствора электролита составляли: [NaOH] = 0.05 M, [Na₂SiO₃] = 0.5 M; в – профиль сечения поверхности.

подложки в водных растворах NaOH приводит к образованию ионов AlO_2^- и $Al(OH)_4^-$:

 $Al + 4OH^{-} = Al(OH)_{4}^{-},$

$$2AI + 2H_2O + 2OH^- = 2AIO_2^- + 3H_2.$$

Происходит образование ямок травления, концентрация которых возрастает с увеличением приложенного напряжения и концентрации NaOH. Типичный вид поверхности алюминиевого электрода после его электрохимического травления в водном растворе NaOH при разном напряжении в течение одинакового времени, полученный методом металлографической микроскопии, приведен на рис. 8.

Одновременно в результате анодного растворения алюминия происходит высвобождение катионов металла в электролит:

$$AI = AI^{3+} + 3e^{-}$$

Здесь они могут вступить в реакцию с гидроксид- или силикат- ионами:

<i>U</i> , B	[NaOH] = 0.05 M			[NaOH] = 0.10 M		
	Толщина, мкм	$S_{ m yg},{ m m}^2/{ m r}$	<i>R</i> _{<i>a</i>} , нм	Толщина, мкм	$S_{ m yg},{ m m}^2/{ m r}$	<i>R</i> _{<i>a</i>} , нм
8	12.3 ± 0.4	246.9	281	18.5 ± 0.5	259.4	273
16	7.4 ± 0.3	290.3	18	9.6 ± 0.5	349.8	22
26	2.1 ± 0.6	585.2	16	2.1 ± 0.1	508.6	8
30	0.9 ± 0.4	648.3	55	1.0 ± 0.3	631.8	13

Таблица 1. Параметры синтезированных пленок и условия их получения



Рис. 6. Вид кривых анодирования при различном напряжении протекания электролиза: 1 - 26, 2 - 30, 3 - 16, 4 - 8 В. Концентрации компонентов водного раствора электролита составляли: [NaOH] = 0.1 M, [Na₂SiO₃] = 0.5 M.

$$Al^{3+} + 3OH^{-} = Al(OH)_3,$$

 $2Al^{3+} + 3SiO_3^{2-} = Al_2(SiO_3)_3.$

В результате окисления воды происходит выделение кислорода, который ионизируется с образованием анионов O^{2–}, мигрирующих к аноду, реагируя с катионами алюминия с образованием оксида алюминия:

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-,$$

 $2Al^{3+} + 3O^{2-} = Al_2O_3.$



Рис. 7. Вид кривых анодирования в начальный этап электролиза при различном напряжении: 1 - 30, 2 - 26, 3 - 16, 4 - 8 В. Концентрации компонентов водного раствора электролита составляли: [NaOH] = 0.1 M, [Na₂SiO₃] = 0.5 M.

Одновременно протекает реакция растворения оксида алюминия:

$$Al_2O_3 + 2OH^- + 3H_2O = 2Al(OH)_4^-,$$

 $Al(OH)_4^- = Al(OH)_3 + OH^-,$

 $Al(OH)_{4}^{-} + H_{2}O = HAlO_{2} + 2H_{2}O + OH^{-}.$

В катодном цикле происходит осаждение металла и выделение водорода:

$$Al^{3+} + 3e^{-} = Al,$$

 $2H_2O + 2e^{-} = H_2 + 2OH^{-}.$



Рис. 8. Металлографическое изображение поверхности анода после травления в водном растворе 0.1 М-NaOH при 8 В (а) и 26 В (б) в течение 60 мин.



Гис. 9. АСім-изооражение (контактная мода, фазовый контраст) поверхности анода под плёнкой алюмосиликата, полученной электролизом при напряжении 26 В и концентрации компонентов водного раствора электролита: [NaOH] = 0.1 М, [Na₂SiO₃] = 0.5 М, размер изображения 3 × 3 × 0.07 мкм (a); профиль сечения поверхности (б).

Таким образом, на поверхности анода формируется Al₂O₃, выступающий в качестве основания для роста слоя алюмосиликатов. Данное предположение доказывает морфология поверхности подложки после механического снятия с нее пленки алюмосиликата (рис. 9а). Она представляет собой типичный вид пленки анодированного алюминия [24]: упорядоченная периодическая структура с узким распределением пор по размерам. При этом диаметр пор (рис. 96) совпадает с максимальным размером диагонали параллелепипеда алюмосиликата. Следовательно, одновременно с ростом ячеек оксидного слоя Al₂O₃ происходят процессы, связанные с нуклеацией алюмосиликатов в приэлектродном пространстве, обусловленные наличием в нем алюминатов и силикатов [25, 26]. Можно предположить многослойную структуру пленок, в которой содержание фазы алюмосиликата возрастает от поверхности подложки к ее наружной части.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен и реализован способ электрохимического получения тонких пористых пленок алюмосиликатов микро- и субмикротолщины на алюминиевой подложке в силикатнощелочном водном растворе. На основе данных РСМА, ИК- и КР-спектроскопии установлена природа образующихся соединений, сделано предположение об их типологии, близкой к структурным типам алюмосиликатов MFI и FAU. Систематически изучено влияние напряжения электролиза в интервале 8-30 В и природы электролита на текстурные характеристики пленок. Установлено, что их толщина колеблется в интервале от ~1.0 до ~18.5 мкм, а удельная площадь поверхности от ~250 до ~650 м²/г в зависимости от условий синтеза. Методом атомно-силовой микроскопии изучена морфология поверхности пленок: аморфная глобулярная структура при напряжении 8 В и кристаллическая при большем напряжении. Предложен механизм формирования алюмосиликатного покрытия, заключающийся в формировании на поверхности анода ячеек Al₂O₃, выступающих в качестве основания для роста слоя алюмосиликатов. Полученные пленки отличаются достаточной механической прочностью и представляют интерес при создании новых функциональных материалов, обладающих улучшенным комплексом свойств (каталитических, сорбционных, оптических и т.д.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Feng-Shou Xiao, Xiangju Meng.* Zeolites in Sustainable Chemistry: Synthesis, Characterization and Catalytic Applications. Berlin: Springer, 2016. 485 p.
- 2. Доморощина Е.Н., Кравченко Г.В., Кузьмичева Г.М., Чумаков Р.Г. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 2. С. 56.
- Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т. 1. М.: Мир, 1980. 506 с.
- Lopes A.C., Martins P., Lanceros-Mendes S. // Prog. Surf. Sci. 2014. V. 89. P. 239. https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.08.002
- Poniedzialek K., Bielicka-Daszkiewicz K., Sandomierski M., Voelkel A. // Anal. Lett. 2017. V. 51. № 13. P. 2026. https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1407329
- Jamshidi R., Afzali Z., Afzali K. // Asian J. Chem. 2009. V. 21. № 5. P. 3381. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029
- Oskotskaya E.R., Gribanov E.N. // XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. V. 4: Abstracts. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016. P. 366.
- 8. Оскотская Э.Р., Грибанов Е.Н., Саунина И.В. // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 2. С. 170.
- 9. Huai-Te Shu, Danyun Li, Alfred A. Scala, Hua Ma Yi. // Sep. Purif. Technol. 1997. V. 11. № 1. P. 27.

- 10. *Crini G., Lichtfouse E.* Green Adsorbents for Pollutant Removal: Fundamentals and Design. Switzerland: Springer International Publishing, 2018. 399 p.
- 11. *Ruren Xu, Wenqin Pang, Jihong Yu and etc.* Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure. Singapore: John Wiley & Sons (Asia), 2007. 679 p.
- Lew C.M., Cai R., Yan Y. // Accounts Chem. Res. 2010.
 V. 43. № 2. P. 210. https://doi.org/10.1021/ar900146w
- Tiwari S.K., Mishra T., Gunjan M.K., Bhattacharyya A.S., Singh T.B., Singh R. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 7582.
 - https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.02.026
- 14. *Binions R., Davies H., Afonja A. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156. P. 46.
- Vilaseca M., Coronas J., Cirera A. et al. // Catal. Today. 2003. V. 82. P. 179.
- Hugon O., Sauvan M., Benech P. et al. // Sens. Actuat. B-Chem. 2000. V. 67. P. 235.
- 17. *Hauck H., Schulz M.* // Chromatographia. V. 57. 2003. P. 331.

- Vernal N. Richards, Jason K. Vohs, Bradley D. Fahlman // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 7. P. 1973.
- 19. Adamczyk A. // Mat. Sci. 2015. V. 33 № 4. P. 732. https://doi.org/10.1515/msp-2015-0109
- 20. *Gutmann E., Levin A., Pommrich I. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2005. V. 40. № 1–2. P. 114. https://doi.org/10.1002/crat.200410314
- 21. *Jinsub Choi*. Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications: Dissertation...Doktor-Ingenieur. 2004. 103 p.
- 22. Jacobs P., Derouane E., Weitkamp J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981. № 12. P. 591.
- 23. *Yi Yu, Guang Xiong, Can Li et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2001. V. 46. № 1. P. 23.
- 24. Росляков И.В., Куратова Н.С., Кошкодаев Д.С., Негтіда Мегіпо D., Лукашин А.В., Напольский К.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 2. С. 39.
- 25. *Almjasheva O.V., Gusarov V.V. //* Nanosyst.-Phys. Chem. Math. 2014. V. 5. № 3. P. 405.
- 26. Valtchev V., Mintova S., Tsapatsis M. Ordered Porous Solids. France: Elsevier Science, 2008. 800 p.

Synthesis, Features of Morphology and Formation of Alumosilicate Film on a Substrate

E. N. Gribanov^{1, *}, A. I. Gorshkov¹, E. A. Sinitsyn^{2, 3}, Yu. V. Khripunov¹, E. R. Oskotskaya¹

¹Orel State University named after I.S. Turgenev, Orel, 302026 Russia ²Sirius, laboratory of nanotechnology, Sochi, 354349 Russia ³Letovo School, Moscow, 108814 Russia *e-mail: gribanovEN@gmail.com

The possibility of aluminosilicate film synthesis on the surface of a substrate by the electrochemical method is shown. Assumptions about the nature of the resulting compounds were based on energy dispersive X-ray, IR, and Raman spectroscopy. The most likely we believe the aluminosilicate structure to be of type MFI and FAU. The influence of synthesis conditions (voltage, nature of the electrolyte) on the texture parameters of the films: thickness, morphology and specific surface area, as well as the type and linear dimensions of its characteristic elements is shown. Chemical nature of the ongoing processes is proposed. The obtained data are of the interest in the study of the properties of low-dimensional structures, as well as in the production of new functional materials based on aluminosilicates with an improved complex of properties (catalytic, sorption, optical, etc.).

Keywords: aluminosilicates, thin films, structural and geometric characteristics, anodizing.