

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК АЛЮМОСИЛИКАТА НА ПОДЛОЖКЕ

А.И. Горшков, Е.Н. Грибанов

ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева»

302026, Россия, Орел, ул. Комсомольская, 95

gorshkov.a.i@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.701

Аннотация: Методом атомно-силовой микроскопии систематически изучены особенности формирования морфологии тонких пленок алюмосиликатов, полученных электрохимически на поверхности алюминиевой подложки из водных растворов силиката натрия и гидроксида натрия. Показано влияние напряжения на форму и характерные размеры элементов поверхности пленок алюмосиликата. Для пленок, синтезированных при более низком напряжении (8 В), характерна аморфная поверхность, состоящая из глобул, размер которых колеблется от 500 нм до 2,5 мкм, для образцов, полученных при более высоком напряжении (более 16 В) в качестве структурных элементов выступают параллелепипеды с линейными размерами 150-250 нм. Установлено, что на первом этапе синтеза происходит травление поверхности алюминиевого анода, а образующиеся ячейки выступают в качестве пор, в которых формируется фаза алюмосиликата. Сделано предположение о формировании пленок по пути автокаталитического зародышеобразования, прямой зависимости скорости формирования кристаллической фазы от напряжения, при котором проведен синтез.

Ключевые слова: синтетические алюмосиликаты, механизм роста, тонкие пленки, морфология поверхности, электрохимический синтез.

1. Введение

Алюмосиликаты широко используют в катализе [1-3], в качестве высокоэффективных ионнообменников [4-7] и сорбентов [3, 8-10]. Эффективность применения материалов на основе алюмосиликатов тесно связана с химической природой минерала и параметрами его поверхности: размер пор, размер и форма структурных элементов [2, 3, 6]. Одним из способов интенсификации процессов, происходящих с участием алюмосиликатов, является переход к низкоразмерным структурам. В работах [11-13] показана возможность получения тонкопленочных покрытий на основе алюмосиликатов и описаны перспективы их применения в катализе, а также в качестве матрицы носителя при получении композиционных материалов и дизайне сенсорных систем. Исследования [14-17] показывают, что геометрические особенности формирования структур на основе алюмосиликатов в значительной степени зависят от условий и метода синтеза, которые определяют скорость зародышеобразования и формирования аморфной и кристаллической фазы минерала. Один из перспективных путей получения алюмосиликатов является электрохимический способ. Данный метод позволяет синтезировать соединения с заданной природой и морфологией

поверхности путем варьирования исходных условий синтеза: напряжения и состава электролита.

Целью настоящей работы является систематическое изучение особенностей формирования морфологии тонких пленок алюмосиликатов электрохимическим методом на поверхности алюминиевой подложки и влияния на него внешних факторов.

2. Материалы и методы

Синтез пленок алюмосиликатов проводили электрохимическим способом в двухэлектродной электрохимической ячейке с разделением анодного и катодного пространств, соединителем выступал солевой мостик. В качестве электродов использовали алюминий марки А99, который предварительно очищали ацетоном в ультразвуковой ванне, далее подвергали травлению смесью соляной, плавиковой и азотной кислот, после чего промывался деионизированной водой и подвергали обжигу при 550°C в течении 3 часов [18].

В качестве электролита использовали водные растворы силиката натрия Na_2SiO_3 и гидроксида натрия $NaOH$. Рост пленок проходил в потенциостатическом режиме, контроль напряжения и силы тока осуществляли с помощью источника постоянного тока GPS 73303 и мультиметра АРРА 208. При проведении экспериментов температура окружающей среды составляла $20\pm 1^\circ C$. После синтеза пленки отмывали в бидистиллированной воде и сушили в течении 2 часов при температуре $105\pm 1^\circ C$. Морфологию поверхности образцов изучали атомно-силовой микроскопией (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 $\pm 5\%$. Для определения удельной площади поверхности применен метод адсорбции метиленового синего [19].

3. Результаты и обсуждение.

Нами получены образцы покрытий на основе алюмосиликатов. Природа материалов установлена нами ранее [20] методом ИК-спектроскопии, согласно которой синтезированные алюмосиликаты близки к структурному типу FAU или MFI. Геометрические характеристики: удельная площадь поверхности и толщина пленок, изучаемых образцов систематизированы в Таблице 1 [20]. Из которой следует, что увеличение напряжения при синтезе приводит к увеличению удельной площади поверхности и уменьшению толщины пленок алюмосиликатов. Типичные АСМ-снимки поверхности образцов, синтезированных при различном

напряжении 8 В – 30 В представлены на рис. 1.

Таблица 1. Геометрические характеристики полученных покрытий на основе алюмосиликатов $[NaOH]=0,05\text{ M}$, $[Na_2SiO_3]=0,5\text{ M}$.

$U, \text{В}$	8	16	26	30
Толщина, мкм	$12,3 \pm 0,4$	$7,4 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,6$	$0,9 \pm 0,4$
$S_{\text{spec}}, \text{м}^2/\text{г}$	246,9	290,3	585,2	648,3

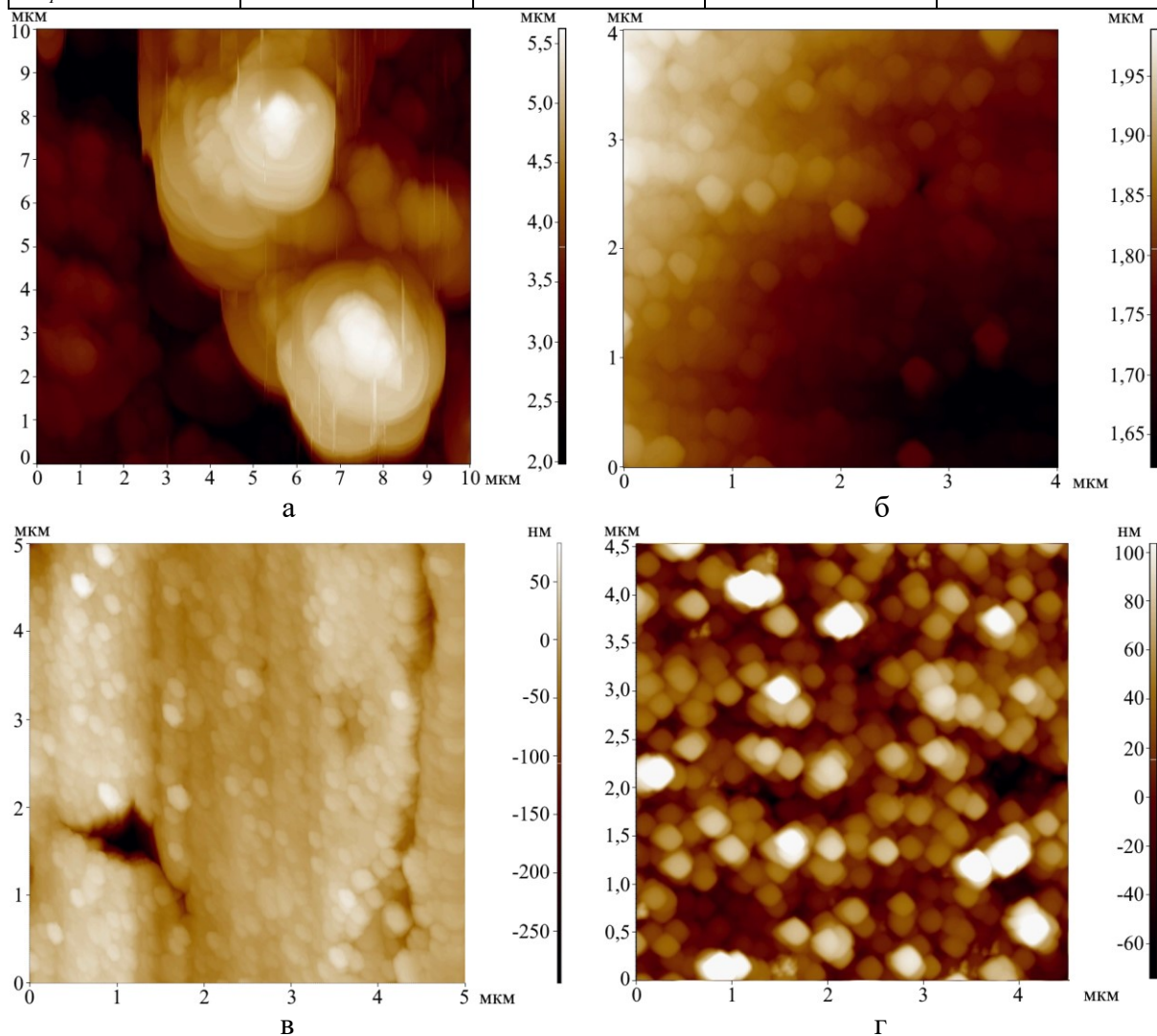


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности образцов полученных при напряжении: а – 8В, б – 16В, в – 26В, г – 30В; $[NaOH]=0,05\text{ M}$, $[Na_2SiO_3]=0,5\text{ M}$.

Анализ АСМ – изображений показал, что для образцов, полученных при более низком напряжении, характерна аморфная поверхность, состоящая из глобул (см. рис. 1 а), размер которых колеблется от 500 нм до 2,5 мкм. Покрытия, полученные при более высоком напряжении 16, 26 и 30 В, в качестве структурных элементов имеют параллелепипеды. При напряжении 30 В (см. рис. 1 г) поверхность образца состоит из объемных параллелепипедов с углами $\sim 90 \pm 4^\circ$ (параллелепипеды первого типа), близких к кубическим, геометрический размер не превышает $\sim 150\text{ нм}$.

Отметим, что формирование структурных элементов алюмосиликата наблюдается в бороздах, характерных для исходной алюминиевой подложки. Для образцов, полученных при 16 В (см. рис. 1 в), в качестве структурных элементов выступают наклонные параллелепипеды с углами $105^\circ \div 120^\circ$ и $60^\circ \div 75^\circ$ (параллелепипеды второго типа) и линейными размерами ~ 250 нм. Для образцов, полученных при 26 В (см. рис. 1 б) наблюдаются параллелепипеды и первого, и второго типа с линейными размерами 150-250 нм.

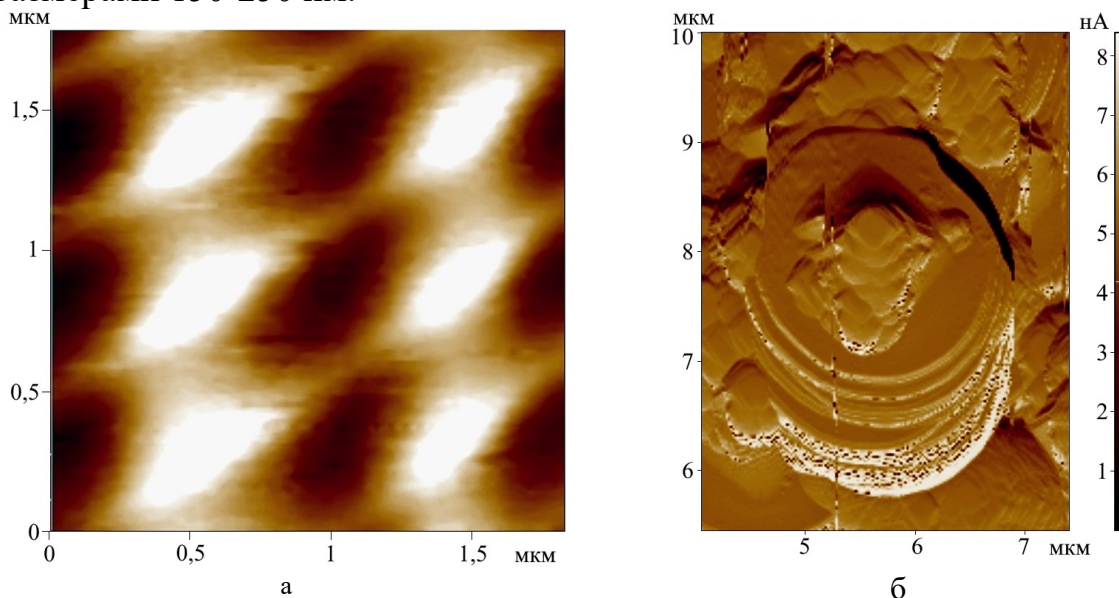


Рис. 2. а – АСМ-изображение подложки после снятия пленки алюмосиликата; б – формирование кристаллической фазы алюмосиликата из аморфной, образец, полученный при напряжении 8 В, $[NaOH] = 0,05$ М, $[Na_2SiO_3] = 0,5$ М.

АСМ-изображение морфологии поверхности алюминиевой подложки после механического снятия слоя алюмосиликата приведено на рис. 2 а. Поверхность подложки представляет собой типичный вид анодированного алюминия. Следовательно, на первоначальном этапе синтеза происходит травление поверхности анода, а образующиеся ячейки выступают в качестве пор, в которых образуется фаза алюмосиликата. На это указывает совпадение диаметра пор анодированного алюминия и размера структурных элементов поверхности алюмосиликатных пленок. При сравнении АСМ-изображений поверхности пленок, полученных при напряжении от 8 В до 30 В, с увеличением напряжения наблюдается переход от преимущественно аморфной фазы алюмосиликата к кристаллической. Можно сделать вывод, что образование кристаллической фазы алюмосиликата является процессом автокаталитического зародышеобразования (см. рис. 2 а), то есть при росте пленок происходит формирование слоя частиц, которые становятся затравкой для последующего роста кристаллической фазы. Это доказывают типичные

АСМ-изображения пленок алюмосиликата, синтезированных при напряжении 8 В (см. рис. 2 б), на которых видна четкая граница перехода аморфной фазы в кристаллическую. Исходя из данного механизма можно предположить, что с увеличением напряжения уменьшается толщина пленок и рост кристаллической фазы происходит с большей скоростью, что определяет различие в геометрических параметрах элементов пленки при одинаковом времени ее синтеза.

4. Заключение

В работе получены тонкопленочные покрытия на основе синтетического алюмосиликата на алюминиевой подложке электрохимическим методом в потенциостатическом режиме. Установлено, что формирования пленок происходит по пути автокаталитического зародышеобразования, причем скорость формирования кристаллической фазы увеличивается с ростом напряжения, при котором проведен синтез. Основанием для роста структуры алюмосиликата является ячейки, образованные при травлении алюминиевой подложки. Полученные данные представляют практический интерес, так как позволяют заранее задать необходимые параметры поверхности будущих материалов на стадии планирования синтеза путем варьирования исходных условий.

Библиографический список:

1. **Subotic', B.** Theoretical and practical aspects of zeolite crystal growth / B. Subotic', J. Bronic' // In: Handbook of Zeolite Science and Technology. – Boca Raton: CRC Press, 2003. – Ch. 5. – 105 p.
2. **Hasegawa, Y.** Permeation behavior during the catalytic oxidation of CO in a Pt-loaded Y-type zeolite membrane / Y. Hasegawa, K.-I. Sotowa, K. Kusakabe // Chemical Engineering Science. – 2003. – V. 58. – I. 13. – P. 2797-2803. DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00134-9.
3. **Ma, Y.C.** Catalytic behavior of dimethyl ether vapor-phase carbonylation over modified mordenite zeolite / Y.C. Ma, Z.N. Liu, D.J. Wang et al. // Journal of Molecular Catalysis. – 2014. – V. 28. – I. 5. – P. 460-465.
4. **Wen, D.** Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite / D. Wen, Y.-S. Ho, X. Tang // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – V. 133. – I. 1-3. – P. 252-256. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.020.
5. **Ohgushi, T.** Cation distribution in K,H-L zeolite prepared through ion-exchange with TMA ion / T. Ohgushi, T. Matsuo, H. Satoh, T. Matsumoto // Microporous and Mesoporous Materials. – 2009. – V. 117. – I. 1-2. – P. 472-477. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.07.038.
6. **So, S.J.** Photoluminescence of ZnO in metal ion exchanged zeolite Y / S.J. So, H.J. Kim, C.S. Han et al. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2011. – V. 11. – I. 1. – P. 847-850. DOI: 10.1166/jnn.2011.3234.
7. **Nunes-Pereira, J.** Microporous membranes of NaY zeolite/poly(vinylidene fluoride- trifluoroethylene) for Li-ion battery separators / J. Nunes-Pereira, A.C. Lopes, C.M. Costa et al. // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2013. – V. 689. – P. 223-232. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.10.030.
8. **Murthy, Z.V.P.** Application of β -zeolite, zeolite Y, and mordenite as adsorbents to remove mercury from aqueous solutions / Z.V.P. Murthy, P.A. Parikh, N.B. Patel // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2013. – V. 34. – I. 6. – P. 747-755. DOI: 10.1080/01932691.2012.685839.
9. **Wu, J.** Efficient elimination of organic contaminants with novel and stable zeolite@MOF layer adsorbents / J. Wu, Y. Zhu, K. Xue et al. // Particuology. – 2021. – V. 58. – P. 74-84. DOI: 10.1016/j.partic.2021.01.014.
10. **Elkartehi, M.E.** LDH nanocubes synthesized with zeolite templates and their high performance as adsorbents / M.E. Elkartehi, R. Mahmoud, N. Shehata et al. // Nanomaterials. – 2021. – V. 11. – I. 12. – Art. № 3315. – 19 p. DOI: 10.3390/nano11123315.
11. **Deng, Z.** Pulsed laser deposition of zeolite NaX thin films on silica fibers / Z. Deng, K.J. Balkus //

- Microporous and Mesoporous Materials. – 2002. – V. 56. – I. 1. – P. 47-53. DOI: 10.1016/S1387-1811(02)00440-7.
12. **Li, Q.** Photochemical template removal and spatial patterning of zeolite MFI thin films using UV/ozone treatment / Q. Li, M.L. Amweg, C.K. Yee et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2005. – V. 87. – I. 1. – P. 45-51. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.07.048.
13. **Hao, J.-N.** Hybrid polymer thin films with a lanthanide-zeolite A host-guest system: coordination bonding assembly and photo-integration / J.-N. Hao, B. Yan // *New Journal of Chemistry*. – 2014. – V. 38. – I. 8. – P. 3540-3547. DOI: 10.1039/c4nj00466c.
14. **Bosnar, S.** Influence of anions on the kinetics of zeolite A crystallization: A population balance analysis / S. Bosnar, T. Antonić-Jelić, J. Bronić et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – V. 267. – I. 1-2. – P. 270-282. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.03.040.
15. **Kol'tsova, T.N.** Zeolites mutinatie, terranovatie, and boggsite: Structure-composition relationship / T.N. Kol'tsova // *Inorganic Materials*. – 2006. – V. 42. – I. 6. – P. 658-664. DOI: 10.1134/S002016850606015X.
16. **Ribeiro, F.R.** Structure-activity relationship in zeolites / F.R. Ribeiro, F. Alvarez, C. Henriques et al. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1995. – V. 96. – I. 3. – P. 245-270. DOI: 10.1016/1381-1169(94)00058-1.
17. **Gao, X.** State of acidic center and acidity of dealuminated HY zeolites investigated by solid-state NMR spectroscopy / X. Gao, Y. Zhang, L. Lu et al. // *Acta Petroleum Sinica (Petroleum Processing)*. – 2012. – V. 28. – I. 2. – P. 180-187. DOI: 10.3969/j.issn.1001-8719.2012.02.003.
18. **Choi, J.** Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications: Doctoral thesis / Choi Jinsub. – Halle (Saale): Universitäts und Landesbibliothek Sachsen-Anhalt, 2004. – 109 p. DOI: 10.25673/3398.
19. **Jacobs, P.A.** Evidence for X-ray-amorphous zeolites / P.A. Jacobs, E.G. Derouane, J. Weitkamp // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1981. – I. 12. – P. 591-593. DOI: 10.1039/C39810000591.
20. **Gribanov, E.N.** On the synthesis and morphology and formation peculiarities of an aluminosilicate film on a substrate / E.N. Gribanov, A.I. Gorshkov, Y.V. Khripunov et al. // *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2021. – V. 15. – I. 1. – P. 16-23. DOI: 10.1134/S1027451021010079.

References:

1. Subotic' B., Bronić' J. Theoretical and practical aspects of zeolite crystal growth, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Boca Raton: CRC Press, 2003, chapter 5, 105 p.
2. Hasegawa Y., Sotowa K.-I., Kusakabe K. Permeation behavior during the catalytic oxidation of CO in a Pt-loaded Y-type zeolite membrane, *Chemical Engineering Science*, 2003, vol. 58, issue 13, pp. 2797-2803. DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00134-9.
3. Ma Y.C., Liu Z.N., Wang D.J. et al. Catalytic behavior of dimethyl ether vapor-phase carbonylation over modified mordenite zeolite, *Journal of Molecular Catalysis*, 2014, vol. 28, issue 5, pp. 460-465.
4. Wen D., Ho Y.-S., Tang X. Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 133, issue 1-3, pp. 252-256. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.020.
5. Ohgushi T., Matsuo T., Satoh H., Matsumoto T. Cation distribution in K,H-L zeolite prepared through ion-exchange with TMA ion, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, vol. 117, issue 1-2, pp. 472-477. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.07.038.
6. So S.J., Kim H.J., Han C.S. et al. Photoluminescence of ZnO in metal ion exchanged zeolite Y, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, vol. 11, issue 1, pp. 847-850. DOI: 10.1166/jnn.2011.3234.
7. Nunes-Pereira J., Lopes A.C., Costa C.M. et al. Microporous membranes of NaY zeolite/poly(vinylidene fluoride- trifluoroethylene) for Li-ion battery separators, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, vol. 689, pp. 223-232. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.10.030.
8. Murthy Z.V.P., Parikh P.A., Patel N.B. Application of β -zeolite, zeolite Y, and mordenite as adsorbents to remove mercury from aqueous solutions, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2013, vol. 34, issue 6, pp. 747-755. DOI: 10.1080/01932691.2012.685839.
9. Wu J., Zhu Y., Xue K. et al. Efficient elimination of organic contaminants with novel and stable zeolite@MOF layer adsorbents, *Particuology*, 2021, vol. 58, pp. 74-84. DOI: 10.1016/j.partic.2021.01.014.
10. Elkartehi M.E., Mahmoud R., Shehata N. et al. LDH nanocubes synthesized with zeolite templates and their high performance as adsorbents, *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, issue 12, art. no. 3315, 19 p. DOI: 10.3390/nano11123315.
11. Deng Z., Balkus K.J. Pulsed laser deposition of zeolite NaX thin films on silica fibers, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, vol. 56, issue 1, pp. 47-53. DOI: 10.1016/S1387-1811(02)00440-7.
12. Li Q., Amweg M.L., Yee C.K. et al. Photochemical template removal and spatial patterning of zeolite MFI

- thin films using UV/ozone treatment, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, vol. 87, issue 1, pp. 45-51. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.07.048.
13. Hao J.-N., Yan B. Hybrid polymer thin films with a lanthanide-zeolite A host-guest system: coordination bonding assembly and photo-integration, *New Journal of Chemistry*, 2014, vol. 38, issue 8, pp. 3540-3547. DOI: 10.1039/c4nj00466c.
14. Bosnar S., Antonić-Jelić T., Bronić J. et al. Influence of anions on the kinetics of zeolite A crystallization: A population balance analysis, *Journal of Crystal Growth*, 2004, vol. 267, issue 1-2, pp. 270-282. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.03.040.
15. Kol'tsova T.N. Zeolites mutinatie, terranovatie, and boggsite: Structure-composition relationship, *Inorganic Materials*, 2006, vol. 42, issue 6, pp. 658-664. DOI: 10.1134/S002016850606015X.
16. Ribeiro F.R., Alvarez F., Henriques C. et al. Structure-activity relationship in zeolites, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1995, vol. 96, issue 3, pp. 245-270. DOI: 10.1016/1381-1169(94)00058-1.
17. Gao X., Zhang Y., Lu L. et al. State of acidic center and acidity of dealuminated HY zeolites investigated by solid-state NMR spectroscopy, *Acta Petroleum Sinica (Petroleum Processing)*, 2012, vol. 28, issue 2, pp. 180-187. DOI: 10.3969/j.issn.1001-8719.2012.02.003.
18. Choi J. *Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications*, doctoral thesis, Halle (Saale), Universitäts und Landesbibliothek Sachsen-Anhalt, 2004, 109 p. DOI: 10.25673/3398.
19. Jacobs P.A., Derouane E.G., Weitkamp J. Evidence for X-ray-amorphous zeolites, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1981, issue 12, pp. 591-593. DOI: 10.1039/C39810000591.
20. Griбанов E.N., Gorshkov A.I., Khripunov Y.V. et al. On the synthesis and morphology and formation peculiarities of an aluminosilicate film on a substrate, *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2021, vol. 15, issue 1, pp. 16-23. DOI: 10.1134/S1027451021010079.

Short Communication

FEATURES OF THE MECHANISM OF FORMATION OF MORPHOLOGY OF ALUMINOSILICATE FILMS ON ALUMINUM SUBSTRATE

A.I. Gorshkov, E.N. Griбанов

Orel State University named after I.S. Turgenev, Orel, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.701

Abstract: The features of the formation of morphology of thin aluminosilicate films obtained electrochemically on an aluminum substrate from aqueous solutions of sodium silicate and sodium hydroxide have been systematically studied by atomic force microscopy. The effect of stress on the shape and characteristic dimensions of the surface elements of aluminosilicate films is shown. Films synthesized at a lower voltage (8 V) are characterized by an amorphous surface consisting of globules whose size ranges from 500 nm to 2,5 microns, for samples obtained at a higher voltage (more than 16 V), parallelepipeds with linear dimensions of 150-250 nm act as are found to be structural elements. It is established that at the first stage of synthesis, the surface of the aluminum anode is etched, and the resulting cells act as pores in which the aluminosilicate phase is formed. An assumption is made about the formation of films along the path of autocatalytic nucleation and about a direct dependence of the rate of formation of the crystalline phase on the voltage at which the synthesis is carried out.

Keywords: *synthetic aluminosilicates, growth mechanism, thin films, surface morphology, electrochemical synthesis.*

Горшков Александр Игоревич – старший преподаватель кафедры химии ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева»

Грибанов Евгений Николаевич – к.х.н., доцент, заведующий кафедрой химии ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева»

Alexander I. Gorshkov – Senior Lecturer, Department of Chemistry, Orel State University named after I.S. Turgenev

Evgeny N. Griбанов – Ph. D., Full Docent, Head of the Department of Chemistry, Orel State University named after I.S. Turgenev

Поступила в редакцию/received: 07.09.2023; после рецензирования/revised: 30.09.2023; принята/accepted: 04.10.2023.