

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2021.2.5>

УДК 544.653.1:
661.8...2

¹КУДЕЛКО К. О., ¹РОЖДЕСТВЕНСЬКА Л. М.,
²БОРИСЕНКО Ю. В., ²МІХНЮК А. О., ²БАРСУКОВ В. З.

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського, Київ, Україна

²Київський національний університет технологій і дизайну, Україна

ФОРМУВАННЯ ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ПОРИСТОГО АНОДОВАНОГО ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ, СИНТЕЗОВАНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНО У ПРИСУТНОСТІ ОКИСЛЕНОГО ГРАФЕНУ

Мета дослідження: Встановлення впливу добавки вуглецевого нанорозмірного модифікатора оксиду графену на формування пористої анодної плівки під час електрохімічного окислення у щавлевому електроліті.

Методи дослідження: UV-VIS спектри суспензії оксиду графену отримували використовуючи спектрофотометр, встановлення термогравіметричних характеристик проводили за допомогою термоаналізатора, встановлення порових характеристик окисленого оксиду алюмінію проводили методом низькотемпературної сорбції-десорбції азоту, морфологію і структуру та склад поверхні встановлювали з використанням електронного мікроскопа.

Результати: Показана можливість використання нанорозмірних вуглецевих матеріалів в електрохімічних електролітах під час анодування алюмінію. Отримані електронні мікрофотографії анодованих плівок вказують на вплив введеного вуглецевого модифікатора (оксиду графену) на морфологію отриманого оксиду. Результатом процесу є формування структурної сотової плівки анодованого оксиду з порами меншого розміру, в порівнянні з синтезом у аналогічному електроліті без модифікатора.

Показано, що введення оксиду графену (0,25%) у щавлевокислий електроліт (0,3М) впливає на стабільність процесу анодування, визначена питома поверхня зразка анодованого алюмінію синтезованого з оксидом графену і становить 35,5 м²/г, що у три рази більше ніж без вуглецевого модифікатора. Згідно сорбційно-порових досліджень, констатується, що наявність нанорозмірного оксиду графену у електроліті, призводить до зменшення радіусу пор АОА і становить 22 нм, при цьому зростає загальний об'єм мікропор. Отриманні результати дозволяють зробити висновок про перспективність використання модифікатора оксиду графену для отримання матриць анодованого оксиду алюмінію. В подальшому дані матриці можуть бути використані для розділення розчинів та газів.

Висновки: Введення оксиду графену у щавлевий електроліт впливає на формування пористого анодованого оксиду алюмінію, показана можливість регулювання процесу утворення пористої плівки завдяки оксиду графену в електроліті. Можливо корелювати час формування плівки анодного шару.

Ключові слова: анодований оксид алюмінію; оксид графену; щавлева кислота; електрохімічний синтез.

Вступ. Однією з важливих сфер використання оксидів багатовалентних металів є сорбційні процеси: амфотерні оксиди являють собою практично єдиний клас неорганічних сорбентів, що мають аніонообмінні властивості [1, 2]. Гідратовані оксиди застосовують також для виготовлення дисперсних композитів, які містять, наприклад, новітні вуглецеві наноматеріали [3, 4]. Функція останніх – розширення інтервалу рН сорбції катіонів. Оксидні сполуки використовують й для модифікування іонообмінних смол [5, 6] (для посилення їх селективності щодо токсичних аніонів, таких як As(V) [5] та U(VI)-вмісних [6]) та протонпровідних мембран [7] (для розширення температурного інтервалу експлуатації низькотемпературних паливних елементів). Відомі роботи, де гідратовані оксиди слугували модифікаторами керамічних мембран [8–10] з метою надання їм зарядової селективності. Більш того, кристалічні модифікації оксидів являють собою основу таких мембран [10].

До амфотерних модифікацій відносяться й плівки анодно оксидованого (анодованого) алюмінію (АОА) – відомі неорганічні структуровані пористі матеріали, які отримують електрохімічним окисленням поверхні алюмінію в сірчаній, щавлевій, фосфорній кислотах без подальшої термообробки [11]. Традиційні сфери застосування АОА – матриці для формування вуглецевих нанотрубок а також покриття на поверхні алюмінію для надання йому шорсткості, що забезпечує стійкість нанесеної фарби та захист від корозії. Розробка нанопористих анодованих матеріалів є цікавою з точки зору отримання мембран для видалення токсичних та цінних компонентів з рідин. АОА притаманна однорідність пор, для яких характерною є гексагональна сотова структура. Це вигідно відрізняє ці матеріали від традиційних керамічних мембран, отриманих при спіканні шихти при високому тиску (така кераміка характеризується неоднорідною пористою структурою). Також перевагою електрохімічного способу синтезу АОА є те, що змінюючи умови синтезу (напругу, густину струму, склад розчину електроліту, температуру) можна керувати розмірними характеристиками та товщиною пористої плівки.

Недоліком електрохімічного методу одержання АОА мембран є те, що анодне оксидування необхідно проводити при постійному охолодженні електроліту до 0–5° С. При перебігу анодування алюмінію, відбувається джоулеве розігрівання електроду і, відповідно, електроліту на дні пор. Наслідком цього є зростання струму, що спричинює інтенсифікацію розчинення металу з наступним осадженням аморфного оксиду алюмінію – в результаті утворюються великі пори (>100 нм) [12]. Рішенням проблеми може бути додавання до електроліту добавки, включення якої до оксидної плівки збільшує її теплоємність та зменшує теплопровідність. Для АОА, отриманого у щавлевій кислоті (за eco-friendly умов), питома теплоємність при 400° С досягає 1000 Дж/(кг·К) [13]. При 25 ° С ця величина становить (Дж/(кг·К)): 770 (α - Al₂O₃), 1170 (Al(OH)₃), 4179 (вода). Теплопровідність за цих умов (Вт/(м К)): 1.07 та 1.32 Вт м⁻¹К⁻¹ для АОА, одержаного у сірчаній та щавлевій кислотах відповідно [14], 0.06 для води. Таким чином, частинки добавки мають утримувати воду. Іншою вимогою є нанорозмірність, оскільки порядок величини товщини стінок пор – 10 нм.

Таким критеріям задовольняє сучасний вуглецевий наноматеріал – окислений графен (ГО), який демонструє супергідрофільні властивості аналогічно іонообмінним полімерам [15]. Супергідрофільність виявляється у сильнішому набряканні у воді, ніж в ідеально змочуючій рідині – октані. Теплові характеристики відновленого графену, який не містить функціональних груп, розраховують теоретично: так, теплопровідність одношарового графену становить від 1500 до 5800 Вт м⁻¹К⁻¹ в залежності від напрямку теплопереносу [16]. Розрахунки для ГО дають величини, менші у 100 разів [17]. Для гідратованого ГО відомості щодо теплових характеристик у літературі відсутні, проте слід очікувати значно менших величин, ніж для негідратованого матеріалу.

Метою роботи було дослідити залежність впливу добавки ГО до щавлевокислого електроліту на склад та пористу структуру утвореного АОА. Завдання роботи полягали у синтезі АОА з технічно чистого алюмінію у присутності та за відсутності ГО, дослідженні складу та морфології отриманих мембран та їх порівняльному аналізі.

Методи і матеріали. Суспендований графен був отриманий методом окислення графіту аналогічно [18]. За допомогою спектрофотометру Shimadzu UV-mini 1240 UV-VIS досліджували колоїдний розчин ГО у дистильованій воді, який утворювався після відстоювання суспензії (її отримували ультразвуковою активацією при 30 кГц). Гравіметричним аналізом було встановлено кількість твердих часток у суспензії ГО, для цього 1 мл суспензії випарювали, далі сухий залишок зважували на аналітичних вагах і знаходили масу частинок ГО. Суспензію додавали до 0.3 М розчину H₂C₂O₄ у такій кількості, щоб вміст вуглецевої добавки становив 0,25%.

В якості вихідного матеріалу для анодування використовували фольгу технічно чистого алюмінію товщиною 0,1 мм. Склад матеріалу, який встановленою спектральним аналізом, є

таким: Al – 99,97%, Fe – 0,01 %, Si – 0,01%, Mg – 0,01%). Попередньо зразок металу розміром 45 мм×45 мм прожарювали при 500° С протягом 60 хв. Відпалені пластини обробляли ультразвуком, знежирювали етанолом далі на одну сторону фольги наносили маску фоторезиста RISTON яка містила круглі отвори діаметром 1 см, далі фоторезист засвічували УФ опроміненням. Потім обробляли поверхню алюмінієвої фольги зв сторони маски з отворами: проводили хімічне полірування 2,5 М розчином NaOH протягом 3 хв., далі – 1 М розчином HCl з подальшим промиванням дистильованою водою.

Експериментальна установка (без електричного обладнання) зображена на рис. 1. Модуль являв собою комірку з двома відділеннями, охолоджуючий контур, джерело струму Б 7-49, вольтметр універсальний В-5-21 та амперметр цифровий ЦЦ-34.

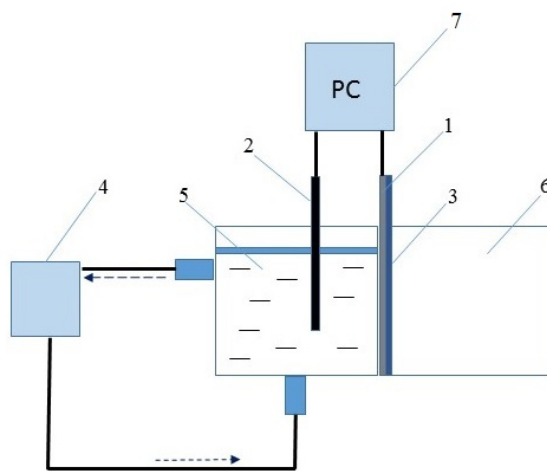


Рис. 1. Електрохімічний синтез АОА: 1 – алюмінієва фольга, 2 – катод, 3 – маска фоторезиста, 4 – охолоджуючий контур, 5 – електроліт, 6 – відділення для травлення, 7 – джерело струму

Підготовлену пластину встановлювали у двокамерній електрохімічній комірці таким чином, щоб вона розділяла відділення (рис 1). Як катод використовували платинову пластину, а як електроліт – 0,3 М розчин $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ без або з добавкою ГО. Електроліт заповнював лише одне відділення, а друге залишалося порожнім. Сторона аноду, вкрита маскою з отворами, знаходилася у контакті з розчином. Температуру в електрохімічному відділенні підтримували на рівні 10° С за допомогою охолоджуючого водного контуру, час анодування залежав від бажаної товщини плівки АОА. Для отримання зразку АОА електрохімічне окислення проводили двостадійно [19] у потенціостатичному режимі при напрузі 40 В, в якості електроліту використовували розчин щавлевої кислоти без вуглецевої добавки. Перша стадія анодування тривала 2 год., потім окислений «жертвний» шар стравлювали сумішшю 1,8% $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ та 6% H_3PO_4 при 60° С протягом 1 год. Другу стадію анодування проводили аналогічно умовам першої стадії. Для одержання зразку АОА/ГО використовували суспензію ГО в щавлевокислом розчині, анодування проводили в одну стадію при напрузі 40 В без видалення «жертвного» шару. На наступному етапі залишки алюмінію зі сторони, зворотній напрям анодування, у обох зразках стравлювали двокомпонентним розчином $\text{H}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ (3,4% CuCl_2 у концентрованій соляній кислоті). Для отримання наскрізної пористості надалі проводили видалення бар'єрного шару АОА з дна нанопор у розчині 0,5 H_3PO_4 протягом 40 хв.

Тривалість анодування (t) становила 9 годин і була розрахована теоретично для отримання АОА з товщиною плівки (h) 50 мкм згідно закону Фарадея, приймаючи, що вихід за струмом (η) становить 100% [11, 19]:

$$t = \frac{h M_{\text{Al}_2\text{O}_3} d_{\text{Al}}}{z F d_{\text{Al}_2\text{O}_3} j \eta}, \quad (1)$$

де $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – молекулярна маса оксиду алюмінію;

M_{Al} – атомна маса алюмінію;

d_{Al} і $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – густина алюмінію (2,7 г/см³) та пористого оксиду алюмінію (3,2 г/см³), відповідно;

j – густина струму (мА/см²);

z – заряд алюмінію;

F – стала Фарадея.

Суспензію ГО аналізували спектрофотометричним методом за допомогою прилада Shimadzu-mini (Shimadzu, Японія). Проводили термогравіметричний аналіз отриманих плівок за допомогою дериватографа системи F. Paulic, G. Paulic, L. Erdey (MOM, Угорщина) в атмосфері повітря. Зразки попередньо подрібнювали. Швидкість нагріву становила 10°/хв до температури 600° С. Порометричні дослідження здійснювали методом адсорбції-десорбції азоту з використанням аналізатору Quantochrome Corp., NOVA 2200 E (Quantochrome, США). Дослідження морфології та елементного складу проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу Tescan Mira 3LMU з детектором InBeam (TESCAN, Чехія). Попередньо зразки фіксували на двосторонній клейкій стрічці, яку закріплювали на скляній підкладці (стрічка відповідала вимогам для роботи у вакуумі, тобто за цих умов не відбувалося виділення газів). На поверхню зразка наносили ультратонкий шар золота за допомогою прилада препарування Gatan peds 682 (Gatan, Inc., США). Час створення вакууму становив 15 хв. Для отримання чітких зображень використовували фокусування та компенсацію астигматизму.

Результати дослідження. Спектрофотометричне дослідження відстояної суспензії ГО, яка використана у роботі, показало, що в УФ області реєструється 2 максимуми поглинання – при 223 та 276 нм (рис. 2). Згідно [20, 21], пік 223 нм відповідає $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу для зв'язку С-С. Також знайдено плече близько 276 нм, що пояснюється переходом $n \rightarrow \pi^*$, яке характерне для карбоксильних груп. Таким чином можна підтвердити присутність колоїдних частинок ГО у відстояній суспензії.

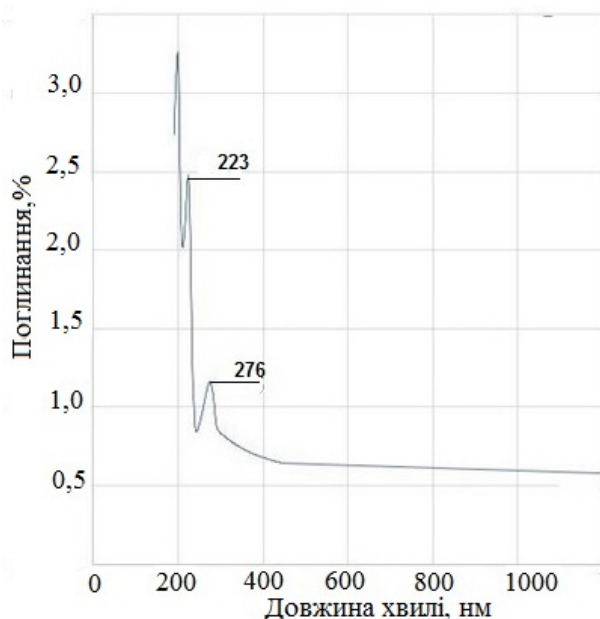
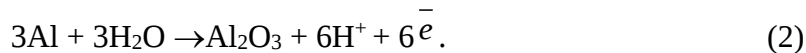


Рис. 2. Електронний спектр колоїдного розчину ГО у дистильованій воді

Порівняння низькороздільних СЕМ мікрофотографій, отриманих для зразків АОА та АОА/ГО дозволяє зробити висновок, що введення до електроліту вуглецевої добавки сприяє утворенню однорідної поверхні оксиду на мікрорівні (рис. 3). На поверхні зразку АОА є помітними западини розміром до 1 мкм та менші опуклості. Западини виникають внаслідок вигорання домішок, а опуклості є результатом адгезії частинок розмір яких – порядку 100 нм. Частинки утворюються при електрохімічному (анодування) розчиненні алюмінію з подальшим перетворенням в оксид [11]:



При травленні алюмінію відбувається реакція:



Промивання деіонізованою водою призводить до осадження частинок гідратованого оксиду алюмінію. Оксид містить поверхневі групи $-\text{OH}$, які протонуються у кислому середовищі:



та дисоціюють у лужному;



У нейтральному середовищі (при промиванні) поверхня оксиду є слабкозарядженою, що сприяє налипанню частинок (зразок АОА). У випадку зразка АОА/ГО, за цих умов карбоксильні групи ГО забезпечують негативний заряд поверхні внаслідок дисоціації:



Заряд поверхні запобігає налипанню частинок оксиду.

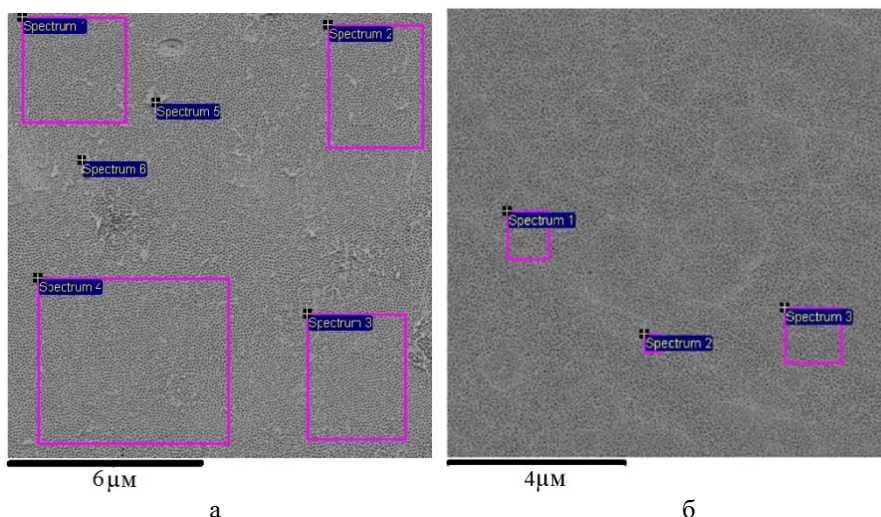


Рис. 3. СЕМ мікрофотографії пористого масиву АОА (а), АОА/ОГ (б), рожевим промарковані ділянки елементного аналізу

Наявність ГО в оксиді алюмінію підтверджується елементним складом поверхні (рис. 4). Дійсно, середній вміст вуглецю у зразку АОА/ГО становить 31.8 %, що значно вище у порівнянні зі зразком АОА. В останньому випадку наявність вуглецю зумовлена адсорбцією аніонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ або $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ у кислому середовищі, а для зразка АОА/ГО – адсорбцією як аніонів кислоти, так і ОГ. При хімічному травленні алюмінію (відкриття пор) аніони $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ не десорбуються, що вказує на їх інкорпорування саме до об'єму оксиду. Вельми показовим є

мольне співвідношення Al:O, яке становить 0.89 (АОА) та 0.57 (АОА/ГО). Для Al_2O_3 це співвідношення становить 1.1, а для $\text{Al}(\text{OH})_3$ – 0.56. Таким чином, зразок АОА/ГО є ближчий за складом до гідроксиду алюмінію, хоча внесок до загального вмісту кисню роблять інкорпоровані аніони $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (або $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$) та кисневі групи ГО.

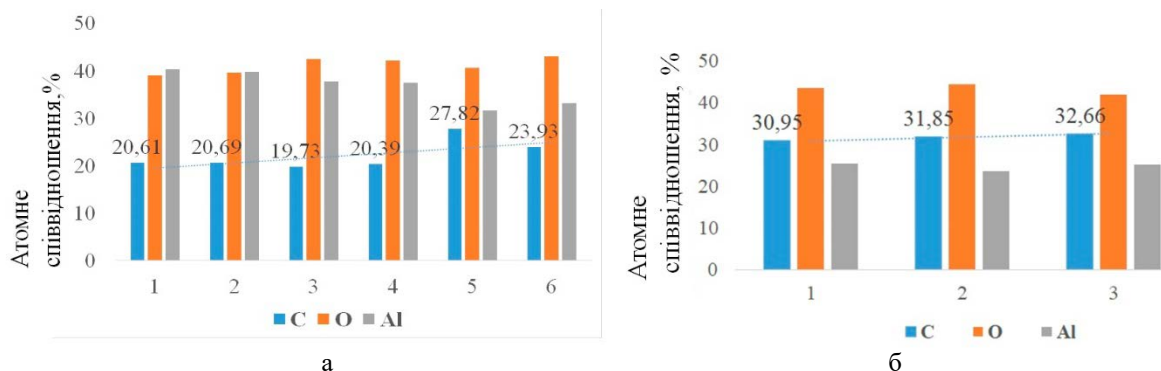
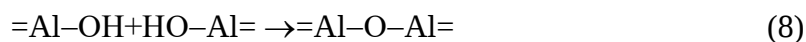


Рис. 4. Елементний склад АОА (а), АОА/ГО (б)

Більший вміст води та вуглецю у зразку АОА/ГО підтверджується й даними термогравіметрії (рис. 5). Нагрівання плівки АОА до температури 600°C призводить до зменшення її маси менш ніж на 1 %, а зразок АОА/ГО втрачає 28% компоненти за аналогічних умов. В діапазоні температур до 100°C втрата маси пов'язана з видаленням незв'язаної води. За вищих температур видаляється зв'язана вода та відбувається декарбонізація інкорпорованих оксалат-іонів (вище 150°C) з утворенням формиат-іонів:



Окрім того, відбувається конденсація груп $-\text{OH}$ за схемою:



При 150°C втрата маси за рахунок води становить 10 %, що набагато перевищує аналогічну величину для АОА.

Екзоефекти вище 200°C пов'язані з кристалізацією: утворенням $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, беміту $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ або(та) байериту $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ендоефект на ДТА кривих при 470°C обумовлений вигоранням вуглецю. Таким чином, пористі плівки, отримані у присутності ОГ, характеризуються підвищеним вмістом води.

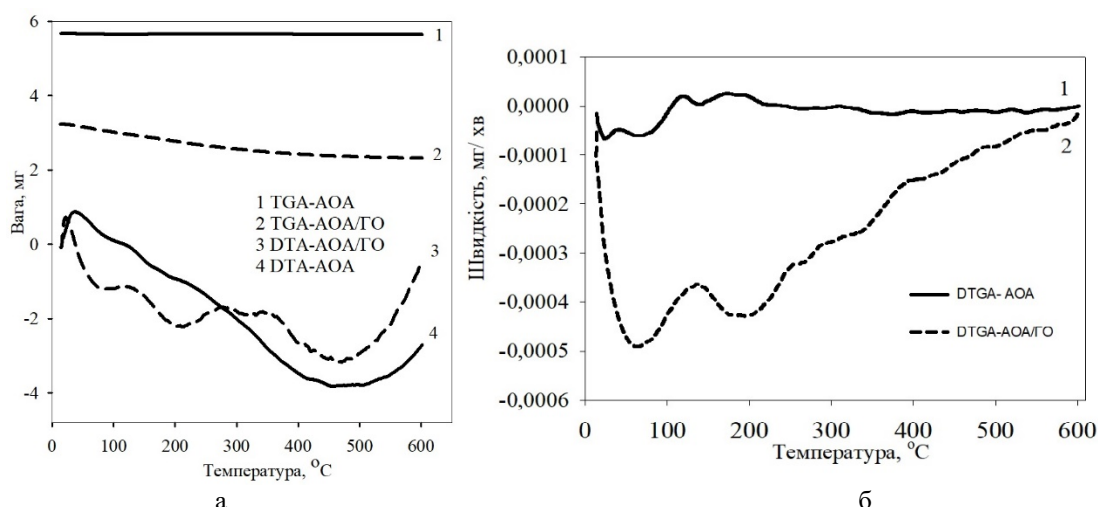


Рис. 5. Термограма пористих плівок АОА (а), АОА/ГО (б)

Зв'язана вода зосереджена у мікропорах, а також на стінках мезо- та макропор, незв'язана вода заповнює мезо- та макропори. Мікропориста структура притаманна для стінок наскрізних пор. Мікропори простежуються на ізотермі адсорбції-десорбції азоту: найбільший підйом ізотерми лєнґмюрівського типу спостерігається при $P/P_s < 0.35$, що відповідає $r < 1$ нм (рис. 6). На ізотермі практично не простежується гістерезис, що характерно для мікропористих матеріалів. Пори радіусом менше 2 нм видно на диференціальних порограмах. Співставлення характеристик пористої структури обох зразків дозволяє зробити висновок, що для АОА є характерним у ≈ 4 рази менший об'єм мікропор (табл. 1). Відповідно, меншою є й питома поверхня.

Таблиця 1

Структурно-сорбційні характеристики АОА/ОГ

Зразок	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{заг}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{micro}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{micro}}, \text{см}^3/\text{г}$	$R_{\text{середній}}, \text{нм}$
АОА	13,2	0.038	3,2	$1,1 \times 10^{-3}$	56
АОА/ГО	35,5	0,031	10,2	$4,7 \times 10^{-3}$	22

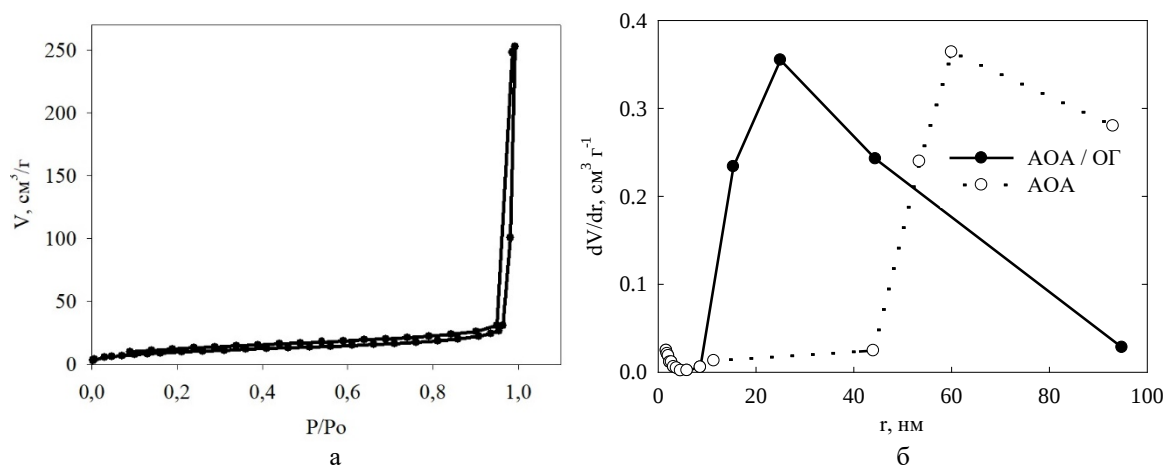


Рис. 6. Ізотерма адсорбції-десорбції азоту для зразка АОА/ГО (а), диференціальний розподіл пор за радіусами для обох зразків (б)

Підтвердженням цього припущення є високороздільні СЕМ зображення зовнішньої мембран (рис. 7). Наведено також фото зразків, з яких не був стравлений бар'єрний шар, що примикав до металу. Цей шар являє дно пор. Поверхня мембран має сотову структуру. На фото АОА помітні пори із розширеннями (ближче до поверхні) та звуженнями (у глибині). Розмір пор на поверхні – 90-100 нм (пори мають форму шестигранника), вглибині помітні овальні отвори 40–50 нм. Товщина стінок пор становить ≈ 20 нм. Дно пор являє собою опуклості радіусом 70–100 нм.

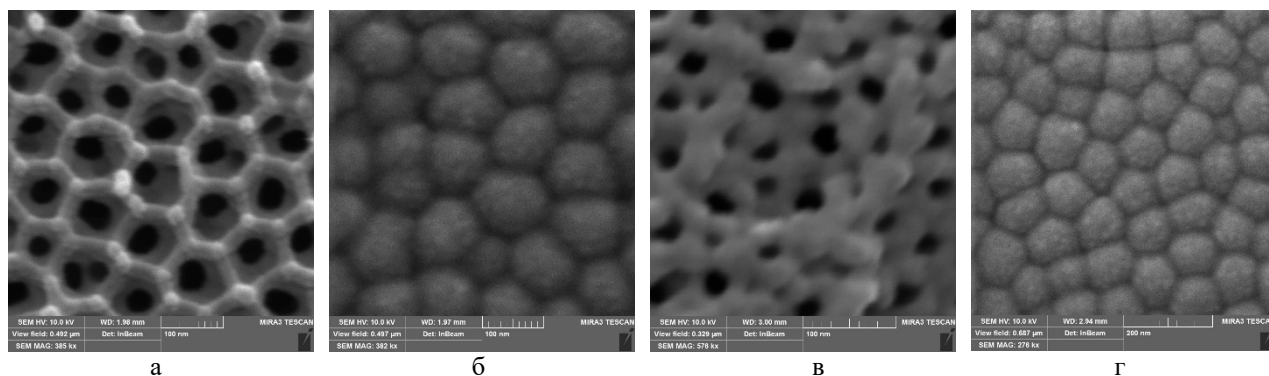


Рис. 7. СЕМ-зображення зразків АОА (а,б) та АОА/ГО (б, г)

У випадку зразка АОА/ГО шестигранні пори відсутні – розширення-звуження поблизу поверхні не помітні. Пори мають овальну форму, їх розмір становить 20-40 нм, а товщина стінок – до 40 нм. Останнє є важливим для механічної міцності мембран. Розмір опуклостей, які відповідають дну пор, становить 20-50 нм. Слід зазначити, що на нанорівні поверхня зразку АОА/ГО є більш рельєфною у порівнянні зі зразком АОА.

Рис. 8 ілюструє поперечний переріз плівок. На зображенні АОА видно дефект структури розміром 2 мкм, який утворився внаслідок окислення мікродомішок у вихідній алюмінієвій фользі. Видно, що наскрізні пори перетинають дефект: підходячи до порожнини, впорядковані прямі канали огинають її. Товщина плівки становить 51 мкм, що відповідає теоретично розрахованому значенню (див. вище). У порівнянні зі зразком АОА, стінки пор АОА/ГО є більш гладкими. У всіх випадках канали є прямими, впорядкованими та наскрізними. Слід підкреслити також відсутність дефектів мікронних розмірів на поперечному перерізі АОА/ГО. Напевно, це пов'язано з антикорозійними властивостями ГО [22]. Його адсорбція на поверхні металу утруднює перенос заряду між електропозитивними домішками та алюмінієм.

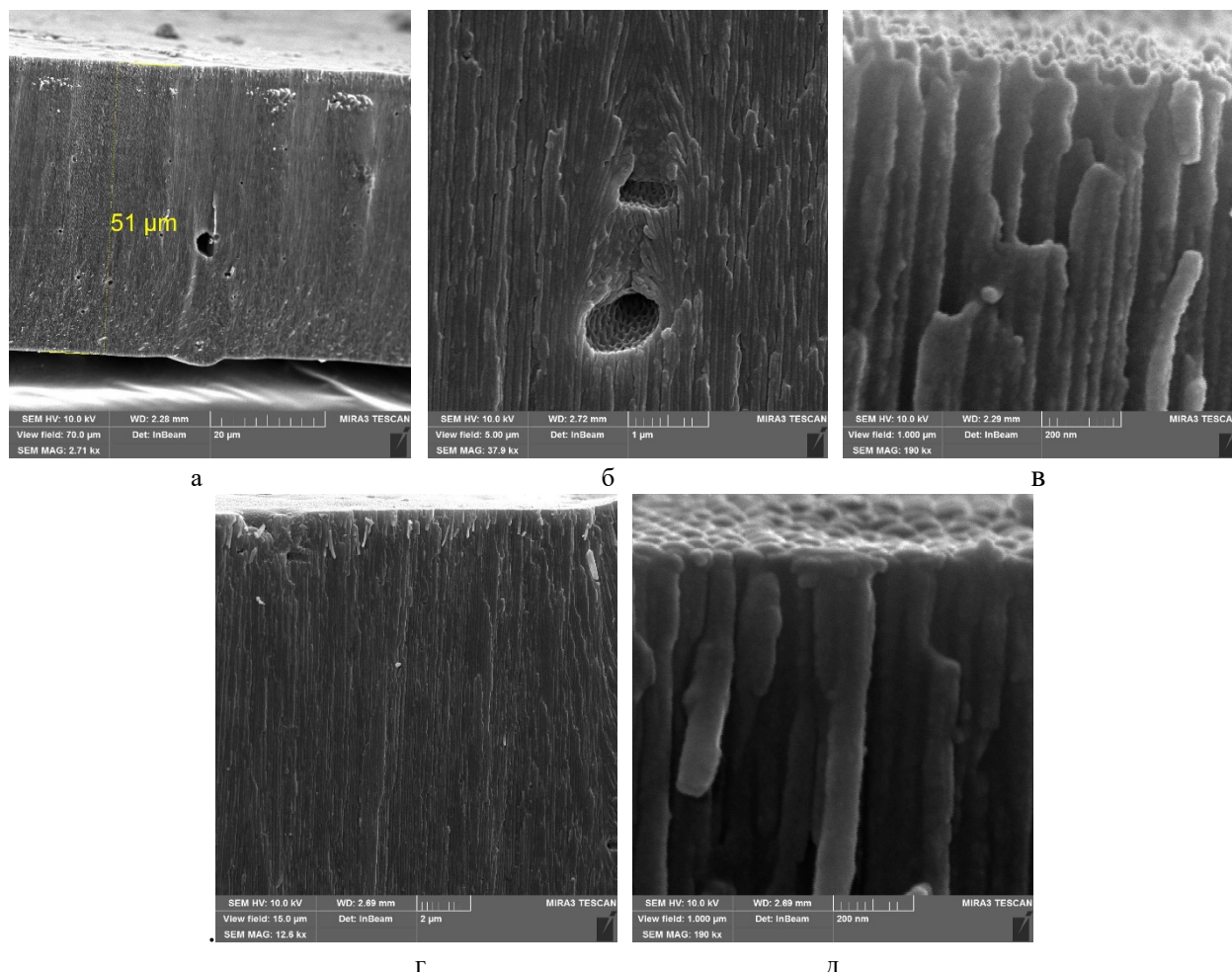


Рис. 8. СЕМ мікрофотографії поперечного зрізу АОА (а-в) та АОА/ГО (г, д).
Дефекти структури спостерігаються на зображеннях (а, б)

Висновки: Додавання нанорозмірного вуглецевого модифікатору ГО до щавлевокислого електроліту призводить до зменшення розміру наскрізних пор, які утворюються в АОА під час анодування, збільшення товщини їх стінок та більш гладкі пори. Вірогідною причиною такого впливу є гідратація ГО: зв'язана вода зменшує Джоулів розігрів металу і, відповідно, електроліту у порах, що формуються при перебігу анодування. Вказані

особливості пористої структури є важливими для масопереносу (гладкі стінки пор), для забезпечення розділової здатності (розміри пор) та механічної міцності мембран (товсті стінки). Наявність вуглецевого модифікатора, інкорпорованого до оксиду, безсумнівно, впливатиме на адсорбційну здатність мембран, що є важливим, наприклад, для видалення токсичних високомолекулярних компонентів з крові при гемодіалізі.

Окрім того, важливим є те, що мембрани з меншими порами можуть бути отримані зі застосуванням неагресивних реагентів.

References

Література

1. Hristovski, K. D., Markovski, J. (2017). Engineering metal (hydr)oxide sorbents for removal of arsenate and similar weak-acid oxyanion contaminants: A critical review with emphasis on factors governing sorption processes. *Sci. Total Environ.* 598, 258–271.
2. Kumar, R., Chawla, J. (2014). Removal of cadmium ion from ater/wastewater by nano-metal oxides: a review. *Water quality, Exposure and Health*, 5, 215–226.
3. Perlova, O. V., Dzyazko, Y. S., Palchik, A. V. et al. (2020). Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water. *Appl Nanosci.* 10, 4591–4602. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01313-1>.
4. Ren, L., Xu, B., Wang, G., Yin, X., Liu, Y., Yang, W., Chen, Y. (2020). Fabrication of an antimony doped tin oxide–graphene nanocomposite for highly effective capacitive deionization of saline water. *RSC Adv.* 10, 39130–39136. <https://doi.org/10.1039/D0RA08339A>.
5. Kolomiyets, Y. O., Belyakov, V. N., Palchik, A. V., Maltseva, T. V. (2016). Effect of incorporation of hydrated oxides of Sn (IV), Zr (IV) and Fe (III) in a matrix of the anion exchanger Dowex SBR-P on the sorption capacity towards the Arsenic (V) anions. *Int. J. Water Wastewater Treat.*, 2(2). <http://dx.doi.org/10.16966/2381-5299.120>.
6. Perlova, O., Dzyazko, Yu., Halutska, I., Perlova, N., Palchik, A. (2018). Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds. *Springer Proc. Phys.*, 210, 3–15.
7. Dzyazko, Yu., Volfkovich, Yu., Perlova, O., Ponomaryova, L., Perlova, N., Kolomiets, E. (2019). Effect of Porosity on Ion Transport Through Polymers and Polymer-Based Composites Containing Inorganic Nanoparticles (Review). *Springer Proc. Phys.*, 222, 235–253.
8. Mora-Gómez, J., García Gabaldón, M., Calatayud, M. C., Mestre, S., Pérez-Herranz, V. (2017). Anion transport through ceramic electrodialysis membranes
1. Hristovski K. D., Markovski, J. Engineering metal (hydr)oxide sorbents for removal of arsenate and similar weak-acid oxyanion contaminants: A critical review with emphasis on factors governing sorption processes. *Sci. Total Environ.* 2017. 598. 258–271.
2. Kumar R., Chawla J. Removal of cadmium ion from ater/wastewater by nano-metal oxides: a review. *Water quality, Exposure and Health*. 2014. 5. 215–226.
3. Perlova O. V., Dzyazko Y. S., Palchik A. V. et al. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water. *Appl Nanosci.* 2020. 10, 4591–4602. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01313-1>.
4. Ren L., Xu B., Wang G., Yin X., Liu Y., Yang W., Chen Y. Fabrication of an antimony doped tin oxide–graphene nanocomposite for highly effective capacitive deionization of saline water. *RSC Adv.* 2020. 10. 39130–39136. <https://doi.org/10.1039/D0RA08339A>.
5. Kolomiyets Y. O., Belyakov V. N., Palchik A. V., Maltseva T. V. Effect of incorporation of hydrated oxides of Sn (IV), Zr (IV) and Fe (III) in a matrix of the anion exchanger Dowex SBR-P on the sorption capacity towards the Arsenic (V) anions. *Int. J. Water Wastewater Treat.* 2016. 2(2). <http://dx.doi.org/10.16966/2381-5299.120>.
6. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds. *Springer Proc. Phys.* 2018. 210. 3–15.
7. Dzyazko Yu., Volfkovich Yu., Perlova O., Ponomaryova L., Perlova N., Kolomiets E. Effect of Porosity on Ion Transport Through Polymers and Polymer-Based Composites Containing Inorganic Nanoparticles (Review). *Springer Proc. Phys.* 2019. 222. 235–253.
8. Mora-Gómez J., García Gabaldón M., Calatayud M. C., Mestre S., Pérez-Herranz V. Anion transport through ceramic electrodialysis membranes made

- made with hydrated cerium dioxide. *J. Amer. Cer. Soc.*, 100(9), 4180–4189.
9. Calatayud, M. C., García-Gabaldón, M., Pérez-Herranz, V., Sales, S., Mestre, S. (2015). Ceramic anion-exchange membranes based on microporous supports infiltrated with hydrated zirconium dioxide. *RSC Adv.*, 5(57), 46348–46358.
10. Dzyaz'ko, Yu. S., Belyakov, V. N., Stefanyak, N. V., Vasilyuk, S. L. (2006). Anion-exchange properties of composite ceramic membranes containing hydrated zirconium dioxide. *Russ. J. Appl. Chem.*, 79, 769–773.
11. Rozhdestvenska, L., Kudelko, K., Ogenko, V., & Chang, M. (2021). Membrane materials based on porous anodic aluminium oxide. *Ukrainian Chemistry Journal*, 86(12), 67–102. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.12.2020.67-102>.
12. Chernyakova, K., Vrublevsky, I., Vaclovas Klimas, V., Jagminas, A. (2018). Effect of Joule heating on formation of porous structure of thin oxalic acid anodic alumina films. *J. Electrochem. Soc.*, 165(7), P. 289–293.
13. Roslyakov, I. V., Napol'skii, K. S., Evdokimov, P. V., Napol'skiy, F. S., Dunaev, A. V., Eliseev, A. A., Lukashin, A. V., Tret'yakov, Yu. D. (2013). Thermal properties of anodic alumina membranes, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 4(1), 120–129.
14. Abad, B., Maiz, J., Martin-Gonzalez, M. (2016). Rules to determine thermal conductivity and density of anodic aluminum oxide (AAO) membranes. *J. Phys. Chem. C*, 120(10), 5361–5370.
15. Volfkovich, Y. M., Rychagov, A. Y., Sosenkin, V. E., Efimov, O. N., Os'makov, M. I. (2014). Measuring the specific surface area of carbon nanomaterials by different methods. *Russ. J. Electrochem.*, 50(11), 1099–1101.
16. Mu, X., Wu, X., Zhang, T., Go, D. V., Luo, T. (2014). Thermal transport in graphene oxide – from ballistic extreme to amorphous limit. *Sci. Reports.*, 4, 3909.
17. Lin, S., Buehler, M. J. (2014). Thermal transport in monolayer graphene oxide: atomistic insights into phonon engineering through surface chemistry. *Carbon.*, 77, 351–359.
18. Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano.*, 4(8), 4806–4814.
19. Sulka, G. D. (2008). Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing. Book Editor(s): Dr. Ali Eftekhari. First published: 14 February 2008. <https://doi.org/10.1002/9783527621507.ch1>.
- with hydrated cerium dioxide. *J. Amer. Cer. Soc.* 2017. 100(9). 4180–4189.
9. Calatayud M. C., García-Gabaldón M., Pérez-Herranz V., Sales S., Mestre S. Ceramic anion-exchange membranes based on microporous supports infiltrated with hydrated zirconium dioxide. *RSC Adv.* 2015. 5(57). 46348–46358.
10. Dzyaz'ko Yu. S., Belyakov V. N., Stefanyak N. V., Vasilyuk S. L. Anion-exchange properties of composite ceramic membranes containing hydrated zirconium dioxide. *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. 79. 769–773.
11. Rozhdestvenska L., Kudelko K., Ogenko V., Chang M. Membrane materials based on porous anodic aluminium oxide. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2021. 86(12). 67–102. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.12.2020.67-102>.
12. Chernyakova K., Vrublevsky I., Vaclovas Klimas V., Jagminas A. Effect of Joule heating on formation of porous structure of thin oxalic acid anodic alumina films. *J. Electrochem. Soc.* 2018. 165(7). P. 289–293.
13. Roslyakov I. V., Napol'skii K. S., Evdokimov P. V., Napol'skiy F. S., Dunaev A. V., Eliseev A. A., Lukashin A. V., Tret'yakov Yu. D. Thermal properties of anodic alumina membranes, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2013. 4(1). 120–129.
14. Abad B., Maiz J., Martin-Gonzalez M. Rules to determine thermal conductivity and density of anodic aluminum oxide (AAO) membranes. *J. Phys. Chem. C*. 2016. 120(10). 5361–5370.
15. Volfkovich Y. M., Rychagov A. Y., Sosenkin V. E., Efimov O. N., Os'makov M. I. Measuring the specific surface area of carbon nanomaterials by different methods. *Russ. J. Electrochem.* 2014. 50(11). 1099–1101.
16. Mu X., Wu X., Zhang T., Go D. V., Luo T. Thermal transport in graphene oxide – from ballistic extreme to amorphous limit. *Sci. Reports*. 2014. 4. 3909.
17. Lin S., Buehler M. J. Thermal transport in monolayer graphene oxide: atomistic insights into phonon engineering through surface chemistry. *Carbon*. 2014. 77. 351–359.
18. Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Lu W., Tour J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*. 2010. 4(8). 4806–4814.
19. Sulka G. D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing. Book Editor(s): Dr. Ali Eftekhari. First published: 14 February 2008. <https://doi.org/10.1002/9783527621507.ch1>.

20. Lai, Q., Zhu, S., Xueping Luo, Min Zou, Shuanghua Huang (2012). Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *American Institute of Physics Advances*, 2, 032146.
21. Çiplak, Z., Yildiz, N., Çalimli, A. (2015). Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23(4), P. 361–370.
22. Prabakar, S. J. R., Hwang, Y.-H., Bae, E. G., Lee, D. K., Pyo, M. (2013). Graphene oxide as a corrosion inhibitor for the aluminum current collector in lithium ion batteries. *Carbon*, 52, 128–136.
20. Lai Q., Zhu S., Xueping Luo, Min Zou, Shuanghua Huang. Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *American Institute of Physics Advances*. 2012. 2. 032146.
21. Çiplak Z., Yildiz N., Çalimli A. Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2015. 23(4). P. 361–370.
22. Prabakar S. J. R., Hwang Y.-H., Bae E. G., Lee D. K., Pyo M. Graphene oxide as a corrosion inhibitor for the aluminum current collector in lithium ion batteries. *Carbon*. 2013. 52. 128–136.

KUDELKO KATERYNA

Candidate of Chemical Sciences, Research Scientist,
Department of Phisico-Inorganic
Chemistry, Laboratory of Sorbents and
Membrane Materials and Process
V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic
Chemistry National Academy of Sciences
of Ukraine, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-7319-8797>
Scopus Author ID: 35194434200
Scopus Author ID: 57220806442
ResearcherID [AAG-1928-2020](https://orcid.org/0000-0002-7319-8797)
E-mail: kathykudelko@gmail.com

BORYSENKO YULIYA

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Department of Electrochemical Power
Engineering and Chemistry
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-1639-0205>
Scopus Author ID: 57207989822
E-mail: boria95@ukr.net

BARSUKOV VIACHESLAV

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Electrochemical Power Engineering and Chemistry
Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-3041-2474>
Scopus Author ID: 8590938100
Researcher ID: O-6308-2017
E-mail: v-barsukov@i.ua

ROZHDESTVENSKAYA LIUDMYLA

Candidate of Chemical Sciences,
Senior Research Scientist
Department of Phisico-Inorganic Chemistry,
Laboratory of Sorbents and Membrane
Materials and Process
V.I. Vernadsky Institute of General
and Inorganic Chemistry National Academy
of Sciences of Ukraine, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-7543-5581>
Scopus Author ID: 6603493830
ResearcherID [B-8521-2018](https://orcid.org/0000-0002-7543-5581)
E-mail: ludar@ukr.net

MIKHNIUK ANASTASIA

Maister of Department of Electrochemical
Power Engineering and Chemistry
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
E-mail: mikhnyuknastya472@gmail.com

¹КУДЕЛКО Е. О., ¹РОЖДЕСТВЕНСКАЯ Л. М.,

²БОРИСЕНКО Ю. В., ²МИХНЮК А. О., ²БАРСУКОВ В. З.

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, Киев, Украина

²Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ
НАНОПОРИСТЫХ АНОДИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Цель исследования: установление влияния добавки углеродного наноразмерного модификатора оксида графена на формирование пористой пленки во время электрохимического окисления алюминия.

Методы исследования: UV-VIS спектры суспензии оксида графена получали, используя спектрофотометр, установление термогравиметрических характеристик анодированного оксида алюминия проводили с помощью термоанализатор, установление поверхностных характеристик проводили методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота, расчет поверхности - методом BET, морфологию и структуру поверхности устанавливали с использованием электронного микроскопа.

Результаты: Показана возможность использования углеродных материалов в электрохимических электролитах в процессах анодирования алюминия. Полученные электронные микрофотографии анодированных пленок указывают на влияние введенного углеродного модификатора (оксида графена) в электролит на морфологию получаемого оксида. Результатом процесса является формирование структурной сотовой пленки анодированного оксида с меньшими размерными характеристиками по сравнению с синтезом в аналогичном электролите без модификатора.

Показано, что введение оксида графена (0,25%) в щавелевокислый электролит (0,3М) влияет на стабильность проведения процесса анодирования, определена удельная поверхность образца анодированного алюминия, синтезированного с оксидом графена и составляет 35,5 м²/г, что в три раза больше чем без углеродного модификатора. Согласно сорбционно-поровых исследований, констатируется, что наличие наноразмерного оксида графена в электролите, приводит формированию пор с меньшим радиусом АОА и составляет 22 нм, при этом возрастает общий объем микропор. Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования модификатора оксида графена для получения матриц анодированного оксида алюминия. В дальнейшем данные матрицы могут быть использованы для разделения растворов и газов.

Выводы: Введение оксида графена в электролит и в структуру пористого анодированного оксида алюминия показана возможность регулировать пористые пленки.

Ключевые слова: анодированный оксид алюминия; оксид графена; щавелевая кислота; электрохимического синтез.

¹KUDELKO K. O., ¹ROZHDESTVENSKA L. M.,

²BORYSENKO Yu. V., ²MIKHNYUK A. O., ²BARSUKOV V. Z.

¹V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, Kyiv, Ukraine

²Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

FORMATION AND CHARACTERIZATION OF POROUS ANODIZED ALUMINUM OXIDE SYNTHESIZED ELECTROCHEMICAL WITH GRAPHENE OXIDE

Purpose of the research: studying the effect of addition of carbon nanosized modifier graphene oxide on the formation of a porous film during the electrochemical oxidation of aluminum.

Methods: UV-VIS spectra of graphene oxide suspension were obtained using a spectrophotometer, the thermogravimetric characteristics of anodized alumina were determined using a thermal analyzer, the surface characteristics were determined by the low-temperature nitrogen sorption-desorption method, the surface was calculated by the BET method, the morphology and ultrastructure of the surface were determined using electron microscope.

Results: the possibility of using carbon materials for the electrochemical oxidation of aluminum was shown. The obtained electron micrographs indicate the effect of the inserted carbon modifier (graphene oxide) on the morphology of resulting oxide. As a result of this process we observe the formation of the cellular surface of the aluminium oxide with smaller pores compared with sample after synthesis without the modifier.

It was shown that the addition of graphene oxide (0.25%) in the oxalic acid (0,3M) electrolyte effects on the stability of the anodizing process, the specific surface area of the sample of anodized aluminum synthesized with graphene oxide is determined as 35.5 м²/g, and it is three times higher than sample without modifier. According to sorption studies, it could be noted that the presence of nanosized graphene oxide in oxalic acid electrolyte leads to the formation of honey-comb pores with a smaller radius (22 nm), while the total volume of micropores increases. The obtained results allow us to conclude that graphene oxide as modifier is promising material for the preparation of anodized aluminum oxide matrices. In the future, these matrices could be used in processes of solutions and gases separation.

Conclusions: The addition of graphene oxide into the electrolyte changes structure of porous anodized aluminum oxide and has shown the possibility of controlling the porosity of films.

Keywords: anodized aluminum oxide; graphene oxide; oxalic acid; electrochemical synthesis.