PACS numbers: 61.43.Gt, 78.30.Na, 78.40.Ri, 81.05.Je, 81.05.Rm, 82.47.Wx, 82.80.Gk

Формування нанопор в анодно-окисненому алюмінії під впливом вуглецевих наночастинок

К. О. Куделко¹, О. Г. Дзязько², Л. М. Рождественська¹, Л. Б. Харькова¹, В. М. Огенко¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна, 32/34, 03141 Київ, Україна ²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

Досліджено умови синтези та характеристики нанопористого анодноокисненого алюмінію (АОА). Процес анодування проводили в розчині щавлевої кислоти, який містив вуглецеві наночастинки (ВНЧ). Згідно з даними сканувальної електронної мікроскопії, розмір пор оксидного шару становить 20-40 нм, товщина стінок пор — до 50 нм. У випадку анодування алюмінію за відсутности добавки вуглецевого матеріялу аналогічні параметри становлять 50-100 нм і 30 нм відповідно. Ефект впливу вуглецевого матеріялу на структуру поруватого шару пояснюється з точки зору адсорбції його на АОА під час процесу анодування. Вуглецеві наночастинки досліджено за допомогою UV-Visспектроскопії, динамічного лазерного розсіяння (в аґреґованому стані), спектроскопії комбінаційного розсіяння та ІЧ-спектроскопії. Виявлено високу невпорядкованість структури вуглецевих наночастинок. Одержано ізотерму адсорбції, з якої встановлено, що сорбційна рівновага найбільш описується рівнянням Тьомкіна. Запропоновано кристалізацію АОА в гідротермальних умовах за температури у 200°С.

The conditions and characteristics for nanoporous anodic oxidized aluminium (AOA) are presented. The anodizing process is carried out in a solution of oxalic acid containing carbon nanoparticles (CNPs). The carbon nanoparticles are studied by ultraviolet-visible spectroscopy, dynamic laser scattering (in the aggregated state), Raman spectroscopy, and infrared spectroscopy. Scanning electron microscopes are used to study the morphology of the AOA. The pore size of the porous layer is of 20-40 nm, and the pore-wall thickness is up to 50 nm. In the absence of the addition of carbon material, similar surface parameters are of 50-100 nm and 30 nm, respectively. The effect of the carbon material on the structuring of the pore layer is explained in terms of adsorption of it on the AOA during anodizing process. A high-disordered structure of carbon nanoparticles is revealed. The adsorption isotherm is obtained, and it is found that the Temkin model is the most suitable for describing the sorption equilibrium. The crystallization of AOA under hydrothermal conditions at 200°C is proposed. The addition of CNDs to the oxalic acid electrolyte reduces the pore size of obtained anodized aluminium. Carbon nanoparticles effect on the formation of the porous structure of AOA with adsorption. The advantage of CNDs over GO is the fabrication of AOA with smaller pores in mild conditions without aggressive reagents. The effect of CNDs on the porous structure of AOA can be explained, on the one hand, by its shielding by carbon nanoparticles, and on the other hand, by the 'damping effect' of CNDs on the faster thermal expansion of aluminium compared to $Al_{2}O_{3}$. It is possible to obtain samples of AOA with nanoscale pores by environmentally friendly synthesis using cheap and readily available chemicals. To obtain crystalline Al₂O₃, hydrothermal treatment can be implemented that has the advantage of a lower crystallization temperature over calcination.

Ключові слова: анодно-окиснений алюміній, вуглецеві наночастинки, нанопори, адсорбція, механізм анодування.

Key words: anodic oxidized aluminium, carbon nanoparticles, nanopores, adsorption, anodizing mechanism.

(Отримано 21 червня 2023 р.)

1. ВСТУП

Практичне застосування гідратованого оксиду Алюмінію (ГАО) охоплює велику кількість галузей [1]. У металурґії та хемічній промисловості цей матеріял використовують для одержання чистого алюмінію, а також для одержання оксиду, сульфату, фториду алюмінію, синтетичних цеолітів тощо. Крім цього, гідратований оксид алюмінію застосовується у виробництві полімерів, каучуків, лакофарбових матеріялів. Застосовуючи ГАО у якості добавок можливо понизити горючість, займистість, виділення диму та токсичних газів під час пожежогасіння. У медицині ГАО використовується як обволікальний засіб та антацид-тривалої дії для нормалізації кислотно-лужного балансу шлунково-кишкового тракту людини, для лікування захворювань шлунка та дванадцятипалої кишки. У фармакології матеріял входить до складу вакцин і зубної пасти.

У водопідготовці ГАО виконує функцію адсорбенту, який адсорбує як катіони, так і аніони залежно від pH розчину [2]. Це відрізняє його від більшости неорганічних адсорбентів, таких як гідрофосфати багатовалентних металів, які мають лише катіонообмінну здатність [3–5]. ГАО використовують як добавку до гідратованих оксидів Zr, Ti, Sn для посилення їхніх аніонообмінних властивостей [6–8]. ГАО також застосовують для модифікування полімерних мембран баромембранного розділення з метою поліпшення їхніх затримувальної здатности, електропровідности та гідрофільних властивостей [9, 10]. Цей матеріял запропоновано для модифікування йонообмінних полімерів [11]. У згаданих випадках ГАО подібний до гідратованого діоксиду Цирконію, який використовується для тих же цілей [12–15]. Варто зазначити, що до ГАО можна віднести також аморфний анодно-окиснений алюміній (АОА) у вигляді готового продукту.

Процеси анодування широко використовуються для оброблення поверхні металів перед фарбуванням [16]. Іншими сферами застосування АОА є сенсори, каталіза, мембранне розділення [17]; його також використовують як матрицю для вирощування нанотрубок або нанострижнів [18].

У двох останніх випадках пориста структура АОА є особливо важливою. Однак під час анодування нанорозмірні пори утворюються в достатньо концентрованих розчинах аґресивних реаґентів (H_2SO_4 , H_3PO_4), навіть токсичних сполук, таких як H_2SeO_4 [17]. У середовищі екологічно чистої кислоти $H_2C_2O_4$ утворюються достатньо великі пори, розмір яких перевищує 100 нм. У той же час, часткове екранування поверхні АОА під час анодування може привести до збільшення густини струму на відкритих ділянках і, як наслідок, до зменшення розміру пор АОА. Іншою проблемою є заміна високочистого алюмінію, який зазвичай використовується для анодування, на більш дешевший матеріял з технічною чистотою [19].

Новітній вуглецевий наноматеріял, такий як оксид графену (ОГ), є гарним кандидатом в якості добавки до електроліту, оскільки він адсорбується на поверхні оксидів багатовалентних металів. Наприклад, це дає можливість одержати нанокомпозит TiO_2 -ОГ [20]. Раніше було виявлено, що додавання ОГ до розчину щавлевої кислоти забезпечує утворення менших пор порівняно з АОА, одержаними в чистому розчині цього електроліту [21].

В роботі досліджено вплив вуглецевих наночастинок (ВНЧ), яких можна легко одержати в гідротермальних умовах [22], на формування поруватого шару. Крім того, вирішується проблема термічного оброблення АОА. Зазвичай мембрану АОА наносять на алюмінійову підкладинку, щоб забезпечити хемічну та механічну стабільності оксидного матеріялу; однак для більшої стабільности оксидного шару необхідне термічне оброблення за високої температури. Однак температура топлення алюмінію становить 660°С. Тому запропоновано використання гідротермального оброблення АОА, яке можна виконати за більш низької температури. Як правило, ця процедура викликає кристалізацію аморфного оксиду Алюмінію (іноді з утворенням корунду) [23].

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріяли. В якості вихідних реаґентів використовували: щавлеву кислоту $C_2H_2O_4$, хлорид Купруму $CuCl_2 \cdot 5H_2O$, Натрію гідроксид NaOH, соляну кислоту HCl, фосфорну кислоту H_3PO_4 , хромат Калію K_2CrO_4 , лимонну кислоту $C_6H_8O_7$, етилендіамін $C_2H_8N_2$ (всі реаґенти марки х.ч.), дистильовану воду.

Синтезу ВНЧ здійснювали за методикою, описаною в роботі [22], яка ґрунтується на підході [24]. Наважку 1,05 г лимонної кислоти розчиняли в дистильованій воді (10 см³); далі додавали аліквоту 0,33 см³ етилендіаміну. Потім розчин виливали в герметичний реактор і нагрівали за 200°С впродовж 5 год. Згідно з даними ПЕМ-аналізи високої роздільчої здатности, за цих умов утворюються наночастинки (8–12 нм). Концентрацію ВНЧ у розчині визначали випаровуванням води з подальшим зважуванням наважки. Приготований розчин використовували як добавку до щавлевого електроліту; частину розчину зберігали протягом 2 місяців.

Методи досліджень. Спектри комбінаційного розсіяння одержували за кімнатної температури в режимі зворотнього розсіяння на потрійному раманівському спектрометрі Т-64000 Horiba Jobin-Yvon (Horiba scientific), оснащеному ПЗС-детектором з електричним охолодженням, з використанням методу лазерного динамічного розсіяння світла. Для збудження використовували лінію Ar-Kr-йонного лазера з довжиною хвилі у 488 нм. Збуджене випромінення фокусувалося на поверхні зразка за допомогою оптичних об'єктивів ×50, що давало лазерну пляму діяметром близько 1 мкм. ІЧ-спектри реєстрували за допомогою ІЧ-спектрометра Spectrum BX (PerkinElmer Instruments, США).

Перед електрохемічним експериментом розчин активували ультразвуком із частотою у 30 кГц упродовж 10 хвилин за допомогою ультразвукової ванни (Bandelin, Угорщина).

Анодування. В експерименті використовували алюмінійову фолію товщиною у 0,1 мм і вмістом алюмінію у 99,97%. Крім цього, вихідний алюміній містив домішки Феруму, Силіцію та Купруму (по 0,1 ат.% кожного). Перед анодуванням фолію відпалювали за 500°С впродовж 2 годин, обробляли ультразвуком, промивали C_2H_5OH , а потім на одну сторону фолії наносили маску з фоторезисту. Плівковий фоторезист RISTON накладали на поверхню для одержання малюнка. Щільний захисний шар оксиду Алюмінію щавили за допомогою 5 М NaOH, далі промивали водою [21].

Вертикальну електрохемічну комірку було розділено на два відділення алюмінійовою фолією (анодною). Електроліт (0,3 М щавлева кислота), температуру якого підтримували на рівні 10°С, циркулював через відділення анодного щавлення. Платинову катоду було розташовано безпосередньо навпроти аноди. Анодування проводилося за напруги у 40 В; попередньо подавався імпульс у 100 В (для видалення неалюмінійових домішок).

З використанням однокомпонентного електроліту щавлевої кислоти окиснення алюмінію проводили в два етапи [17]. Після першого етапу анодного щавлення видаляли бар'єрний шар АОА 6%-розчином H_3PO_4 , що містив також H_2CrO_4 . Другу стадію анодування проводили в електроліті такого ж складу. У випадку використання в якості електроліту двокомпонентного розчину, що містить $H_2C_2O_4$ та ВНЧ, процес анодування включав лише одну стадію анодування. Для видалення залишкового алюмінію в отворах маски пластину АОА обробляли розчином CuCl₂ в концентрованій HCl. Розчин H_3PO_4 використовувався для видалення шару оксиду Алюмінію на дні пор для одержання наскрізних каналів.

Одержаний зі змішаного електроліту АОА обробляли гідротермально за тиску у 2 бар і температури у 200°С. Для дослідження фазових перетворень проводили реєстрацію рентґенограми на дифрактометрі ДРОН-ЗМ (ЛОМО, Росія) із зовнішніми стандартами SiO₂ (стандарт 2 θ) і Al₂O₃ (стандарт інтенсивности). Дослідження проводили з Си-анодою із довжиною хвилі рентґенівського випромінення у 0,154178 нм з використанням Ni-фільтра.

Для дослідження морфології АОА використовували растрові електронні мікроскопи: SEO-SEM Inspect S50-В (Сумський завод «Електронна оптика») і Tescan Mira 3LMU (TESCAN, Чехія). Попередньо зразки АОА були покриті ультратонким шаром срібла.

Адсорбційні властивості АОА вивчали в стаціонарних умовах. Готували розчин, що містив 0,0068 мг·см⁻³ ВНЧ, і розбавляли його для одержання зразків для UV–Vis-мірянь (калібрувальної кривої). Спектри записували на спектрофотометрі Shimadzu UV-VIS mini 1240 (Shimadzu, Японія) в діяпазоні 200–600 нм; базова лінія відповідала дейонізованій воді. Калібрувальну лінію було побудовано на основі даних екстинкції для 350 нм. Далі зважені зразки АОА витримували в 50 см³ розчину ВНЧ впродовж 24 год. Після аналізи рідин розраховували адсорбційну місткість (A) за формулою

$$A=\frac{V_s(C_i-C)}{m}\,,$$

де C_i і C — початкова та кінцева концентрації, V — об'єм розчину, m — маса адсорбенту.

Перед проведенням мірянь методом лазерного розсіяння для розбиття аґреґованих частинок розчин ВНЧ піддавали впливу ультразвуку.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як було встановлено раніше, розмір ВНЧ становить 8–12 нм [22]; водний колоїдний розчин має темно-жовтий колір. Люмінесценція спостерігається в темноті із УФ-випроміненням (рис. 1).

Під час старіння відбувається аґреґування, і діяметер ВНЧ знаходиться у діяпазоні 150–250 нм (рис. 2). У колоїдному розчині переважають аґреґати, діяметер яких становить 200 нм.

На УФ-спектрах спостерігаються максимум поглинання для 200 нм, який пов'язаний з $\pi - \pi^*$ -переходом атомових С-Сзв'язків, і пік для 350 нм, зумовлений $n - \pi^*$ -переходами ароматичних С-С-зв'язків (рис. 3). Інтенсивність піків зменшується зі зменшенням концентрації розчину. Калібрувальну криву було побудовано для максимуму для 350 нм. Оскільки залежність є



Рис. 1. Люмінесценція ВНЧ у УФ-випроміненні.¹



Рис. 2. Розподіл за розмірами аґреґованих частинок ВНЧ.²



Рис. 3. Спектри розчинів ВНЧ, позначені цифрами, мг·см⁻³ (a): 1 — концентрація 0,0136; 2 — концентрація 0,017; 3 — концентрація 0,023; 4 — концентрація 0,034; 5 — концентрація 0,068; (б) калібрувальна крива.³



Рис. 4. Раманівські спектри ВНЧ (1) та АОА (2), одержані в електроліті, що містить ВНЧ (*a*); деконволюція спектру для останнього зразка (б).⁴

лінійною, можна визначити концентрацію ВНЧ.

Спектер комбінаційного розсіяння для АОА демонструє два асиметричних піки для 1383 і 2220 см⁻¹ (рис. 4). Перший пік, вочевидь, пов'язаний зі структурою вуглецю. Оскільки метод синтези передбачає формування леґованої Нітроґеном структури графену [24], то другу смугу зумовлено коливаннями йонізованих аміногруп [25]. Вони можуть бути приєднані до площини графену через аліфатичні вуглеводневі ланцюги під час карбонізації. Асиметрія піків і видимих плечей уможливлює провести деконволюцію спектрів (рис. 4).

Після деконволюції спектер містить кілька піків. Найбільш інтенсивні смуги відносяться до смуг D (1383 см⁻¹) і G (1587 см⁻¹) [26]. D-смугу зумовлено режимами фононного дихання, спричиненими вуглецевими вакансіями. Смуга G є результатом вироджених E_{2g} -фононних мод вуглецевих sp^2 -зв'язків. Піки невпорядковані; відношення їхніх інтенсивностей становить 0,96, що свідчить про велику кількість дефектів, зумовлених леґуванням Нітроґен- і Оксиґенвмісними функціональними групами. Смуги, які спостерігаються за менших значень зсуву комбінаційного розсіяння, зумовлено впливом підкладинки (SiO₂) та функціональних груп (карбокси-, епоксидних і фенольних). Піки, що знаходяться за більш високих значень зсуву, зумовлено валентними коливаннями аміногруп.

Широкий пік ІЧ-спектру в інтервалі 4000–3000 см⁻¹ зумовлений коливаннями H_2O , а також OH, CH і NH (NH₄⁺ і пірольних) груп (рис. 5). CH₂-групи відносяться до смуг для 2930 см⁻¹ і 2858 см⁻¹ (Оксиґен- і Нітроґенвмісні групи можуть бути приєднані до площин графену саме через ці групи); коливання для 2367 см⁻¹, вочевидь, пов'язане зі зв'язком Карбон–Нітроґен [25]. Пік для 1722 см⁻¹ зумовлений карбонілом карбоксильних груп; смугу для 1620 см⁻¹ зумовлено вуглецевим каркасом, тобто С–С-коливаннями. Карбоксильні та фенольні групи відносяться до смуг для 1401 і 1257 см⁻¹; епоксидні групи відповідають за пік для 1070 см⁻¹. Піридин дає максимум для 1200 см⁻¹; смуга для 1560 см⁻¹ належить піролу.

На рисунку 6 показано нижній бік АОА з бар'єрним шаром (з порожньої сторони електрохемічної комірки) до видалення неокисненого алюмінію. Видно нерівномірні опуклості, які в першому наближенні є сферичними. Їхній розмір становить 75–100 нм. Трохи менші опуклості спостерігаються для зразка, одержаного в присутності ВНЧ.

Додавання ВНЧ до щавлевого електроліту впливає на пори



Рис. 5. Інфрачервоний спектер НЧ.⁵

61



Рис. 6. Нижній бік до видалення залишкового алюмінію (a, δ), верхній бік (s, z) та поперечний переріз (∂ , e) АОА, синтезованого з використанням чистого $H_2C_2O_4$ (a, s, ∂) і колоїдного розчину ВНЧ у $H_2C_2O_4$ (δ , z, e).⁶

АОА. Для зразка, одержаного без ВНЧ, комірчасту пористу структуру видно з боку поверхні, що контактувала з електролітом. Форма пор є гексагональною; сторона гексагону має довжину у 23 нм. Діяметер пор — 50–100 нм; переважають пори найбільшого розміру. Стінки пор мають товщину близько 30 нм.

Під час синтези зразків у змішаному електроліті видно менші пори більш неправильної форми. Розмір пор становить 20-40 нм, товщина стінок пор — до 50 нм. У поперечному перерізі видно стрижні, які розташовані близько один до одного. Порожнини між цими стрижнями відповідають наскрізним і прямим порам. У випадку зразків, одержаних у двокомпонентному електроліті, стрижні товщі. Це свідчить про товстіші стінки пор, оскільки пори цього АОА є меншими порівняно зі зразком, синтезованим в однокомпонентному електроліті.

Вплив ВНЧ можна пояснити, беручи до уваги механізми формування пористої структури АОА. Коли наночастинки адсорбуються на поверхні гідратованих оксидів, вони, ймовірно, здатні впливати на розмір пор (адсорбція підтверджується подібністю спектрів комбінаційного розсіяння ВНЧ і АОА; див. рис. 4, *a*). Наприклад, теорія Богоявленського пропонує розглядати АОА як колоїдний об'єкт, а саме, як ґель [17]. На аноді формуються активні центри, де зароджуються майбутні міцели. Вони збільшуються та перетворюються на полійони, які є волокнистими паличкоподібними міцелами. Ці міцели є основою скелету оксидного ґелю. Міцели заряджаються неґативно внаслідок адсорбції аніонів. Позитивний заряд аміногруп ВНЧ забезпечує адсорбцію наночастинок вуглецю на оксиді за рахунок електростатичної взаємодії. Це посилює екранування поверхні алюмінійових електрод. Дійсно, струм під час анодування зменшується з 40 до 35 мА (за відсутности ВНЧ в електроліті) і до 20 мА (за присутности ВНЧ).

Згідно з моделем пластичного потоку за Томпсоном, який згадується в [17], йони O^{2-} міґрують до межі поділу метал-розчин під час анодування. Екранування частинок АОА за допомогою ВНЧ обмежує міґрацію, тобто окиснення алюмінію.

Металевий алюміній, оксид Алюмінію та графен характеризуються різними значеннями теплопровідности [Вт·м⁻¹·K⁻¹]: 247 (Al), 35 (кристалічний Al₂O₃), 5000 (графен). Коефіцієнти теплового розширення становлять $2,3\cdot10^{-5}$ і $8,4\cdot10^{-6}$ K⁻¹ для Al і Al₂O₃ відповідно. Графену притаманне від'ємне теплове розширення (-3,2--3,8)· 10^{-6} K⁻¹). Це означає, що адсорбовані наночастинки вуглецю є «демпферами», які запобігають розтріскуванню оксиду внаслідок інтенсивнішого нагрівання алюмінію під час анодування.

Крім спектрів комбінаційного розсіяння (рис. 4), поглинання ВНЧ поверхнею АОА підтверджується адсорбційними даними (рис. 7). Встановлено, що ізотерма поглинання описується рівнянням Тьомкіна:



Рис. 7. Ізотерма адсорбції ВНЧ у Тьомкінових координатах.⁷



Рис. 8. Розподіл за розмірами аґреґованих частинок ВНЧ у розчині, що містив дисперсний АОА. 8

$$A = \frac{2, 3a_{\max}}{f} \log bC,$$

де f — коефіцієнт поверхневої неоднорідности, b — константа, що відображає теплоту адсорбції, a_{\max} — максимальна місткість (на дату експерименту — 0,0011 мг·г⁻¹).

Згідно з моделем Тьомкіна, в першу чергу адсорбція відбувається на більш ненасичених центрах з максимальним виділенням тепла. Потім заповнюються центри зі слабшою адсорбційною здатністю. З переходом від більш до менш ненасичених центрів теплота адсорбції зменшується експоненційно. Як було знайдено, f = 0,35, b = 20. Це свідчить про достатньо високу гетерогенність поверхні АОА, яка включає як амфотерний оксид, так і оксалатіони.

Аґреґовані наночастинки вуглецю також адсорбуються АОА, що підтверджено методом динамічного лазерного розсіяння (рис. 8). Частинки АОА, які були дисперґовані за допомогою ультразвуку, мають розмір у 110–130 нм. Пік, який відповідає аґреґатам, зміщується в область більших значень (від 150–250 до 200– 800 нм). У розчині переважають частинки розміром у 300 нм.

4. ВИСНОВКИ

Додавання ВНЧ до щавлевого електроліту забезпечує зменшення розміру пор анодно-окисненого алюмінію. ВНЧ впливають на формування пористої структури АОА аналогічно до ОГ [21]. Перевагою ВНЧ над ОГ є одержання АОА з меншими порами в м'яких умовах без аґресивних реаґентів. Вплив ВНЧ на пористу структуру АОА можна пояснити, з одного боку, її екрануванням наночастинками вуглецю, а з іншого — «амортизувальною дією» ВНЧ на більш швидке терморозширення алюмінію порівняно з Al_2O_3 . Таким чином, можна одержати зразки АОА з нанорозмірними порами шляхом екологічно чистої синтези з використанням дешевих і доступних хемічних реаґентів. Для одержання кристалічного Al_2O_3 може бути реалізовано гідротермальну синтезу, перевагою якої над прожарюванням є нижча температура кристалізації.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- K. A. Evans, Properties and Uses of Aluminium Oxides and Aluminium Hydroxides (Ed. A. J. Downs) (London-New York: Pergamon Press: 1993), p. 993.
- H. K. Hami, R. F. Abbas, E. M. Eltayef, and N. I. Mahdi, Samarra J. Pure Appl. Sci., 2: 19 (2020); https://doi.org/10.54153/sjpas.2020.v2i2.109
- 3. M. Pica, *Molecules*, 26: 2392 (2021); https://doi.org/10.3390/molecules26082392
- 4. Y. S. Dzyazko, L. M. Rozhdestvenska, and A. V. Palchik, Sep. Pur. Techn., 45: 141 (2005).
- 5. A. V. Pal'chik, Yu. S. Dzyaz'ko, and L. M. Rozhdestvenskaya, Russ. J. Appl. Chem., 75: 414 (2005).
- T. V. Maltseva, E. O. Kudelko, and V. N. Belyakov, Russ. J. Phys. Chem. A, 83: 2336 (2009).
- T. V. Mal'tseva, T. V. Yatsenko, E. O. Kudelko, and V. N. Belyakov, Russ J. Appl. Chem., 84: 756 (2011).
- T. V. Mal'tseva, A. V. Pal'chik, E. O. Kudelko, S. L. Vasilyuk, and K. A. Kazdobin, J. Water Chem. Techn., 37: 18 (2015); https://doi.org/10.3103/S1063455X15010051
- X.-M. Wang, X.-Y. Li, and K. Shih, J. Membr. Sci., 368: 134 (2011); https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.038
- T. A. Saleh and V. K. Gupta, Sep. Purif. Tech., 89: 245 (2012); doi:10.1016/j.seppur.2012.01.039
- 11. M. Branchi, M. Sgambetterra, I. Pettiti, S. Panero, and M. A. Navarra, *Inter. J. Hydr. Ener.*, **40**: 14757 (2015); doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.030
- V. Myronchuk, Yu. Zmievskii, Yu. Dzyazko, L. Rozhdestvenska, and V. Zakharov, Acta Periodica Techn., 49: 103 (2018); https://doi.org/10.2298/APT1849103M
- Yuliya Dzyazko, Liudmyla Rozhdestveskaya, Yurii Zmievskii, Yurii Volfkovich, Valentin Sosenkin, Nadejda Nikolskaya, Sergey Vasilyuk, Valerii Myronchuk, and Vladimir Belyakov, *Mater. Today: Proceed.*, 2: 3864 (2015); doi:10.1016/j.matpr.2015.08.003
- V. G. Myronchuk, Y. S. Dzyazko, Yu. G. Zmievskii, A. I. Ukrainets, A. V. Bildukevich, L. V. Kornienko, L. M. Rozhdestvenskaya, and A. V. Palchik, Acta Periodica Techn., 47: 153 (2016); https://doi.org/10.2298/APT1647153M
- Y. S. Dzyazko, L. M. Rozhdestvenska, S. L. Vasilyuk, K. O. Kudelko, and V. N. Belyakov, *Nanoscale Res. Let.*, **12**: 1 (2017); doi:10.1186/s11671-017-2208-4
- 16. S. Szabolcs, V. Fehér, D. Kurhan, A. Németh, M. Sysyn, and S. Fischer,

65

Infrastructures, 8: 1 (2023);

https://doi.org/10.3390/infrastructures 8020027

- L. Rozhdestvenska, K. Kudelko, V. Ogenko, and M. Chang, Ukr. Chem. J., 86: 67 (2021); https://doi.org/10.33609/2708-129X.86.12.2020.67-102
- R. Kavian, A. Vicenzo, and M. Bestetti, J. Mater. Sci., 46: 1487 (2011); doi:10.1007/s10853-010-4950-1
- L. Zaraska, E. Kurowska, G. D. Sulka, I. Senyk, and M. Jaskula, J. Solid State Electrochem., 18: 36 (2014); https://doi.org/10.1007/s10008-013-2215-z
- G. Yongji, X. Mingyang, and Z. Jinlong, *Appl. Surf Sci.*, 319: 8 (2014); doi:10.1016/j.apsusc.2014.04.182
- K. Kudelko, L. Rozhdestvenskaya, V. Ogenko, and V. Chmilenko, *Appl. Nanosci.*, 12: 1967 (2022); https://doi.org/10.1007/s13204-022-02457-y
- V. Ogenko, S. Orysyk, L. Kharkova, O. Yanko, and D. Chen, Ukr. Chem. J., 87: 3 (2021); https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.09.2021.3-13
- 23. A. Perrotta, *Mat. Res. Innovat.*, 2: 33 (1998); https://doi.org/10.1007/s100190050058
- J. Schneider, C. J. Reckmeier, Y. Xiong, M. von Seckendorff, A. S. Susha, P. Kasák, and A. L. Rogac, J. Phys. Chem. C, 121: 2014 (2017); doi:10.1021/ACS.JPCC.6B12519
- 25. Kazuo Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (USA: John Wiley & Sons, Inc., Publication: 1997); https://download.e-bookshelf.de/download/0000/5722/69/L-G-0000572269-0002357953.pdf
- I. Childres, L. A. Jauregui, W. Park, H. Cao, and Y. P. Chen, Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. In: New Developments in Photon and Materials Research (Ed. J. I. Jang) (Nova Science: 2013), pp. 1–20.

64/13, Volodymyrska Str.,

UA-01601 Kyiv, Ukraine

- ² Fig. 2. Distribution according to the size of aggregated particles of CNPs.
- ³ Fig. 3. Spectra of CNPs' solutions marked with numbers $[mg \cdot cm^{-3}]$ (a): 1—concentration 0.0136; 2—concentration 0.017; 3—concentration 0.023; 4—concentration 0.034; 5—concentration 0.068; (δ) calibration curve.

⁴ Fig. 4. Raman spectra of CNPs (1) and AOA (2) obtained in an electrolyte containing CNPs (a); deconvolution of the spectrum for the last sample (6).

⁵ Fig. 5. Infrared spectrum of NPs.

⁶ Fig. 6. Lower side before removal of residual aluminium (a, δ) , upper side (s, ϵ) and cross section (∂, ϵ) of AOA synthesized using pure $H_2C_2O_4$ (a, s, ∂) and colloidal solution of CNPs in $H_2C_2O_4$ (δ, z, e) .

⁷ Fig. 7. Isotherm of adsorption of CNPs in Temkin's co-ordinates.

⁸ Fig. 8. Size distribution of aggregated particles of CNPs in a solution containing dispersed AOA.

 $^{^{\}rm IV}$ I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 32/34, Acad. Palladin Ave.,

UA-03141 Kyiv, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv,

¹ Fig. 1. Luminescence of CNPs under UV radiation.