

Структура и фотокаталитические свойства пленок на основе алюмосиликатов

А. И. Горшков¹, Е. Н. Грибанов¹✉, О. И. Марков¹, Э. Р. Оскотская¹

¹ Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева
ул. Комсомольская 95, г. Орёл 302026, Российская Федерация

✉ e-mail: gribanovEN@gmail.com

Резюме

Целью настоящего исследования явился синтез плёнок алюмосиликатов микро- и нанометровой толщины электрохимическим методом и систематическое изучение влияния их структурно-геометрических характеристик на зонную энергетическую структуру и фотокаталитические свойства.

Методы. На алюминиевой подложке электролизом водных растворов Na_2SiO_3 и NaOH различной концентрации при постоянном напряжении в интервале от 8 В до 30 В получены тонкопленочные покрытия алюмосиликатов. Проведено исследование поверхности методом атомно-силовой микроскопии, удельная площадь поверхности определена методом адсорбции метиленового синего. Ширина запрещенной зоны установлена по спектрам диффузного отражения.

Результаты. В работе получены плёночные покрытия на основе высококремниевых алюмосиликатов, близких к структуре MFI и FAU. Проведено систематическое изучение морфологии поверхности. Установлено, что поверхность образцов при напряжении 8 В глобулярная с диаметром глобул от 500 нм до 2,5 мкм, при повышении напряжения – формирование кристаллической структуры, элементами которой являются параллелепипеды с длиной ребер, не превышающей 250 нм. Толщина пленок колеблется в интервале от ~1,0 мкм до ~18,5 мкм, а удельная площадь поверхности от ~250 м²/г до ~650 м²/г в зависимости от условий синтеза. Предложен механизм формирования алюмосиликатного покрытия. Обнаружено сужение ширины запрещенной зоны алюмосиликатов до 3,10 – 3,32 эВ. Увеличение каталитической активности структур происходит с ростом напряжения, при котором они были получены, что можно объяснить увеличением удельной площади поверхности материала и, следовательно, увеличением концентрации активных центров и площади контакта с молекулами красителя.

Заключение. Приведенные в работе результаты представляют интерес при изучении свойств двумерных объектов, а также при получении новых функциональных материалов на основе алюмосиликатов, обладающих высокой каталитической активностью.

Ключевые слова: алюмосиликаты; фотокатализ; морфология поверхности; тонкие пленки; текстурные характеристики.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Структура и фотокаталитические свойства пленок на основе алюмосиликатов / А. И. Горшков, Е. Н. Грибанов, О. И. Марков, Э. Р. Оскотская // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 131–145. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-131-145>

Поступила в редакцию 31.01.2022

Подписана в печать 18.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Structure and Photocatalytic Properties Films Based on Aluminosilicates

Aleksandr I. Gorshkov¹, Eugene N. Griбанov¹✉, Oleg I. Markov¹,
Emma R. Oskotskaya¹

¹ Oryol State University named after I.S. Turgenev
95 st. Komsomolskaya, Oryol 302026, Russian Federation

✉ e-mail: griбанovEN@gmail.com

Abstract

Purpose. Synthesis micro- and nanometer-thick aluminosilicate films by electrochemical methods and systematically study the influence of their structural and geometrical characteristics on the band structure and photocatalytic properties.

Methods. Thin-film coatings of aluminosilicates were obtained on an aluminum substrate by electrolysis of Na_2SiO_3 and NaOH solutions of different concentrations at constant voltage in the range from 8 V to 30 V. The surface was studied by atomic force microscopy, the specific surface area was determined by methylene blue adsorption. The width of the forbidden zone has been established by diffuse reflectance spectra.

Results. The film coatings based on high silica aluminosilicates close to the structure of MFI and FAU were obtained. It was found that the surface of the samples at 8 V voltage - globular with a diameter of globules from 500 nm to 2.5 microns, with increasing voltage - the formation of a crystal structure whose elements are parallelepipeds with the length of the edges not exceeding 250 nm. The thickness of the films varies in the range from $\sim 1.0 \mu\text{m}$ to $\sim 18.5 \mu\text{m}$, and the specific surface area from $\sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ to $\sim 650 \text{ m}^2/\text{g}$ depending on the synthesis conditions. The mechanism of aluminosilicate coating formation was proposed. The narrowing of the band gap width of the aluminosilicates up to 3.10-3.32 eV has been detected. The increase in the catalytic activity of the structures occurs with an increase in the voltage at which they were obtained, which can be explained by an increase in the specific surface area of the material and, consequently, by an increase in the concentration of active centers and the contact area with the dye molecules.

Conclusion. The results presented in this work are of interest in studying the properties of two-dimensional objects, as well as in obtaining new functional materials based on aluminosilicates with high catalytic activity.

Keywords: aluminosilicates; photocatalysis; surface morphology; thin films; texture characteristics.

Conflict of interest: The authors declares the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Gorshkov A. I., Griбанov E. N., Markov O. I., Oskotskaya E. R. Structure and Photocatalytic Properties Films Based on Aluminosilicates. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii* = *Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2022; 12(1): 131–145. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-131-145>

Received 13.01.2022

Accepted 18.02.2022

Published 30.03.2022

Введение

Фотокатализ является экономически доступной и простой в исполнении технологией, широко применяемой в области органического синтеза [1; 2], альтернативной энергетики [3], при очистке объектов окружающей среды [2; 4–6] и т. д. Потребность в повышении эффективности действия фотокатализаторов создаёт необходимость синтеза новых материалов и изучения их физических, каталитических и физико-химических свойств. Практический интерес представляют алюмосиликаты различной природы. Это связано с их высокой активностью как катализаторов, химической и термической стойкостью, экологичностью, возможностью многократного использования [7; 8]. Структурной особенностью алюмосиликатов является наличие упорядоченной системы пор, в том числе молекулярного размера, что затрудняет транспорт крупных молекул внутрь минерала и приводит к снижению эффективности использования всей площади поверхности минерала, накладывая ограничения на области его практического применения.

Перспективным подходом, направленным на интенсификацию каталитических процессов с участием материалов на основе алюмосиликатов, является проектирование низкоразмерных структур с заданной архитектурой, например, тонких плёнок (2D-структуры) [9–11].

Двумерные структуры на основе алюмосиликатов обладают высоким потенциалом при использовании в качестве монолитных катализаторов, микрореакторов, в качестве матрицы-носителя при синтезе наночастиц металлов. Переход к микро- и наносистемам позволяет минимизировать затруднения, которые возникают при движении молекул по системам пор и каналов к активным центрам в объеме минерала, а также возможно проявление размерного эффекта и, как следствие, изменение электронной структуры и последующее повышение каталитической активности. Тонкопленочные покрытия, в отличие от порошков наночастиц, легко вывести из реакционной среды и позиционировать для достижения максимальной площади облучения светом.

Среди способов получения плёнок можно выделить электрохимический метод [12; 13]. Его достоинствами являются простота технологической организации процесса и возможность регулирования текстурных характеристик поверхности получаемого материала путем варьирования условий синтеза.

Целью настоящей работы явился синтез плёнок алюмосиликатов микро- и нанометровой толщины электрохимическим методом и систематическое изучение влияния их структурно-геометрических характеристик на зонную энергетическую структуру и фотокаталитические свойства.

Материалы и методы

Реакцию электрохимического синтеза проводили в двухэлектродной ячейке с использованием солевого мостика в качестве соединителя анодного и катодного пространства. Электроды из алюминиевой фольги (марка А99, толщина 100 мкм) подготовлены согласно методике [14]. 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 соответственно источник постоянного тока GPS 73303 и мультиметр APPA 208. Эксперименты проведены при температуре окружающей среды $20 \pm 1^\circ\text{C}$. После получения плёнки промывали дистиллированной водой и сушили 120 минут при температуре $105 \pm 1^\circ\text{C}$.

Морфологию поверхности образцов изучали методом 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 $\pm 5\%$. Для определения удельной площади поверхности применен метод адсорбции метиленового синего [15].

О фотокаталитической активности материала судили по реакции разложения органического красителя бриллиантового зеленого под действием света с длинами волн 254 нм и 365 нм. Органическое соединение наносили на поверхность плёнки путем погружения подложки в его водный раствор с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ г/л и выдерживанием в течение 20 минут до установления сорбционного равновесия. Далее образец извлекали и сушили в тёмном месте до воздушно-сухого состояния при температуре $50 \pm 1^\circ\text{C}$. Об изменении поверхностной концентрации бриллиантового зеленого судили по величине диффузного отражения (спектрофотометр СФ-56 с приставкой ПДО-6) при длине волны 625 нм, соответствующей максимуму поглощения в спектре красителя. Облучение плёнок проводили в светонепроницаемой камере (облучатель ТСХ-254/365) в атмосфере воздуха при постоянной влажности. Далее фиксировали спектр диффузного отражения образца и возвращали его в камеру облучателя.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе работы нами получены плёночные покрытия на алюминиевой подложке электролизом водных растворов Na_2SiO_3 и NaOH различной концентрации при постоянном напряжении в интервале от 8 В до 30 В (условия получения приведены далее в таблице 1).

Таблица 1. Параметры синтезированных плёнок и условия их получения**Table 1.** Parameters of synthesized films and conditions for their production

U, В	[NaOH] = 0,05 М			[NaOH] = 0,10 М		
	Толщина, мкм / Thickness, Mm	$S_{уд}$, м ² /Г	R_a , нм	Толщина, мкм / Thickness, Mm	$S_{уд}$, м ² /Г	R_a , 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

Ранее [16] для каждого исследуемого образца методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии получены EDX-спектры его различных микроучастков, где обнаружены только элементы Si, Al, O, Na, равномерно распределенные по поверхности. ИК-спектры пленок содержат интенсивные полосы поглощения (п.п.) в области частот 900...1250 см⁻¹ и 400...600 см⁻¹, характерные для алюмосиликатов. В КР-спектрах пленок присутствуют п.п. в области 140...270 см⁻¹, что характерно для алюмосиликатов с шестичленными и более циклами, а именно высококремниевых алюмосиликатов, близких к структуре MFI и FAU.

Состояние поверхности раздела фаз является одним из условий, которые определяют интенсивность каталитических процессов. Кристаллиты – структурные элементы поверхности алюмосиликатов. Размер кристаллитов является одним из наиболее важных параметров.

Уменьшение размера структурных элементов приводит к увеличению удельной площади поверхности и избыточной энергии, что и приводит к увеличению всей активности системы.

Типичные АСМ-изображения поверхности подложки после формирования на ней слоя алюмосиликата представлены на рисунке 1. Характерными элементами поверхности являются объёмные фигуры: глобулы или параллелепипеды, образующие единый каркас из пор, выступающих в качестве транспортных каналов при протекании гетерогенных процессов.

Поверхность образцов при напряжении 8 В имеет глобулярную структуру с диаметром глобул от 500 нм до 2,5 мкм. Наблюдаемый 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 напряжении 16, 26 и 30 В, выступают параллелепипеды.

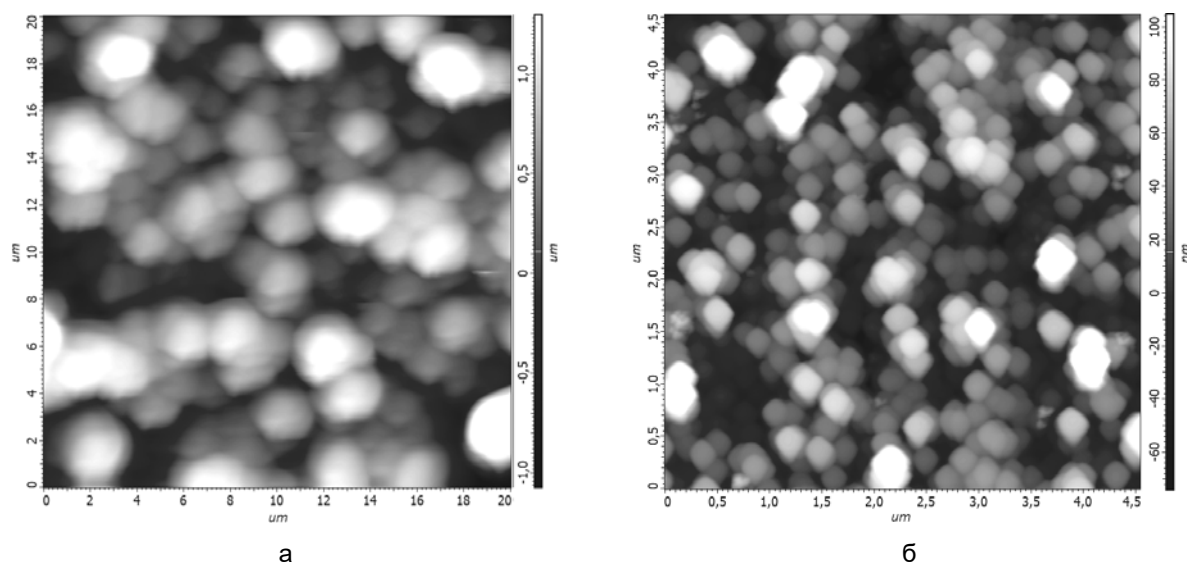


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пленки алюмосиликата: а – 8 В, $[\text{NaOH}] = 0,05 \text{ M}$, $20 \times 20 \times 2,2 \text{ мкм}$; б – 30 В, $[\text{NaOH}] = 0,05 \text{ M}$; $4 \times 4 \times 0,2 \text{ мкм}$ (б)

Fig. 1. AFM-image of the aluminosilicate film: а – 8 V, $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ M}$, $20 \times 20 \times 2.2 \text{ microns}$; б – 30 V, $[\text{NaOH}] = 0,05 \text{ M}$; $4 \times 4 \times 0,2 \text{ microns}$

Для пленок, полученных при большем напряжении, перепад высот не превышает $100 \dots 200 \text{ нм}$ при значении $R_a \sim 10 \dots 50 \text{ нм}$. При 30 В преобладают объемные фигуры, близкие к кубической форме – параллелепипеды с углами $\sim 90 \pm 4$ (рис. 2, а), при напряжении 16 В

преобладают наклонные параллелепипеды с углами $105^\circ \dots 120^\circ$ и $60^\circ \dots 75^\circ$ (рис. 2, б). При 26 В присутствуют параллелепипеды как первого, так и второго типа. Длина граней в данных структурных элементах поверхности колеблется в пределах $150 \dots 250 \text{ нм}$.

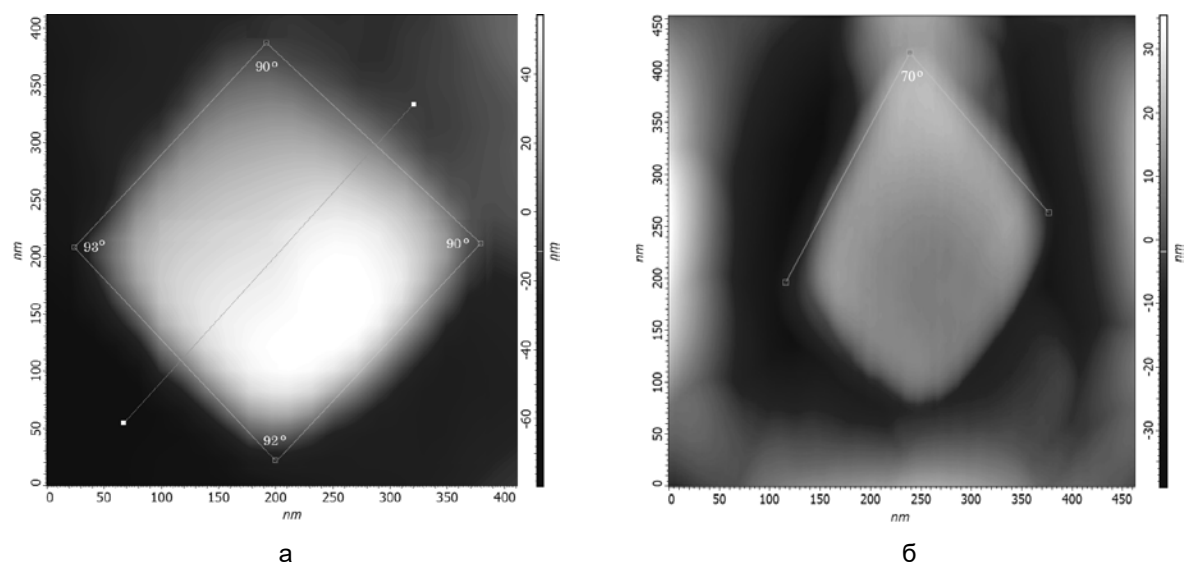
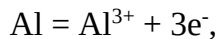


Рис. 2. АСМ-изображение параллелепипедов, размер изображения $450 \times 450 \times 90 \text{ нм}$, условия получения: а – 26 В, $[\text{NaOH}] = 0,05 \text{ M}$; б – 16 В, $[\text{NaOH}] = 0,05 \text{ M}$

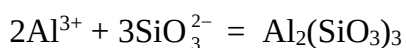
Fig. 2. AFM-image of parallelepipeds, image size $450 \times 450 \times 90 \text{ nm}$, conditions for obtaining: а – 26 V, $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ M}$; б – 16 V, $[\text{NaOH}] = 0.05 \text{ M}$

Толщина плёнок колеблется в интервале от ~1,0 мкм до ~18,5 мкм, а их удельная площадь поверхности по данным сорбции метиленового синего – от ~250 м²/г до ~650 м²/г в зависимости от условий синтеза. Текстуры пленок в зависимости от условий их получения систематизированы в таблице 1. Из неё следует, что увеличение напряжения в системе приводит к повышению удельной площади поверхности и уменьшению толщины плёнки. Увеличение концентрации NaOH в системе приводит к росту её толщины.

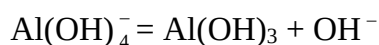
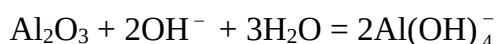
Можно предположить следующий механизм формирования плёнки. В результате анодного растворения алюминия происходит высвобождение катионов металла в электролит:



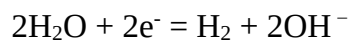
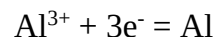
где они могут вступить в реакцию с гидроксид- или силикат-ионами:



При окислении воды происходит выделение кислорода, который ионизируется с образованием анионов O²⁻, мигрирующих к аноду, реагируя с катионами алюминия с образованием оксида алюминия. Одновременно протекает реакция растворения оксида алюминия:



В катодном цикле происходит осаждение металла и выделение водорода:



Таким образом, на поверхности анода формируется слой Al₂O₃, выступающий в качестве основания для роста палюмосиликатов. Одновременно с ростом ячеек оксидного слоя алюминия происходят процессы, связанные с нуклеацией алюмосиликатов в приэлектродном пространстве, обусловленные наличием в нем алюминатов и силикатов [17; 18]. Можно предположить многослойную структуру плёнок, в которой содержание фазы алюмосиликата возрастает от поверхности подложки к её наружной части.

Переход от массивного тела к низкоразмерным структурам происходит с изменением ширины запрещенной зоны (E_g). Это приводит к изменению фотокаталитической активности исследуемых веществ. Таким образом, возможен синтез тонкопленочных материалов на основе алюмосиликатов с заранее известными физико-химическими свойствами, а также известным электронным энергетическим спектром.

Спектры диффузного отражения (рис. 3, а) использовались для определения ширины запрещенной зоны полученных 2D-структур алюмосиликатов. На основе полученных данных о спектральных зависимостях $R(\lambda)$ вычисляли функцию Кубелки – Мунка:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}. \quad (1)$$

Определение E_g проводили по уравнению, приведенному в [19], которое с учетом уравнения (1) принимает вид

$$(\alpha E)\gamma \propto A(E_F) \gamma \propto B(E - E_g),$$

где γ равно 0,5 или 2 соответственно, для непрямых и прямых разрешенных переходов; A, B – коэффициенты пропорциональности. Линейный участок на графиках $(\alpha E) = f(E)$ и соответствующее значение γ позволяют судить о преобладающем типе межзонного перехода.

Дальнейший расчет проводили путем экстраполяции на ось абсцисс участка спектра в области резкого изменения коэффициента поглощения (рис. 3, б). Таким образом, для полученных образцов тонкопленочных пленок оптическая ширина запрещенной зоны со-

ставляет 3,10...3,32 эВ (табл. 2), что значительно меньше, чем у массивного тела (~5...7 эВ в зависимости от природы минерала). Данные результаты согласуются с работой [20], в которой показано уменьшение E_g алюмосиликатов при переходе к структурам микро- и нанометрового размера, предположительно, как следствие релаксации решетки.

Полученные образцы тонкопленочных материалов испытаны в реакциях фотокаталитического разложения органического красителя бриллиантового зеленого. Кинетические кривые фотодеструкции бриллиантового зеленого приведены на рисунке 4. Константы скорости реакции фотокаталитического окисления бриллиантового зеленого (k_{254} и k_{365} соответственно при длинах волн 254 нм и 365 нм) имеют одинаковый порядок и отличаются незначительно (табл. 2).

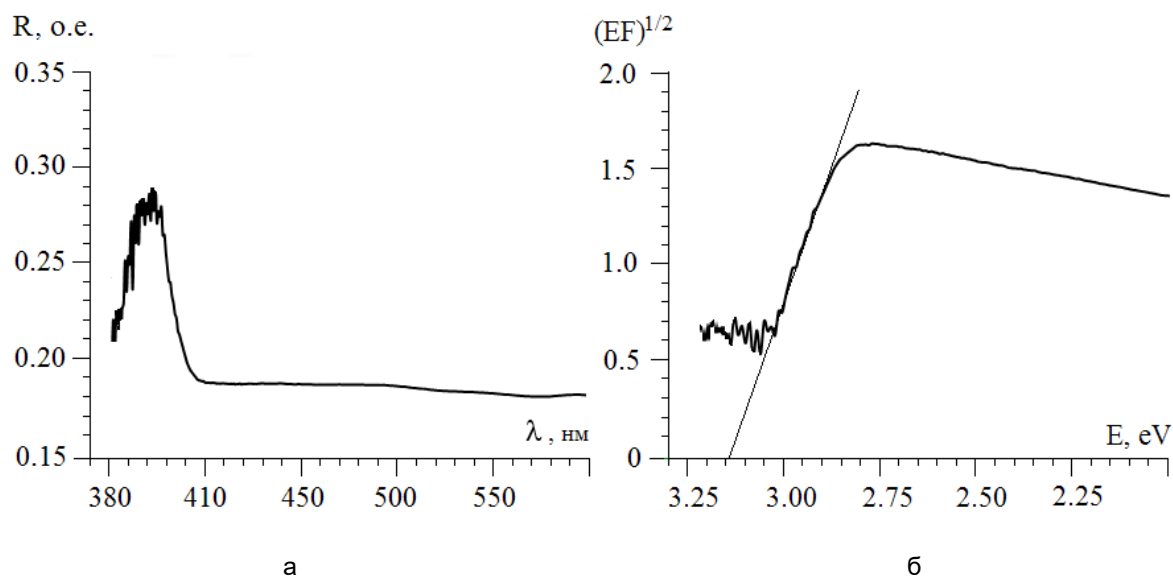
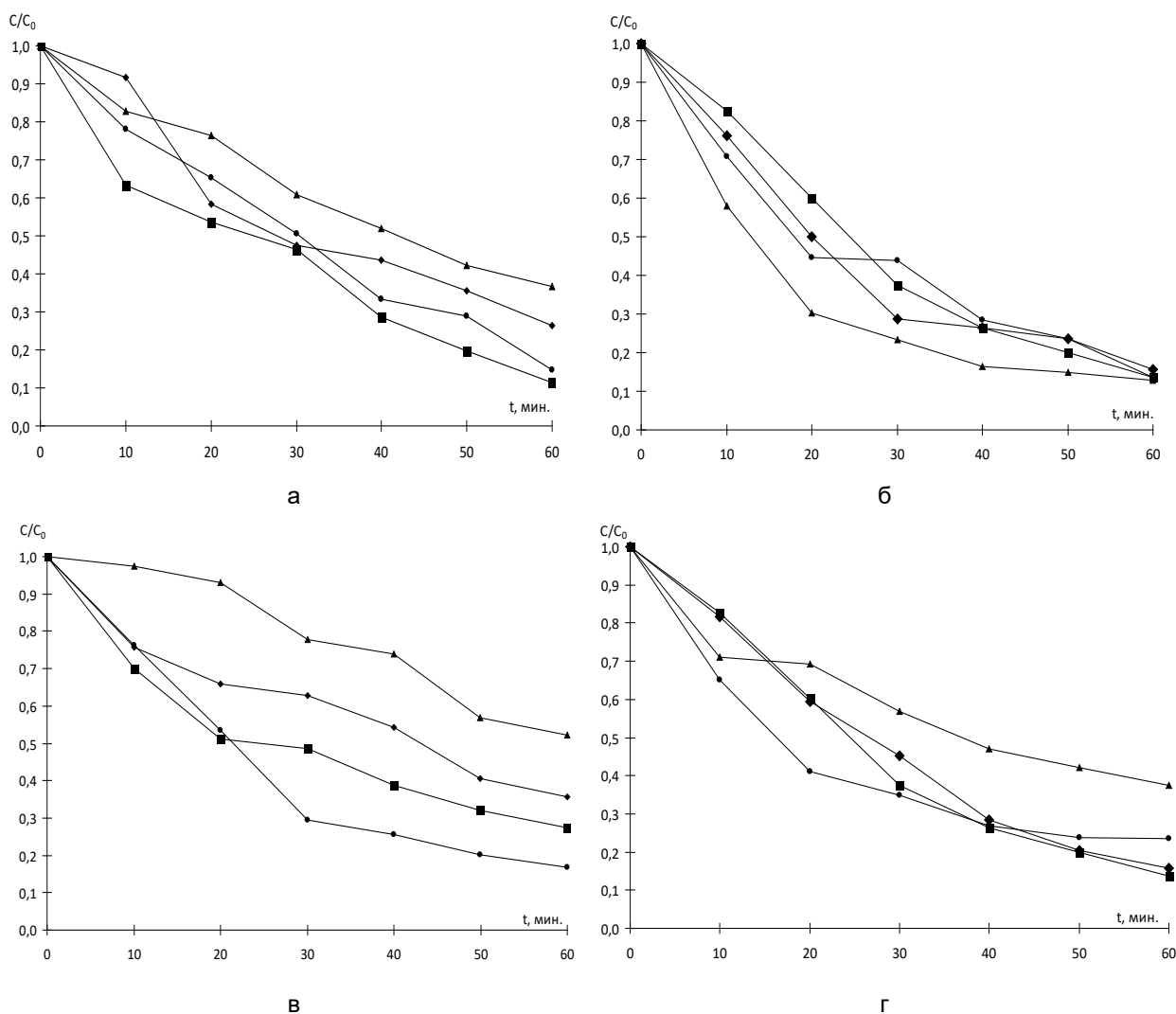


Рис. 3. Спектр диффузного отражения (а), зависимость $EF(R)^{1/2}$ от энергии фотона (б); условия получения плёнки: 30 В, $[NaOH] = 0,05$ М

Fig. 3. Diffuse reflection spectrum (а), dependence of $EF(R)^{1/2}$ from the photon energy (б); film production conditions: 30 V, $[NaOH] = 0.05$ M

Таблица 2. Константы скорости разложения бриллиантового зеленого и оптическая ширина запрещенной зоны пленок**Table 2.** Diamond green decomposition rate constants and optical band gap of films

U, В	№	[NaOH]=0.05 М			№	[NaOH]=0.10 М		
		$k_{254} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$k_{365} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	E_g , эВ		$k_{254} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$k_{365} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	E_g , эВ
8	1.1	4,68	1,66	3,25	2.1	2,07	1,00	3,30
16	1.2	3,27	2,55	3,10	2.2	3,47	3,25	3,12
26	1.3	3,27	2,07	3,16	2.3	2,78	1,91	3,32
30	1.4	2,93	3,38	3,14	2.4	2,10	2,69	3,30

**Рис. 4.** Кинетические кривые фотокаталитического окисления бриллиантового зеленого для образцов 1.1 (▲), 2.1 (●), 3.1 (◆), 4.1 (■) при длине волны 365 нм (а) и 254 нм (б) и для образцов 1.2 (▲), 2.2 (●), 3.2 (◆), 4.2 (■) при длине волны 365 нм (в) и 254 нм (г)**Fig. 4.** Kinetic curves of photocatalytic oxidation of diamond green for samples 1.1 (▲), 2.1 (●), 3.1 (◆), 4.1 (■) at a wavelength of 365 nm (a) and 254 nm (b) and for samples 1.2 (▲), 2.2 (●), 3.2 (◆), 4.2 (■) at a wavelength of 365 nm (v) and 254 nm (g)

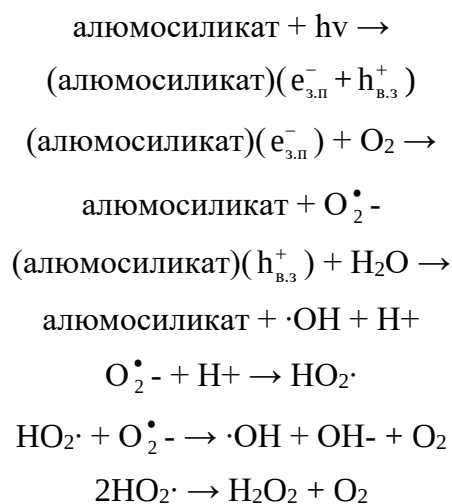
Анализ полученных зависимостей показывает близость реакции фотоокисления красителя к реакциям псевдопервого порядка. Для описания кинетики данного процесса подходит уравнение $\ln(C/C_0) = -kt$, где C_0 – начальная концентрация красителя; C – текущая концентрация красителя в момент времени t ; k – константа скорости реакции. Для учета вклада прямой фотохимической деструкции молекул красителя изучены кинетические кривые его разрушения (при 254 нм) на подложках, полученных при электролизе (26 В и 30 В) систем в отсутствие силикат-ионов.

Установлено, что в данном случае степень разрушения бриллиантового зеленого не превышает 30–34% (для пленок – алюмосиликата за аналогичный период времени данный параметр достигает ~90%), а реакция имеет нулевой порядок, т. е. факторами, определяющими скорость деструкции молекул красителя, являются интенсивность падающего света и продолжительность облучения.

Из сопоставления данных по изучению кинетики фотокаталитического окисления бриллиантового зеленого с текстурными характеристиками плёнок алюмосиликатов, на которых протекает процесс, а также их оптической шириной запрещенной зоны можно сделать вывод об увеличении каталитической активности структур с ростом напряжения, при котором они были получены, что можно объяснить увеличением удельной площади поверхности матери-

ала и, следовательно, увеличением концентрации активных центров и площади контакта с молекулами красителя.

Механизм фотоокисления можно описать последовательностью следующих стадий [21]. На первом этапе происходит генерация электронно-дырочной пары за счет поглощения фотона с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны плёнки алюмосиликата. Вторым этапом – диффундирование носителей заряда к поверхности подложки и рекомбинация части их на поверхности и в объеме пленки. На третьем этапе происходят реакции свободных электронов и дырок с водой и молекулярным кислородом, которые находятся на поверхности полученных структур алюмосиликата. На этом этапе происходит образование гидроксильного ($\cdot\text{OH}$) и супероксидного ($\text{O}_2^{\cdot-}$) радикалов. Далее из-за высокой активности радикалов они вступают в реакцию с бриллиантовым зеленым с образованием промежуточных и конечных продуктов разложения (CO_2 , NH_4^+ , H_2O , NO_3^-). Описанный процесс можно представить следующей схемой:



(алюмосиликат)($e_{3,п}^-$) + $H_2O_2 \rightarrow$
алюмосиликат + $\cdot OH$ + OH^-
бриллиантовый зеленый +
($O_2^\bullet$ - или $\cdot OH$) $\rightarrow$ продукты разложения

Выводы

Таким образом, в работе проведено систематическое изучение морфологии поверхности тонкопленочных покрытий алюмосиликатов методом атомно-силовой микроскопии. Установлено, что поверхность образцов, полученных электрохимически при напряжении 8 В, имеет глобулярную структуру с диаметром глобул от 500 нм до 2,5 мкм, при повышении напряжения в системе происходит формирование кристаллической структуры, элементами которой являются параллелепипеды с длиной ребер, не превышающей 250 нм. Толщина пленок колеблется в интервале от ~1,0 мкм до ~18,5 мкм, а удельная площадь по-

верхности от ~250 м²/г до ~650 м²/г в зависимости от условий синтеза. Предложен механизм формирования алюмосиликатного покрытия, заключающийся в формировании на поверхности анода ячеек Al_2O_3 , выступающих в качестве основания для роста слоя алюмосиликатов. Обнаружено сужение ширины запрещенной зоны алюмосиликатов до 3,10–3,32 эВ при переходе от массивного тела к двумерным структурам. Изучена фотокаталитическая активность пленок в реакции окисления бриллиантового зеленого. Показано влияние условий синтеза и текстурных характеристик плёнок на их каталитическую активность.

Приведенные в работе результаты представляют интерес при изучении свойств двумерных объектов, а также при получении новых функциональных материалов на основе алюмосиликатов, обладающих высокой каталитической активностью.

Список литературы

1. AIE-active tetraphenylethene functionalized metal-organic framework for selective detection of nitroaromatic explosives and organic photocatalysis / Q. Y. Li, Z. Ma, W. Q. Zhang, J.L. Xu, W. Wei, H. Lu, X. J. Wang, X. Zhao // Chemical Communications. 2016. Vol. 52, No. 75. P. 11284–11287. <https://doi.org/10.1039/C6CC04997D>
2. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry / D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38, No. 7. P. 1999–2011. <https://doi.org/10.1039/B714786B>
3. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review / M. Chong, B. Jin, C. Chow, C. Saint // Water Res. 2010. Vol. 44, No. 10. P. 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
4. Mamaghani A., Haghighat F., Lee C. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art // Appl. Catal. B Environ. 2017. Vol. 203. P. 247–269. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.037>

5. Исследование антиоксидантных свойств аблированных наночастиц диоксида цезия в окислительной реакции Фентона / М. А. Пугачевский, В. А. Мамонтов, А. П. Кузьменко, Ю. А. Неручев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 1. С. 61–74.
6. Кумпаненко И. В., Рощин А. В., Иванова Н. А. Гетерогенное фотокаталитическое окисление загрязняющих веществ в воздухе на частицах TiO_2 // Химическая физика. 2018. Т. 37, №2. С. 25–34. <https://doi.org/10.7868/S0207401X18020048>
7. Feng-Shou X., Xiangju M. Zeolites in sustainable chemistry: synthesis, characterization and catalytic applications. Berlin: Springer, 2016. 485 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-47395-5>
8. Lopes A., Martins P., Lanceros-Mendes S. Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends // Progress in Surface Science. 2014. Vol. 89. P. 239–277. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.08.002>
9. From 3D to 2D zeolite catalytic materials / J. Přech, P. Pizarro, D. Serrano, J. Čejka // Chemical Social Reviews. 2018. Vol. 47. P. 8263–8306. <https://doi.org/10.1039/C8CS00370J>
10. Влияние размерного фактора на структуру и физико-химические свойства наночастиц диоксида титана / М. А. Пугачевский, В. А. Мамонтов, С. Н. Николаева, А. С. Чекаданов, В. М. Емельянов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11, № 2. С. 104–118.
11. Квантово-механическое исследование роста пленки алюминия на поверхности SiO_2 со структурой кристобалита / В. Г. Заводинский, А. П. Кузьменко, Лин Ко Ко, Мью Мин Тан // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2020. Т. 10, № 2. С. 81–97.
12. Mehla S., Das J., Jampaiah D. Porous crystalline frameworks for thermocatalytic CO_2 reduction: an emerging paradigm // Catal. Sci. Technol. 2019. Vol. 9. P. 3582–3602. <https://doi.org/10.1039/D0EE01882A>
13. Campbel-Rance D. Electrodeposited silica thin films: Theses and dissertation. Virginia Commonwealth University, 2010. 168 p.
14. Choi J. Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications: dissertation. Wittenberg, Germany, Martin Luther University, 2004. 92 p.
15. Jacobs P., Derouane E., Weitkamp J. Evidence for X-ray-amorphous zeolites // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981. Vol. 12. P. 591. <https://doi.org/10.1039/C39810000591>
16. Синтез, особенности морфологии и формирования пленки алюмосиликата на подложке / Е. Н. Грибанов, А. И. Горшков, Е. А. Сеницын, Ю. В. Хрипунов, Э. Р. Оскотская // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. № 1. С. 20–27. <https://www.elibrary.ru/item.asp?doi=10.31857/S1028096021010076>
17. Almjasheva O., Gusarov V. Metastable clusters and aggregative nucleation mechanism // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2014. Vol. 5, No. 3. P. 405–417.

18. Valtchev V., Mintova S., Tsapatsis M. *Ordered Porous Solids*. Oxford; Amsterdam: Elsevier Science, 2008. 800 p.
19. Tauc J. *Amorphous and liquid semiconductors*. London: Taylor & Francis, 1974. 441 p.
20. Tunable bandgap narrowing induced by controlled molecular thickness in 2D mica nanosheets / S. Kim, T. Khai, V. Kulish, A., Katoch H. Na, H. Kim, P. Wu, Y. Kim, M. Osada // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 4222–4228. <https://doi.org/10.1021/cm504802j>
21. Lee K., Hamid S., Lai C. // *Journal of Nanomaterials*. 2015. Vol. 1–3. P. 1–10.

References

1. Li Q. Y., Ma Z., Zhang W. Q., Xu J. L., Wei W., Lu H., Wang X. J., Zhao X. AIE-active tetraphenylethene functionalized metal-organic framework for selective detection of nitroaromatic explosives and organic photocatalysis. *Chemical Communications*, 2016, vol. 52, no. 75, pp. 11284–11287. <https://doi.org/10.1039/C6CC04997D>
2. Ravelli D., Dondi D., Fagnoni M., Albini A. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, no. 7, pp. 1999–2011. <https://doi.org/10.1039/B714786B>
3. Chong M., Jin, B., Chow C., Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water. Res.*, 2010, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
4. Mamaghani A., Haghighat F., Lee C. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Appl. Catal. B Environ*, 2017, no. 203, pp. 247–269. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.037>
5. Pugachevskii M. A., Mamontov V. A., Kuzmenko A. P., Neruchev Yu. A. Issledovanie antioksidantnykh svoystv ablirovannykh nanochastic dioksida ceriya v okislitel'noj reakcii Fentona [Study of antioxidant properties of ablated cerium dioxide nanoparticles in the oxidative reaction of fenton]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2021, vol. 11, no. 1, pp. 61–74.
6. Kympanenko I., Roschin A., Ivanova N. Geterogennoe fotokataliticheskoe okislenie zagryaznyayushchih veshchestv v vozduhe na chasticah TiO₂ [Heterogeneous photocatalytic oxidation of pollutants in air on TiO₂ particles]. *Russ. J. Phys. Chem. B.*, 2018, vol. 37, no. 2, pp. 25–34. <https://doi.org/10.7868/S0207401X18020048>
7. Feng-Shou X., Xiangju M. *Zeolites in sustainable chemistry: synthesis, characterization and catalytic applications*. Berlin, Springer, 2016. 485 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-47395-5>

8. Lopes A., Martins P., Lanceros-Mendes S. Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends. *Progress in Surface Science*, 2014, vol. 89, pp. 239–277. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.08.002>
9. Přech J., Pizarro P., Serrano D., Čejka J. From 3D to 2D zeolite catalytic materials. *Chemical Social Reviews*, 2018, vol. 47, pp. 8263–8306. <https://doi.org/10.1039/C8CS00370J>
10. Pugachevskii M. A., Mamontov V. A., Nikolaeva S. N., Chekadanov A. S., Emel'aynov V. M. A. Vliyanie razmernogo faktora na strukturu i fiziko-himicheskie svoystva nano-chastic dioksida titana [Influence of the size factor on the structure and physical and chemical properties of titanium dioxide nanoparticles]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2021, vol. 11, no. 2, pp. 104–118.
11. Zavodinsky V. G., Kuzmenko A. P., Linn Ko Ko, Myo Min Than. Kvantovo-mekhanicheskoe issledovanie rosta plenki alyuminiya na poverhnosti SiO₂ so strukturoj kristobalita [Quantum-mechanical study of aluminum film growth on SiO₂ surface with cristobalite structure]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologie*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 81–97.
12. Mehla S., Das J., Jampaiah D. Porous crystalline frameworks for thermocatalytic CO₂ reduction: an emerging paradigm. *Catal. Sci. Technol.*, 2019, vol. 9, pp. 3582–3602. <https://doi.org/10.1039/D0EE01882A>
13. Campbel-Rance D. Electrodeposited silica thin films. Diss. Virginia Commonwealth University, 2010.
14. Choi J. Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications. Diss. Martin Luther University, 2004.
15. Jacobs P., Derouane E., Weitkamp J. Evidence for X-ray-amorphous zeolites. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, vol. 12, pp. 591. <https://doi.org/10.1039/C39810000591>
16. Gribov E. N., Gorshkov A. I., Sinitsyn E. A., Khripunov Y. V., Oskotskaya E. R. 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, no.1, pp. 16–23. <https://doi.org/10.1134/S1027451021010079>
17. Almjasheva O., Gusarov V. Metastable clusters and aggregative nucleation mechanism. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2014, vol. 5, no. 3, pp. 405–417.
18. Valtchev V., Mintova S., Tsapatsis M. Ordered porous solids. Oxford, Amsterdam, Elsevier Science, 2008. 800 p.
19. Tauc J. Amorphous and liquid semiconductors. London, Taylor & Francis, 1974. 441 p.

20. Kim S., Khai T., Kulish V., Katoch A., Na H., Kim H., Wu P., Kim Y., Osada M. Tunable bandgap narrowing induced by controlled molecular thickness in 2D mica nanosheets. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 4222–4228. <https://doi.org/10.1021/cm504802j>

21. Lee K., Hamid S., Lai C. *Journal of Nanomaterials*, 2015, vol. 1-3, pp. 1–10.

Информация об авторах / Information about the Authors

Горшков Александр Игоревич, ассистент кафедры химии, Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева, г. Орел, Российская Федерация, e-mail: gorshkov.a.i@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-9591-8006

Aleksandr I. Gorshkov, Assistant of the Department of Chemistry, Oryol State University named after I. S. Turgenev, Orel, Russian Federation, e-mail: gorshkov.a.i@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-9591-8006

Грибанов Евгений Николаевич, кандидат химических наук, доцент кафедры химии, Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева, г. Орел, Российская Федерация, e-mail: gribanovEN@gmail.com, ORCID: 0000-0003-2111-9433

Evgenii N. Gribanov, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Chemistry, Oryol State University named after I. S. Turgenev, Orel, Russian Federation, e-mail: gribanovEN@gmail.com, ORCID: 0000-0003-2111-9433

Марков Олег Иванович, доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой экспериментальной и теоретической физики, Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева, г. Орел, Российская Федерация, e-mail: o.i.markov@mail.ru, ORCID 0000-0001-7356-8324

Oleg I. Markov, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Head of the Department of Experimental and Theoretical Physics, Oryol State University named after I. S. Turgenev, Orel, Russian Federation, e-mail: o.i.markov@mail.ru, ORCID: 0000-0001-7356-8324

Оскотская Эмма Рафаиловна, доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой химии, Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева, г. Орел, Российская Федерация, e-mail: Oskotskaya@yandex.ru, ORCID 0000-0002-3781-2853

Emma R. Oskotskaya, Dr. of Sci. (Chemistry) Professor, Head of the Department of Chemistry, Oryol State University named after I. S. Turgenev, Orel, Russian Federation, e-mail: Oskotskaya@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-3781-2853