АҢДАТПА

«8D07110 – Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесіне ізденіс

ЖУМАДИЛОВ БАУЫРЖАН ЕРБОЛСЫНҰЛЫ

СУТЕГІ ЭНЕРГЕТИКАСЫ ҮШІН ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗДІК МАТЕРИАЛДАР РЕТІНДЕ КӨМІРТЕКТІ НАНОҚАБЫРҒАЛАР МЕН ОЛАРДЫҢ ГИБРИДТІ КОМПОЗИТТЕРІ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыста көміртекті наноқабырғалардың (КНҚ) және олардың гибридті композиттерінің сутек бөліну реакциясына (СБР) арналған перспективті электрокаталитикалық материалдар ретіндегі зерттеу нәтижелері ұсынылған.

Зерттеу өзектілігі. Әлемдік энергия тұтынудың өсуі және экологиялық мәселелердің шиеленісуі төмен көміртекті энергетикаға көшу қажеттілігін туындатады. Осы бағыттардың бірі сутегі энергетикасы, себебі сутегінің меншікті энергиясы жоғары, ал оны отын элементтерінде пайдалану нәтижесінде түзілетін өнім су. Сутегін өндірудің экологиялық таза әдістерінің бірі суды электрохимиялық жолмен ыдырату. Бұл үдерістің тиімділігі көбінесе электрокатализаторлардың қасиеттеріне байланысты. СБР ең белсенді катализаторлары платина негізіндегі материалдар. Алайда олардың жоғары құны мен табиғи ресурстарының шектеулілігі жоғары белсенділік пен тұрақтылыққа ие қолжетімді баламаларды іздеуге ынталандырады.

Мұндай катализаторларды жасау үшін перспективалы негіздердің бірі КНҚ, олар жоғары электрөткізгіштікпен, химиялық тұрақтылықпен және дамыған беткі қабатпен сипатталады. Олардың үшөлшемді морфологиясы зарядтың тиімді тасымалдануын және қолжетімді белсенді орталықтардың көп болуын қамтамасыз етеді. КНҚ-ны өтпелі металдар қосылыстарымен, атап айтқанда WO_3 және құрамында күкірті бар молибден қосылыстарымен модификациялау көміртекті матрицаның өткізгіштік қасиеттерін функционалдық компоненттердің каталитикалық белсенділігімен үйлестіруге мүмкіндік береді. Құрамында белсенді Mo-S орталықтары бар аммоний тиомолибдаты ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$) ерекше қызығушылық тудырады. Оны азотпен легирленген КНҚ бетіне бекіту белсенді орталықтардың қолжетімділігін және электрондардың тасымалдану тиімділігін арттыруы мүмкін.

Осылайша, КНҚ және өтпелі металдар қосылыстары негізіндегі гибридті композиттерді әзірлеу тиімді, тұрақты және экономикалық тұрғыдан қолжетімді сутек бөліну реакциясының электрокатализаторларын жасау және сутегі энергетикасын дамыту үшін өзекті бағыт болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты КНҚ және олардың гибридті композиттік құрылымдарын СБР үшін тиімді электрокаталитикалық материалдар ретінде зерттеу болды.

Зерттеу объектілері СБР электрокатализінде қолдануға арналған КНҚ және олардың өтпелі металдардың оксидті және сульфидті қосылыстарымен

гибридті композиттері болып табылады.

Зерттеу пәні. Өтпелі металдардың оксидті және сульфидті қосылыстарымен модификацияланған КНҚ және олардың гибридті композиттерінің СБР-дегі морфологиялық, құрылымдық және электрокаталитикалық қасиеттері.

Зерттеу міндеттері:

1. Сыйымдылықтық байланысқан плазма арқылы күшейтілген химиялық бу фазасынан тұндыру (CCP-PECVD) әдісімен алынған КНҚ-дың морфологиясына, құрылымына және электрохимиялық қасиеттеріне төсеме түрінің және синтез уақытының әсерін зерттеу.
2. Вольфрам оксидімен (WO_3) модификацияланған КНҚ негізіндегі композиттік электродтар алу және олардың СБР-дегі электрокаталитикалық белсенділігін зерттеу.
3. Азотпен легирленген КНҚ-ға бекітілген аммоний тиомолибдаты ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$) жабындарын синтездеу және олардың каталитикалық қасиеттері мен берік қызмет ету мерзімін зерттеу.

Зерттеу әдістері. Үлгілердің морфологиясы мен микроқұрылымы сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) және өткізуші электрондық микроскопия (ӨЭМ) әдістерімен зерттелді, ал бет топографиясы мен кедір-бұдырлық параметрлері атомдық-күштік микроскопия (АКМ) әдісімен зерттелді. Материалдардың элементтік құрамы энергетикалық-дисперсиялық спектроскопия (ЭДС) әдісімен, ал химиялық құрамы мен элементтердің электрондық күйлері рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS) әдісімен анықталды. Құрылымдық және тербелмелі қасиеттер Раман спектроскопиясы көмегімен, кристалдық құрылым мен фазалық құрам рентгендік дифракция (XRD) әдісімен, ал шығу жұмысы ультракүлгін фотоэлектрондық спектроскопия (UPS) әдісімен зерттелді. Электродтардың СБР-дегі электрокаталитикалық қасиеттері стандартты үш электродты электрохимиялық ұяшықта сызықтық және циклдік вольтамперометрия және электрохимиялық импедансты спектроскопия (ЭИС) әдістерімен зерттелді.

Қорғауға шығарылатын ережелер:

1. CCP-PECVD процесінде төсеме түрі мен синтез уақыты КНҚ құрылымы мен электрохимиялық қасиеттерін қалыптастырудың анықтаушы факторлары болып табылады. Диэлектриктен металл төстемелерге өту наноқабырғалардың жедел өсуіне және тығыздығының артуына әкеледі, ал синтез уақытының ұлғаюы зарядтың тасымалдану кедергісінің төмендеуіне ықпал етеді (Ті үшін: ~7789 Ом-нан ~2664 Ом-ға дейін), бұл төсемелердің жылу өткізгіштігі мен бет энергиясындағы айырмашылықтармен түсіндіріледі, олар газ қоспасының ыдырау кинетикасына және көміртекті наноқабырғалардың нуклеация мен өсу процестеріне әсер етеді.
2. Қалыптасқан Ті/КНҚ/WO_3 электроды СБР-де жоғары каталитикалық белсенділік көрсетеді, мұнда КНҚ-дың өткізгіш үш өлшемді матрицасы зарядтың тиімді тасымалдануын қамтамасыз етеді, ал WO_3 каталитикалық белсенді орталықтар қалыптастырады. Бұл ретте КНҚ/WO_3 фазааралық шекарасы зарядтың тасымалдану кедергісін R_{ct} төмендетеді (~7839 Ом-нан

~702 Ом-ға дейін) және электрохимиялық белсенді бетті (~2,5 есе) ұлғайтады, бұл артық кернеудің $\eta_{10} \approx 40{,}9$ мВ-қа дейін төмендеуіне және СБР кинетикасының жеделдеуіне (Тафель ≈ 76 мВ·дек$^{-1}$) әкеледі.

3. Ti/N-УНС/АТМ электроды СБР-да жоғары белсенділік көрсетеді: аса кернеуі 45 мВ, ал Тафель көлбеуі – 82 мВ·дек$^{-1}$ құрайды. Белсенділік молекулалық Mo-S кластерлері мен өткізгіш N-УНС матрицасының синергиялық өзара әрекеттесуімен байланысты. СБР процесі барысында $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$ аморфты MoS_x-ке қайта құрылып, терминалдық S^{2-} орталықтарының мөлшері артады, бұл сутектің оңтайлы адсорбциясын және зарядтың тиімді тасымалдануын қамтамасыз етеді. 20 сағат жұмыс істегеннен кейін бастапқы белсенділіктің 98%-ы сақталады.

Диссертациялық жұмысты орындау барысында алынған және белгіленген **зерттеудің негізгі нәтижелері:**

Диссертация СБР тиімділігін арттыру мақсатында КНҚ синтезін, құрылымын және электрохимиялық қасиеттерін, сондай-ақ олардың негізіндегі гибридті электрокаталитикалық жүйелерді кешенді зерттеуге арналған. Жұмыстың өзектілігі асыл металдар негізіндегі материалдарды алмастыра алатын тиімді, тұрақты және қолжетімді электрокатализаторларды жасау қажеттілігімен негізделеді.

1. Кварц, SS304, Та және Ті төсеніштерінде CCP-PECVD әдісімен синтезделген КНҚ-ның әртүрлі морфология мен құрылымға ие екендігі көрсетілді, бұл төсеніштердің табиғатымен байланысты. Металдық төсеніштер, әсіресе Ті, қабырғаларының тығыздығы мен қалыңдығы жоғары КНҚ-ның қарқынды өсуіне ықпал етеді. КНҚ морфологиясының электрохимиялық қасиеттерге айтарлықтай әсер ететіні анықталды: Ti/КНҚ жүйесінде тұндыру уақытының артуымен катодтық токтың жоғарылауы байқалады, бұл тиімді өткізгіш қаңқаның қалыптасуымен және фазалар арасындағы берік өзара әрекеттесумен байланысты.

2. КНҚ өткізгіш үшөлшемді архитектураны қамтамасыз ететін, ал WO_3 каталитикалық компонент қызметін атқаратын Ti/УНС/WO_3 электроды әзірленді. XRD және Раман спектроскопиясы WO_3 моноклиндік фазасының қалыптасқанын, ал XPS W^{6+} күйінің басым екенін растады. 0,5 М H_2SO_4 ерітіндісінде электрод СБР кезінде жоғары белсенділік көрсетті: 10 мА/см^2 ток тығыздығындағы $\eta_{10} = 40{,}9$ мВ артық кернеу және 76 мВ/дек Тафель көлбеуі алынды. Электрохимиялық сынақтар және жұмыс аяқталғаннан кейінгі талдау заряд тасымалдауға кедергінің төмен екенін, құрылымның сақталғанын және электродтың жоғары ұзақмерзімді тұрақтылығын растады.

3. Азотпен легирленген КНҚ негізінде Mo-S молекулалық кластерлері бар Ti/N-КНҚ/АТМ электрокатализаторы әзірленді. Аэрозольдік тұндыру әдісі АТМ мөлшерін және белсенді орталықтардың тығыздығын бақылауға мүмкіндік берді. Ең оңтайлы конфигурация тоғыз тұндыру циклінен тұратын жүйе болды. Электрод 10 мА/см^2 ток тығыздығында 45 мВ артық кернеу және 82 мВ/дек Тафель көлбеуін көрсетті. 20 сағат үздіксіз жұмыс істегеннен кейін бастапқы белсенділіктің шамамен 98%-ы сақталды, бұл жүйенің жоғары тұрақтылығын дәлелдейді.

Осылайша, КНҚ-ны оксидтік және молекулалық каталитикалық компоненттермен үйлескен өткізгіш әрі дамыған қаңқа ретінде пайдалану жоғары белсенді және тұрақты СБР электрокатализаторларын жасаудың тиімді тәсілі екені көрсетілді. Әзірленген жүйелерді салыстырмалы түрде қарапайым және масштабтауға болатын әдістерді қолдану арқылы алуға болады.

Жұмыстың жаңалығы.

– CCP-PECVD әдісінде төстеме түрінің (диэлектриктік және металдық) және синтез уақытының КНҚ морфологиясының қалыптасуына, графитизация дәрежесіне және электрохимиялық қасиеттеріне әсері бірінші рет кешенді түрде зерттелді.

– CCP-PECVD және магнетронды шашырату әдістерін біріктіру арқылы алынған жаңа Ti/КНҚ/WO_3 композиттік электроды әзірленді және эксперименталды түрде негізделді, ол электрохимиялық белсенді беттің ұлғаюын, зарядтың тасымалдану кедергісінің төмендеуін және СБР кинетикасының жеделдеуін қамтамасыз етеді.

–Азотпен легирленген КНҚ негізіндегі $(NH_4)_2Mo_3S_{13}$ жабындары (Ti/КНҚ/АТМ) бірінші рет жүзеге асырылды және зерттелді, олар СБР-де жоғары белсенділік пен ұзақ мерзімді тұрақтылық көрсетеді.

Жұмыстың ғылыми-практикалық маңыздылығы.

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері материалтану, нанотехнология және сутегі энергетикасы салалары үшін іргелі және қолданбалы маңызға ие. WO_3 және АТМ молекулалық кластерлерімен КНҚ-ны функционалдандырудың әзірленген әдістері СБР үшін тиімді электрокатализаторларды алуға мүмкіндік береді. СБР кезінде әзірленген материалдардың жоғары электрокаталитикалық белсенділігі мен тұрақтылығы олардың асыл металдар негізіндегі катализаторларға қолжетімді балама ретінде перспективалы екенін көрсетеді. Қолданылған синтез әдістерінің технологиялық қарапайымдылығы мұндай электродтар өндірісін масштабтау мүмкіндігін қамтамасыз етеді.

Алынған нәтижелердің **дұрыстығы мен негізділігі** диссертацияны орындау барысында алынған эксперименталды деректермен расталады. Қосымша нәтижелердің сенімділігі жоғары импакт-факторы бар халықаралық деңгейдегі журналдардағы жарияланымдармен расталады.

Жарияланымдар. Диссертация материалдары бойынша Scopus және Web of Science жоғары рейтингті журналдарында 3 мақала (2-Q1 және 1-Q2) және ҚР ҰҒҚ ҒЖБССҚК ұсынған басылымдарда 3 мақала дайындалып жарияланды.

Scopus және Thomson Reuters халықаралық ғылыми деректер базаларына кіретін импакт-факторы бар мақалалар:

– **Zhumadilov B. Y.**, Zhumadilov R. Y., Nemkayeva R. R., Markhabayeva A. A., Bozheyev F., Ramazanov T. S., Yerlanuly Y., Gabdullin M. T. Influence of Substrate Type and Synthesis Time on Morphological and Structural Properties of Carbon Nanowalls // Advanced Physics Research. – 2025. – 4(12). – e00156.

– **Zhumadilov B. Y.**, Zhumadilov R. Y., Nemkayeva R. R., Markhabayeva A.

A., Ramazanov T. S., Yerlanuly Y., Gabdullin M. T. WO_3-modified carbon nanowall electrodes for efficient hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. – 2026. – 223. – 154356.

– Zhumadilov R. Y., Markhabayeva A. A., **Zhumadilov B. Y.**, Nemkayeva R. R., Bozheyev F., Akhtanova G., Xu F., Yerlanuly Y., Gabdullin M. T. Ammonium thiomolybdate ($(NH_4)_2Mo_3S_{13}$) coatings on N-doped carbon nanowalls as optimal and durable electrocatalysts for hydrogen evolution // Chemical Engineering Journal Advances. – 2026. – 101163.

Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті (ҚР ҰӘҚ ҒЖБССҚК) ұсынған басылымдарда жарияланған мақалалар:

– **Zhumadilov B. Y.,** Zhumadilov R. Y., Nemkayeva R. R., Markhabayeva A. A., Gabdullin M. T., Yerlanuly Y. Role of synthesis time in shaping the morphology and structure of carbon nanowalls // Recent Contributions to Physics. – 2024. – 94(3), – P. 80-86.

– Zhumadilov R. Y., **Zhumadilov B. Y.,** Nemkayeva R. R., Kondo H., Markhabayeva A. A, Yerlanuly Y., Gabdullin M. T., Hori. M. In-situ Raman analysis of carbon nanowalls during electrochemical measurement // Physical Sciences and Technology. – 2025. – 12(1-2), – P. 57-67.

– **Жумадилов Б. Е.** Влияние длительности синтеза на морфологию и структуру углеродных наностенок на поверхности углеродной бумаги // Recent Contributions to Physics. – 2026. – 96(1), – P. 39-47.

Жұмысты апробациялау. Диссертациялық жұмысты орындау барысында алынған нәтижелер семинарларда, сондай-ақ 18th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science халықаралық конференциясында (2025 жылғы 3-7 наурыз, Чубу университеті, Жапония) ұсынылып, талқыланды.

Автордың жеке үлесі. КНҚ негізіндегі гибридті композиттерді синтездеу және қасиеттерін зерттеу автормен өз бетінше орындалды. Ғылыми міндеттерді қою, алынған эксперименталды деректерді талдау және талқылау ғылыми кеңесшілермен бірлесіп жүргізілді.

Тақырыптың ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспарымен және әртүрлі мемлекеттік бағдарламалармен байланысы. Диссертациялық жұмыс мынадай ғылыми-зерттеу жобасы шеңберінде орындалды: BR28712419 (2025-2027 жж.) «Көміртекті наноқабырғалар: қазіргі заманғы электрондық құрылғылардағы синтезді, қасиеттерді және қолданысты кешенді зерттеу».

Диссертациялық жұмыстың құрылымы мен көлемі.

Диссертациялық жұмыс шартты белгілер мен қысқартулар тізімін, кіріспені, 4 бөлімнен тұратын негізгі бөлімді, қорытындыны және әдебиеттер тізімін қамтиды. Жұмыстың жалпы көлемі 142 бетті құрайды, 99 сурет, 6 формула, 30 кесте және 213 библиографиялық дереккөз бар.