АҢДАТПА

диссертациялық жұмыстың тақырыбы

«ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ КҮН ЭЛЕМЕНТТЕРІНЕ АРНАЛҒАН КҮРДЕЛІ ОКСИДТІ ЖҮЙЕЛЕР НЕГІЗІНДЕГІ ЖАҢА ЖАРТЫ ӨТКІЗГІШ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ ЖӘНЕ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ»

6D071000 (8D07110) – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесіне ұсынылған

ПУЗИКОВА ДАРЬЯ СЕРГЕЕВНА

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыста металл қоспаларымен модификацияланған, мыс-висмут күрделі оксидтік жүйесі негізіндегі жұқа қабықшалардың құрылымы мен фотоэлектрохимиялық қасиеттерінің эксперименттік зерттеу нәтижелері ұсынылған.

Тақырыптың өзектілігі.

Фотоэлектрохимиялық күн элементтері (PECC - photoelectrochemicall cell) күн энергиясын фотоэлектрохимиялық реакциялар арқылы электр энергиясына түрлендіруге арналған құрылғылар болып табылады. Дәстүрлі күн батареяларының жұмысы жартылай өткізгіш құрылымдардағы фотоэлектрлік әсерге негізделген болса, фотоэлектрохимиялық күн элементтерінің (PECC) жұмысы электр тогының пайда болуын қамтамасыз ететін электрохимиялық процестерге негізделген.

PECC жұмысы фотосезімтал материалдардың (TiO_2, ZnO, CdSe және т.б.) күн сәулесін сіңіру қабілетіне негізделген. Бұл процесс электрон-кемтік жұптарының түзілуіне әкеледі, ал олардың тұйық электролиттік жүйеде бөлінуі мен тасымалдануы тотығу-тотықсыздану (редокс) реакцияларының жүруімен және электр тогының пайда болуына ықпал етеді.

Фотоэлектрохимиялық күн элементтерінің маңызды артықшылықтарының бірі – олардың экологиялық қауіпсіздігі; күн энергиясы мен химиялық реакцияларды пайдалану кезінде зиянды шығарындылардың болмауы PECC тұрақты және жаңартылатын энергия көзіне айналдырады. Дәстүрлі кремний негізіндегі күн батареяларымен салыстырғанда, PECC шашыраңқы немесе әлсіз жарық жағдайында да жоғары тиімділік көрсетеді, әсіресе төмен жарық жағдайларын қолданылады, бұл олардың қолдану аймағын кеңейтуге мүмкіндік береді. Қосымша артықшылықтары ретінде PECC төмен шығынды процестермен, соның ішінде баспа және химиялық әдістермен өндірудің қарапайымдылығы, сондай-ақ оларды әртүрлі құрылғылармен біріктіру және масштабтау мүмкіндігі бар.

Көрсетілген қасиеттер PECC қолданудың кең спектрін қамтамасыз етеді, мысалы, күн сәулесін электр энергиясына түрлендіру (TiO_2 негізіндегі элементтер, соның ішінде Гретцель элементтері сияқты), сондай-ақ фотоэлектрохимиялық су бөлу арқылы сутегі алу - сутегі энергетикасының ең перспективті бағыттарының бірі. Қазіргі зерттеулер осы процестің өнімділігін арттыруға мүмкіндік беретін тиімді материалдарды әзірлеуге бағытталған.

Ұзақ уақыт бойы РЕСС үшін ең перспективты қосылыстар ретінде металл оксидтері (TiO_2, ZnO, SnO) мен құрамында метиламмоний (CH_3NH_3), металл катионы (көбінесе Pb^{2+}) және галогениді (I^- немесе Br^-) бар перовскиттер қарастырылды. Алайда, тиімділіктің жоғары көрсеткіштеріне қарамастан, бұл қосылыстардың практикалық қолданысы екі маңызды факторға байланысты шектеледі. Біріншіден, олардың құрамында қорғасынның болуына байланысты токсикалогиялығы, бұл қоршаған орта мен адам денсаулығына ықтимал қауіп тудырады. Екіншіден, төмен термодинамикалық және химиялық тұрақтылық: ультракүлгін сәулелену, ылғал мен температура әсерінен перовскитті материалдар тез ыдырауға бейім, бұл олардың пайдалану сипаттамалары мен нақты қолдану жағдайларындағы жұмыс сенімділігін едәуір төмендетеді. Осыған байланысты, аталған кемшіліктері жоқ, бірақ электрондық құрылымы ұқсас балама қосылыстарды іздеу бойынша белсенді зерттеулер жүргізілуде.

Фотоэлектрохимиялық күн элементтері материалдарын әзірлеудің өзекті бағыттарының бірі – висмут құрамды қосылыстарды пайдалану. Мұндай қосылыстар теллур, кадмий немесе қорғасын негізіндегі дәстүрлі жартылай өткізгіштермен салыстырылатын фотоэлектрлік сипаттамаларға ие, сонымен қатар химиялық тұрақтылығы жоғары және экологиялық қауіпсіз болып табылады. Осы тұрғыда $CuBi_2O_4$ күрделі оксидтік қосылысы ерекше қызығушылық тудырады. Ол спектрдің көрінетін бөлігінде күн энергиясын сіңіруге оңтайлы тиым салынған аймақтың еніне (1,6–1,8 эВ), жоғары термиялық және химиялық тұрақтылыққа, өндіру мен пайдалану кезінде уыттылықтың болмауына, бастапқы реагенттердің қолжетімділігі мен арзандығына байланысты РЕСС фотокатодтары үшін перспективті материал болып табылады.

Теориялық зерттеулерді талдау нәтижесінде $CuBi_2O_4$ фотокатодтарын қолдану арқылы күн энергиясын түрлендіру тиімділігі шамамен 24%-ға жету мүмкіндігі қорытындыланған. Алайда, эксперименттік нәтижелерден фототок пен кванттық тиімділіктің есептік мәндеріне практикада әзірше қол жеткізу мүмкін емес екені байқалады.

Бұл $CuBi_2O_4$ қосылысындағы заряд тасымалдағыштарының диффузиялық ұзындығы (10–52 нм) жарықтың ену тереңдігінен әлдеқайда қысқа болуымен, заряд тасымалдағыштардың қозғалғыштығының ($1{,}2\cdot10^{-3}$ см² $В^{-1}с^{-1}$) және олардың өмір сүру уақытының (32–819 нс) төмендігімен, сондай-ақ қосылыстағы меншікті ақаулардың болуы заряд тасымалдағыштарының рекомбинация процесін арттырумен байланысты. Бұл мәселені шешудің тиімді тәсілдерінің бірі – $CuBi_2O_4$ жұқа қабықшаларына бақыланатын қоспаларды енгізу және олардың бетін құрылымдау. Жоғарыда айтылғандарды ескере отырып, $CuBi_2O_4$ жартылай өткізгіш жұқа фотосезімтал қабықшаларды алудың қарапайым технологиясын әзірлеу, оларды модификациялау және олардың құрылымы мен фотоэлектрохимиялық қасиеттерін зерттеу материалтанудың маңызды теориялық және қолданбалы міндеті болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты $CuBi_2O_4$ мыс-висмут күрделі оксидтік жүйесінің күміс (Ag) және платина (Pt) қоспаларымен

модификацияланған жұқа қабықшаларының құрылымы мен фотоэлектрохимиялық қасиеттерін зерттеу және оларды фотоэлектрохимиялық күн элементтерінде пайдалану болып табылады.

Зерттеудің міндеттері:

–Мыс-висмуттың күрделі оксидті жүйесі $CuBi_2O_4$ негізіндегі жұқа қабықшаларды электрохимиялық тұндыру әдісімен алу технологиясын әзірлеу және оңтайландыру, содан кейін электрохимиялық тұндыру әдісімен бірлескен қондыру әдісі арқылы күміс (Ag) қоспаларын енгізу және платина (Pt) нанобөлшектерін жағу арқылы беттік модификация жүргізу;

– $CuBi_2O_4$ күрделі оксидтік жүйелі жұқа қабықшаларының, сондай-ақ күміс (Ag) қоспасымен және платина (Pt) нанобөлшектерімен модификацияланған қабықшалардың құрылымын спектроскопиялық және дифракциялық әдістермен зерттеу;

– $CuBi_2O_4$ күрделі оксидтік жүйелі жұқа қабықшаларының модификацияға дейінгі және кейінгі фотоэлектрохимиялық қасиеттерін зерттеу;

– $CuBi_2O_4$, күрделі оксидтік жүйелі жұқа қабықшаларын, модификацияланған $CuBi_2O_4$(Ag) және $CuBi_2O_4$/Pt жұқа қабықшаларын ФЭХКЭ-де пайдалану перспективаларын зерттеу.

Зерттеу объектісі. Электрохимиялық тұндыру әдісімен алынған $CuBi_2O_4$ құрамды мыс-висмут күрделі оксид жүйесінің қабықшалары, сондай-ақ бірге тұндыру әдісімен күміс қоспасы және dip coating әдісімен платина нанобөлшектерімен модификацияланған $CuBi_2O_4$ қабықшалары.

Зерттеу пәні. Күміс қоспасымен және платина нанобөлшектерімен модификацияланған мыс-висмут күрделі оксидтік жүйелі қабықшаларының құрамы, құрылымы және фотоэлектрохимиялық қасиеттері.

Қорғауға шығарылатын негізгі қағидалар:

1. Күміспен модификацияланған мыс-висмуттың күрделі оксидті жүйесі $CuBi_2O_4$ негізіндегі жұқа қабықшаларды бір сатылы электрохимиялық бірге тұндыру әдісі арқылы берілген құрылыммен алу мүмкін. $CuBi_2O_4$(Ag) қабықшаларында күміс атомдары кристалдық торға ішінара енеді, висмут атомдарын алмастырады, сондай-ақ қабықшалардың бетінде Ag_2O және Ag–O оксидтерінің қоспасы түрінде болады.
2. $CuBi_2O_4$ қабықшалардың бетін платинамен тиімді модификациялау H_2PtCl_6 қоспасын қолданып, оңтайландырылған dip coating әдісі арқылы жүзеге асады. Нәтижесінде $CuBi_2O_4$ қабықшалардың бетінде ұзындығы шамамен 100–200 нм және диаметрі 40 нм дейін жететін инеге ұқсас Pt^0 күйіндегі платина құрылымдары түзіледі, олар матрицамен химиялық байланыс түзбейді.
3. $CuBi_2O_4$ күрделі оксидтік жүйелі жұқа қабықшалары негізіндегі фотокатодтардың кванттық тиімділігін (4 есе) арттыру үшін қабықша матрицасына 1 ат. % дейін күмісті енгізу арқылы жүзеге асырылады.
4. $CuBi_2O_4$ күрделі оксидтік жүйелі жұқа қабықшалардың бетіне 10 ат.% дейін платина нанобөлшектерін dip coating әдісімен модификациялау фотокаталитикалық процестегі сутек шығымын 7 есе арттырады.

Эксперименттік және теориялық әдістер. Қабықшалардың құрамы мен құрылымы энергодисперсиялық талдау (EDS), электрондық дифракция, сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ), раман спектроскопиясы, жоғары ажыратымды рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (ВР РФЭС) әдістерімен зерттелді. Және де фотоэлектрохимиялық қасиеттерді зерттеуде РЕС әдістері пайдаланылды.

Ғылыми жаңалығы:

1. Алғаш рет күміспен модификацияланған $CuBi_2O_4$ жұқа қабықшаларын алу үшін бір сатылы электрохимиялық әдіс әзірленді. Күміс атомдарының кристалдық торда висмут атомдарын ішінара алмастыратыны және қабаттардың бетінде Ag_2O мен Ag–O оксидтік формалары түрінде болатыны анықталды.
2. $CuBi_2O_4$ қабықшалары бетін платинамен модификациялаудың оңтайландырылған тәсілі ұсынылып, жүзеге асырылды. Бұл үшін H_2PtCl_6 прекурсоры қолданылатын dip coating әдісі пайдаланылды. Осы әдістің нәтижесінде матрицамен химиялық байланыспайтын Pt^0 күйіндегі инеге ұқсас металл платина наноқұрылымдары қабат бетінде қалыптасады.
3. Алғаш рет $CuBi_2O_4$ жұқа қабықшаларын 1 ат.% дейінгі концентрацияда күміспен легирлеу фотокатодтардың кванттық тиімділігін 4 есеге арттыратыны көрсетілді. Фотоэлектрохимиялық белсенділіктің артуы Bi^{3+} иондарын бір валентті Ag^+ иондарымен алмастырумен, аниондық вакансиялардың түзілуімен, тесіктер концентрациясының артуымен және заряд тасымалдаушылардың рекомбинация жылдамдығының төмендеуімен байланысты.
4. Алғаш рет $CuBi_2O_4$ қабықшалар бетін Pt нанобөлшектерімен (10 ат.%-ға дейін) модификациялау фотокаталитикалық процесте сутек шығуын 7 есеге арттыратыны анықталды. Бұл платинаның фазалық белсенділігінің және катализдік тиімділігінің артуымен түсіндіріледі.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми-зерттеу бағдарламаларымен байланысы. Диссертациялық жұмыс ҚР БҒМ ҒК ғылыми зерттеулерді гранттық қаржыландыру бағдарламасы бойынша ҒЗЖ шеңберінде келесі тақырыптар бойынша орындалды: AP05130392 «Жаңа жартылай өткізгіш материалдарды қолдану арқылы фотоэлектрохимиялық күн батареяларының энергия тиімділігін арттыру» (2018-2020 жж.), AP08856338 «Висмуттың жұқа қабатты жартылай өткізгіш қосылыстары негізіндегі фотоэлектрохимиялық күн батареялары» (2020-2022).

Жұмысты апробациялау аль-Фараби атындағы ҚазҰУ Қатты дене физикасы және сызықты емес физика кафедрасының семинарларында және 15 халықаралық ғылыми конференцияларында өткізілді, соның ішінде: The 70th Annual Meeting of the ISE. Electrochemistry: Linking Resources to Sustainable Development (Durban, South Africa); Халықаралық қатысумен Жас химик-ғалымдардың XXII Бүкілресейлік конференциясы (Нижний Новгород қ., Ресей); «Микроэлектроникадағы электронды-сәулелік технологиялары және рентгендік оптика» бірлескен конференциясы (Черноголовка қ., Ресей); III Халықаралық ғылыми-практикалық конференция «Электрохимия, экология және коррозиядан қорғаудың өзекті мәселелері» (Тамбов қ., Ресей) - баяндама

«Эксперименттің филиграндық техникасы» номинациясы бойынша марапатталды; $6^{th}/7^{th}/8^{th}/10^{th}/12^{th}$ International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2018/2019/2020/2022/2024, Almaty/Nur– Sultan, Kazakhstan) - 2020 жылы баяндама «Үздік постерлік баяндама» номинациясымен марапатталды.

Диссертация материалдары бойынша 25 баспа жұмысы, оның ішінде Scopus және Web of Science дерекқорларына кіретін журналдарда 4 жарияланым (2 articles (Q2-Q3)+2 proceedings), ҚР БҒМ БҒСБК ұсынған басылымдарда 5 басылым (1 патентті қоса алғанда), халықаралық конференциялар материалдарында 15 жұмыс.

Алынған нәтижелердің сенімділігі мен негізділігі заманауи әдістерді қолдана отырып, заманауи сертификатталған жабдықта жүргізілген зерттеулерге негізделген. Зерттеу нәтижелері бойынша пайдалы модельге патент алынды № 4771, 11.03.2020 ж. Фотоэлектрохимиялық қолдану үшін композициялық мыс-висмут оксиді электродты өндіру әдісі.

Зерттеудің практикалық маңыздылығы

Жұмыста мыс-висмут күрделі оксид $CuBi_2O_4$(Ag) жүйесі арқылы алынған қабықшаларды қолдану нәтижесінде фототок тығыздығының мәні 4 есеге артқаны, сондай-ақ фотокаталитикалық үдерісте фотоэлектрод ретінде қолданылған $CuBi_2O_4$/Pt қабықшалары негізінде сутек шығымының 7 есеге артқаны анықталды. Осылайша, мыс-висмут күрделі оксид $CuBi_2O_4$ жүйесінің жұқа қабықшалардың құрылымын зерттеу нәтижелері мен әзірленген технологиялары модификацияланған $CuBi_2O_4$(Ag) және $CuBi_2O_4$/Pt қабықшаларын фотоэлектрохимиялық және фотокаталитикалық үдерістерде фотоэлектрод ретінде пайдалану мүмкіндігін көрсетеді, бұл материалтану мен жаңа материалдар технологиясының іргелі және қолданбалы міндетін дамыту үшін маңызды.

Диссертанттың жеке үлесі

Зерттеу тобы құрамында автор күрделі оксидтік мыс-висмут ($CuBi_2O_4$) жүйесінің жұқа қабаттарын алу технологиясын және қоспалық, сондай-ақ беткі модификациялау әдістемесін әзірледі. $CuBi_2O_4$ қабаттарының модификацияға дейінгі және кейінгі құрылымы, құрамы мен фотоэлектрохимиялық қасиеттері спектроскопиялық және дифракциялық әдістермен зерттелді. Автор РФЭС әдісімен құрылымды жеке зерттеп, СЭМ, электрондық дифракция, РФЭС, Раман спектроскопиясы және ФЭХ әдістерімен алынған нәтижелерге талдау жүргізді. Қорғалатын тұжырымдар, негізгі нәтижелер мен қорытындылар ғылыми кеңесшілермен бірлесіп тұжырымдалған.

Диссертацияның көлемі мен құрылымы

Диссертация белгілер мен қысқартулар тізімін, кіріспені, төрт бөлімнен тұратын негізгі бөлікті, қорытындыны және пайдаланылған дереккөздердің тізімін қамтиды.

Диссертация 50 суреттен, 18 кестеден және 219 пайдаланылған әдебиет көзінен тұрады, жалпы көлемі 138 баспа бетті құрайды.