әл - Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті

ӘОЖ 539.216.1; 539.232; 546.824-31; 546.62 қолжазба құқығында

ҚАДІР МЕРУЕРТ ФАЗЫЛХАНҚЫЗЫ

Металл оксидтерінің көпфункционалды нанокеуекті мембраналары және оларға негізделген наноталшықтардың құрылымдық ерекшеліктері

8D07112 – Наноматериалдар және нанотехнологиялар

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін
диссертациялық жұмыс

Отандық ғылыми жетекші:
PhD докторы, доцент м.а.
Алпысбаева Б.Е.

Шетелдік ғылыми кеңесші:
PhD докторы
Смирнов В.Ю.
Юлих зерттеу орталығы,
Юлих, Германия

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2024

МАЗМҰНЫ

ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН ШАРТТЫ БЕЛГІЛЕР.....3
КІРІСПЕ.....4
1 ӘДЕБИ ШОЛУ.....9
1.1 Титан диоксидінің құрылымы….....9
1.1.1 Анодты титан диоксиді негізіндегі кеуекті құрылымдар.....10
1.1.2 TiO_2 наноқұрылымдарын синтездеу әдістері.....12
1.1.3 Титан диоксиді негізіндегі наноқұрылымдардың қолданылу аясы.....14
1.2 Беттік күшейтілген Раман шашырауы (SERS).....18
1.3 Анодты алюминий оксидінің құрылымы және қасиеттері 19
1.3.1 Al_2O_3 наноталшықтарын алу әдістері.....22
1.3.2 Кеуекті анодты алюминий оксиді негізіндегі мембраналар 23
1.3.3 Анодты кеуекті Al_2O_3 қолданудың заманауи аспектілері.....25
2 ТӘЖІРИБЕ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ.....30
2.1 Материалдар мен химиялық реактивтер.....30
2.2 TiO_2 нанотүтікшелерін және наноталшықтарын синтездеу.....30
2.3 TiO_2 наноқұрылымдарын күміспен модификациялау.....31
2.4 Al_2O_3 наноталшықтары негізіндегі мембраналарды алу және олардың гидрофильді қасиеттерін анықтау.....32
2.5 Кеуекті мыс оксидін алу.....32
2.6 Зерттеу әдістемелері.....33
3 ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ АНОДТАУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН МЕТАЛЛОКСИДТІ КЕУЕКТІ ҚАБАТТАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН МОРФОЛОГИЯСЫ.....36
3.1 Анодтау кернеуі мен уақытының TiO_2 морфологиясына әсерін анықтау.....36
3.2 Титан диоксиді негізіндегі нанотүтікшелердің қалыптасуына электролит типінің әсерін зерттеу.....42
3.3 Титан диоксиді нанотүтікшелерінің құрылымдық ерекшеліктері….....45
3.4 Термиялық өңдеудің анодты TiO_2 құрылымына әсерін зерттеу.....51
3.5 Кеуекті Al_2O_3 негізіндегі наноталшықтардың қалыптасуына анодтау шарттарының әсерін зерттеу…….....55
4 МЕТАЛЛОКСИДТІ НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ФУНКЦИОНАЛДЫ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ….....63
4.1 Күміспен модификацияланған TiO_2 нанотүтікшелі және наноталшықты құрылымдардың SERS – белсенділігін зерттеу.....63
4.2 Анодтау процесімен алынған кеуекті мыс оксидінің беттік күшейтілген раман шашырау эффектісін зерттеу.....72
4.3 Кеуекті Al_2O_3 негізіндегі наноталшықты өтпелі мембраналардың гидрофильдік қасиеттері мен сүзгілеу қабілетін зерттеу.....75
ҚОРЫТЫНДЫ.....82
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ.....84
ҚОСЫМША А – Жарияланған мақалалар тізімі.....99

ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН ШАРТТЫ БЕЛГІЛЕР

TiO_2	титан диоксиді
Al_2O_3	алюминий оксиді
ТНТ	титан диоксиді нанотүтікшелері
ААО	анодты алюминий оксиді
$d_к$	кеуек диаметрі
ЖА	жұмсақ анодтау
ПН	плазмонды нанобөлшектер
NT	нанотүтікше
NG	наноталшық
Au	алтын
Ag	күміс
Nb	ниобий
Cu	мыс
ZnO	цинк оксиді
CO_2	көміртек диоксиді
NH_4F	аммоний фториді
$C_2H_6O_2$	этиленгликоль
H_3PO_4	ортофосфор қышқылы
$C_2H_2O_4$	қымыздық қышқылы
Ag_3PO_4	күміс ортофосфаты
$AgNO_3$	күміс нитраты
K_2HPO_4	калий гидроортофосфаты
$C_{16}H_{18}ClN_3SxH_2O$/МК	метилен көк бояғышы
$Na_3C_6H_5O_7$	натрий цитраты
CVD	газ фазасынан химиялық отырғызу
PECVD	плазмамен күшейтілген газ фазасынан химиялық отырғызу
MOCVD	металл органикалық газ фазасынан химиялық отырғызу
rGO	қалпына келтірілген графен оксиді
GO	графен оксиді
ITO	индий-қалайы оксиді
SERS	беттік күшейтілген раман шашырауы
LSPR	локализацияланған беттік плазмондық резонанс
RhB	родамин В
pH	сулы ерітінділердің қышқылдық мөлшері
$R_б$	беттік кедергі
УК	ультракүлгін сәулелену
СЭМ	сканирлеуші электронды микроскопия
AEF	аналитикалық күшейту коэффициенті
БСКЭ	бояғышпен сенсибилизацияланған күн элементтері

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыста басқарылатын морфологияға ие TiO_2 және Al_2O_3 негізіндегі наноқұрылымдалған көпфункционалды кеуекті және талшықты материалдарды зерттеу нәтижелері ұсынылған. Металоксидті нанокеуекті/наноталшықты қабаттардың құрылымдық ерекшеліктері және қасиеттері, сонымен қатар оларды қолдану мүмкіндіктері зерттелді.

Зерттеу өзектілігі. Соңғы уақытта электрохимиялық анодтау әдісі арқылы алынған алюминий оксиді және титан диоксидінің наноқұрылымдары олардың құрылымдық ерекшеліктері мен функционалдық қасиеттерінің әртүрлілігіне байланысты зерттеушілердің қызығушылығын арттыруда. Анодтау процесінің әртүрлі параметрлері мен шарттарын бақылау мүмкіндігі қажетті морфологияға (нанотүтікшелер, нанокеуектер, наноталшықтар), соның ішінде кеуектердің өлшеміне, түтікшелердің ұзындығына, кеуекаралық қашықтыққа, сондай-ақ қажетті кеуектер геометриясына қол жеткізуге жол ашады.

TiO_2 негізіндегі наноқұрылымдардың химиялық тұрақтылығы, фотокаталитикалық белсенділігі, биоүйлесімділігі, қолжетімділігі, коррозияға төзімділігі сияқты бірегей қасиеттерінің болуы оларды фотокатализаторлар ретінде, күн элементтерінде, газ датчиктерінде, суперконденсаторларда, сондай-ақ өздігінен тазару қабілетіне ие беттерді жасауда және аз концентрациялы заттарды анықтауда пайдаланылатын беттік күшейтілген раман шашырауына (SERS – surface-enhanced Raman scattering) арналған төсеніштердің негізі ретінде қолдануға мүмкіндік береді.

Қазіргі таңда коммерциялық SERS төсеніштері электромагниттік сәулеленудің тиімді плазмондық резонанстық жұтылуы байқалатын алтынның (Au) немесе күмістің (Ag) әртүрлі периодтық наноөлшемді құрылымдарына негізделген. Мұндай төсеніштердің бағасының қымбат, бір реттік болуы және жасалуында жоғары технологиялық әдістерді талап етуі олардың қолданысын шектейді. Аталған мәселені шешу үшін титан диоксидінің наноқұрылымды беттерімен Ag және Au тұратын комбинациялар белсенді түрде зерттелуде (TiO_2/Ag, TiO_2/Au). TiO_2/Ag және TiO_2/Au композиттерін SERS төсеніштері ретінде қолданудың маңызды артықшылығы тиімді адсорбциялауды және сигналдың плазмонды күшейту тиімділігін арттыратын үлкен меншікті беттік ауданмен қамтамасыз ететін титан диоксидінің нанотүтікшелер және наноталшықтар түріндегі жақсартылған морфологияларын жасау, сонымен қатар TiO_2 өздігінен тазару қабілеті есебінен төсеніштерді қайта пайдалану мүмкіндігімен байланысты.

Диссертациялық жұмыста титан диоксидінің нанотүтікшелері мен наноталшықтары негізіндегі SERS төсеніштерін жасауда алтын немесе мыс сияқты басқа плазмонды металдармен салыстырғанда беттік плазмондық резонансы айқынырақ байқалатын металл - күміс таңдалды.

Титан диоксиді наноқұрылымдарымен қатар, наноқұрылымдалған Al_2O_3 бойынша зерттеулер оларды сенсорлар мен сүзгілер ретінде кең қолданысқа мүмкіндік беретін ерекше физика-химиялық қасиеттеріне, жоғары адсорбциялық қабілетіне, басқарылатын құрылымдық ерекшеліктеріне және морфологиясына байланысты өзектілігін сақтауда. Сондай-ақ, алюминий оксидіне негізделген нанокеуекті өтпелі мембраналар суды органикалық ластаушы заттардан тазартуда және биомедициналық мақсатта биологиялық молекулаларды (ДНҚ, ақуыздар) бөліп алуда белсенді қолданылады.

Бүгінгі күні алюминий оксиді негізіндегі мембраналардың суды тазартуда сәтті қолданылуына қарамастан, сүзгілер жасау процесін қиындататын қосымша қабаттарды отырғызу, химиялық функционалдау және плазмалық өңдеу жолдарымен шешілетін нанокеуекті беттің гидрофобтылығына және сүзгілеудің төмен тиімділігіне байланысты туындайтын мәселелер бар. Берілген жұмыста аталған мәселені кеуекті Al_2O_3 мембраналарын құрылымдық модификациялау арқылы шешу ұсынылады. Біртұтас анодтау процесінің әртүрлі параметрлерін өзгерту арқылы кеуекті құрылымдардың бетінде наноталшықтарды қалыптастыру сүзгі өндірісінің қарапайымдылығын сақтай отырып, меншікті беттің ауданын және гидрофильділік деңгейін айтарлықтай арттыруға мүмкіндік береді. Осылайша, нанокеуекті және наноталшықты құрылымдардың комбинациясының гидрофильділікті арттыруы сұйықтықтың мембрана бетінде жылдам әрі біркелкі таралуына ықпал етеді. Наноталшықтар есебінен меншікті беттің ұлғаюы сүзгіленетін ерітінді мен мембрана арасындағы байланысты арттырып, ластаушы заттардың ұсақ бөлшектерін ұстауға мүмкіндік бере отырып сүзгілеу процесінің тиімділігін жоғарылатады.

Жоғарыда айтылғандарды ескере отырып, белгіленген морфологияға ие (нанокеуектер, нанотүтікшелер, наноталшықтар) металоксидті материалдарды алу және олардың қолдану аясын кеңейтетін құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу тақырыбы өзекті болып саналады.

Зерттеу объектісі. Al_2O_3 негізіндегі наноқұрылымдалған кеуекті/талшықты қабаттар, сондай-ақ, сәйкесінше Ag нанобөлшектерімен және наноқабықшаларымен модификацияланған TiO_2 нанотүтікшелері мен наноталшықтары.

Зерттеу нысаны. Белгіленген морфология мен қасиеттерге ие TiO_2 және Al_2O_3 негізіндегі кеуекті/түтікшелі/талшықты қабаттарды алудың анодтау процесінің технологиялық шарттары.

Диссертациялық зерттеуді орындау мақсаты. Металоксидті нанокеуекті және наноталшықты қабаттардың функционалдық қасиеттерін анықтау мақсатында оларды синтездеу және құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу.

Аталған мақсатты жүзеге асыру үшін келесі міндеттер орындалды:

- титан және алюминий оксидтеріне негізделген нанокеуекті және наноталшықты құрылымдарды алу әдісін меңгеру, сонымен қатар

электрохимиялық анодтау процесінің негізгі параметрлерінің олардың морфологиясына әсерін зерттеу;

- нанобөлшектер және наноқабықша түріндегі күміспен модификацияланған TiO_2 нанотүтікшелері мен наноталшықтарын SERS төсеніштері ретінде қолдану мақсатында зерттеу жүргізу;

- кеуекті алюминий оксиді негізінде наноталшықты өтпелі мембраналарды алу және олардың гидрофильді қасиеттері мен сүзгілеу қабілетін зерттеу.

Зерттеудің әдістемелік негізі – электрохимиялық анодтау процесі, химиялық жеміру, термиялық өңдеу, вакуумдық термиялық буландыру, ерітіндіден электрохимиялық отырғызу сияқты әдістерді құрайды.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы:

1. Белгіленген құрылымдық ерекшеліктерге ие түзілген титан диоксиді морфологиясының нанотүтікшеліден наноталшықты құрылымға өзгеруі анодтау параметрлерін басқару жолымен қол жеткізілетіндігі анықталды.

2. Күміс атомдарының наноқұрылымдалған TiO_2 төсеніштеріне отыруы титан диоксидінің құрылымдық ерекшеліктеріне тәуелді болатындығы көрсетілді: нанотүтікшелер бетінде - нанобөлшектер түрінде, ал наноталшықтарда – наноқабықша түрінде түзіледі. Күміспен модификацияланған нанотүтікшелермен салыстырғанда наноталшықтардың бетінде күмістің неғұрлым тығыз отыруы Раман сигналын күшейту үшін қажетті «hot spots» санын ұлғайтуға мүмкіндік беретіндігі анықталды.

3. Al_2O_3 негізіндегі кеуекті мембраналардың бетінде наноталшықтардың түзілуі гидрофильділіктің жоғарылауына алып келеді. Нәтижесінде, түзілген кеуекті-талшықты мембраналардың жақсартылған беттік құрылымы есебінен оларды тиімді сүзгілеуде пайдалануға болатындығы анықталды.

Қорғауға шығарылатын тұжырымдар:

1. Титан диоксиді морфологиясының нанотүтікшеден наноталшыққа өзгеруі 0.5 мас. % NH_4F бар этиленгликоль негізіндегі электролиттегі судың үлесін 10 мас.% - дан 2 мас.% - ға дейін төмендету кезінде электролит тұтқырлығының артуына байланысты фтордың диффузия жылдамдығының төмендеуі есебінен орын алады. Анодтау кернеуі мен уақытын өзгерту арқылы түзілген нанотүтікшелер мен наноталшықтардың кеуек диаметрі, қабырға қалыңдығы, түтікшелер мен талшықтардың ұзындығы сияқты құрылымдық параметрлерін басқаруға болады.

2. Титан диоксидінің құрылымдық ерекшеліктері отырғызылатын күмістің формасын анықтайды: нанотүтікшелер жағдайында - күміс нанобөлшектер ретінде, ал наноталшықтар жағдайында – наноқабықша түрінде отырады. Нанотүтікшелі TiO_2/Ag негізіндегі төсеніштерімен салыстырғанда наноталшықты TiO_2/Ag негізіндегі SERS төсеніштерін қолдану, талшықты TiO_2 – нің жақсартылған морфологиясына байланысты Ag «hot spots» тығыздығының артуы есебінен Раман сигналының интенсивтілігінің 2 есе ұлғаюына алып келеді. Бұл 10^{-12} моль концентрациялы метилен көк молекулаларын анықтауға мүмкіндік береді.

3. Кернеу мәні мен анодтау уақытын өзгерту арқылы басқарылатын құрылымдық параметрлерге ие алюминий оксидінің наноталшықты және кеуекті құрылымдарының комбинациясын қалыптастыруға болады. Қалыңдығы 10 микрон болатын кеуекті алюминий оксидіне негізделген наноталшықты өтпелі мембраналар бетінде диаметрі ~20 нм наноталшықтардың болуы есебінен гидрофильділік пен меншікті бетінің ауданының артуы екі реттік сүзгілеу кезінде судағы органикалық бояғыштардың концентрациясын 10 есе азайтуға мүмкіндік береді.

Зерттеудің ғылыми – тәжірибелік маңыздылығы.

1. Алғаш рет титан мен алюминийді анодтау кезінде қалыптасатын металоксидті наноталшықтарды қолдану мүмкіндіктері көрсетілген.

2. Аз концентрациялы (10^{-12} моль) органикалық молекулаларды анықтауға мүмкіндік беретін күміспен модификацияланған наноталшықты TiO_2 негізіндегі тиімді SERS төсеніштері алғаш рет алынды. Әртүрлі эталонды (анықтамалық) материалдарды таңдау және салыстыру нәтижелері TiO_2 наноталшықтары негізіндегі SERS төсенішінің күшейту коэффициентінің ең жоғары мәні $5.5 \cdot 10^7$ екенін көрсетті.

3. Алюминий оксиді негізіндегі кеуекті мембраналардың гидрофильді наноталшықты құрылымдармен комбинациясы суда еріген органикалық бояғыштарды тиімді сүзгілеуге мүмкіндік беретіндігі көрсетілді.

Автордың жеке үлесі. Диссертациялық жұмыста зерттелген барлық үлгілердің синтезін автор өзі жүргізді. Әдістерді меңгеру және анодтау параметрлерін таңдау жұмыстарын автор жеке өзі орындады. Синтезделген үлгілердің беттік морфологиясы мен элементтік құрамы, фазалық құрамы және комбинациялық шашырау спектрлері әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-нің инженерлік бейіндегі және ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертханасында, сонымен қатар Юлих зерттеу орталығында (Германия) қызметкерлерден құралған зерттеу тобымен бірлесіп жүргізілді. Алюминий оксиді негізіндегі мембраналардың сүзгілеу қабілетін бағалауды, сондай-ақ титан диоксиді негізіндегі наноқұрылымдарды күміс нанобөлшектерімен және наноқабықшасымен модификациялауды диссертант дербес жүргізді. Диссертациялық жұмыста алынған нәтижелерді талдау және талқылау ғылыми жетекші PhD Б.Е. Алпысбаевамен және шетелдік кеңесші PhD В.Ю. Смирновпен бірлесе жүргізілді. Диссертант ғылыми мақалаларды жазуға және жұмыс нәтижелерін семинарлар мен халықаралық конференцияларда қорғауға тікелей қатысты, сонымен қатар жүргізілген зерттеу нәтижелері бойынша жазылған негізгі ғылыми мақалалардың корреспондент авторы болып табылады.

Жүргізілген зерттеулердің апробациясы. Диссертациялық жұмыстың зерттеу нәтижелері келесідей халықаралық ғылыми конференцияларда көрсетіліп, қорғалды: «7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems», (INESS-2019, Алматы; INESS-2020, Астана); «IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus 2019», (Санкт-Петербург, 2019 және Мәскеу,

2021); «ФАРАБИ ӘЛЕМІ» халықаралық студенттер мен жас ғалымдар ғылыми конференциясы, (Алматы, 2020).

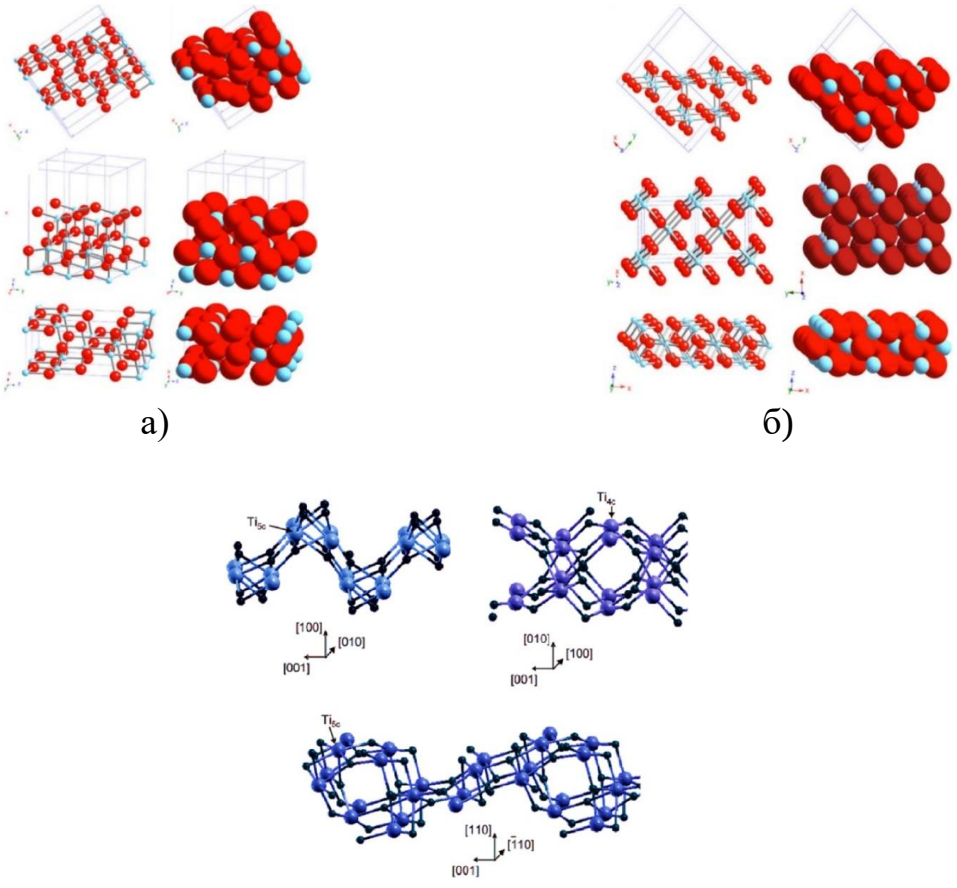
Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша 10 баспалық жұмыс жарияланды. Соның ішінде Scopus базасында CiteScore көрсеткіштік процентильге ие Q2, Q3 квартильдеріне кіретін журналдарда 2 мақала, ҚР БҒМ БҒСБК ұсынатын ғылыми журналдарда 4 мақала, халықаралық ғылыми - практикалық конференциялардың жинақтарында 4 ғылыми жұмыс жарияланды, олардың 2 Scopus базасына кіреді.

Диссертация құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс 56 суреттен, 7 кестеден және қосымшадан тұратын 100 бет көлемінде жазылған. Жұмыс қысқартулар мен шартты белгілер, кіріспе, 4 негізгі бөлім, қорытынды және 198 пайдаланылған әдебиеттер тізімін қамтиды.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Титан диоксидінің құрылымы

Титан диоксиді (TiO_2) табиғатта анатаз (тетрагоналды, кеңістіктік топ: $I4_1/amd$), рутил (тетрагоналды, $P4_2/mnm$) және брукит (орторомбты, Pbca) сияқты үш негізгі модификация түрінде кездеседі [1-3]. Фазалардың ішінде анатаз фазасы литий-ионды, натрий-ионды, қайта зарядталатын ионды батареяларында және энергияны сақтау құрылғыларында электродтар ретінде кеңінен қолданылады [4-6]. Анатаз фазасы үш өлшемді тізбекті құрайтын қабырғалардан және $I4_1/amd$ кеңістіктік тобы бар қатты бұрмаланған TiO_6 октаэдрлерден тұрады. Анатазды бір өлшемді, зигзаг тәрізді тізбекті октаэдрлерден тұратын қаптама ретінде қарастыруға болады. 1 суретте анатаз, рутил, брукит құрылымдарының бейнесі келтірілген. 1, а суреттен анатаз фазасының (101), (001) және (100) жазықтықтардан тұратынын көруге болады. Анатаз нанокристалдары үшін ең көп таралған қыры (101) жазықтығы болып табылады. (100) жазықтығы әдеттегі нанокристалдарда аз кездеседі және жазықтық оттегі көпірлі атомдарының қос қатарлары кезектесетін Ti 5-координаттық атомдарының қос қатарларынан тұрады [1].



Сурет 1. TiO_2 құрылымдарының сұлбалық бейнесі:
а) анатаз б) рутил в) брукит [1, 7]

Рутил үш негізгі кристаллографиялық жазықтықтан тұрады, олар: (001), (110) және (100). (110) және (100) жазықтықтары өте төмен энергияға ие, ал (110) - титанның екі атомымен байланысқан оттегі атомдарының көпірлі қатарларынан тұратын ең ыстыққа төзімді жазықтық болып табылады (сурет 1, б). (100) жазықтығында оттегінің көпірлі атомдарының кезектесетін қатарлары және Ti 5-координаттық атомдары бар. Ал (001) жазықтығы термиялық тұрғыдан тұрақтылығы төмен, 475°C жоғары температурада қайта түзіледі [1].

Анатаз бен рутил фазалары тетрагоналды құрылымға кристалданады және бір-бірінен қабырға параметрлерінің қатынасы (c/a) мәндерімен ерекшеленеді. Анатаз фазасы c/a ~2.5 мәнімен, ал рутил фазасы c/a 0.6 мәнімен кристалданады [8].

Брукит құрылымы бар титан диоксиді күрделі құрылымға ие ромбтық кристалдық жүйеге жатады. Оның орторомбты ұяшығында сегіз формула бірлігі бар (Pbca кеңістік тобы). Брукит құрылымын үш қабырғасы бар бұрмаланған TiO_6 октаэдрлерінің комбинациясы ретінде көрсетуге болады. 1, в суреттен брукит құрылымының схемалық көрінісі келтірілген. Брукит құрылымы (100), (010) және (110) жазықтықтарынан тұрады. Брукит фазасының рутил мен анатаз фазаларынан негізгі айырмашылығы брукитте Ti-O алты түрлі байланыс ұзындығы болады [7].

1.1.1 Анодты титан диоксиді негізіндегі кеуекті құрылымдар

Соңғы жылдары титан диоксиді негізіндегі анодты қабаттың түрлі қолдану аясында ерекше сипаттамаларды көрсетуіне байланысты зерттеушілердің қызығушылығын тудыруда [9, 10].

Алғаш рет, 1999 жылы анодтау әдісімен хром қышқылы ерітіндісінде фтор қоспасымен және қоспасынсыз TiO_2 кеуекті қабықшалар алынды [11]. Фтор қоспасы қосылмаған электролитте түзілген түтікшелердің құрылымы жоғары ұйымдастырылмаған және олардың бүйір қабырғаларында айтарлықтай реттілік байқалмады. Электролитке фтордың аздаған мөлшерін қосу өздігінен ұйымдасатын ретті оксид құрылымдарының пайда болуына алып келді. Алынған кеуекті қабықшалардың қалыңдығы 500 нм-ге дейін жетті. Ал 2001 жылы құрамында гидрофтор қышқылы бар сулы ерітіндідегі титанды электрохимиялық анодтау көмегімен түтікшелі құрылымдарды алуда зерттеуді Гонг, содан кейін Беранек және басқалары жүргізді [12 - 14].

TiO_2 нанотүтікшелі қабаттарының қалыптасуы келесі төрт сатымен жүреді: оксидті қабаттың қалыптасуы (барьерлі қабат), электрохимиялық жемірілу, электрохимиялық еру және химиялық еру процестері. Анодтау процесінің бірінші сатысында металл Ti^{4+} электролитте O^{2-} немесе OH^- - мен әрекеттесіп, электр өрісінің әсерінен төсеніш бетінде бастапқы оксид қабатын түзеді. Екінші сатыда SO^{4+} аниондары қолданылатын сыртқы электр өрісінің әсерінен металл/оксид шекарасынан оксид/электролит шекарасына ауысады. Процестің үшінші сатысында Ti–O байланыстары қосымша электр өрісінің әсерінен әлсірейді де оксид/электролит шекарасында металл иондарының

еруіне ықпал етеді. Нәтижесінде, Ti^{4+} электролит ерітіндісінде еріп, O^{2-} - мен реакцияға түсуге ықпал етеді. Соңғы сатыда, металл оксидінің химиялық еру жылдамдығы анодтау жылдамдығымен тепе-теңдік орнап, ары қарай оксид қабатының қалыңдығының өсуі жүрмейді. Электролит ерітіндісіндегі Ti^{4+} және O^{2-} беттік иондарының өзара әрекеттесуі анодтаудың алғашқы сатысында бастапқы оксид қабатының пайда болуына алып келеді және оны келесідей реакциялармен көрсетуге болады [15]:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4e + 4H^+ \quad (1)$$

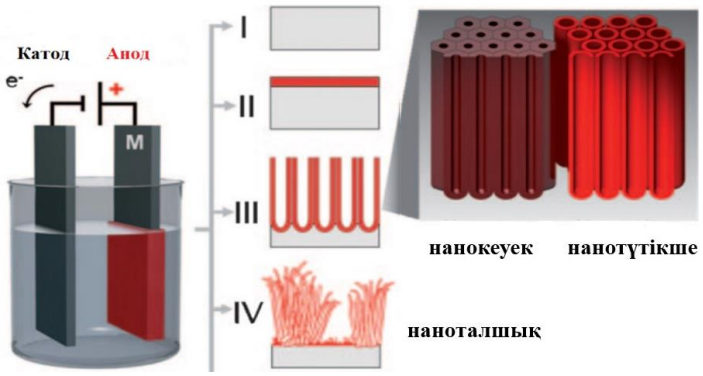
$$Ti + O_2 \rightarrow TiO_2 \quad (2)$$

Электролит құрамында фторидтердің болуы анодтау процесі кезінде суда еритін $[TiF_6]^{2-}$ қосылыстарын түзеді. Бір жағынан, кешенді түзілу оксид–электролит шекарасында шығарылған Ti^{4+} иондарымен жүреді (оксидті қабат арқылы миграциядан кейін; теңдеу (3)) және екінші жағынан, түзілген TiO_2-ге химиялық әсер еткенде [16]:

$$Ti^{4+} + 6F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-} \quad (3)$$

$$TiO_2 + 6F^- \xrightarrow{H^+} [TiF_6]^{2-} + 2H_2O \quad (4)$$

Электролитте H_2O және F иондарының болуы титанды анодтау процесінде кеуекті/түтікшелі құрылымның пайда болуына қатысты негізгі шарт болып табылады. Электрохимиялық анодтау процесінің әртүрлі шарттарына байланысты TiO_2 анод қабатының түрлі морфологияларын алуға болады [17, 18]. Олар: жұқа оксид қабаты, нанокеуекті/нанотүтікшелі қабаты, наноталшықты қабаты (2 сурет). Фторсыз электролитте титан төсенішінің бетінде жұқа оксидті қабаттарды түзуге болады (сурет 2, II).



Сурет 2. Түрлі электрохимиялық анодтау шарттарына байланысты TiO_2 анод қабатының мүмкін болатын морфологиялары [18]:
I) металл фольгасы; II) жұқа оксид қабаты;
III) нанокеуекті/нанотүтікшелі қабаты; IV) наноталшықты қабаты;

Электролит құрамында фторы бар ерітіндіде оксидтің түзілуі мен еру реакциялары арасындағы бәсекелес реакция тепе-теңдікке жетсе, TiO_2 негізіндегі нанокеуекті немесе нанотүтікшелі оксид қабаты пайда болуы мүмкін (сурет 2, III) [19]. TiO_2 наноталшықты қабаттарың қалыптасуы анодтау кезінде құрамында ClO_4^{2-}, Cl^- немесе Br^- бар қышқыл электролитте орын алады (сурет 2, IV) [20]. Аталған анодтау процесінің артықшылығы - қысқа уақыт ішінде (бірнеше секундтан минутқа дейін) өте ұзын нанотүтікшелерді/наноталшықтарды алу мүмкіндігінің болуында.

Жоғарыда аталған құрылымдардың ішінде TiO_2 нанотүтікшелері (НТ) оларды алу қарапайымдылығына және морфологиясын бақылай алу мүмкіндігіне байланысты қарқынды зерттелуде [21, 22].

Соңғы жылдары фторидтердің аздаған қоспасы бар тұтқыр электролиттерде анодтау арқылы өсірілген ретті TiO_2 нанотүтікшелерін қалыптастыру бойынша көптеген жұмыстар жүргізілуде [23, 24]. Сонымен қатар, анодтау процесінің кейбір шарттарын өзгерту арқылы наноталшықты құрылымдарды синтездеу бойынша да жұмыстар кездеседі [25, 26]. [25] жұмыста зерттеушілер құрамында 0.135 M NH_4F бар этиленгликоль негізіндегі электролитте анодтау уақытының ұзақтығына байланысты наноталшықтарды алды. Наноталшықтардың түзілуін түтікше қабырғаларының жұқару салдарымен және құрамында фтор бар ерітіндідегі TiO_2 химиялық еруімен түсіндірді. TiO_2 нанотүтікшесінің бетінде наноталшықтардың түзілуіне электролиттегі су мөлшерінің әсерін зерттеу барысында наноталшықтардың түзілу дәрежесі H_2O мөлшері жоғарылаған сайын төмендейтіні анықталды [26].

TiO_2 НТ бетінде наноталшықтардың болуы түтікшенің белгілі бір ашық жоғарғы бөлігін қажет ететін кейбір қолданбаларға, атап айтқанда энергияны электрохимиялық түрлендіру және деректерді сақтау құрылғыларында электрод ретінде қолдануға кедергі келтіруі мүмкін. [23] жұмыста талшықсыз нанотүтікшелерді алу үшін модификацияланған үш сатылы анодтау процесі жүргізілді. Қазіргі уақытта TiO_2 НТ бетінде түзілген наноталшықтарды жою әдістері бойынша бірнеше жұмыстар ұсынылғанымен [27, 28], наноталшықтарды қолдану бойынша да жұмыстар бар. Чжао және басқалары [29] наноталшықтары бар TiO_2 нанотүтікшелерін суперконденсаторларда электродтар ретінде қолдану мүмкіндіктерін көрсетті. Авторлар H_3PO_4 ерітіндісін қолдана отырып және сутегімен легирлеу арқылы TiO_2 нанотүтікшелерінің бетінде наноталшықтарды қалыптастырды. Сутегімен легирлеу алынған құрылымдардың меншікті сыйымдылығын 67.7% - ға дейін және 2000 циклден кейін 23.5% - ға дейін арттырды.

1.1.2 TiO_2 наноқұрылымдарын синтездеу әдістері

TiO_2 наноқұрылымдарын синтездеудің бірнеше тәсілдері бар, олар: гидротермалды әдіс [30], электрохимиялық анодтау [31], золь-гель әдісі [32] және газ фазасынан химиялық отырғызу (CVD) [97]. Аталған әдістер өзіндік артықшылықтар мен кемшіліктерге ие.

Электрохимиялық анодтау - қажетті қасиеттер жиынтығына қол жеткізу үшін процесс параметрлерін еркін басқаруға мүмкіндік беретін әмбебап қолжетімді әдіс [33, 34]. Электрохимиялық анодтау әдісінің артықшылығы вакуумды және жоғары температуралық өңдеуді қажет етпейді. Аталған әдіс наноқұрылымдалған материалдарды нанотүтікшелі, нанокеуекті және наноталшықты қабаттар түріндегі түрлі морфологияларды синтездеуге мүмкіндік береді. Морфологиясы бойынша ерекшеленетін құрылымдардың қалыптасуы анодтау процесінің келесідей параметрлеріне: электролиттің концентрациясына, анодтау уақытына, кернеуіне тікелей байланысты [35].

Бірнеше зерттеу топтары электрохимиялық анодтау нәтижесінде алынған титан диоксиді негізіндегі нанотүтікшелері басқа әдістермен алуға болмайтын бірегей механикалық, фотогальваникалық, биомедициналық және жартылай өткізгіштік қасиеттерге ие екенін көрсетті [36, 37]. [38] жұмыста зерттеушілер үш сатылы электрохимиялық анодтау арқылы 40 В кернеуде 20°C температурада алынған TiO_2 нанокеуекті анодты қабаттар жоғары фотоэлектрохимиялық қасиет көрсететінін анықтаған. [39] авторларының жұмысында глицерин негізіндегі электролитте жеңіл потенциостатикалық анодтау арқылы өздігінен ұйымдасатын титан нанотүтікшелерінің (ТНТ) синтезі сипатталған. Нанотүтікшелердің диаметрі 86 нм және ұзындығы 1.1 мкм құрады. Синтезделген нанотүтікшелер жоғары сыйымдылық және жылдамдық, циклдік тұрақтылық сияқты жақсартылған электрохимиялық сипаттамаларды көрсетті.

TiO_2 наноқұрылымдарын синтездеудің тағы бір жиі қолданылатын әдісі-гидротермалды синтез. Гидротермалды синтез әдетте автоклавтар деп аталатын болат ыдыстарда температурасы мен қысымы бақыланатын сулы ерітінділерде жүзеге асырылады. Температураны будың қанығу қысымына жету арқылы судың қайнау температурасынан жоғары көтеруге болады. Автоклавқа қосылатын ерітіндінің температурасы мен мөлшері көп жағдайда ішкі қысымды анықтайды [30]. Гидротермалды синтез айтарлықтай фотокаталитикалық сипаттамалары бар титан диоксиді негізіндегі наноқұрылымдарды синтездеу үшін қолайлы әдіс болып саналады. Әдістің атап өтетін кемшіліктерінің бірі синтез кезінде жоғары қысымды және ұзақ уақытты қажет етуі. [40] жұмыста гидротермалды синтез көмегімен TiO_2 нанотүтікшелері ильменит негізіндегі прекурсорынан алынды. Процесс 150°C температурада 24 сағат бойы жүргізіліп, 12 сағат бойы 80, 100, 120 және 150°C температурада термиялық өңдеуден өткізілген. Нәтижесінде, синтезделген нанотүтікшелер тоқыма қалдықтарын өңдеуде максималды ыдырау тиімділігі 97.11% болатын жақсы фотокаталитикалық сипаттаманы қамтамасыз ете алатындығы көрсетілді.

[41] жұмысында аталған технологияны қолдана отырып, зерттеушілер тулунгагунг минералды құмдарынан титан диоксиді нанокристалды нанотүтікшелерін алу мүмкіндіктерін сипаттаған. Гидротермалды процесс нанотүтікшелердің құрылымын қалыптастыру үшін 24 сағат бойы 130°C температурада жүргізілді. Қалыптасқан нанотүтікшелердің диаметрі шамамен

15.66 - 32.33 нм құрады. Гидротермалды өңдеу TiO_2 нанотүтікшелерінің кристалдылығының өзгерісіне алып келетіндігін көрсетті.

Золь-гель – титан тұздары ерітінділерінің немесе $Ti(OH)_4$ мономерлі титан гидроксидінде титанорганикалық заттардың химиялық ауысу және оның коллоидты бөлшектерінің түзуілуімен поликонденсация процестерін біріктіретін әдіс болып табылады. Басқа әдістермен салыстырғанда золь-гель технологиясы TiO_2 бөлшектерінің құрылымы мен морфологиясын бақылауға, энергия шығындарын оңтайландыруға және қарапайым, қолжетімді технологиялық жабдықты пайдалануға мүмкіндік береді. Берілген әдістің өзіндік кемшіліктері де бар, мысалы, масштабтау қиындығы, процестің ұзақтығы, екіншілік фазалардың пайда болуы [42]. [43] жұмысында бояғышпен сенсибилизацияланған күн элементтеріне (БСКЭ) арналған мезоскопиялық фотоэлектродтарды әзірлеуде қолдану үшін Nb легирленген және легирленбеген TiO_2 НТ мен нанобөлшектері (НБ) золь-гель әдісімен синтезделді. Титан диоксиді нанобөлшектерімен салыстырғанда Nb легирленген TiO_2 нанотүтікшелерін қолдану тиімділігі 8.1% болатын БСКЭ жасауға мүмкіндік беретіндігі анықталды.

TiO_2 негізіндегі наноматериалдарды алудың тағы бір әдісі газ фазасынан химиялық отырғызу. Аталған әдіс TiO_2 негізіндегі әртүрлі наноматериалдарды сфералар, таяқшалар, талшықтар және анатаз, рутил немесе брукит құрылымы бар түтікшелер түрінде алу үшін қолданылады [44- 46]. Әдістің кемшіліктеріне газ фазасынан химиялық отырғызу вакуумдық камераларда жоғары қысым мен температураны қажет етуін жатқызуға болады.

Вакуум жағдайында плазмамен күшейтілген газ фазасынан химиялық отырғызу әдісі арқылы (PECVD) өткізгіш полимер полианилиннің жұқа қабықшалары титан диоксиді нанотүтікшелерінің бетінде өсірілуі жайында [45] сипатталды. Алынған құрылымдар ультракүлгін және көрінетін аймақта жоғары фотокаталитикалық белсенділік көрсетті.

[47] жұмысында көп қабатты көміртекті нанотүтікшелерді анатаз титан диоксидімен жабу үшін металл органикалық газ фазасынан химиялық отырғызу (MOCVD) әдісін қолданған. MOCVD әдісімен синтезделген композиттердің құрамы морфологиясы және сыйымдылық сипаттамалары сияқты физика-химиялық қасиеттерге әсер ететіні көрсетілген. Зерттеу барысында MOCVD синтездеу әдісі TiO_2- көп қабатты көміртекті нанотүтікшелер негізіндегі композиттерді электрохимиялық конденсаторларда қолдану үшін жоғары сыйымдылық сипаттамалар беретінін анықтады.

1.1.3 Титан диоксиді негізіндегі наноқұрылымдардың қолданылу аясы

Титан диоксиді анатаз үшін ~ 3.2 эВ, рутил үшін ~3.0 эВ кең тиым салынған аумақ енімен сипатталатын n-типті жартылай өткізгішті кеңінен қолданылатын функционалды материалдар қатарына жатады [29, 48].

Химиялық тұрақтылығына, бағасының үнемділігіне, биологиялық ортадағы фотокоррозияға төзімділігіне, бірегей иондық және электронды қасиеттеріне, фотокаталитикалық белсенділігіне және беткі ауданының жоғары болуына байланысты [49-54] титан диоксидінің наноқұрылымдары әртүрлі қолданбаларда, атап айтқанда, суды тазартуда және бөлуде фотокатализаторлар ретінде, литий-ионды батареялардағы электродтарда, бояғышпен сенсибилизацияланған күн батареяларындағы белсенді электродтарда, газ датчиктерінде және дәрі-дәрмектерді жеткізуде, суперконденсаторларға арналған материалдарда, беттік күшейтілген раман шашырауына арналған төсеніш ретінде (SERS төсеніштері) және өзін-өзі тазартатын беттерді жасауда, медицинада: бактерияға және вирусқа қарсы материал ретінде ортопедиялық және тіс имплanттарын жасауда, сондай-ақ биомедициналық құрылғыларда кеңінен қолданыс тапқан [55-59].

TiO_2 наноқұрылымдарын биомедицинада қолдану. Наноқұрылымдалған TiO_2 жоғары биоүйлесімділігіне, бактерияға қарсы белсенділігіне, уыттылығының төмен болуына және универсалды алу әдістеріне байланысты стоматологияда [60], тіс имплантаттарында [61], тіндік инженерияда және регенеративті медицинада, ауыз қуысының ісіктерін диагностикалауда және емдеуде қолданылады [62]. Бұдан басқа, TiO_2 негізіндегі наноқұрылымдар үлкен беттік ауданды, тұрақтылықты, қол жетімділікті және бетті өзгерту мүмкіндігін қоса алғанда, құнды қасиеттердің кең ауқымына ие болуы оларды әртүрлі дәрі-дәрмекті жеткізу мақсатында қолайлы тасымалдаушы етеді [63].

Ли және басқалары алғаш рет қатерлі ісік терапиясында дәрі-дәрмектерді жеткізу үшін бір өлшемді жіп тәрізді TiO_2 кристалдарының потенциалды қолданылуын және олардың адам гепатокарциномасының жасушаларында даунорубициннің интерьерленуіне және жиналуына синергетикалық әсерін зерттеді [64]. Нәтижелер, бақылау TiO_2 жіптері қатерлі ісікке қарсы даунорубицин агентін қолдануды кеңейте алатынын және даунорубицин тиімді толық қолдану арқылы уытты жанама әсерді жеңілдете отырып дәрілік заттардың концентрациясын жоғарылату арқылы жасушаларды өлтіру тиімділігін арттыруы мүмкін екенін көрсетті.

Титан химиялық және механикалық қасиеттеріне байланысты тіс имплантаттарында кеңінен қолданылады [65]. Титан негізіндегі тіс имплантаттардағы инфекциялар әлі де тіс негізіндегі имплanттан бас тартуға алып келетін мәселелерді туындатуы мүмкін. Инфекциямен күресу және сүйекке имплanттарды орналастырудың басқа әдістерін дамыту тіс имплanттарының ұзақ мерзімді қолдану үшін өте маңызды. Титан имплантанттарының қасиеттерін жақсартудың тиімді әдістерінің бірі беттік модификация болып табылады. Осы жағдайда TiO_2 НТ бактерияға қарсы белсенділікті қамтамасыз етіп қана қоймай, сонымен қатар имплanттардың остеогендік белсенділігін күшейтуі мүмкін. Сонымен қоса, Ті негізіндегі тіс имплanттарын TiO_2 көпқабатты нанотормен модификациялау клеткалардың қозғалғыштығын, адгезиясын арттыра алатыны анықталды [66].

Биосенсорлар. Соңғы жылдары нанотехнологияда титан диоксиді негізіндегі наноқұрылымдалған материалдарды биосенсорлар жасауда қолдану айтарлықтай жетістіктерге жетуге алып келуде [67- 69]. Беттік ауданының көлемге қатынасының үлкен және наноөлшемде болуының арқасында TiO_2 наноматериалдарына негізделген биосенсорлар жоғары сезімталдықты және жылдам биологиялық анықтауды қамтамасыз етеді. TiO_2 негізіндегі нанотүтікшелі құрылымының коррозияға төзімділігі, биоүйлесімділігі, химиялық инерттілігі, жоғары химиялық және термиялық тұрақтылығы оларды Au НБ-TiO_2 НТ композиттік сенсорларын жасау үшін қолайлы етеді [70]. TiO_2 нанотүтікшелерінің ішкі кеуектері Au нанобөлшектерін қуыс құрылымында тиімді ұстауға және каталитикалық белсенділікті жақсартуға көмектеседі.

[71] жұмысында 0.034 мкМ төменгі шекті глюкозаны анықтауға қабілетті TiO_2/rGO/PDA/GOx композиті негізіндегі Z механизмі бар фотоэлектрохимиялық биосенсор сәтті құрастырылды. Құрастырылған фотоэлектрохимиялық биосенсорлар фотоэлектронды-кемтікті жұптарының жоғары бөліну және күшті тотығу-тотықсыздану қабілеттерін көрсетті. Z механизмі бар TiO_2/rGO құрылымдары тиімді фазааралық заряд тасымалдауымен сипатталады.

Фотокатализаторлар. TiO_2 ұзақ мерзімді фототұрақтылығына, қолжетімділігіне және фотокаталитикалық белсенділікке ие болуына байланысты жақсы зерттелген фотокатализаторлар қатарына жатады [72, 73]. Анатаз түріндегі TiO_2 рутил және брукит фазаларымен салыстырғанда жақсы фотокаталитикалық сипаттамаларға ие екендігі әдебиеттерде келтірілген [74, 75]. Анатаз заряд тасымалдаушыларының жылдам бөлінуіне, жоғары кинетикалық тұрақтылыққа, төмен беттік энергияға және тиімді тиым салынған енінің аумағына байланысты наномасштабта CO_2 -ні фотоқалпына келтіру үшін тиімдірек [76]. Бастапқы TiO_2 фотокаталитикалық сипаттамаларын жақсарту үшін оның бірнеше түрлі формаларын, соның ішінде 0D (нанобөлшектер), 1D (наноталшықтар, наносымдар, наностержндер, нанотүтікшелер), 2D (нанобеттер, нанохлопьялар) және 3D (наногүлдер) қолдану ұсынылады. Нанотүтікшенің пішіні қосымша ішкі қабырғалардың арқасында басқа бір өлшемді TiO_2 пішіндеріне қарағанда үлкен беттік ауданға ие. Сонымен қатар, фотондар ТНТ қуыс құрылымында бірнеше рет шағылысуы мүмкіндігі оның фотокаталитикалық қолданылуын жеңілдетеді [77].

Өткізгіш зонасынан төмен түрлі энергетикалық деңгейлерін қалыптастыру және қысқа уақытта рекомбинация жылдамдығын баяулату есебінен TiO_2 негізіндегі фотокатализаторлардың фотоқалпына келтіру сипаттамаларын жақсарту үшін ең жиі қолданылатын әдістің бірі металдармен легирлеу [78, 79]. Өтпелі металдар, сирек кездесетін және асыл металдар титан диоксидінің фотобелсенділігін арттыру үшін жиі қолданылатын металл қоспаларына жатады [80]. Цяньнің жұмысында [81] күнмен сәулелендіру имитациясы кезінде CO_2 фотоқалпына келтіруді күшейту үшін TiO_2

нанотүтікшелерін Nb өтпелі металымен легирлеу жүргізді. Нәтижелер, CH_3CHO өндірісі қайта пайдаланудың тиімді мүмкіндіктерін және өнімнің жоғары селективтілігін көрсетті.

Плазмондық фотокатализдегі соңғы жетістіктердің арқасында көрінетін жарықтың әсерінен CO_2 фотоқалпына келтіру тиімділігі айтарлықтай өсті [82]. Фотокатализатордың бетінде таралатын және көрінетін жарықтың жұтылуын күшейтуге және белсенді заряд тасымалдаушыларды қоздыруға көмектесетін локализацияланған плазмондық беттік резонансты (LSPR) қоса алғанда, ерекше қасиеттерге ие бағалы металл нанобөлшектерін пайдалану ұсынылады [83]. TiO_2 легирлеу үшін ең көп қолданылатын плазмонды металдар - алтын, күміс, платина, родий және рутений [84]. Сухаг және бірлескен авторлар [85] сутегі генерациясында тамаша фотокаталитикалық белсенділікті көрсеткен родий металын бір мезгілде тұндыру арқылы құмырсқа қышқылы ерітіндісінен электрохимиялық анодтау әдісімен ТНТ синтездеді.

Суперконденсаторлар. Соңғы жылдары энергияны сақтау мен жинау құрылғыларын біріктіру арқылы өздігінен зарядталатын құрылғыларды әзірлеуде айтарлықтай жетістіктерге қол жеткізілді. Атап айтқанда, электрохимиялық суперконденсаторлар жылдам зарядталу-разрядталу, тамаша қуаттылығы және қызмет ету ұзақтығы сипаттамаларына байланысты нарықта біртіндеп үстемдік ете бастауда. Аккумуляторлармен салыстырғанда электрохимиялық суперконденсаторлардың келесідей артықшылықтары бар: жоғары энергетикалық сипаттамалары, циклдың жоғары болуы (қуатты суперконденсаторлар үшін жүздеген мың циклге дейін) және экстремалды температура жағдайында сенімді жұмыс жасауы (- 50°С-дан 60°С-ға дейін) [86]. Айнымалы ток негізінде жасалынатын өнеркәсіптік суперконденсаторлар зарядталу-разрядталу кезінде жоғары тұрақтылық көрсеткенімен, олардың меншікті сыйымдылығы әдетте жеткіліксіз болады [87].

Никель гидроксиді, рутений, никель, марганец, кобальт, иридий, темір, қалайы, ванадий және молибден оксидтері сияқты өтпелі металл оксидтерімен салыстырғанда титан диоксидінің үлкен меншікті беттік ауданы, жеткілікті жоғары сыйымдылығы, салыстырмалы түрде төмен уыттылығы және электрохимиялық қасиеттері TiO_2 конденсаторларда қолдануға қолайлы етеді [88]. Титан диоксидін электродтар қоспасына енгізу жалпы сыйымдылықтың артуына алып келеді. Дегенмен, жоғары сыйымдылық мәндерін тек наноөлшемді TiO_2 бөлшектері үшін алуға болады.

Вольфкович және бірлескен авторлар [89] суперконденсатор электроды ретінде пайдалану мүмкіндігін бағалау үшін жоғары кеуекті қалпына келтірілген rGO/TiO_2 нанокомпозитінің электрохимиялық қасиеттерін зерттеді. Зерттеу нәтижесінде, электродта жоғары қайта зарядталу жылдамдығымен (ауыспалы токтарымен) қайтымды Фарадей реакциясы байқалды. Берілген гибридті суперконденсаторлар түріндегі энергияны жылдам жинақтау жүйелерінде псевдосыйымдылықты пайдалануға мүмкіндік беретін Фарадей реакциясының сипаттамалық зарядталу уақыты бірнеше ондаған секундтан аспады.

[90] жұмысында TiO_2 нанотүтікшелерінен жасалған электродты суперконденсаторларда қолдану мүмкіндіктерін зерттеді. Нанотүтікшелерден жасалған электродтар разряд жылдамдығын 0.1 мАсм$^{-2}$ -ден 1 мАсм$^{-2}$ -ге дейін он есе арттырған кезде сыйымдылығын 68% дейін және зарядталу-разрядталудың 5000 циклынан кейін сыйымдылығын 90% дейін сақтайды. Электродтың сыйымдылығы пен тұрақтылығының артуы анодтау және термиялық өңдеу процестерін оңтайландыру есебінен заряд тасымалдаушыларының тығыздығының артуына байланысты болады. Сондай-ақ, нанотүтікшелі электродтарды деректерді сақтау үшін композиттік электродтар жасауда тиімді көмекші материал ретінде пайдалануға болады.

TiO_2 негізіндегі наноқұрылымдардың керемет гидрофильді қасиеттерінің арқасында өздігінен тазаратын жабындарды алуда маңызды материал болып саналады. TiO_2-ң рутил фазасымен салыстырғанда анатаз фазасының беті жақсы супергидрофильділікті көрсетеді. TiO_2 супергидрофильді қабілеті шығындарды жеңілдете және азайта отырып, ластаушы заттардан оңай жоюға мүмкіндік береді [91].

1.2 Беттік күшейтілген Раман шашырауы (SERS)

Беттік күшейтілген раман шашырауы (SERS – surface-enhanced Raman scattering) өте төмен концентрациядағы биологиялық және химиялық заттардың молекулаларын анықтауға мүмкіндік беретін кеңінен қолданылатын жоғары сезімтал әдіс [92, 93]. Қазіргі уақытта, Раман сигналының интенсивтілігін күшейтудің екі негізгі механизмі қарастырылады. Бірінші механизм – электромагниттік күшейту, екіншісі – химиялық күшейту. Химиялық күшейтумен салыстырғанда, электромагниттік әсер локализацияланған беттік плазмонды резонансқа байланысты 10^{10}-10^{15} күшейту коэффициентімен (EF) бір молекулалы деңгейде де жоғары сезімталдыққа қол жеткізуге мүмкіндік береді [94, 95]. Металдың локализацияланған беттік плазмонды резонансы (LSPR) көрінетін жарықпен әсерлесу кезінде «hot spots» пайда болуында үлкен рөл атқарады. «hot spots» - жарықпен сәулелендіру кезінде металдар электрондарының ұжымдық тербелісі есебінен туындайтын плазмондық резонансқа незіделген ең күшті күшейту аудандарын айтамыз. «hot spots» - ты наногүлдер, нанокеуектер немесе кедір-бұдыр беттер түріндегі асыл металдардың наноқұрылымдарын алу арқылы локализациялауға болады [96, 97].

Бүгінгі таңда, SERS өлшеулерін жүргізудегі маңызды практикалық мәселе әрбір өлшеу нүктесінде бірдей күшейту сигналын қамтамасыз ететін біртекті беттік морфологиясы бар тиімді төсеніштерді дайындау болып табылады [98]. TiO_2 наноқұрылымдарының жоғары адсорбциялық және химиялық тұрақтылығы, қол жетімділігі, биоүйлесімділігі оларды химия, биология, медицина және экология салаларындағы SERS өлшеулерін жүргізуде төсеніштер арасында перспективті етеді [99]. Сондай-ақ, TiO_2 нанотүтікшелерінің өздігінен тазару [100] сияқты бірегей қабілетіне байланысты адсорбцияланған молекулаларды жарықпен сәулелендіру кезінде

ыдырата алуы төсеніште қайта пайдалануға мүмкіндік береді, бұл әдетте бір реттік, қымбат SERS төсеніштері үшін өте маңызды.

Титан диоксиді төмен жұтылу коэффициенттерінде, үлкен тиым салынған аумақ энергиясында, заряд тасымалдаушылардың қысқа диффузиялық ұзындықтарында және қызмет ету мерзімінде, сондай-ақ олардың бетіндегі реакцияның баяу кинетикасында көрінетін идеалды оптоэлектрондық және каталитикалық қасиеттерге ие емес. Сондықтан олардың оптикалық, электронды және каталитикалық қасиеттерін жақсарту мақсатында титан диоксидін плазмонды нанобөлшектермен (ПН) модификациялау жүргізіледі [101].

Au, Ag, Cu сынды металдардың нанобөлшектері беттік плазмонды резонанстық қасиетке ие және төмен энергиямен көрінетін жарықты жұтып, жұтылған энергияны титан диоксидінің наноқұрылымдарына «hot spots» түрінде жібере алады [102].

Металдардың ішінде күміс негізіндегі наноматериалдар арзан, қол жетімділігіне, бактерияға қарсы белсенділіне байланысты медицинада, қауіпсіздік саласында, оптоэлектроникада, биосенсорлар жасауда, катализде кең қолданыс тапқан [103-106]. Сонымен қатар, күміс наноматериалдарының бірегей оптикалық қасиеттері оларды SERS төсеніштері ретінде қолдануға тамаша платформа етеді [107, 108].

Соңғы уақытта күміс нанобөлшектерімен модификацияланған TiO_2 нанотүтікшелері SERS төсеніштері ретінде белсенді түрде зерттелуде [109-111]. Писарек [110] жұмысында 10^{-9} М концентрациялы органикалық молекулаларды анықтауға мүмкіндік беретін 10^5-10^6 күшейту коэффициентімен Ag-НБ/TiO_2-НТ/Ti композиттері негізінде сапалы SERS төсеніштерін алуға болатыны зерттелді. Сонымен қатар, органикалық бисфенол А қосылысын 5×10^{-7} М концентрациясында анықтауға мүмкіндік беретін GO/Ag/TiO_2 НТ композиттеріне негізделген SERS төсеніштерін әзірлеу мүмкіндіктері [111] жұмыста қарастырылған. GO/Ag/TiO_2 НТ композиттерінің тамаша SERS сипаттамалары Ag нанобөлшектерінің электромагниттік өрісінің локализацияланған күшейтілуіне, GO заряд тасымалдануының химиялық күшеюіне және TiO_2 НТ жоғары бағытталған микроқұрылымның жарық шашырауын жақсартуға негізделген.

Жоғарыда аталғанды ескере отырып, күміс жабындарымен немесе нанобөлшектермен модификацияланған TiO_2 наноқұрылымдары негізіндегі композиттердің айтарлықтай жоғары күшейту коэффициентімен қамтамасыз етуі оларды SERS төсеніштерін жасауда үлкен қызығушылық тудырады. Сонымен қатар, олардың құны коммерциялық металл (күміс, алтын) төсеніштерімен салыстырғанда әлдеқайда төмен [112].

1.3 Анодты алюминий оксидінің құрылымы және қасиеттері

Кеуекті оксидті құрылымдарды алудағы тағы бір кең қолданыс тапқан перспективті материал алюминий. Анодты алюминий оксидінің құрылымы алюминий қабықшасының бетіне перпендикуляр бағытталған тығыз

жинақталған гексагоналды оксидті ұяшықтан тұрады. Анодты алюминий оксидін қолданылатын электролит құрамына байланысты барьерлі және кеуекті оксидтер деп екі типке бөлуге болады [113, 114]. Борат, оксалат, цитрат (pH 5-7) сияқты бейтарап электролиттегі анодтау процесі алюминий оксидінің барьерлі типін алуға мүмкіндік береді. Барьерлі типтегі қабықшаларды қалыптастыру процесін келесі қарапайым реакциялар жиынтығы ретінде қарастыруға болады:

алюминий/оксид шекарасында: $Al_{(к)} - 3e^- \rightarrow Al^{3+}_{(окс.)}$ (5)

қалың оксид қабатында: $2Al^{3+}_{(окс.)} + 3O^{2-}_{(окс.)} \rightarrow Al_2O_3$ (6)

оксид/электролит шекарасында: $2H_2O_{(сұй.)} \rightarrow O^{2-}_{(окс.)} + OH^-_{(окс.)} + 3H^+_{(гидр.)}$ (7)

Баяу еритін фосфор, қымыздық және күкірт қышқылдары электролиттерінде анодтау кезінде кеуекті типтегі оксидті құрылымның түзілуіне алып келеді [64, 65]. Қымыздық қышқыл электролитінде (5) – (7) теңдеулеріне сәйкес Al_2O_3 түзілуімен қатар, оның еруі сәйкесінше Al^{3+} иондарын су молекулаларымен және қышқыл аниондарымен гидратациялау немесе комплекстеу арқылы жүреді:

$$Al_2O_3 + 6H^+_{(гидр.)} \rightarrow 2Al^{3+}_{(гидр.)} + 3H_2O_{(сұй.)} \quad (8)$$

$$Al_2O_3 + 6H_2C_2O_4 \rightarrow 2Al(C_2O_4)^{3-}_{3\,(акв.)} + 6H^+_{(акв.)} + 3H_2O_{(сұй.)} \quad (9)$$

Кеуекті алюминий оксиді – анодтау кезінде өздігінен реттелген, ортасында нанокеуектері бар көптеген гексагоналды бірлік ұяшықтарынан тұрады. Өздігінен реттелген кеуекті құрылымдарды сәйкес электрохимиялық шарттарда тиісті қышқыл электролит ерітінділерін қолдану арқылы оңай алуға болады [114].

Алюминийді электрохимиялық анодтау әрдайым кеуекті құрылымының пайда болуына алып келмейді. [115] авторларының жұмысында пирофосфор қышқылы негізіндегі электролитте анодтау арқылы «алюминий оксидінің анодты наноталшықтары» деп аталатын жаңа анодты алюминий оксидін алу нәтижелері келтірілген. Пирофосфор қышқылымен анодтау кезінде алюминий төсенішінде шамамен 10^{14} $м^{-2}$ аса жоғары тығыздықтағы алюминий оксидінің наноталшықтары түзілетіндігі анықталды. Түзілген жаңа нанокұрылымдар жоғарыда сипатталғандай барьерлі және кеуекті оксидті қабаттардан жақсартылған морфологиясымен айтарлықтай ерекшеленеді. [116] зерттеу жұмысында қымыздық қышқыл электролитін қолдана отырып диаметрі 70 нм болатын 3 мкм ұзындықтағы наноталшықтарды алынды. Синтезделген наноталшықтар құрылымдық ерекшеліктеріне байланысты кеуекті құрылыммен салыстырғанда күшті фотолюминесцентті қасиет көрсетті.

Анодты алюминий оксидінің қасиеттері. Анодты алюминий оксиді – жоғары беріктік, жылу өткізгіштік, электрохимиялық төзімділік, оптикалық сезімталдық, жоғары температураға төзімділік сияқты маңызды сипаттамаларға ие материал [117-119]. Алюминий оксиді тыйым салынған енінің аумағы 7.0 - 9.5 эВ болатын және салыстырмалы түрде жоғары сыну көрсеткішке (~1.7) ие мөлдір диэлектрик ретінде фотонды кристалдар жасауда ең перспективті материалдардың бірі ретінде қарастырылады [120, 121]. Сонымен қатар, алюминий оксиді - көрінетін және жақын инфрақызыл аймақтарында жарық жұтылу коэффициенті төмен диэлектрлік материал болып табылады [122]. [123] жұмысында диэлектрлік шығын мен өтімділік нанокеуекті алюминий оксидінің кеуектілігіне және қолданылатын айнымалы ток жиілігіне кері пропорционал екендігі зерттелді. Сонымен қатар, кеуекті алюминий оксиді фотолюминесцентті қасиеттерге ие [124]. Фотолюминесценттік қасиеттердің пайда болуын Кантеллидің зерттеу жұмысында келтірілген [125]. Аталған жұмыста сәулелену көзі ретінде оттегі ақауларынан пайда болатын рекомбинация орталықтарын ұсынды. Жоғарыда келтірілген гипотеза нанокеуекті алюминий оксиді ішіндегі оттегі бос орындарының санына әсер ететін фактор ретінде әртүрлі электролиттерде анодтау кезінде болатын түрлі ток тығыздығын көрсетті.

Керамикалық материалдың бір түрі ретінде алюминий оксиді жоғары механикалық және трибологиялық қасиеттерге ие [126, 127]. [128] жұмысында нанокеуекті алюминий оксиді жабындарының механикалық қасиеттері зерттелген. Зерттеу нәтижесінде, нанокеуекті жабындардағы алюминий оксидінің қаттылығы шамамен 7 ГПа болатыны анықталды, бұл сапфирден (26 ГПа) 3 есе төмен, оның Юнг модулі кристалды алюминий оксидінің үштен бірін яғни, 120-140 ГПа құрайды, ал кристалды үлгілер үшін оның мәні 350-390 ГПа аралығында болатындығы көрсетілді. Сонымен қоса, кеуекті алюминий оксидінің Юнг модулі мен қаттылығы сынды механикалық қасиеттері кеуектілік пен морфологияға байланысты екендігі анықталды.

Алюминий оксидінінің механикалық тұрақтылығына термиялық өңдеудің әсері [129] жұмысында зерттелді. 700°C температурада термиялық өңдеуден кейін 40°-қа иілу сынағы кезінде қалыңдығы 6 мкм болатын алюминий оксидінің жабындары жоғары механикалық тұрақтылықты көрсетті.

Кеуекті қабаттар, наножіпшелер, нанокеуектер, наноталшықтар түріндегі иерархиялық наноқұрылымдардан тұратын анодты алюминий оксидінің беті супергидрофобты да, супергидрофильді де қасиет көрсете алады [130, 131]. Пэнг [132] жұмысында наноталшықтармен қапталған алюминий бетінің сумен жанасу бұрышы шамамен 0^{o} болатын жоғары супергидрофильді қасиет көрсететінін анықтады. Мұндай нәтижеге 70 мас.% пирофосфор қышқылында қысқа уақытта анодтау арқылы қол жеткізілді.

Алғаш рет 2020 жылы Домагальский және оның зерттеу тобы магниттік нанобөлшектерге негізделген магниттік сезімталдық қасиет көрсететін алюминий оксидінен жасалған анодты нанотүтікшелерді сипаттады. Олар

магнит өрісінің әсерінен композиттік нанотүтікшелердің қозғалуына мүмкіндік тудырып, оларға басқарылатын қозғалғыштық берді. Сонымен қатар, Al_2O_3 негізіндегі магнитті-анодты нанотүтікшелердің селективті және тиімді функционализацияға қабілеттілігі көрсетілген [133].

Анодты алюминий оксидінің биоинерттілік мен биоүйлесімділік қасиеттерін қарастыратын көптеген зерттеу жұмыстары кездеседі [134-136]. Алюминий оксидін басқа металдармен модификациялау олардың жаңа жұмыс функцияларын қамтамасыз ете алады. Коррозияға төзімділік және инфекциялардың таралуына жол бермейтін антибактериялық тиімділік [135, 136] жұмыстарында сипатталады. [136] жұмысында Ag_3PO_4 қапталған анодты алюминий көрінетін жарықпен 15 минут сәулелендіру кезінде ішек таяқшаларына қарсы 100% антибактериялдық тиімділікті көрсеткені анықталды. Ag_3PO_4 жабындысы бар анодты алюминий өте жоғары адгезияға ие болды.

1.3.1 Al_2O_3 наноталшықтарын алу әдістері

Алюминий оксидіне негізделген наноталшықтарды электроспиннинг [137], золь-гель әдісі [138], алюминий оксидінің кеуекті қабықшаларын химиялық жеміру [139, 140], электрохимиялық анодтау [115, 141] сияқты әдістермен алуға болады.

Наноталшықты құрылымдарды алудағы жиі қолданылатын әдістердің бірі - қышқыл [139] немесе сілтілі ерітінділердегі [140] кеуекті алюминий оксидінің қабықшаларын жеміру. Аталған әдістің кемшілігіне процестің ұзақтығын және синтезделген наноталшықтардың өлшемі мен пішінін бақылау қиындығын жатқызуға болады [142].

Наноталшықтарды қалыптастырудың тағы бір тиімді әдісі – диаметрі бірнеше нанометрден бірнеше микрометрге дейінгі талшықтарды алуға мүмкіндік беретін электроспиннинг [137]. Электроспиннинг – электр өрісінің әсерінен полимер ерітінділерінен немесе ерітілген полимерлерден наноталшықтарды алу процесі.

[143] жұмысында Al_2O_3 негізіндегі наноталшықтарды алюминий гидроксиді мен поливинилпирролидон комбинациясын қолдана отырып, электроспининг әдісімен синтезделді. Авторлар 17.5 В кернеу мәнінде 10 мас.% концентрациялы поливинилпирролидонды қолдану арқылы диаметрінің орташа мәні 100-200 нм болатын талшықтарды синтездеді. Сонымен қатар, поливинилпирролидон ерітіндісінің концентрациясының және электроспиннинг ағыны жылдамдығының төмендеуімен талшықтың орташа диаметрінің кішірейетіні көрсетілген.

[144] зерттеу жұмысында біріктірілген электроспиннинг және золь-гель әдістерімен алюминий изопропоксидін қолдана отырып диаметрі 30-90 нм болатын Al_2O_3 наноталшықтары синтезделген. 1000°C -да термиялық өңдеуден кейін түзілген наноталшықтар α -Al_2O_3 және γ - Al_2O_3 фазаларынан тұрды. Зерттеу нәтижелері, процесс температурасының жоғары болуы талшықтар диаметрінің кішірейетінін көрсетті.

Алюминий оксидіне негізделген наноталшықтарды золь-гель процесімен алу алюминийдің бастапқы қосылысын немесе алюминий ұнтақтарын гидролиздеу және жасыту арқылы жүргізіледі. [145] жұмысында созылу коэффициенті жоғары және бетінің ауданы >300 $м^2г^{-1}$ болатын алюминий оксиді наноталшықтары золь-гель әдісімен алынды. Синтезделген наноталшықтардың морфологиясы жасыту температурасын жоғарылатқан сайын айтарлықтай өзгермейтіні белгілі болды. Сонымен қоса, жасыту температурасына байланысты наноталшықтардың беттік ауданының кішірейетіні анықталды.

Жоғарыда аталған әдістермен салыстырғанда, электрохимиялық анодтау әдісі аморфты таза алюминий оксидінен тұратын формасы мен өлшемін бақылауға болатын жоғары тығыздықтағы анодты алюминий оксидінің наноталшықтарын синтездеуге мүмкіндік береді [146]. Анодтау – алюминий бетінде анодты алюминий оксидінің қабықшаларын қалыптастыру үшін қолданылатын қарапайым, үнемді, қол жетімді электрохимиялық әдіс.

[147] жұмысында 74 мас. % концентрациялы пирофосфор қышқылының ерітіндісінде 283 К температурада 240 минутта 40 В тұрақты кернеуде екі сатылы электрохимиялық анодтау әдісі арқылы орташа диаметрі 7.1 нм болатын алюминий оксиді наноталшықтары синтезделген.

Чернякованың еңбегінде [148] беткі ауданын едәуір ұлғайту үшін кеуекті алюминий оксидінің бетін модификациялаудың жылдам, бір сатылы әрі ыңғайлы әдісі ұсынылды. Алюминий оксидінің наноталшықтары 0.3 М қымыздық қышқылының сулы ерітіндісінде қалыңдығы 60 және 100 мкм болатын алюминий фольгаларын қолдана отырып жоғары өрісті анодтау әдісімен қалыптастырылған. Наноталшықтар үлгі бетінде 90 В анодтау кернеуі мен 13.5-31.5 $Вт/см^2$ қуат диапазонында пайда болатындығы көрсетілген. Электрохимиялық анодтау процесі аз уақыт ішінде формасы мен өлшемін бақылауға болатын алюминий оксиді негізіндегі наноталшықтарды синтездеуге мүмкіндік береді.

1.3.2 Кеуекті анодты алюминий оксиді негізіндегі мембраналар

Бүгінгі таңда, ионды тректі және полимерлі мембраналар, кеуекті анодты металл оксидті мембраналар тиімді нанофильтрация, бөлу, сақтау және т.б. сияқты қолданыс үшін нанокомпозиттер ретінде жасалуы мүмкін [149]. Мембрана – селективті қасиет көрсететін кеуекті жұқа қабықша. Аталған мембраналардың ішінде зерттеушілердің қызығушылығын тудырып отырған электрохимиялық анодтау процесімен алынған анодты алюминий оксиді негізіндегі мембраналар. Электрохимиялық анодтау нәтижесінде алынған мембраналар өздігінен ұйымдастырылған реттілігі жоғары кеуекті құрылыммен сипатталады және функционалды нанокомпозиттерді жасау үшін үнемді негізгі материал болып табылады [150]. Тректі және полимерлі мембраналардың термиялық тұрақтылығының төмен болуы (максималды тұрақтылық температурасы 200-300˚С аспайды), олардың практикалық тұрғыдан қолданылуын шектейді.

Кеуекті анодты алюминий оксиді негізіндегі мембраналар тректі және полимерлі мембраналармен салыстырғанда келесідей қасиеттерімен ерекшеленеді: өлшем бойынша каналдардың біртектілік деңгейі, жоғары механикалық, биологиялық және химиялық тұрақтылық, жоғары меншікті бет, қолжетімділік, сонымен қатар кеуек диаметрін және кеуекаралық қашықтықты басқара алу мүмкіндігі әртүрлі өлшемдегі наноматериалдарды жасауға мүмкіндік береді [151]. Атап айтқанда, анодты алюминий оксидінің кеуек диаметрінің диапазоны 6-дан 400 нм-ге, кеуек ұзындығы 100 мкм-ге дейін жетуі мүмкін және бұл жағдайда кеуек тығыздығы 10^{11} $см^{-2}$ құрайды [152]. Сонымен қатар, алынған наноматериалдардың ретті құрылымына кепілдік беретін кеуектер қатаң реттілікпен таралады.

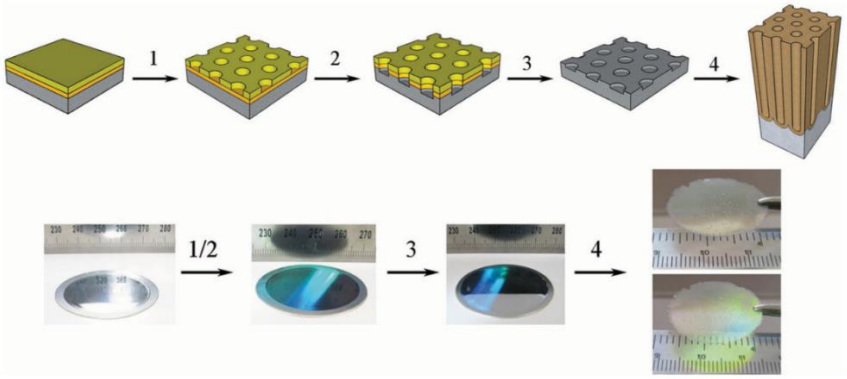
Анодты мембраналардың жоғары термиялық тұрақтылығы және органикалық химиялық заттарға жоғары тұрақтылық қасиеті оларды органикалық және бейорганикалық материалдар үшін үлгі ретінде пайдалануға мүмкіндік береді [153]. Сонымен қатар, кеуекті мембраналардың жоғары кеуек тығыздығы мен арақатынасы олардың беттік көлемінің жоғары болуын қамтамасыз етеді.

Нанокомпозиттер әдетте анизотропты құрылыммен сипатталады және дисперсті толтырғыштың кластерленуі олардың қасиеттеріне айтарлықтай әсер етуі мүмкін [154]. Модификациялау кеуекті мембрананың бетін, кеуектің химиялық құрамын, топографиясын, беттік зарядты, беттік энергияны және ылғалдануды, бетінің кедір-бұдырлығына әсер етеді. Сонымен қоса, жаңа химиялық және физикалық қасиеттерді көрсететін анодты алюминий оксиді негізіндегі нанокомпозиттерді дайындау қажеттілігін шешу үшін және әртүрлі қолданыс мақсатында морфологиялық және фазааралық сипаттамалар үшін ерекше маңызға ие.

[155] жұмысында авторлар алюминийді үш сәулелік интерференциялық литография мен электрохимиялық анодтау әдістерін үйлестіре отырып монобағытталған мінсіз гексагоналды кеуектері бар қалың нанокеуекті алюминий оксиді мембраналары қарастырылған. Кеуектер біркелкі пішінге ие, олардың өлшемі мен кеңістікте таралуы оңай реттеледі және арақатынасы 500-ге жетеді. 3 суретте көлемді алюминий пластинасын қолданып мембраналарды дайындау процесі мен өңдеудің әртүрлі кезеңдеріндегі үлгілердің бейнесі көрсетілген: 1) резист қабатында лазерлік интерференциялы литография көмегімен суретті жасау; 2) суретті алюминий төсенішіне ауыстыру; 3) резист қабатын жою; 4) алюминийді анодтау.

Литография әдісі арқылы қалыптастырылған беттегі периодты ойықтардың ізі анодтау процесінің бірінші кезеңдерінде кеуектердің түзілу процесін бағыттайды. Ал анодтау процесі барысында кеуектердің ұлғаюы жүреді және бастапқы реттілік сақталады. Синтезделген мембраналар бір өлшемді наноқұрылымдардың тамаша реттелген құрылымдарын дайындау үшін өте қолайлы. Литография және электрохимиялық анодтау әдістерін үйлестіре отырып синтезделген нанокеуекті алюминий оксиді негізіндегі мембраналардың қолданылу аймағы магниттік-оптикалық және

оптоэлектрондық құрылғылар, фотонды кристалдар, күн батареялары, отын элементтері және химиялық, биохимиялық сенсорлық жүйелерді қамтиды.



Сурет 3. Алюминийді интерференциялық литография және электрохимиялық анодтау әдістері көмегімен идеалды ретті мембраналарды дайындау сұлбасы [155]

1.3.3 Анодты кеуекті алюминий оксидін қолданудың заманауи аспектілері

Үлкен беттік ауданға ие кеуекті алюминий оксиді негізіндегі наноталшықтарды синтездеу және қасиеттерін зерттеу, оларды катализатор, биосенсорлар, сүзгілер, фотокатализаторлар ретінде қолдану үшін маңызды [141, 156-158]. Сонымен қатар, алюминий оксидінің наноталшықтары ағынды суларды сынап, кадмий және қорғасын сияқты ауыр металл иондарынан тазарту үшін жақсы адсорбенттер болып табылады [159].

Биосенсорлар. Құрылымы өздігінен реттелетін нанокеуекті алюминий оксиді биосенсорлар мен биомедициналық қосымшалар үшін қуатты платформаны қамтамасыз етеді. Бұл оңай бейімделетін және дайындалатын химиялық тұрақты композиттің үлкен аудандарында кеуек өлшемдерін (ұзындығы мен диаметрі) бақылаумен нанометрлік масштабта біртекті кеуектердің жоғары тығыздығымен сипатталатын кеуекті мембраналардың беттік ауданының көлемге жоғары қатынасымен байланысты. Анодты алюминий оксиді негізінде жасалған биосенсорлар қарапайым заттардан (глюкоза) күрделі молекулаларға дейін (ақуыздар, ферменттер, ДНҚ), тіпті тірі жасушаларды (ісік жасушалары) анықтауға мүмкіндік береді [160]. Тебризи [157] шолуында биодатчиктер мен датчиктерде нанокеуекті анодты алюминий оксидін қолдану мүмкіндіктері ұсынылған. Олардың ішінде цитохромды анықтау үшін алюминий оксидін трипсинмен модификациялап, қатерлі ісік маркері ретінде пайдаланылатын 100 нМ -ге дейін сезімталдыққа қол жеткізілген жұмысты айтуға болады.

[161] жұмысының авторлары метилен көк және меламин қалдықтарының ізін анықтайтын металл нанобөлшектері қосылмаған 3D-нано - микроқуыстармен Al_2O_3 анодты гибридті тиімділігі жоғары SERS төсеніштерін алды. Аталған төсеніштер сәйкесінше 0,05 млн$^{-1}$ (миллиондық

үлес) төмен шекті меламинді анықтай алады және аталған шек дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымы ұсынған 1 млн$^{-1}$ критерийлерінен әлдеқайда төмен.

Лю [162] шолуында бояғыштармен қапталған анодты алюминий оксиді (ААО) мембранасы негізінде жасалған оптикалық оттегі датчиктерінің жоғары тиімділігін көрсетті. Датчиктерінің жоғары тиімділігі оттегі мен бояғыш молекулаларының өзара әсерлесуін күшейтетін кеуекті ААО мембранасының беттік ауданының үлкен болуына негізделген. ААО мембранасындағы платина-тетракис-пентафторфенил-порфирин бояғышы негізіндегі сенсорының жауабы 100% O_2 атмосферасында ~400-ге жетеді, бұл тегіс шыны төсенішіне (~80) қарағанда 5 есе жоғары. Сонымен қатар, шыны төсенішіндегі сенсор жауабымен (~110) салыстырғанда 100% O_2 атмосферасындағы ААО мембранасындағы платина-тетракис-пентафторфенил-порфирині оттегі сенсорының ерекше жоғары жауабы (~500) оптикалық газ сенсорларының конструкциясындағы ААО мембранасының әмбебаптығын растайды. Берілген оптикалық оттегі датчиктері осы уақытқа дейін қол жеткізген ең жоғары жауапты көрсетті.

Катализаторлар. Al_2O_3 химия өнеркәсібінде катализ үшін кеңінен қолданылатын материал. Үлкен меншікті бетінен басқа, Al_2O_3 қышқыл орталықтары адсорбцияланған молекулалардың химиялық трансформациясында шешуші рөл атқарады, нәтижесінде реакцияға түсіп катализатормен десорбцияланады [163]. Сонымен қатар, Al_2O_3 негізінен стабилизатор ретінде қызмет атқаратын химиялық инертті компонент болып саналады.

Қазіргі уақытта зерттеушілер бақыланатын морфологиясы мен фазалары бар алюминий оксиді негізіндегі наноталшықты катализаторларды алуға ерекше назар аударуда [164]. Алынған наноталшықтар беттік ауданы үлкен мезо- және макрокеуекті беті бар бірегей морфологияны көрсетеді. [165] жұмысында метанолдың жоғары конверсиясы мен өндірісін қамтамасыз ету мақсатында алюминий оксидіне негізделген наноталшықтарды Cu, ZnO немесе Cu/ZnO модификациялау арқылы наноталшықты катализаторлар жасалды. Олар каталитикалық белсенділіктің металл құрамына және Cu/Zn қатынасына байланысты екенін анықтады. Cu және Cu/ZnO модификацияланған наноталшықтар тек ZnO модификацияланған наноталшықты құрылымдармен салыстырғанда жоғары каталитикалық белсенділікті көрсетті. Метанолдың максималды өндірісі (~1106 $г_{метанол}кг_{Cu}^{-1}\cdot сағ^{-1}$) және диметил эфирінің өндірісі (760 $г_{дмэ}кг_{Cu}^{-1}\cdot сағ^{-1}$) масалық қатынасы 2.3 құрайтын Cu/Zn модификацияланған алюминий оксиді наноталшықтары негізіндегі катализаторы көмегімен алынды (300°C температурада, 50 бар қысымда).

Анодты алюминий оксиді өлшемдері мен пішіндері бірдей цилиндрлік параллель арналары бар наномембраналық реакторларды синтездеу үшін тірек ретінде қолданылады. Пероксимоносульфаттың белсенділігін күшейту және ластаушы заттардың ыдырауы үшін оттегінің белсенді түрлерін қалыптастыруда ААО нанокеуектерінің бетіне тірек цеолит имидазолат-67

катализаторлары жүктелді. Әзірленген композитті жүйе ААО < 20 нм кеуек өлшемінде 60 с ішінде родамин В (RhB) бояғышын 100% ыдырата отырып жоғары каталитикалық ситпаттаманы көрсетті [166].

Фотонды кристалдар. Кеуекті анодты алюминий оксиді спектрдің инфрақызыл аймағында орналасқан бірінші ретті фотонды бөгеу жолақтары бар жоғары сапалы оптикалық сүзгілерді жасау тиімділігі оның фотоника мен жеңіл өнеркәсіпте қолдану мүмкіндіктерін кеңейтеді. 800-2500 нм диапазонында фотонды бөгеу жолақтары бар кеуекті анодты алюминий оксидін алу үшін алюминийдің жоғары температуралы (30°С) синусоидальды-импульсті анодтау қолданылды [167]. Анодтау периодының және амплитудалардың жүйелі ұлғаюы кеуекті анодты алюминий оксидінің оптикалық қасиеттерінің айтарлықтай өзгеруіне алып келді. Олар өткізу мен шағылу коэффициенттерінің өлшемдерімен басқарылды. Ең үлкен шағылдыру қабілеті (шамамен 100%) анодтау периодының 200 с және 10 В кернеу мәнінде алынды. Сонымен қатар, 450-1100°С температура аралығында термиялық өңдеуден өткізілген кеуекті алюминий оксиді негізіндегі фотонды кристалдардың фазалық құрамы, микроқұрылымы және оптикалық сипаттамалары қарастырылды. Спектрдің көрінетін және орташа инфрақызыл аймағында орналасқан фотонды бөгеу жолағы бар кеуекті алюминий оксиді негізіндегі фотонды кристалдар 950°С дейінгі температурада термиялық өңдеу кезінде жоғары құрылымдық тұрақтылық пен оптикалық қасиеттерді көрсететіні анықталды және газ сенсорларының сезімталдығын арттырудың перспективті тәсілі болып табылады.

[168] жұмысында алғаш рет фосфор қышқылында анодтау процесі арқылы ААО негізіндегі бір өлшемді фотонды кристалдары алынды. 135-165 В диапазонында синусоидалы модуляциясында 4.5°С температурада 1.0 М H_3PO_3 электролитінде алюминийді циклдік анодтау 1D фотонды кристалдардың пайда болуына алып келді. Алынған фотонды кристалдардың тиімді сыну көрсеткіші 1.58 ± 0.05 құрады.

Күн элементтері. Алюминий оксиді орташа инфрақызыл аумақта күшті акустикалық резонанстық жұтылуына байланысты радиациялық салқындатуда үлкен потенциалға ие [169]. Анодты алюминий оксидін ауамен сұйылту жолымен олардың диэлектрлік өтімділігін төмендетуге, ал инфрақызыл сәулелендіруді айтарлықтай жақсартуға болады.

[170] жұмысында авторлар нанокеуекті ААО қолдану арқылы күн элементтері үшін жоғары өндірісті және масштабталаған радиациялық салқындатқышты жасау мүмкіндігін көрсетті. Радиациялық салқындату бойынша тәжірибелер көрсеткендей, кеуекті салқындатқыш дымқыл (ылғалдылық ~70%) бөлмелерде ~850 Вт/м^2 күнмен сәулелендіру кезінде таза кремний пластинасын шамамен 7.5 К салқындата алады. Радиациялық салқындатқыштың тағы бір маңызды сипаттамасы Френельдің 50-дүркін линзасымен ~554 Вт/м^2 күнмен сәулелендіру кезінде бұлтты ауа райында температураның ~35.6 К максималды төмендеуін қамтамасыз ете алуында. [171] зерттеу жұмысында наноқұрылымдалған алюминий төсенішін

перовскитті фотогальваникалық құрылғылар үшін катод ретінде пайдалану сипатталған. Құрылғының электрлік және фотогальваникалық қасиеттері нанокеуекті ААО өсірілген бастапқы алюминий төсенішінің арасында омдық байланыс орнатуға болатындығын және кеуектер толтырғыш материалды (қорғасын метиламмоний перовскиті) нано деңгейге дейін бөлу үшін қолданылатынын көрсетті.

Рой [172] еңбегінде анодталған нанокеуекті алюминийден жасалған мөлдір өткізгіш электродты қолдана отырып, полимерлі-дисперсті сұйық кристалды ақылды терезе құрылғысын жасады. Жасалған ақылды терезе құрылғысы ~ 128 $\Omega\ \square^{-1}$ беттік кедергіні, ~ 70% мөлдірлікті, электрохимиялық тұрақтылық пен қоршаған ортаның қатаң шарттарына төзімділікті (> 300 С), сонымен қатар нанокеуекті құрылымның арқасында шағылуға қарсы қасиеттерді көрсетті. Құрылғы 45% ауыстырғыштың жоғары контрастына жету үшін бар болғаны 30 В жұмыс кернеуін қажет етеді. Ақылды терезелерді жасау кезінде қолданылған мөлдір өткізгіш электрод әдеттегі ITO-ны алмастыра алады.

Графенмен қапталған Al_2O_3 наноталшықтары жоғары энергия тығыздығына ие қайта зарядталатын литий батареялары үшін перспективті катодты материал болып табылады. Аталған композитті материалдың күкіртпен комбинациясы электрохимиялық реакциялар кезіндегі электрлік және иондық тасымалдаудың жақсаруы есебінен бастапқы разряд сыйымдылығы мен циклдік тұрақтылықтың жоғарылауына алып келеді. Алынған композит 50 циклден кейін ~900 мАсағ/г дейін жоғары және тұрақты меншікті сыйымдылықты көрсетті.

Литий-күкірт батареяларының заманауи литий-ионды құрылғыларға қарағанда энергия тығыздығының жоғары болуы оларды энергияны сақтау құралы ретінде перспективті материал етеді [173].

Сүзгілер. Анодты алюминий оксиді негізіндегі өтпелі мембраналарды сүзгілеу үшін қолданудың маңызды артықшылықтары ағын жылдамдығы, селективтілік, біркелкі кеуектері бар жоғары химиялық және механикалық тұрақтылық болып табылады. Өтпелі мембрана – үлгінің екі жағы да кеуекті құрылымға ие қабықша. [174] жұмысында анодты алюминий оксиді мембраналарын сүзгі ретінде қолдану үшін олардың механикалық тұрақтылығын тексеру мақсатында теориялық зерттеулер жүргізілді. Зерттеулер мембрананың 0.79 МПа дейінгі қысымға төтеп бере алатынын және микродиализге жарамды екенін көрсетті. [175, 176] жұмыстарында суды ластаушы заттардан тазарту үшін функционализацияланған анодты алюминий оксидін мембраналары синтезделді. [175] жұмысында ластанған суды тазарту мақсатында TiO_2 нанобөлшектерінен, Au нанобөлшектерінен және аноды алюминий оксидінен тұратын биофункционалды мембрана жасалды. TiO_2 НБ-Au-ААО құрылымдарынан тұратын мембрана көмегімен суды ластаушы заттардан тазарту фотокалитикалық деградация және күнмен сәулелендіру имитациясын қолдану арқылы булану жолымен жүргізілді.

Суды ластаушы заттардан тазартуда мембраналық процестер кеуек диаметріне байланысты микрофильтрация (кеуектің орташа диаметрі 1 микрон), ультрафильтрация (кеуектің орташа диаметрі 100 нм), нанофильтрация (кеуек диаметрі 10 нм), кері осмос (орташа кеуек өлшемі 1 нм) деп төртке бөлінеді [177, 178].

Хан [179] жұмысында целлюлоза наноталшықтары отырғызылған нанокеуекті алюминий оксиді негізіндегі мембрана көмегімен суды метилен көк молекуласынан тазарту тиімділігі зерттелді. Нәтижесінде, дайындалған мембрана судың құрамынан метилен көк молекуласының 90% - дан астамын сүзгілеуге мүмкіндік беретіні анықталды. Сүзгілеу диапазоны ультрафильтрация мен нанофильтрация аралығын қамтыды.

[180] жұмысында авторлар кеуекті Al_2O_3 мембраналарының негізінде оптикалық газ датчиктерінде қолданылатын сүзгі кешенін жасаған. Бұл жүйе өлшемі 70 нм дейінгі бөлшектермен ластануын болдырмауға мүмкіндік береді. Жасалған датчиктің соңғы нұсқасында қорек көзі мен детектор чипке біріктірілетін болады. Аталған жұмыста сүзгі CO_2 газын өлшеу мақсатында пайдаланылғанымен, сүзгіні басқа газ түрлерінің датчиктері үшін де қолдануға болады.

2 ТӘЖІРИБЕ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ

Диссертациялық жұмыстың екінші тарауында металл оксидтері негізіндегі нанокеуекті және наноталшықты материалдарды электрохимиялық анодтау әдісімен синтездеудің технологиялық параметрлері мен шарттары келтірілген. Синтезделген наноталшықты, нанотүтікшелі TiO_2 құрылымдарын күміс плазмонды нанобөлшектермен модификациялау әдістері сипатталған. Al_2O_3 наноталшықтары негізінде өтпелі мембраналарды синтездеу және олардың гидрофильді қасиеттерін анықтау әдістері көрсетілген. Алынған наноқұрылымды үлгілерді зерттеудің СЭМ, АКМ, оптикалық микроскопия, рентгендік дифракция, раман спектроскопиясы, энергодисперсиялық рентгендік спектроскопия сияқты негізгі аналитикалық әдістемелері сипатталған.

2.1 Материалдар мен химиялық реактивтер

Диссертациялық зерттеу жұмысының аясында жасалған тәжірибелік жұмыстарда келесідей материалдар мен реактивтер қолданылды.

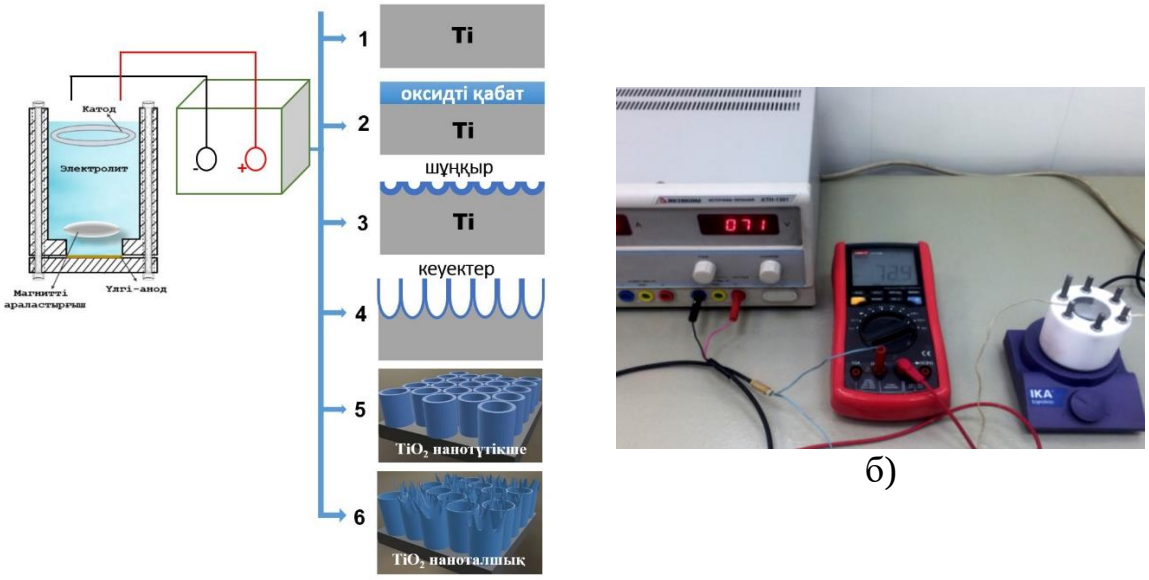
Кесте 1. Негізгі материалдар мен химиялық реактивтер

№	Химиялық реактивтер	Материалдар
1	Этиленгликоль ($C_2H_6O_2$)	Ag фольгасы, Sigma-Aldrich, 99.95%
2	Аммоний фториді (NH_4F)	Al фольгасы, Sigma-Aldrich, 99.99%, d=40 мкм
3	Метилен көк ($C_{16}H_{18}ClN_3SxH_2O$)	Cu фольгасы, Sigma-Aldrich, 99.6%
4	Қымыздық қышқыл ($C_2H_2O_4$)	W фольгасы, Sigma-Aldrich, 99%
5	Ортофосфор қышқылы (H_3PO_4)	Ti фольгасы, Sigma-Aldrich, 99.99%, d= 45 мкм
6	Күміс нитраты ($AgNO_3$)	
7	Натрий цитраты ($Na_3C_6H_5O_7$)	

2.2 TiO_2 нанотүтікшелерін және наноталшықтарын синтездеу

Зерттеу жұмысында TiO_2 негізделген көпфункционалды нанотүтікшелі және наноталшықты құрылымдар электрохимиялық анодтау процесі арқылы синтезделді. Титан үлгілерін анодтау потенциостатикалық режимде фторопласттан жасалған екі электродты электрохимиялық ұяшықта жүргізілді. Анодтау процесінде катод ретінде вольфрам және анод ретінде титан фольгалары қолданылды. Анодтау кернеуі 20 В-тан 140 В-қа дейін 10 В қадаммен өзгертілді және анодтау уақыты 60 минуттан 540 минутқа дейінгі аралықты құрады. Электролит ретінде құрамында 0.5 қадаммен 0.5 - 1.5 мас.% NH_4F және 2 қадаммен 2-10 мас. % H_2O қосылған этиленгликоль негізіндегі ерітінділер, сонымен қоса, құрамына су қосылмаған 0.36 мас.%, 0.5 мас.% NH_4F бар этиленгликоль негізіндегі ерітінділер пайдаланылды. Анодтау процесі барысында оксидті қабат біркелкі қалыптасуы үшін электролит магниттік араластырғыш көмегімен араластырылды. Процесс бөлме температурасында (21-25°C) жүргізілді. TiO_2 негізіндегі ретті нанотүтікшелердің синтезі аммоний фторидінің 0.36 мас.%, 0.5 мас.%

концентрациясында 40-80 В кернеу аралығында жүргізілді. Наноталшықтарды синтездеу су концентрациясын 10% - дан 2% - ға дейін төмендету шартында жүргізілді. Синтезделген TiO_2 нанотүтікшелері мен наноталшықтары аморфты құрылымнан кристалдық құрылымға ауысуы үшін және анодтау процесінен кейін қалған ластаушы заттарды жою мақсатында 2 сағат бойы 450°C, 600°C, 750°C температураларда муфельді пеште термиялық өңдеуден өткізілді [181, 182]. TiO_2 наноқұрылымдалған төсеніштерінің жұмыс ауданының диаметрі 8 мм құрады, аталған параметр тек электрохимиялық ұяшықтың өлшемдерімен шектеледі. 6 суретте TiO_2 наноқұрылымдарын алу сатылары (а) және электрохимиялық ұяшықтың құрастырылған бейнесі (б) көрсетілген.



Сурет 6. Анодтау процесімен TiO_2 наноқұрылымдарын алу сатылары (а) және электрохимиялық ұяшықтың құрастырылған бейнесі (б)

2.3 TiO_2 наноқұрылымдарын күміспен модификациялау

Электрохимиялық отырғызу. Күміс нанобөлшектері наноқұрылымдалған титан диоксидінің бетіне электрохимиялық жолмен -1 В теріс кернеу көмегімен 30, 60 және 90 секундтарда отырғызылды. Күміс нанобөлшектерін төсеніш бетіне электрохимиялық синтездеу үшін 0.001 М концентрациялы күміс нитраты мен 0.038 М натрий цитратының сулы ерітіндісінен жасалған коллоидты ерітінді қолданылды. Коллоидты ерітіндіні жасау мақсатында $AgNO_3$ сулы ерітіндісін қайнатуға дейін жеткізіп, кейін 0.038 М концентрациялы натрий цитратының сулы ерітіндісі тамшылату жолымен қосылды. Аталған процестер орындалғаннан кейін коллоидты ерітінді сары түске ие болды. Синтез 98-100°C температурада жүзеге асырылды.

Вакуумдық термиялық буландыру. Электрохимиялық анодтау жолымен алынған TiO_2 нанотүтікшелері мен наноталшықтары бетіне плазмонды нанобөлшектермен модификациялау отырғызу жылдамдығы жоғары вакуумдық термиялық буландыру әдісі арқылы да жүзеге асырылды.

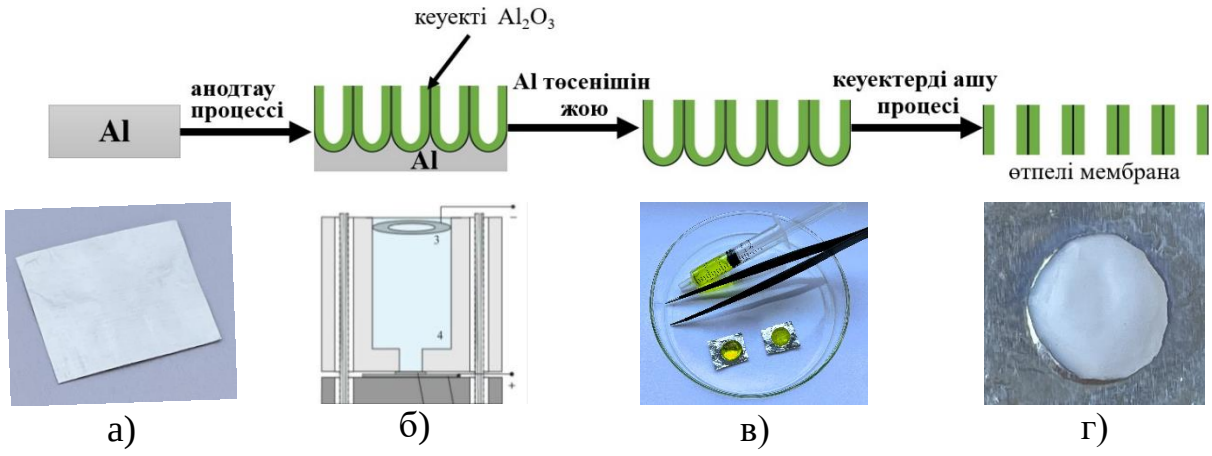
Буландырғыш ретінде вольфрам сымы пайдаланылды. Төсеніш пен буландырғыштың арақашықтығы 9-10 см шамасын құрады. Отырғызылған плазмонды күміс қабаты 31 мкг/см^2 мөлшерге сәйкес келеді.

2.4 Кеуекті мыс оксидін алу

Тәжірибелік жұмыста бастапқы материал ретінде қалыңдығы 40 мкм, химиялық тазалығы 99.61% болатын мыс фольгасы пайдаланылды. Бір сатылы электрохимиялық анодтау процесі 0.4 М H_3PO_4 электролитінде 50 В тұрақты кернеуде T=13°C температурада 30-90 секунд аралығында жүргізілді. Анодтау процесінің алдында мыс фольгасы муфельді пеште T=400°C температурада 60 минут бойы күйдірілді.

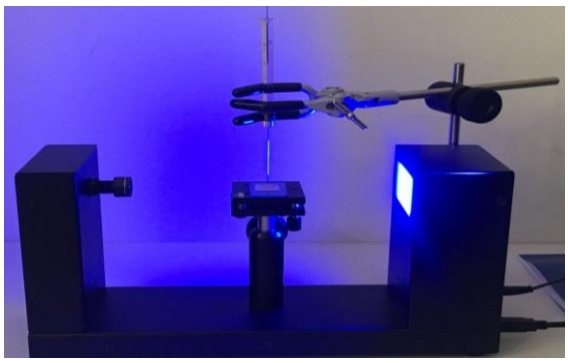
2.5 Al_2O_3 наноталшықтары негізінде өтпелі мембраналарды алу және олардың гидрофильді қасиеттерін анықтау

Кеуекті Al_2O_3 негізіндегі наноталшықты құрылымдар 100, 110, 120 В тұрақты кернеу жағдайында, 6°C және 21°C температурада 0.4 М $C_2H_2O_4$, 0.4 М H_3PO_4 қышқыл ерітінділерінде бір сатылы қатты электрохимиялық анодтау әдісімен синтезделді. Анодтау уақыты 3 секундтан 120 минутқа дейінгі аралықты құрады. Процесс барысында ішкі диаметрі 20 мм болатын электрохимиялық ұяшық 15 мл мөлшердегі электролитпен толтырылды. Аталған тәжірибелік шарттар анодтау кезінде Al_2O_3 наноталшықтарын қалыптастыру үшін таңдалды. Ток тығыздығы анодтау кезінде тұрақты кернеуде UNI-T UT58A сандық мультиметрімен бақыланды. Электрохимиялық анодтау процесінен кейін үлгілер электролит ерітіндісінен алынып, дистилденген сумен тазартудан өткізілді. Анодтау процесі арқылы синтезделген үлгілерден өтпелі мембраналарды жасау (сурет 7) төмендегідей сатыларда жүргізілді: кеуекті Al_2O_3 негізіндегі талшықты құрылымның артқы жағындағы Al төсенішін HCl сулы ертіндісінің көмегімен жою; мембрананың артқы жағындағы кеуектерді 5% H_3PO_4 сулы ертіндісінде ашу [183].



Сурет 7. Өтпелі мембраналарды алу сатылары: а) Al фольгасы; б) анодтау процесі; в) Al қабатын жою; г) кеуектерді ашу процесі

Al_2O_3 наноталшықтардың гидрофильді қасиеттерін анықтау. Нанокеуекті Al_2O_3 наноталшықтарының гидрофильді қасиеттері жанасу бұрышын анықтауға мүмкіндік беретін Ossila гониометрі көмегімен жүргізілді (сурет 8). Берілген әдіс тамшылардың беттік керілуін немесе олардың зерттелетін бетпен жанасу бұрышын өлшеудің қарапайым әрі сенімді әдісі болып табылады. Ossila гониометрі қарапайым әрі интуитивті интерфейсті қамтамасыз ете алатын компьютерлік бағдарламамен жасақталған. Ossila жанасу бұрышы гониометрі максималды өлшеу жылдамдығын 33 мс, жанасу бұрышын 180° дейін өлшеуге мүмкіндік береді.



Сурет 8. Ossila жанасу бұрышы гониометрі

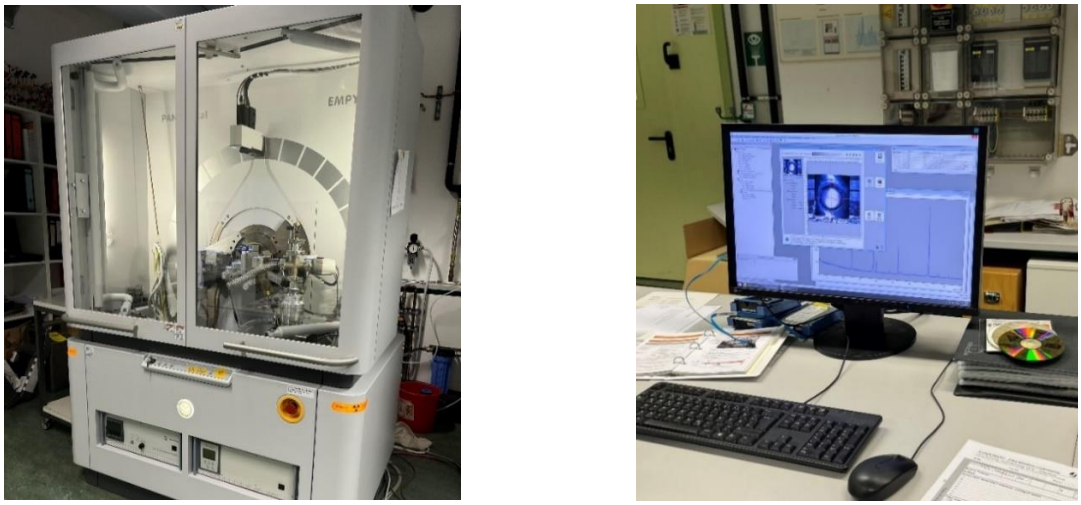
Жанасу бұрышын өлшеу үшін алдымен зерттелетін үлгілер шыныға көлденең қалыпта орналастырылды. Жанасу бұрышын анықтау мақсатында арнайы шприцтің көмегімен мөлшері 9 мкл болатын дистилденген су тамшысы үлгі бетіне тамызу арқылы жүзеге асырылды. Жанасу бұрышын өлшеу су тамшысы тұрақталғаннан кейін жүргізілді. Әрбір үлгі үшін процесс 5 рет қайталанып, орташа мәні таңдалып алынды.

2.6 Зерттеу әдістемелері

Наноқұрылымдалған TiO_2, Al_2O_3 үлгілерінің және олардың негізіндегі композиттердің беттік морфологиясы мен элементтік құрамы Fei Magellan (Германия) және тікелей қыздыру вольфрам катоды бар Quanta 200i 3D (FEI Company, АҚШ) сканирлеуші электронды микроскоптарының (СЭМ) көмегімен зерттелді.

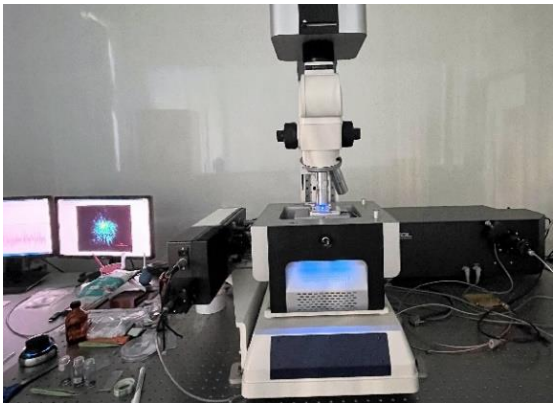
Үлгілердің кристалдық құрылымы мен фазалық құрамы EMPYREAN (PANalytical, Германия) рентгендік дифрактометрінің көмегімен зерттелді (9 сурет). Зерттелетін үлгілердің ені шамамен 8 мм құрады. Үлгідегі жарықтандырылған аймақ қолданылатын сәуленің түсу бұрышы мен жарық шоғына байланысты. Түсірілген жарық шоғының ені 5 мм, ұзындығы 20°2theta-да шамамен 10 мм және 100°2theta-да 2 мм құрады. Үлгілер TOPAS V6 (Bruker AXS) профильді сәйкестендіру бағдарламалық құралын пайдалана отырып, Ритвельд пен Паулиді нақтылау комбинациясы көмегімен бағаланды. Сапалы фазалық анализ барысында өлшенген дифрактограммадағы Брэгг рефлекстерінің орналасуы мен интенсивтілігі әртүрлі мәліметтер базасындағы

эталон суреттермен салыстырылды. Өлшенген Брэгг шағылыстарының нәтижесінде пайда болатын ығысулар тор және микроқұрылым параметрлерін, домен өлшемдерін және микро деформацияларды анықтауға әсер етеді. Сонымен қатар, сандық бағалауға үлгілердің бастапқы құрылымы да айтарлықтай әсер етеді.



Сурет 9. PANalytical EMPYREAN рентгендік дифрактометрі

Раман шашырауын өлшеу және кристалдық фазаны бақылау Solver Spectrum (NT-MDT, Ресей) раман спектрометрінің көмегімен жүргізілді (10 сурет). Өлшеу барысында 0.08 мВт қуатта және спектрлік ажырату қабілеті 4 $см^{-1}$ дифракциялық торда, 473 нм және 633 нм толқын ұзындықтағы лазерлер қолданылды. Диаметрі 2 мкм нүкте түрінде болатын лазер 100х объективі арқылы үлгіге фокусталды. Раман шашырау интенсивтілігін күшейту аналиті ретінде метилен көк бояғышы қолданылды. Әр түрлі типтегі төсеніштердің МК сулы ерітіндісінің түрлі концентрацияларына сезімталдығы анықталды. Ол үшін дайындалған композитті төсеніштің бетіне 10^{-12}-нен 10^{-3} М-ге дейінгі концентрациядағы мөлшері 3 мкл болатын МК сулы ерітіндісі Capp Ecopipette дозаторы арқылы тамызылып, дайын болған үлгілерге өлшеу жүргізілді.



Сурет 10. Solver Spectrum раман спектрометрі

Үлгілердің беттік құрылымдық ерекшеліктері Ntegra Therma (NT-MDT) атомды-күштік микроскоп көмегімен жартылай контактілі режимінде зерттелді. Жартылай контактілі режимінде резонанстық тербеліс жиілігі 140-390 кГц аралығында болатын NSG10, NSG30 типтегі зонд қолданылды.

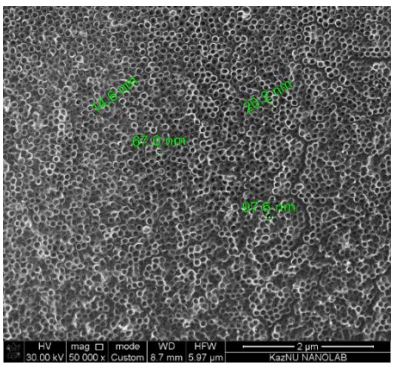
Сонымен қатар, үлгілердің морфологиясы DM 6000 (Leica, Германия) оптикалық микроскоптың көмегімен зерттелді. Аталған микроскоп - шекті рұқсат етілген өлшемі 200 нм дейін болатын, зерттелетін үлгіні 5х, 10х, 20х, 50х, 100х, 150х есе үлкейтуге мүмкіндік беретін алты объективтен тұрады. DM 6000 Leica оптикалық микроскоп сандық камераның жоғары рұқсаттылығымен, талдау жұмыстары үшін бағадарламамен қамтамасыз етуімен ерекшеленеді. Оптикалық микроскоптың ерекшеліктері кекеуті құрылымдарды қалыптастырудың әрбір сатысында зерттеуге мүмкіндік береді.

3 ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ АНОДТАУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН МЕТАЛЛОКСИДТІ КЕУЕКТІ ҚАБАТТАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН МОРФОЛОГИЯСЫ

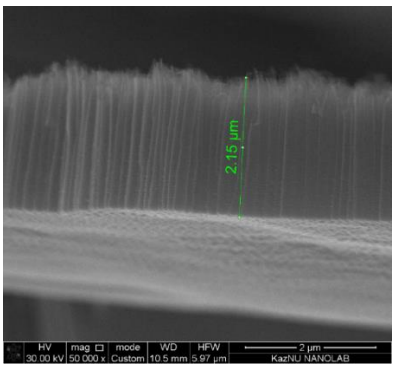
3.1 Анодтау кернеуі мен уақытының TiO_2 морфологиясына әсерін анықтау

Титан диоксиді негізінде қалыптасатын кеуекті қабаттардың құрылымына, қалыңдығына әсер ететін негізгі факторларының бірі анодтау кернеуі болып саналады. TiO_2 кеуекті қабаттардың құрылымдық сипаттамаларына анодтау кернеуінің әсерін зерттеу мақсатында этиленгликоль негізіндегі 0.5 мас.% NH_4F, 10 мас.% H_2O құрамды электролитте 20-140 В аралығындағы кернеу мәндерінде үлгілер синтезделді. 40 В, 60 В, 80 В, 100 В кернеу мәндерінде алынған үлгілердің беттік морфологиясы мен көлденең қимасының СЭМ зерттеу нәтижелері 11 суретте ұсынылған. СЭМ бейнелерінен, 40 В, 60 В, 80 В кернеулерде титан үлгілерін анодтау беттік морфологиясы біртекті титан диоксиді негізіндегі нанотүтікшелерінің түзілгенін (сурет 11 а, б, в), ал 100 В кернеу мәнінде анодталған түтікшенің бетінде кедір-бұдырлыққа алып келетін жарықтар пайда болғанын көруге болады (сурет 11, г). Анодтау кернеуін 40 В-тан 100 В-қа дейін арттыру нанотүтікшелер диаметрінің сәйкесінше, 60 -тан 185 нм-ге дейін ұлғаюына алып келетіндігі анықталды. Нанотүтікше диаметрлерінің ұлғаюы беттің белгілі бір жемірілуіне алып келетін жоғары электр өрісінің қолданылуымен байланысты болуы мүмкін. Анодтау кезінде қолданылатын кернеу титан диоксиді нанотүтікшелерінің диаметрінің өлшемін басқарудың негізгі механизмі болуын келесідей түсіндіруге болады. Кернеудің төменгі мәндерінде титан диоксидінің еру жылдамдығы төмен болғандықтан, сәйкесінше қалыптасқан нанотүтікшелер диаметрінің мәндері де кіші болады. Қолданылатын анодтау кернеуі оксидтегі электр өрісінің кернеулігін анықтайды және өріс кернеулігінің аз мәндерінде титан диоксиді нанотүтікшелерінің өсуі омдық процестермен бақыланса, ал жоғары кернеуде анодтау кезінде электр өрісінің кернеулігі миграциялық процестерімен анықталады [184].

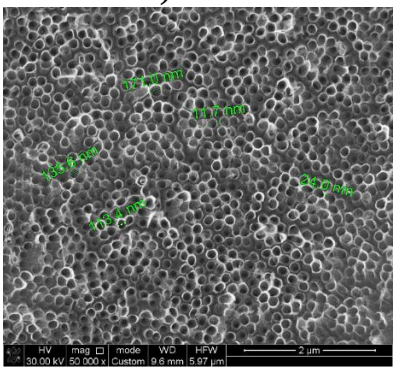
Анодтау процесі кезіндегі кернеу мәні тек түтікше диаметріне ғана емес, сонымен қатар, синтезделген титан диоксиді түтікшелерінің ұзындығына да әсер ететінін СЭМ бейнелерінің көлденең қимасынан байқауға болады (сурет 11 ғ, д, ж, з). Көлденең қиманың көрінісінен, кернеу мәнінің жоғарылауына байланысты түтікшелердің ұзындығы 2.15 мкм-ден 13.32 мкм дейін артатынын анық көруге болады. Түтікше ұзындығының өсу себебі тотығу реакцияларының күшеюі және оксид қабатының жылдам еру салдарымен байланыстыруға болады.



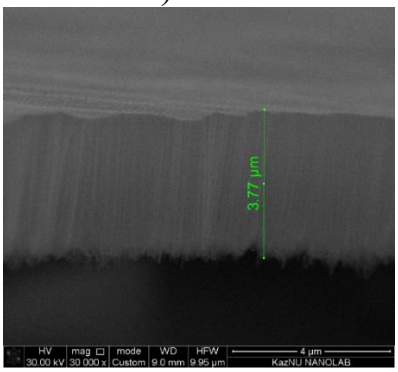
а) 40 В



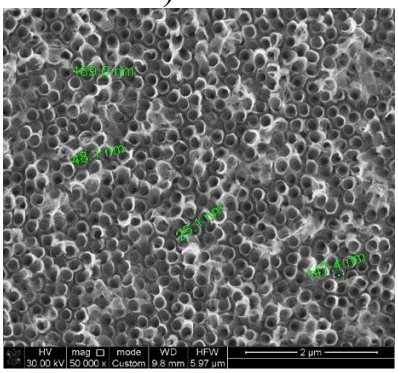
ғ) 40 В



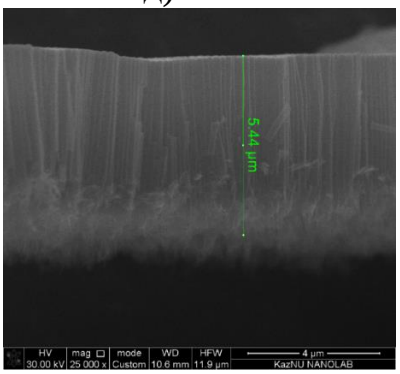
б) 60 В



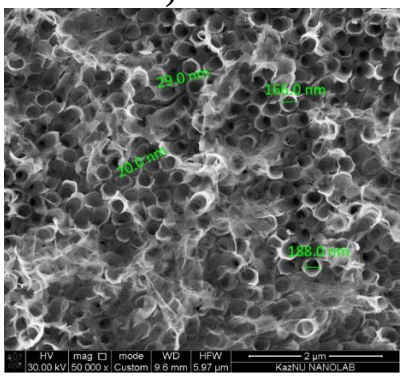
д) 60 В



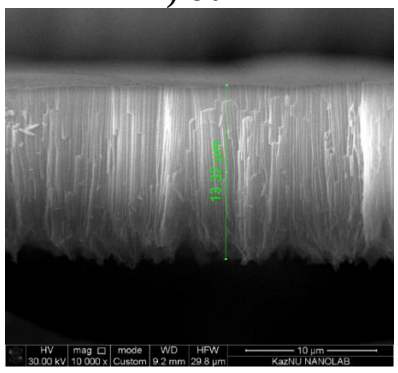
в) 80 В



ж) 80 В



г) 100 В



з) 100 В

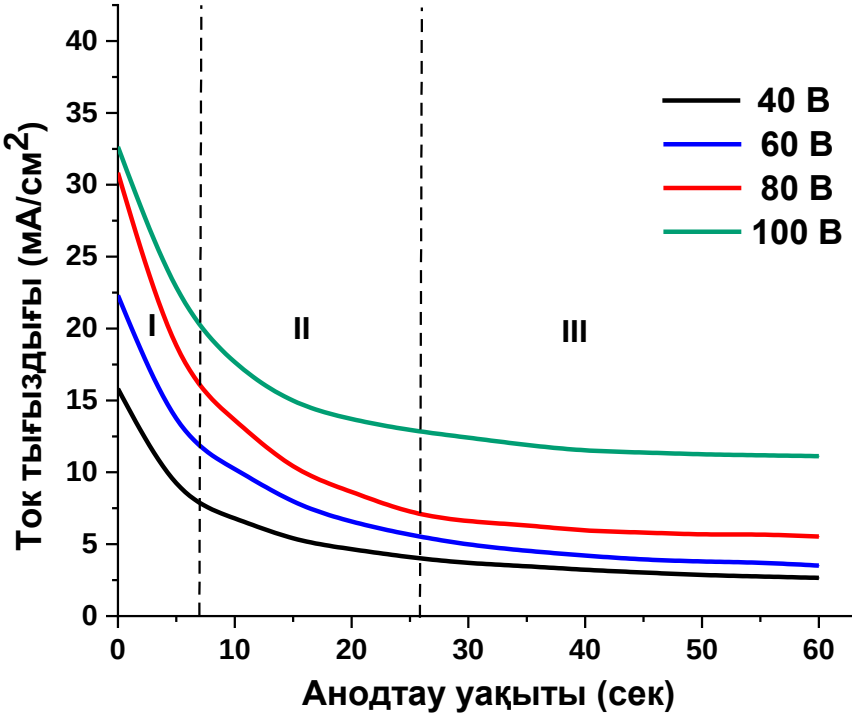
Сурет 11. TiO_2 нанотүтікшелерінің беттік (а, б, в, г) және көлденең қимасының (ғ, д, ж, з) СЭМ бейнелері

Титан үлгілерінің бетіндегі нанотүтікшелі қабаттың қалыптасуын ампер-уақыт сипаттамалары арқылы түсіндіруге болады. 12 графикте 0.5 мас.% NH_4F

бар электролитте 40 В, 60 В, 80 В, 100 В кернеулерде алынған титан диоксиді нанотүтікшелерінің хроноамперметриялық қисығы көрсетілген. Фтор иондарының қатысуымен титан диоксиді нанотүтікшелерінің түзілуі әдетте, үш кезеңде жүреді (график 12). 1 кезеңде анодтау процесінің басында ток тығыздығының артуымен титан бетінде компактілі оксидті қабат түзіледі. Уақыт өте тығыз оксид қабатынан пайда болған электрлік барьердің болуына байланысты ток тығыздығы күрт төмендеуі орын алады. 2 кезеңде электролит құрамындағы фтор иондарының белсенділігі салдарынан оксидті қабат бетінде біркелкі емес нанокеуектердің қалыптаса бастауы орын алады. 3 кезеңде, 10 және 11 теңдеулерге сәйкес оксидтің электрохимиялық түзілуі мен оксид қабатының фтор иондарымен химиялық еруі арасындағы бәсекелестік нәтижесінде өздігінен ұйымдастырылған TiO_2 нанотүтікшелері қалыптаса бастайды. Нәтижесінде, стационарлық ток тығыздығына оксид қабаттарының өсуі мен еруі арасында тепе-теңдік орнаған кезде қол жеткізіледі [185].

$$Ti + 2\ H_2O \rightarrow TiO_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \qquad (10)$$

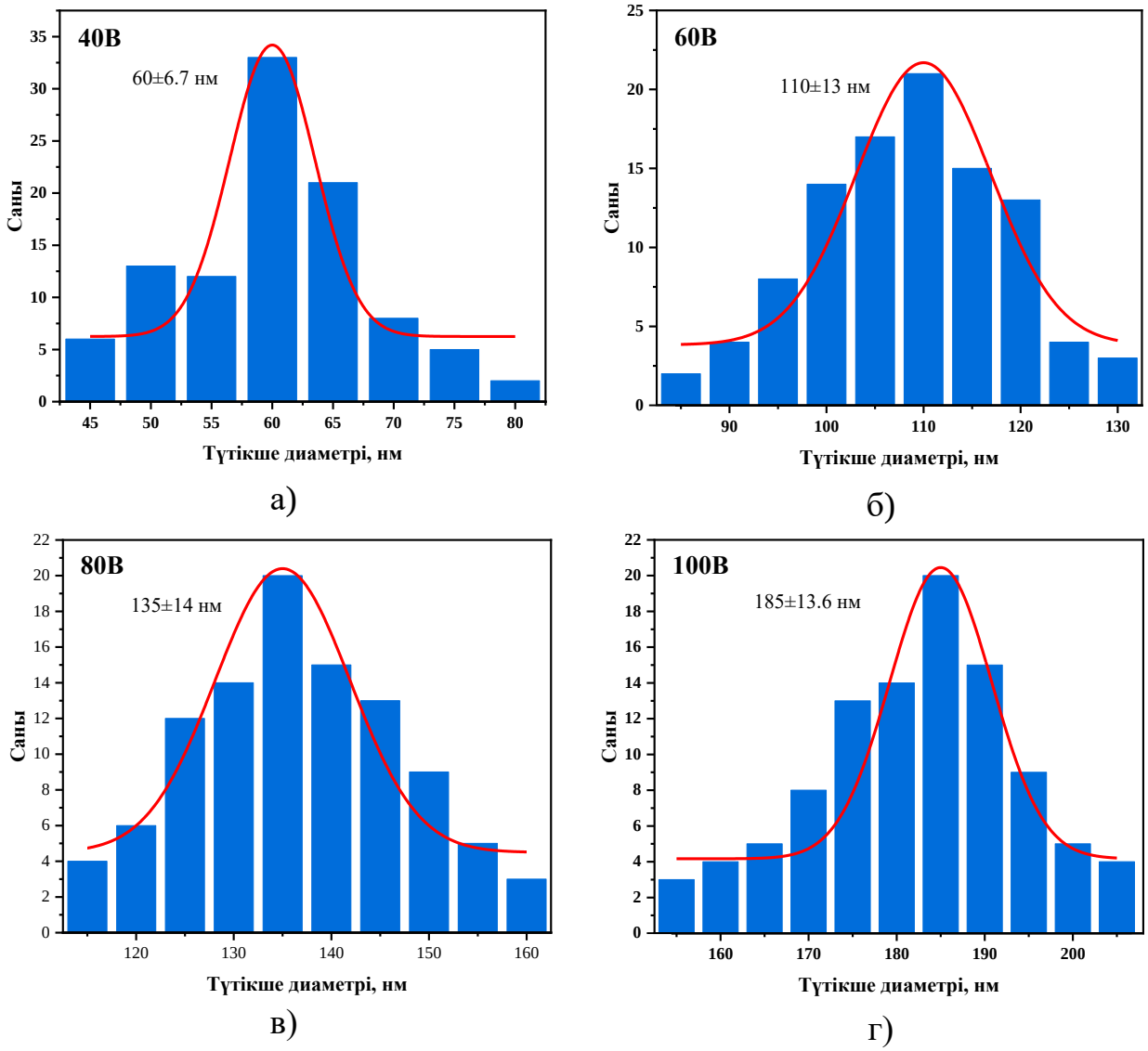
$$TiO_2 + 4\ H^+ + 6\ F^- \rightarrow TiF_6^{-2} + 2\ H_2O \qquad (11)$$



Сурет 12. Ток тығыздығының уақыттан тәуелділік графигі

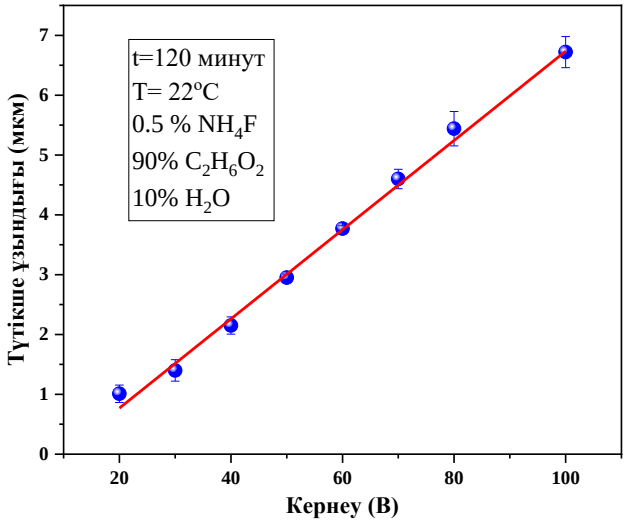
Кернеу мәндерінің түтікше диаметріне әсерін бағалау үшін нанотүтікшелердің диаметрі бойынша таралуын сандық түрде анықтау жүргізілді. Түтікше диаметрлерінің өлшемдері бойынша таралу гистограммасы 13 суретте көрсетілген Берілген үлестірулер ImageJ бағдарламалық құралының көмегімен 40 В, 60 В, 80 В, 100 В үлгілер үшін

бірдей ажырату қабілетімен алынған СЭМ бейнелеріне (сурет 11 а, б, в, г) қатысты жүргізілді. Үлестірулер 40, 60, 80 және 100 В кернеулерде синтезделген TiO_2 түтікшелерінің орташа диаметрі сәйкесінше 60±6.7, 110±13, 135±14 және 185±13.6 нм болатынын көрсетті.



Сурет 13. TiO_2 нанотүтікшесінің ішкі диаметрі бойынша таралу гистограммасы

Алынған СЭМ нәтижелері бойынша, түтікше ұзындығының анодтау кернеуіне тәуелділік графигі тұрғызылды (14 сурет). Графиктен, нанотүтікшелердің ұзындығы кернеу мәнінің жоғарылауымен сызықты түрде 1-ден 6.72 микронға дейін өсетінін байқауға болады. Нанотүтікшелердің ұзындығының артуын қышқылдану реакцияларының күшеюімен және оксидті қабаттың жоғары еру жылдамдығымен түсіндіруге болады. Кернеудің жоғары мәнінде электр өрісінде оксидті қабаттың еруі жылдам жүру салдарынан кеуектердің терең қалыптасуы орын алады. Нәтижесінде, ұзын нанотүтікшелердің қалыптасуына алып келеді.



Сурет 14. Түтікше ұзындығының кернеу мәніне тәуелділік графигі

Сонымен қатар, анодтау кернеу шамасының өзгеруіне байланысты түтікше диаметрі мен ұзындығының өсу коэффициенттерін 12 және 13 теңдеулермен сипаттауға болады.

$$h=L(\text{мкм})/U(\text{В}) \quad (12)$$

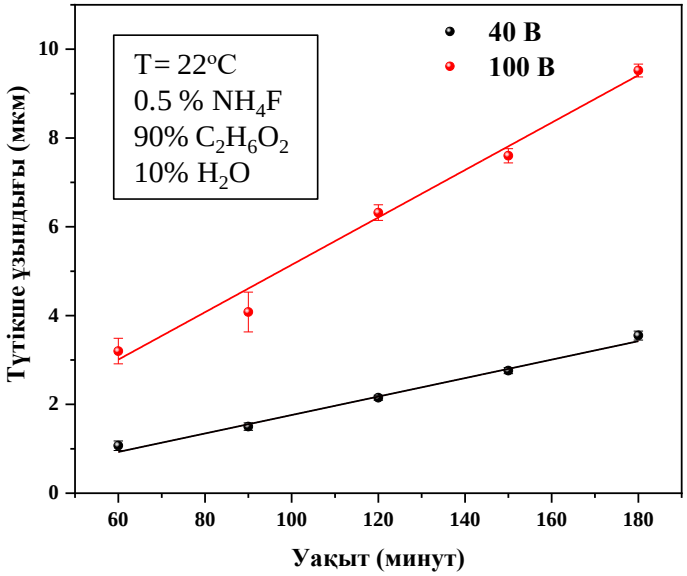
$$g=d(\text{нм})/U(\text{В}) \quad (13)$$

мұндағы: L - түтікше ұзындығы, d - түтікше диаметрі, h - нанотүтікше ұзындығының өсу коэффициенті, g - нанотүтікше диаметрінің өсу коэффициенті U - анодтау кернеуі [184]. 12 және 13 теңдеулерге сәйкес нанотүтікшелердің ұзындығының және диаметрінің өсу коэффициенттері сәйкесінше, 0.054 мкм/В және 1.71 нм/В құрады. Берілген коэффициенттер СЭМ нәтижелері көмегімен алынған 2 кестедегі параметрлер бойынша есептелді.

Кесте 2. СЭМ зерттеу әдісімен алынған TiO_2 нанотүтікшелердің геометриялық параметрлері

Кернеу (В)	Түтікше ұзындығы (мкм)	$d_{кеуек}$, (нм)	Қабырға қалыңдығы (нм)
20	1.01±0.1	25-27	13±1.5
30	1.4±0.29	32-43	13.2±1.2
40	2.15±0.12	60-90	14.3±1.6
50	2.95±0.4	84-116	16.3±1.4
60	3.77±0.17	90-130	17.3±1.7
70	4.6±0.2	116-144	18±2
80	5.44±0.13	120-160	18.1±1.8
100	6.32±0.32	166-188	24.5±2.5

Титан диоксиді негізіндегі нанотүтікшелердің қалыптасуына анодтау уақытының әсерін зерттеу үшін құрамында 10 мас.% H_2O және 0.5 мас.% NH_4F бар этиленгликоль негізіндегі электролитте 40 және 100 В кернеу мәндерінде, сәйкесінше, 60 минут, 120 минут, 180 сағат, 360 минут, 540 минут уақыттарда синтезделген үлгілер алынды. Анодтау уақытының түтікше ұзындығына тәуелділігі 15 суретте келтірілген. Тәуелділікден анодтау уақытының 60 минуттан 540 минутқа артуы сәйкесінше, түтікше ұзындығының 40 В-та синтезделген үлгілер үшін 1.07 - ден 3.55 мкм, 100 В кернеу мәнінде синтезделген үлгілер үшін 3.2- ден 9.52 мкм сызықты өсетінін көруге болады. Берілген мәндер анодтау уақыты белгілі бір уақыт аралығында нанотүтікшелердің ұзындығына әсер ететіндігін көрсетеді. Нанотүтікшелердің ұзындығының артуы ампер-уақыт сипаттамасының 3 кезеңіне сәйкес, яғни оксидтің электрохимиялық түзілуі мен оксид қабатының фтор иондарымен химиялық еруі арасындағы бәсекелестік нәтижесінде болуы мүмкін [186].



Сурет 15. Түтікше ұзындығының уақытқа тәуелділік графигі

Кесте 3. Әр түрлі уақытта синтезделген TiO_2 нанотүтікшелерінің геометриялық сипаттамалары

Уақыт (мин)	Түтікше ұзындығы (мкм)		Түтікше диаметрі (нм)	
	40 В	100 В	40 В	100 В
60	1.07±0.1	3.2±0.3	55±7	180±17
120	1.5±0.3	4.08±0.13	60±6.7	185±13.6
180	2.15±0.12	6.32±0.32	65±5.4	179±19
360	2.76±0.4	7.6±0.4	талшық	талшық
540	3.55±0.2	9.52±0.53	талшық	талшық

Сонымен қатар, түрлі уақытта синтезделген түтікшелердің геометриялық сипаттамалары СЭМ көмегімен зерттелген болатын. Нәтижелері 3 кестеде келтірілген. 3 кестеге сәйкес анодтау уақыты ұлғайған сайын нанотүтікшелердің диаметрі айтарлықтай өзгермейтіні, алайда түтікшелердің морфологиясы өзгеріске ұшырайтыны анықталды. Бұдан, титан диоксиді нанотүтікшелері қалыптасқаннан кейін анодтау уақыты белгілі бір уақыт аралығында түтікшенің диаметріне аз ғана әсер етеді деп болжау жасауға болады.

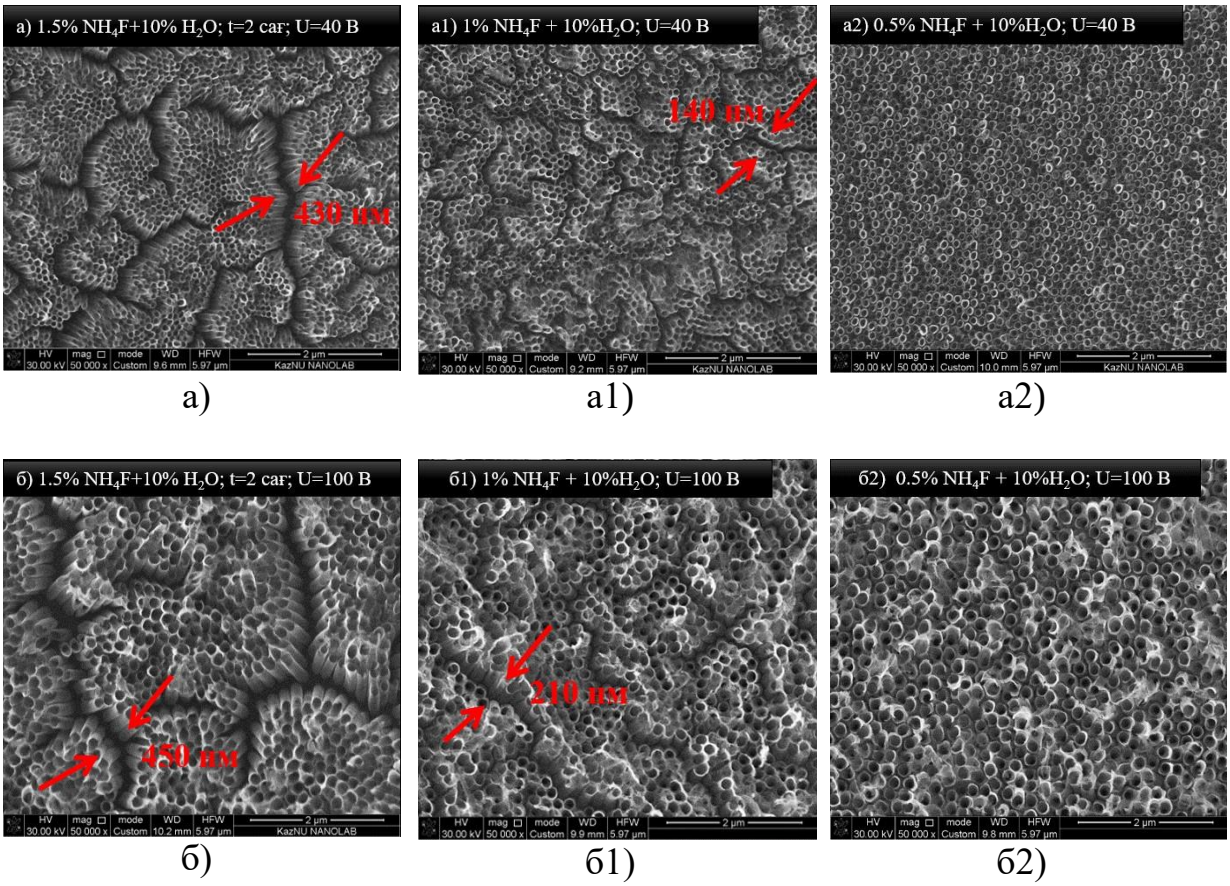
Зерттеу нәтижесінде, анодтау кернеуінің жоғарылауы нанотүтікшелердің диаметрі мен ұзындығының сызықтық өсуіне алып келетіні анықталды. Сонымен қатар анодтау уақытының TiO_2 нанотүтікшелерінің диаметріне айтарлықтай әсер етпейтіні, бірақ оксид қабатының өсуіне алып келетіні белгілі болды.

3.2 Титан диоксиді негізіндегі нанотүтікшелердің қалыптасуына электролит типінің әсерін зерттеу

Титан диоксиді негізіндегі нанотүтікшелердің түзілуі титанның электрохимиялық анодтау процесінде тығыз қабат ретінде түзілген фторид иондары мен титан диоксидінің химиялық әрекеттесуі нәтижесінде пайда болады. Сондықтан электролит құрамындағы фторид иондарының концентрациясы TiO_2 кеуекті қабаттарының морфологиясын анықтайтын маңызды факторлардың бірі болып табылады [186]. TiO_2 негізінде алынған кеуекті қабаттардың құрылымына қолданылатын электролит типінің әсерін зерттеу мақсатында электролит құрамындағы аммоний фторидінің мөлшері 0.5 - тен 1.5 мас % - ға, судың концентрациясы 2 - дан 10 мас% - ға дейін өзгертілді. Электролиттің негізі ретінде органикалық этиленгликоль (90-100%) қолданылды. Этиленгликольді қолданудың басты себебі электролит құрамындағы фторы бар сулы ортада титан диоксидінің еру жылдамдығының жоғары болуына байланысты. Электролит құрамында судың болуы титанның тотығуы және оксид қабатының қалыңдығының өсуі үшін өте маңызды. Себебі реакцияның жүруі үшін су O^{2-}/OH^{-} аниондарының көзі ретінде қызмет етеді. Сонымен қоса, суды қосудың басты себебі фторид иондарының белсенділігін арттыру болып табылады [187].

16 суретте 40 және 100 В кернеулерде электролит құрамында 90% этиленгликоль, 10% су және аммоний фторидінің 0.5; 1; 1.5 мас. % концентрацияларында алынған TiO_2 нанотүтікшелерінің СЭМ морфологиясы көрсетілген. СЭМ нәтижелерінен, электролит құрамындағы аммоний фторидінің концентрациясын 1.5 - тен 0.5 мас. % - ға дейін төмендету түтікшелер арасындағы жарықтарды азайтуға және түтікше қабырғаларының жарылуын болдырмауға ықпал ететінін, нәтижесінде біртекті нанотүтікшелердің пайда болуына алып келетінін байқаймыз. Электролит құрамындағы аммоний фториді мөлшерінің азаюымен TiO_2 нанотүтікшелердегі жарықтардың өлшемі 40 В алынған үлгілер үшін 430-140 нм дейін азайса (сурет 16, а1, а2), 100 В үшін 450-210 нм дейін азайды (сурет

16, б1, б2). Осылайша, аммоний фторидінің 0.5 мас. % концентрация жағдайларында TiO_2 НТ біртекті морфологиясын қамтамасыз ете алатынын көрсетті. Электролит құрамындағы фторид мөлшерінің 1.5 мас. % болуы шамадан тыс жемірілуді тудыруына және түтікшелердің аймақтала бөлінуіне алып келді. Сондай-ақ, СЭМ нәтижелері аммоний фторидінің концентрациясы нанотүтікшелердің диаметрі мен қабырға қалыңдығына айтарлықтай әсер етпейтінін көрсетті.



Сурет 16. NH_4F түрлі концентрациясында синтезделген TiO_2 нанотүтікшелерінің СЭМ бейнесі

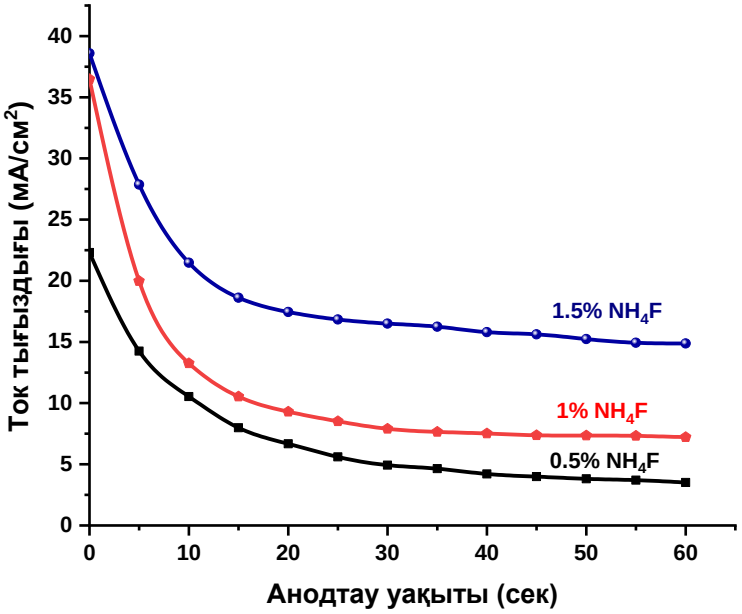
Алынған сканирлеуші электрондық микроскопия нәтижелеріне сүйене отырып, электрохимиялық анодтау процесінің түрлі шарттарында, атап айтқанда, электролит құрамындағы су мен аммоний фторидінің түрлі концентрацияларында, әртүрлі анодтау кернеулерінде алынған титан диоксиді негізіндегі нанотүтікшелердің геометриялық сипаттамалары анықталды. Нәтижелері 4 кестеде келтірілген. Кестеден көріп тұрғанымыздай, электрохимиялық анодтау шарттарын басқара алу мүмкіндігі түрлі құрылымдық ерекшеліктерге (түтікше диаметрі, ұзындығы және қабырға қалыңдығы) ие титан диоксиді негізіндегі нанотүтікшелерді синтездеуге мүмкіндік береді.

Кесте 4. СЭМ көмегімен алынған TiO_2 үлгілерінің құрылымдық параметрлері

NH_4F концентрациясы мас. %	**U, В**	**Түтікше ұзындығы, мкм**	**$d_{кеуек}$, нм**	**Қабырға қалыңдығы, нм**
10 мас.% H_2O				
0.5	40	2.15±0.12	45-80	14.3±1.6
	60	3.77±0.17	85-130	17.3±1.7
	80	5.44±0.13	115-160	18.1±1.8
1	40	2.03±0.1	50-80	12.9±1.13
	60	3.45±0.3	90-125	16±1.4
	80	4.58±0.2	120-170	18±2
1.5	40	2.13±0.14	50-70	13.2±1.2
	60	4.08±0.13	90-123	15.4±1.5
	80	5.8±0.3	120-160	17±1.6
6 мас.% H_2O				
0.5	40	2.18±0.12	75-90	15±1.1
	60	*наноталшықтар*		
	80	*наноталшықтар*		
1	40	2.8±0.4	65-95	14±1.8
	60	*наноталшықтар*		
	80	*наноталшықтар*		
1.5	40	3.16±0.36	65-95	17±1.7
	60	*наноталшықтар*		
	80	*наноталшықтар*		
2 мас.% H_2O				
0.5	40	*наноталшықтар*		
	60	*наноталшықтар*		
	80	*наноталшықтар*		
1	40	*наноталшықтар*		
	60	*наноталшықтар*		
	80	*орамдар түріндегі наноталшықтар*		
1.5	40	*нанотүтікше*		
	60	*наноталшықтар*		
	80	*құрылымның бұзылуы*		

Электролит құрамындағы аммоний фториді мөлшерінің TiO_2 нанотүтікшелі қабатының қалыптасуына әсерін одан әрі анықтау үшін ток-уақыт тәуелділігі сипатталған болатын. Жоғарыда 3.1 бөлімде айтып өткендей, анодтау процесі кезінде ток-уақыт тәуелділігі үш кезеңнен (I, II және III)

тұратыны белгілі. 17 суретте аммоний фторидінің 0.5 мас. %, 1 мас. %, 1.5 мас. % үш түрлі концентрацияда 60 секунд уақытта 60 В кернеуде анодталған титан диоксиді нанотүтікшелерінің анодты токтан уақытқа тәуелділік графигі көрсетілген. Тәуелділіктен көріп тұрғандай, үш түрлі концентрациядағы қисық сызықтар классикалық үш кезеңді (I, II және III) білдіреді және анодтау процесі барысында электролит құрамындағы фторид концентрациясының жоғары мөлшерде болуы бастапқы анодты ток мәнінің жоғары болатынын көрсетеді.



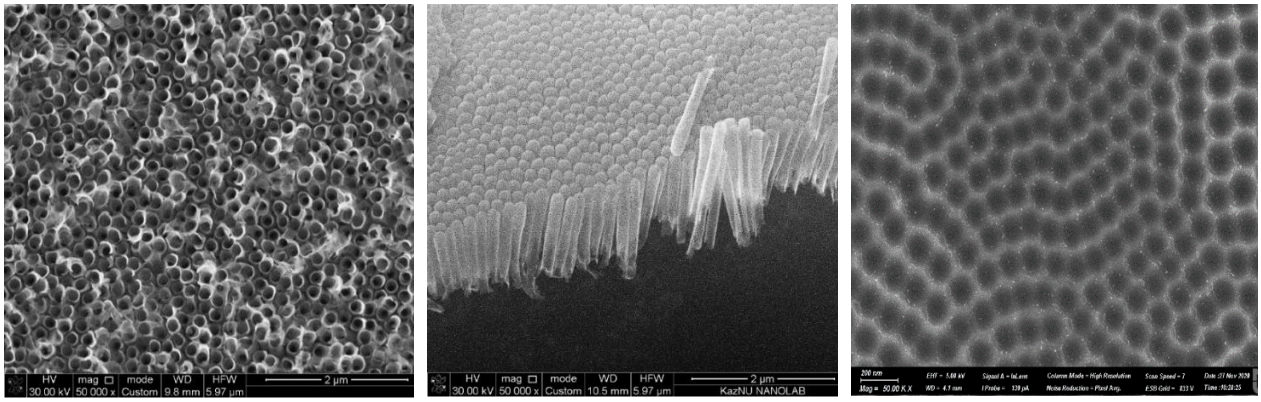
Сурет 17. Анодты токтың уақытқа тәуелділік графигі

Қорытындылай келе, электролит құрамындағы фторид және судың концентрациясын бақылау түрлі құрылымдық сипаттамаларға ие нанотүтікшелерді синтездеуге мүмкіндік беретіні анықталды. Фторид концентрациясын 1.5% - дан 0.5% - ға дейін төмендету біртекті нанотүтікшелердің пайда болуына алып келеді. Сонымен қатар, фторид концентрациясы нанотүтікшелердің ішкі диаметр мәніне әсер етпейтінін көрсетті.

3.3 Титан диоксиді нанотүтікшелерінің құрылымдық ерекшеліктері

Титан төсеніші негізінде электрохимиялық шарттарға байланысты айқын нанокеуекті/нанотүтікшелі/наноталшықты морфологиясы бар оксид қабаттары пайда болуы мүмкін. TiO_2 негізіндегі нанотүтікшелі/нанокеуекті құрылымдардың қалыптасуын бақылау үшін 0.5% NH_4F және 10% H_2O электролитінде 80 В кернеуде 120 минут анодтау шарттарында үлгілер синтезделген болатын. 18, а СЭМ суретте нанотүтікшелі құрылымның беттік морфологиясының келтірілген. Нанотүтікшелердің көлденең қимасының (сурет 18, б) СЭМ бейнесіне сәйкес, өздігінен ұйымдасатын TiO_2 нанотүтікшелерінің төменгі бөлігі толығымен дөңгелек түтікшелерге

айналатын гексагоналды кеуектердің тығыз қапталған қабатынан тұратынын байқауға болады.

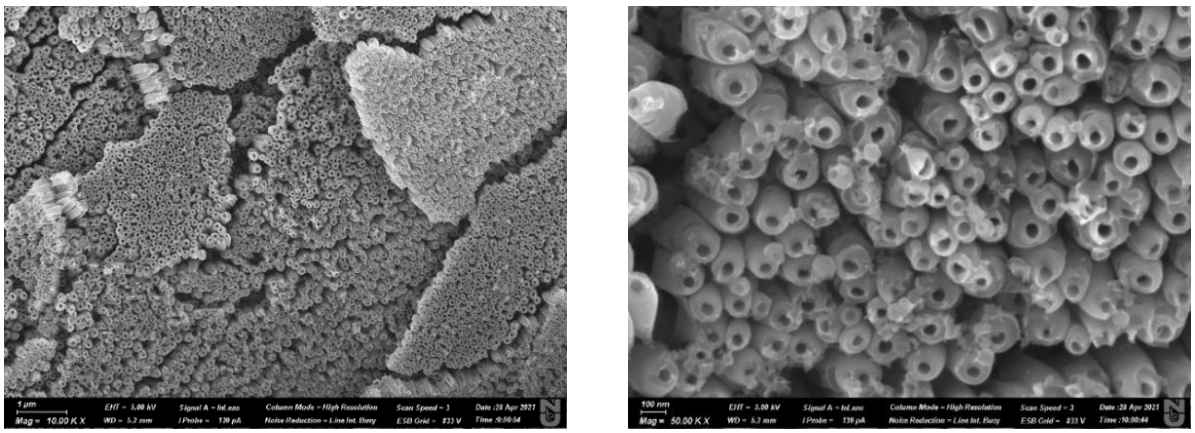


а) б) в)

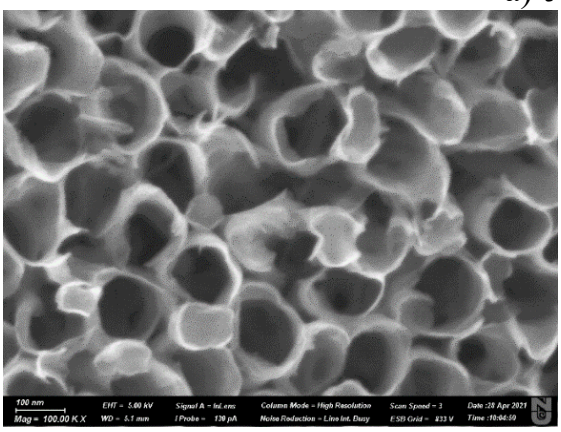
Сурет 18. TiO_2 НТ қабатының СЭМ көрінісі: а - беттік морфологиясы; б - көлденең қимасы; в - түтікшелі қабатты бөліп алғаннан кейін металл бетіндегі шұңқырлы құрылым

Сонымен қатар, гексагоналды шұңқыр пішінді құрылымның пайда болуын түтікшелі қабатты бөліп алғаннан кейінгі титан төсеніші бетіндегі іздер де айқындайды (сурет 18, в). Титан диоксиді қабаттары гексагоналды ұяшықты пішіннен түтікшелі пішінге ауысуын оксидтің өсуі кезінде ұяшық шекараларында фторидтердің жиналуымен түсіндіруге болады [18]. Аталған аймақтар сенсибилизацияланған, өйткені фторға бай қабат химиялық еруге бейім. Сулы электролитте фтор қабатының селективті химиялық еруі ұяшықтар шекараларының жемірілуіне алып келуі түтікшелердің жеке пішінін түзуге ықпал етеді. Осылайша, электронды-микроскопиялық зерттеу нәтижелерінен, сулы фторидті электролитте титан диоксиді қабаттары гексагоналды ұяшықты пішіннен түтікшелі пішінге ауысатыны байқалды. СЭМ кескіндерін талдау түтікшелердің диаметрі шамамен d = 117±33 нм екендігі анықтады. Көлденең қиманың кескіні бойынша түтікшелердің ұзындығы d = 3.2 мкм-ге тең болды.

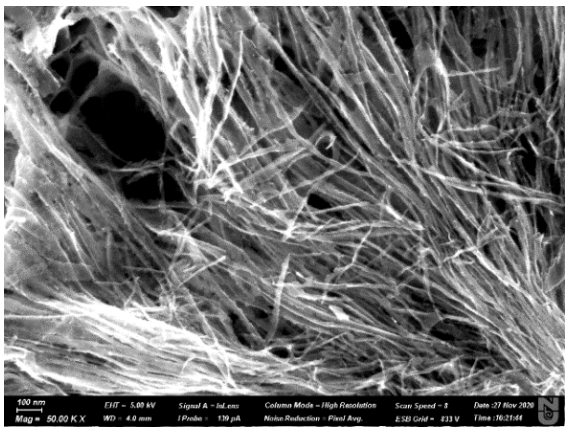
Титан диоксиді нанотүтікшесінің құрылымдық ерекшеліктерін одан әрі зерттеу үшін бірсатылы электрохимиялық анодтау процесі арқылы құрамында 0.36% NH_4F бар этиленгликоль негізіндегі су қосылмаған электролитте 110 В кернеуде 180, 360, 540 минут уақыт аралықтарында синтезделген үлгілердің беттік морфологиясы зерттелді. 19 суретте синтезделген үлгілердің СЭМ бейнесі көрсетілген. СЭМ бейнелерінен, үлгілерді 180 минут анодтау қалың қабырғалы көп қабатты TiO_2 нанотүтікшелерінің қалыптасатынын көрсетеді. Аталған нанотүтікшелердің қалыптасуы күшті электр өрісінде фтор иондарының бар болуы және жоғары ток тығыздығын қолдануы салдарынан болуы мүмкін. Сонымен қатар, көп қабатты TiO_2 нанотүтікшелі құрылымдардың қалыптасуына бастапқы титанның дәндер шекарасы да әсер етуі мүмкін.



а) t=3 сағат



б) t=6 сағат



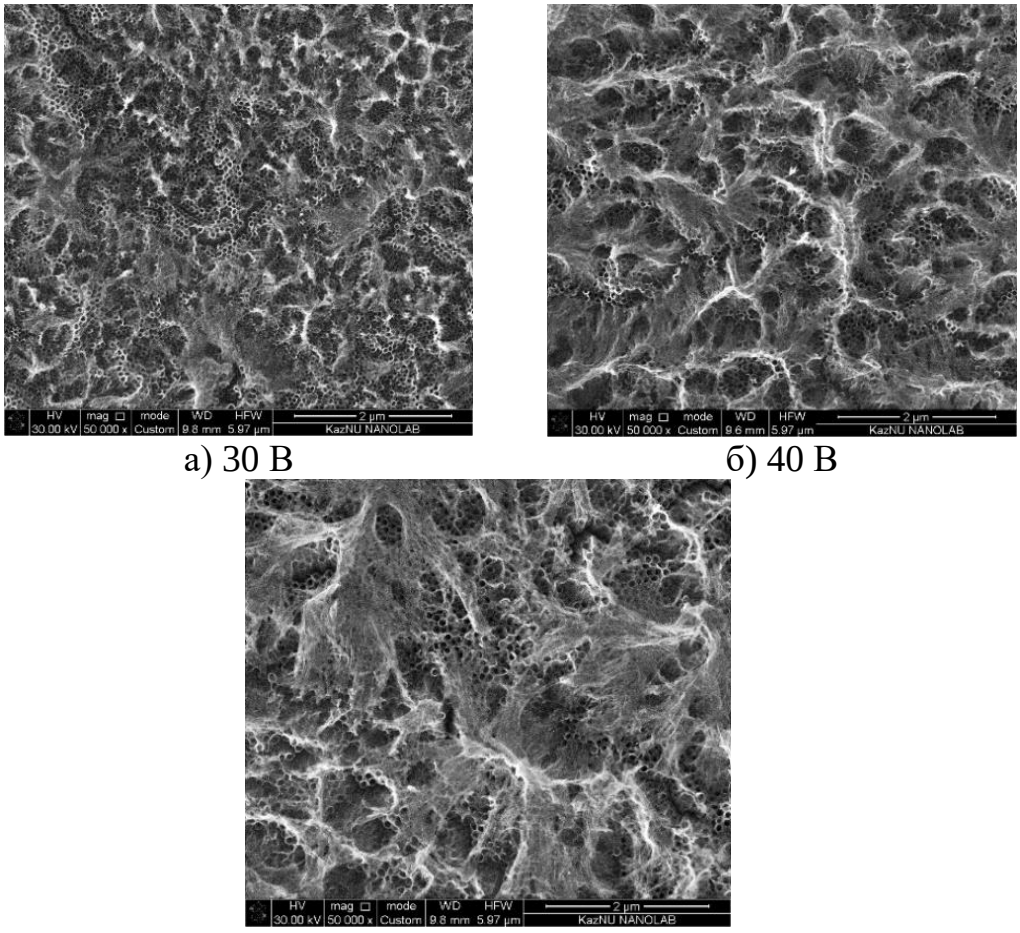
в) t=9 сағат

Сурет 19. Анодтаудың түрлі уақыттарында алынған TiO_2 нанотүтікшелерінің СЭМ бейнесі

Анодтау уақытын 360 минутқа арттыру нанотүтікше қабырғасының жұқаруы салдарынан дәстүрлі жұқа қабырғалы нанотүтікшелердің пайда болуына алып келді (сурет 19, б). Әрі қарай процесс уақыты 540 минутқа дейін ұлғайған кезде, түтікшелердің жоғарғы бөлігінің жарылу салдарынан реттілігі төмен өлшемі шамамен 23 нм болатын жұқа талшықтар пайда бола бастағанын 19, в суреттен байқауға болады. Нанотүтікшелердің бетіндегі жіңішке талшықтар су қосылмаған электролиттерде ұзақ уақыт бойы анодтау салдарынан пайда болуы мүмкін. Анодтау уақытының 180 -нен 360 минутқа дейін артуы түтікше диаметрінің шамамен 50 - ден 104 нм дейін артуына және қабырға қалыңдығының 30 нм - ден 11 нм-ге азаюына алып келді. Бұл, анодтау анодтау уақытының ұлғаюы түтікшелер қабырғаларының арасындағы қашықтық азаятынын көрсетеді.

Титан диоксиді негізінде талшықты қабаттардың қалыптасуын зерттеу мақсатында титан үлгілері этиленгликоль негізіндегі 2 мас.% су және 0.36 мас.% NH_4F электролитінде 30 В, 40 В және 50 В кернеу мәндерінде 45 минут уақытта синтезделді. Синтезделген үлгілердің СЭМ бейнелері 20 суретте келтірілген. СЭМ суреттен, аталған кернеу мәндерінде бастапқы түтікшелерге бекітілгенін TiO_2 нанотүтікшелерінің бетінде наноталшықтардың

қалыптасқанын байқауға болады. Мысалы, 30 В анодталған наноталшықты құрылымдары бар нанотүтікшелердің диаметрі орта есеппен ~40 нм, қабырға қалыңдығы және наноталшықтардың қалыңдығы шамалас 10 нм құрады. Сондықтан да, наноталшықтардың құрылымдық параметрлері бастапқы нанотүтікшелердің параметрлеріне тікелей байланысты деп болжауға болады. Мұндай наноталшықты құрылымдардың түзілуі электролит құрамындағы су концентрациясын 10% - дан 2% - ға дейін айтарлықтай төмендету жағдайларында орын алды. TiO_2 НТ беткі бөлігіндегі наноталшықтар анодтау кезінде электрлік пробой салдарынан туындайтын түтікшелер қабырғаларының жарылуы нәтижесінде пайда болуы мүмкін [24].



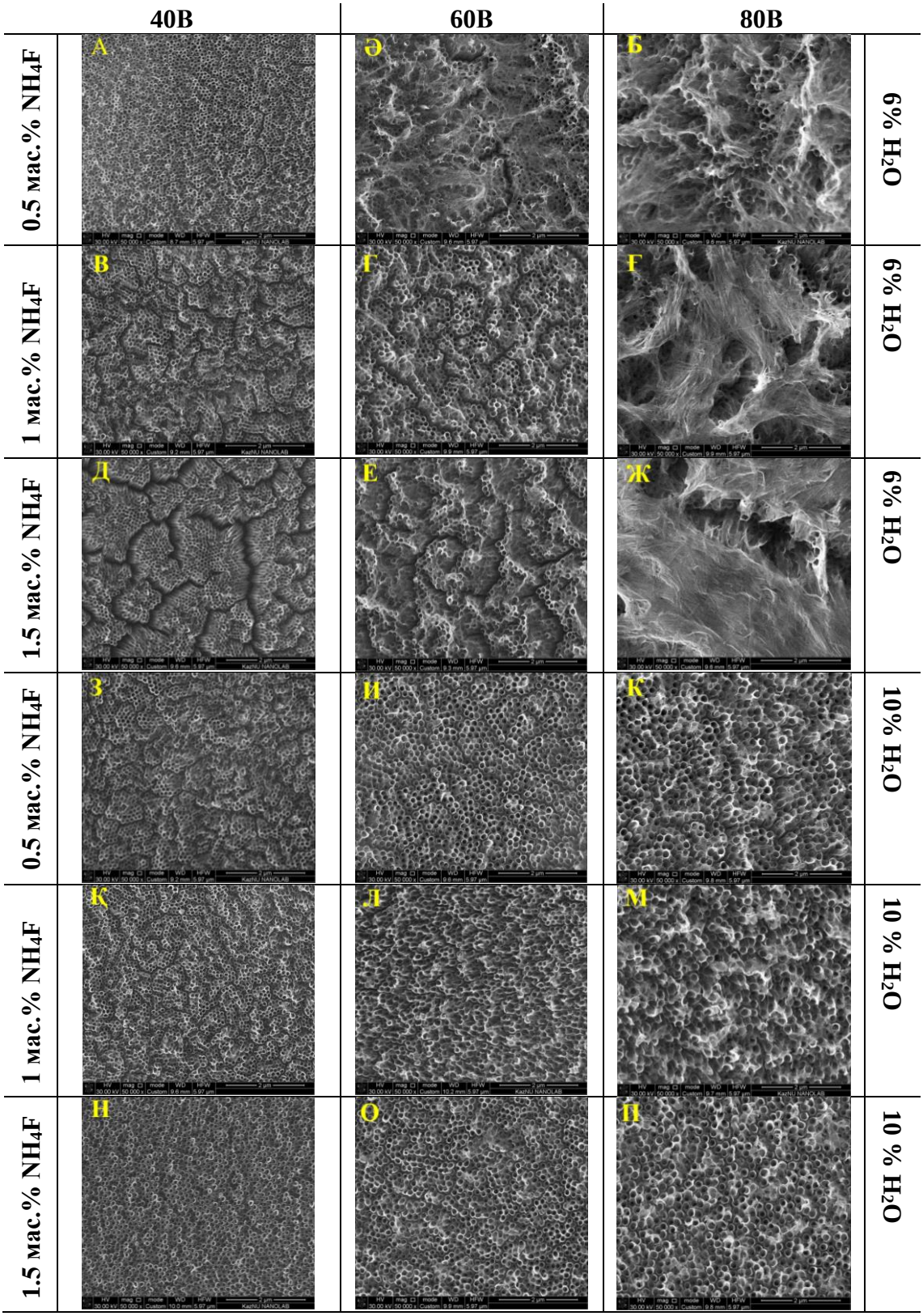
а) 30 В б) 40 В

в) 50 В

Сурет 20. TiO_2 НТ бетінде пайда болған наноталшықтардың морфологиясы

Титан диоксиді нанотүтікшесінің құрылымдық ерекшеліктеріне анодтау процесінің шарттары мен параметрлерінің әсерін зерттеу үшін электролит құрамы: аммоний фториді 0.5 - 1.5 мас.% және H_2O 6, 10 мас. % және этиленгликоль 90-100%; кернеу мәндері 40 В, 60 В, 80В дейін бір-бірінен тәуелсіз өзгертілді. Зерттеудің нәтижелерінің СЭМ бейнелері 21 суретте келтірілген. СЭМ бейнелерінен, анодтау шарттарына байланысты титан

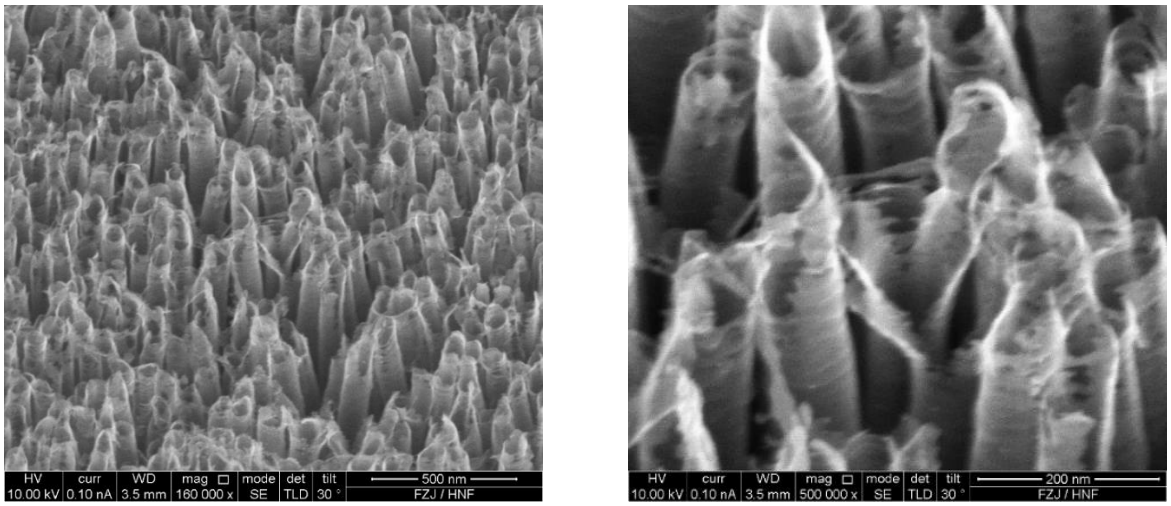
диоксиді негізінде морфологиялары әртүрлі құрылымдардың қалыптасқанын көруге болады.



Сурет 21. ТНТ үлгілердің беттік морфологиялық сипаттамалары

Мысалы, электролит құрамында 6 мас.% H_2O және NH_4F концентрациясын 1.5 - тен 0.5 мас.% дейін төмендеткенде 40 В кернеуде синтезделген үлгілер үшін біркелкі түтікшелердің түзілуі байқалса (сурет 21, а, в, д), электролит құрамындағы судың концентрациясын 10 мас.% арттыру аммоний фторидінің концентрациясынан тәуелсіз біртекті түтікшелердің қалыптасуын көрсетті (сурет 21, з, қ, н). 60 В кернеуде анодталған үлгілер үшін біркелкі түтікшелердің қалыптасуы электролит құрамындағы судың концентрациясын 6 - дан 10 мас.% дейін арттыру кезінде байқалды (сурет 21, и, л, о). Үлгілерді 80 В кернеуде анодтау кезінде H_2O мөлшерін 10% арттыру нанотүтікшелердің қабырғаларында жарықтардың пайда болуына алып келді (сурет 21, к, м, п). 21, ә, б, г, ғ, е, ж суреттеріне сәйкес, анодтау процесінің қалған шарттарында үлгілер бетінде түтікшелер қабырғаларының жұқарып бұзылу салдарынан енді қалыптаса бастаған наноталшықтарды көруге болады.

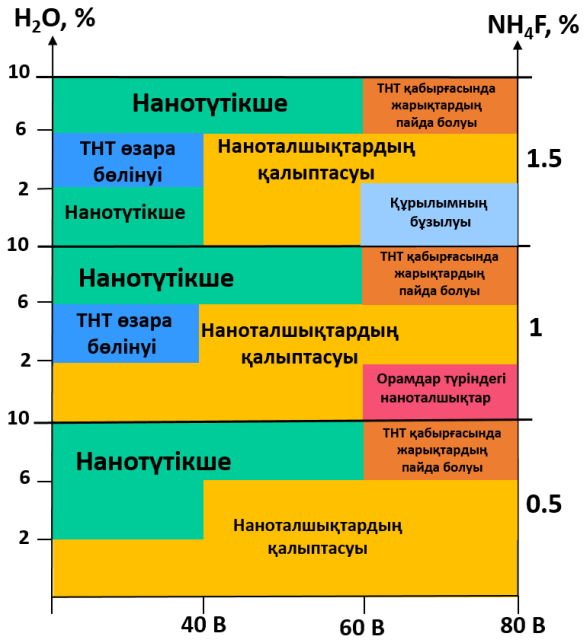
Жоғарыда, 80 В кернеуде анодтау кезінде H_2O мөлшерін 10 % арттыру талшықсыз нанотүтікшелердің түзілуіне, бірақ түтікше қабырғаларында жарықтардың пайда болуына алып келетіні айтылған болатын (сурет 21, к, м, п). Аталған құрылымның көлденең қимасының СЭМ бейнесі 22 суретте көрсетілген. Суретте көрсетілгендей, түтікше қабырғаларының шытынау механизмі вертикалды түрде болатыны байқалады. Нанотүтікше қабырғаларында жарықтардың пайда болуы қолданылатын электролит құрамындағы судың артық мөлшеріне байланысты. Себебі, судың мөлшері электролиттің тұтқырлығына және фторид иондарының қозғалғыштығына алып келетін анодталу жылдамдығы мен TiO_2 еруіне әсер етуі мүмкін.



Сурет 22. TiO_2 нанотүтікшелерінің жарылу механизмінің көлденең қимасының СЭМ бейнесі

СЭМ талдау нәтижелеріне сүйене отырып, электролит құрамы мен анодтау кернеуіне байланысты TiO_2 нанотүтікшелері және олардың негізінде пайда болатын мүмкін морфологиялардың қалыптасу процесінің картасы жасалды (сурет 23). Суретте келтірілгендей, картаны түрлі түстермен көрсетілген мынадай аймақтарға бөлуге болады: нанотүтікшелердің түзілуі,

нанотүтікшелердің өзара бөлінуі, наноталшықтардың түтікшелер бетінде қалыптасуы, нанотүтікшелердің қабырғаларындағы жарықтардың пайда болуы, орамдар түріндегі наноталшықтардың қалыптасуы және құрылымның бұзылуы.



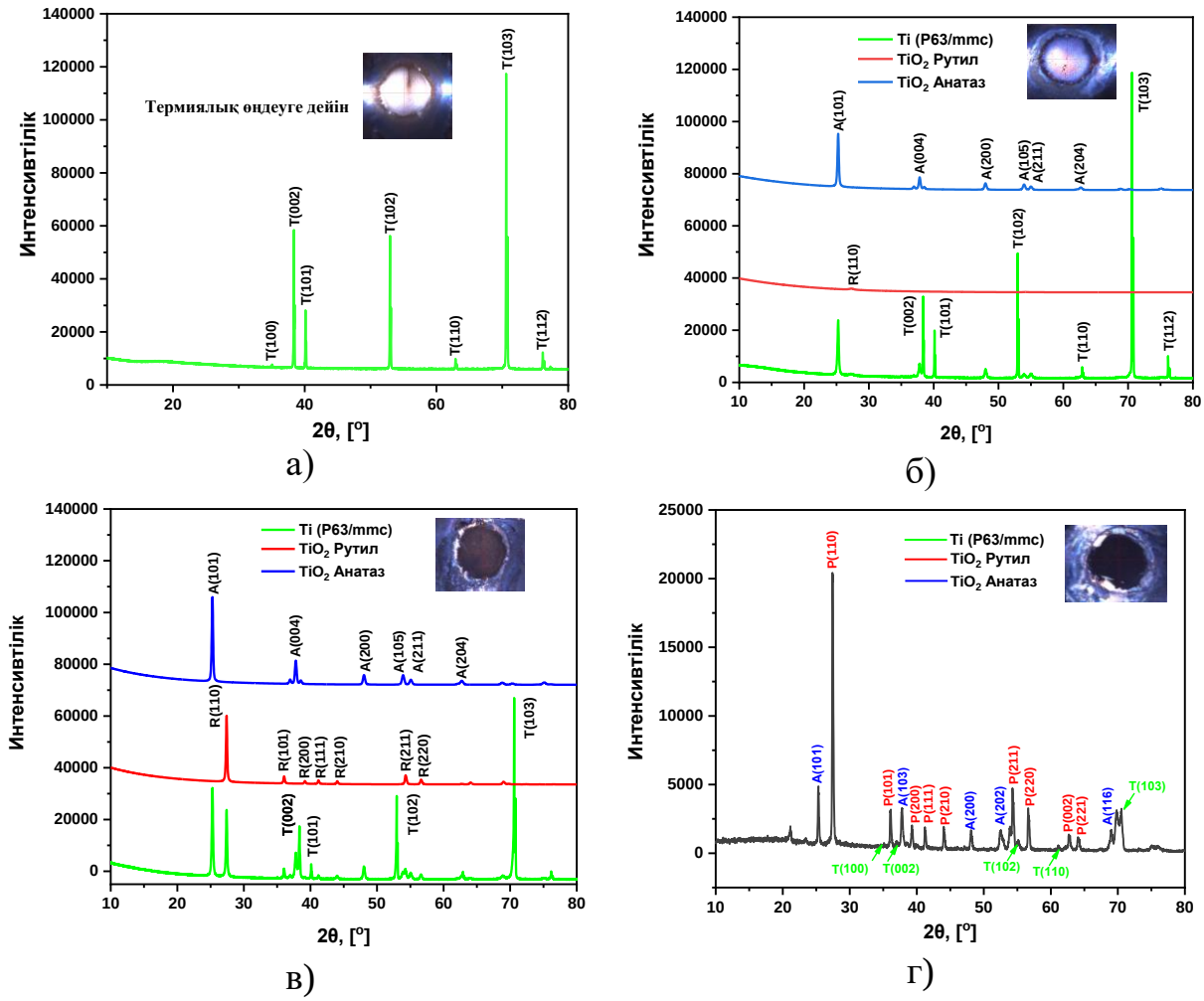
Сурет 23. Нанотүтікшелер және олардың негізінде пайда болатын морфологиялардың қалыптасу процесінің картасы

Осылайша, анодтау процесінің түрлі шарттары мен параметрлерін бақылай отырып, геометриялық сипаттамаларын басқаруға болатын нанотүтікшелі немесе наноталшықты морфологияға ие титан диоксиді қабаттарын синтездеуге болатыны анықталды.

3.4 Термиялық өңдеудің анодты TiO_2 құрылымына әсерін зерттеу

TiO_2 нанотүтікшелерінің кристаллдық құрылымына және фазалық құрамына термиялық өңдеудің (ТӨ) әсері рентгендік дифракция әдісімен зерттелді. Осы мақсатта нанотүтікшелер 450°C, 600°C, 750°C температураларда 2 сағат бойы термиялық өңдеуден өткізілді. Термиялық өңдеуге дейінгі және кейінгі TiO_2 үлгілерінің XRD нәтижелері 25 суретте көрсетілген. Термиялық өңдеуге дейінгі TiO_2 үлгісі үшін 15° пен 35° арасындағы өлшенген пик үлгінің құрылымы толығымен аморфты екенін көрсетеді (сурет 24, а). 24 б, в, г суреттерде, сәйкесінше 450°C, 600°C және 750°C температураларда термиялық өңдеу жүргізілген TiO_2 нанотүтікшелерінің 2θ 10^o-80^o аймағында жазылған дифрактограммасы бейнеленген. 450°C температурада термиялық өңделген үлгіде (101), (004), (200), (105), (211), (204) жазықтықтарына сәйкес келетін титан диоксидінің кристалланған анатаз фазасын көруге болады. Сонымен қатар, анатаз фазасымен қатар рутил фазасының аздаған мөлшері (6%) байқалғанын көрсетті. Рутил фазасының аздаған мөлшері анатаз фазасынан рутил фазасына

ауысуға ықпал етеді. 27.3° бұрышта тек шағылысу (110) өлшенетін интенсивтілікке ие болғандықтан, c торының параметрін анықтау мүмкін болмады. 600°C температурада термиялық өңдеу нәтижесі үлгілердегі рутил мен анатаз аралас фазаларының айқын екенін көрсетеді (сурет 24, в, г). Профильдің сәйкестігін Марч-Доллас қолайлы бағыт (001) моделін қолдану арқылы жақсартуға болады. r(001) нақтыланған Марч параметрі анатаз фазасы үшін 1-ден аз және рутил үшін 1-ден үлкен, яғни бұл c кристаллографиялық осі анатаз үшін төсеніш бетіне перпендикуляр және рутил үшін параллель бағытталғанын көрсетеді. Анатаздан рутилге фазалық ауысу >750°C температурада термиялық өңдеуден кейін пайда болатыны анықталды. Рутил пигінің интенсивтілігінің жоғарылауы температура 750°C дейін артқанда байқалды. 750°C температурада термиялық өңделген үлгі Ti рефлекстерінің асимметриялық кеңеюін көрсетеді, бұл бастапқы титан бетін өңдеумен байланысты болуы мүмкін. Кристалдық анатаз (JCPDS № 21-1272 немесе ICSD 9852) және рутил (JCPDS № 21-1276 немесе ICSD 82656) фазаларының картографиясын қолдана отырып, олардың сәйкес сипаттамалық пиктері бойынша индекстеуге болады.

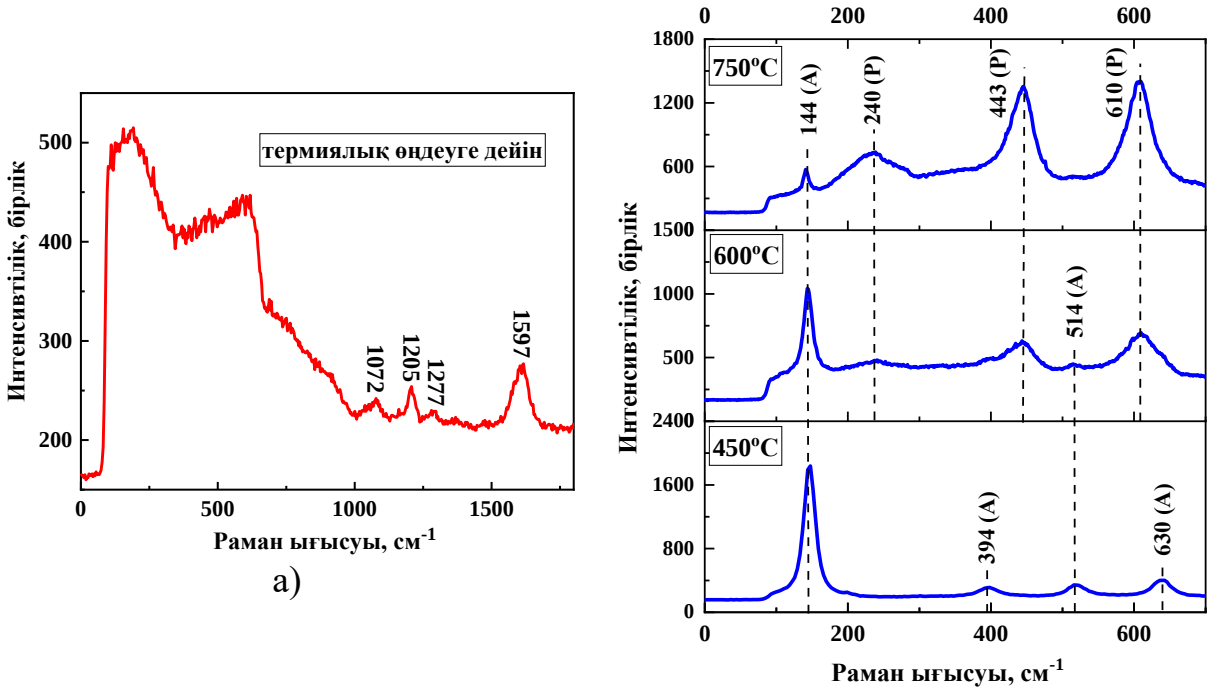


Сурет 24. TiO_2 нанотүтікшелерінің XRD нәтижелері: термиялық өңдеуге дейін (а); және кейін 450°C (б); 600°C (в); 750°C (г)

Кесте 5. XRD әдісі арқылы алынған TiO_2 нанотүтікшелерінің параметрлері

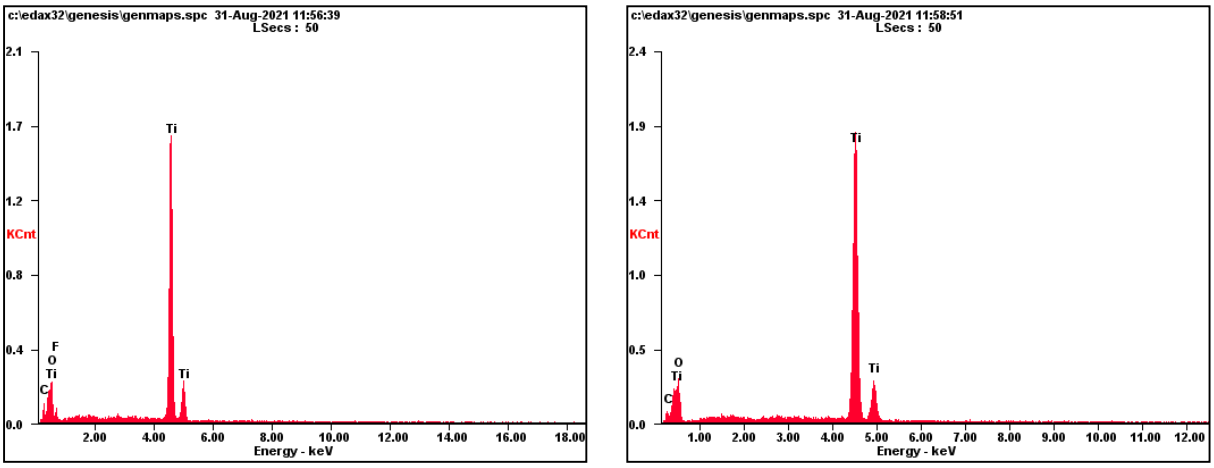
Үлгілер	Фаза	мас.%	Кристаллиттер өлшемі (нм)
TiO_2 НТ ТӨ дейін	Ti (P63/mmc)		
TiO_2 НТ 450°С	Анатаз ($I4_1/amd$)	94	42
	Рутил ($P4_2/mnm$)	6	10
TiO_2 НТ 600°С	Анатаз ($I4_1/amd$)	64	56
	Рутил ($P4_2/mnm$)	36	50
TiO_2 НТ 750°С	Анатаз ($I4_1/amd$)	4	20
	Рутил ($P4_2/mnm$)	96	31

Сонымен қатар, термиялық өңдеуден кейін титан диоксидінің аморфты фазадан кристалдық фазаға ауысатынын рамандық шашырау спектроскопия нәтижелері де растайды. Талдау нәтижелері 25 суретте келтірілген. Термиялық өңдеуден кейін TiO_2 анатаз фазасына ауысуын 144, 394, 514, 630 $см^{-1}$ және рутил фазасына ауысуын 240, 443, 610 $см^{-1}$ аумағындағы сипаттамалық пиктерден байқауға болады (сурет 25, б) [188, 189]. TiO_2 наноқұрылымдары термиялық өңдеуге дейін, аморфты титан оксиді сигналынан басқа, органикалық қалдықтарға сәйкес келетін 1072, 1205, 1277 және 1597 $см^{-1}$ қосымша пиктерді көрсетті (сурет 25, а). Термиялық өңдеу TiO_2 наноқұрылымдарының морфологиясына және геометриялық сипаттамаларын айтарлықтай өзгертпейді.



Сурет 25. TiO_2 наноқұрылымының термиялық өңдеуге дейінгі (а) және кейінгі (б) раман шашырау спектрлері

TiO_2 үлгілеріне термиялық өңдеу жүргізу анодтау процесінен кейін электролиттен қалған қалдық заттардың мөлшерін азайтуға мүмкіндік береді. Синтезделген үлгілерге термиялық өңдеу 450°C, 600°C және 750°C температураларда орындалды. Термиялық өңдеудің титан диоксиді үлгілерінің элементтік құрамына әсерін анықтау энергодисперсиялық рентгендік спектроскопия әдісімен зерттелді. EDS зерттеулері термиялық өңдеуге дейінгі (сурет 26, а) және өңдеуден өткен титан диоксиді үлгілері үшін жүргізілді (сурет 26, б). Зерттеу нәтижесінде, термиялық өңдеуден өткен титан диоксиді үлгілерінің құрамында титан мен оттегіден басқа, көміртегінің аздаған мөлшері бар екені анықталды. Термиялық өңдеу электролитттен қалған фтор қалдықтарын толығымен жоюға мүмкіндік береді. 450°C, 600°C және 750°C температураларда термиялық өңдеу анодтау процесінен кейін қалған қалдықтардың санын едәуір азайтуға, сондай-ақ титан фольгасының бетіндегі өсірілген наноқұрылымды қабаттың беріктігі мен адгезиясын арттыруға мүмкіндік беретіні анықталды.



а) б)

Сурет 26. TiO_2 наноқұрылымының термиялық өңдеуге дейін (а) және кейінгі (б) элементтік құрамы

Термиялық өңдеуге дейін және әр түрлі температурада термиялық өңделген үлгілер үшін элементтік талдау нәтижелері 6 кестеде келтірілген.

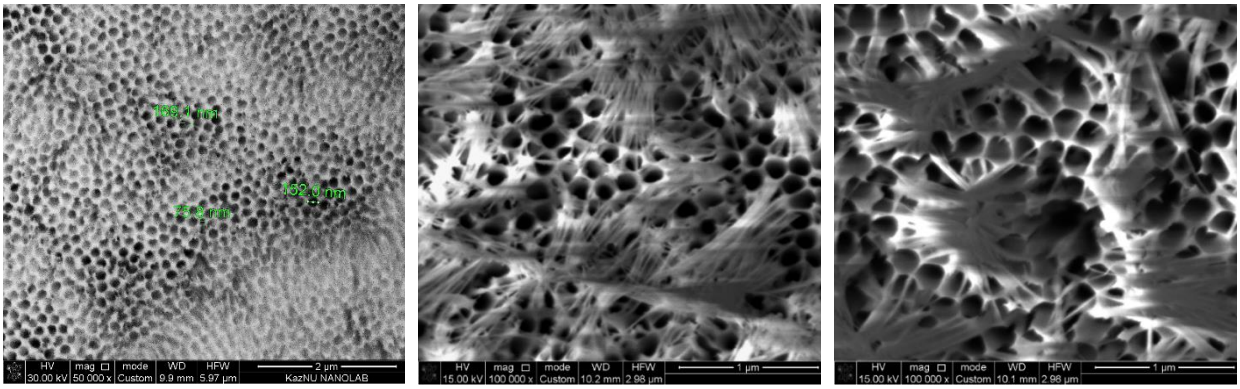
Кесте 6. TiO_2 наноқұрылымдарының элементтік талдау нәтижелері

Элемент	**Термиялық өңдеуге дейін, ат%**	**Термиялық өңдеуден кейін, ат%**		
		450°C	600°C	750°C
Ti	30.65	37.10	39.29	41.58
O	42.90	51.14	54.08	52.55
C	18.21	11.76	6.63	5.87
F	8.24	-	-	-

Қорытындылай отырып, титан диоксиді негізіндегі наноқұрылымды үлгілерді термиялық өңдеу анодтау процесінен кейін қалған қалдықтардың мөлшерін айтарлықтай азайтуға және аморфты құрылымнан түрлі фазалық қатынастағы кристаллдық құрылымға ауысуға мүмкіндік беретіні анықталды. Сонымен қатар, термиялық өңдеу TiO_2 наноқұрылымдарының морфологиясына айтарлықтай әсер етпейтіні белгілі болды.

3.5 Кеуекті Al_2O_3 негізіндегі наноталшықтардың қалыптасуына анодтау шарттарының әсерін зерттеу

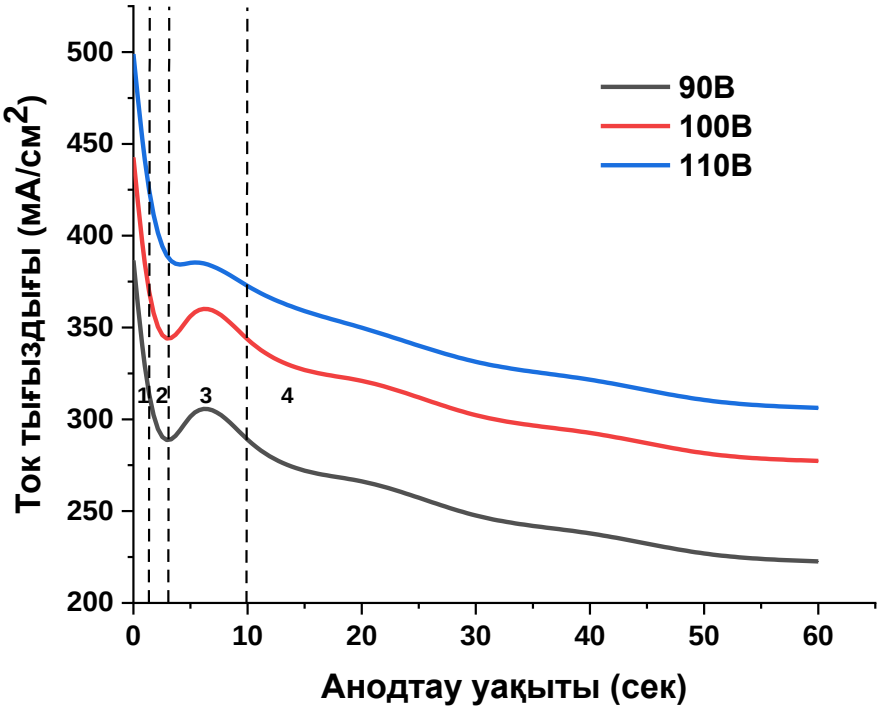
Электрохимиялық анодтау процесінің қатты шарттарында, яғни жоғары кернеу мәндерінде алюминий оксиді негізіндегі кеуекті құрылымнан ерекшеленетін талшықты құрылымдар қалыптасуы мүмкін. Алюминий оксиді негізіндегі наноталшықтардың қалыптасуына анодтау кернеуінің әсерін зерттеу барысында 0.4 М қымыздық қышқыл сулы ерітіндісінде 60 секунд уақытта 90 В, 100 В, 110 В кернеу мәндерінде синтезделген үлгілерге сараптау жасалды. Синтезделген анодты алюминий үлгілерінің СЭМ бейнелері 27 а, б, в суретте көрсетілген. СЭМ бейнелерінен, анодтау кернеуінің шамасына байланысты кеуекті және талшықты құрылымдардың қалыптасатынын көруге болады. Кернеу мәнінің 90 В-тан 110 В-қа ұлғаюы кеуек диаметрінің сәйкесінше 113-тен 180 нм нм-ге артуы алып келді. 100 В - тан жоғары кернеу мәнінде кеуекті алюминий оксидінің беткі қабатында қалыңдығы 23 нм құрайтын наноталшықтардың қалыптаса бастағанын байқауға болады (сурет 27 б, в). Кернеудің жоғары мәнінде электролит температурасының жоғары болуы кеуек диаметрінің артатынын көрсетеді. Кеуекті алюминий оксиді құрылымдық бетінің морфологиясындағы айырмашылық наноталшықтардың ұзындығына, қалыңдығына байланысты. Наноталшықтар ұзын болған сайын, олар бір-бірімен бірігіп, нанокеуекті алюминий оксиді бетінде әртүрлі морфологияларды түзуі мүмкін.



а) 90 В б) 100 В в) 110 В

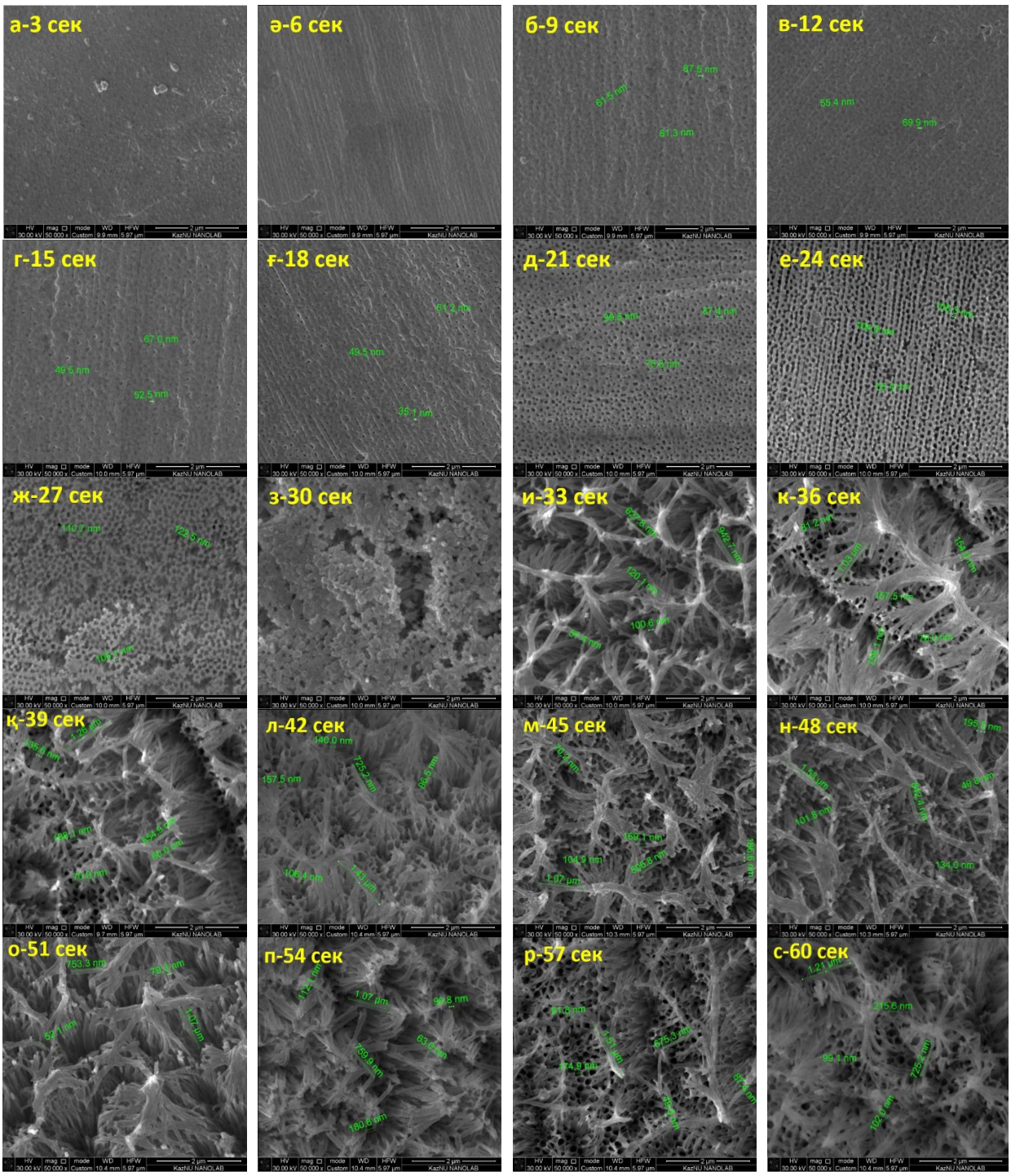
Сурет 27. Кеуекті алюминий оксиді наноталшықтарының қалыптасуының СЭМ бейнелері (а, б, в)

Сонымен қатар, түрлі кернеу мәндерінде алынған кеуекті және талшықты құрылымдардың қалыптасуын ток тығыздығының анодтау уақытына тәуелділік графигімен сипаттауға болады (сурет 28). Тәуелділіктен, ток тығыздығының 380 мА/см^2 мәнінде кеуекті құрылымның қалыптасатынын көрсетсе, наноталшықтардың қалыптасуы 100 В-тан жоғары кернеуде, 442.6 мА/см^2 ток тығыздығында байқалды.



Сурет 28. Ток тығыздығының анодтау уақытына тәуелділігі

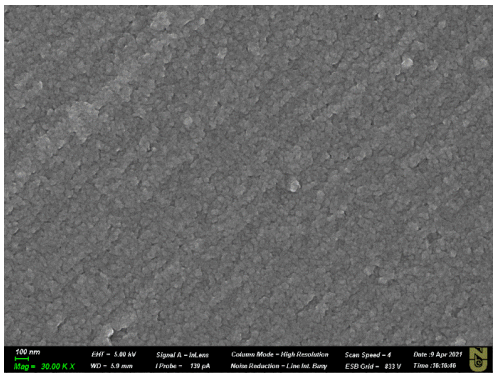
Жоғарыда зерттеулерден, 0.4 М қымыздық қышқыл сулы ерітіндісінде 110 В кернеу мәнінде наноталшықтардың қалыптасатыны белгілі болды. Сол себепті, алюминий оксиді негізіндегі наноталшықтардың қалыптасуының уақытқа тәуелділігін бақылау үшін аталған шарттарда (0.4 М $C_2H_2O_4$ сулы электролитінде 110 В кернеуде) 3 секундтан 1 минутқа дейінгі анодтау уақыты аралығында синтезделген үлгілерді қолдана отырып жүргізілді. Синтезделген үлгілердің морфологиясына анодтау уақытының әсері СЭМ көмегімен зерттелді (сурет 29). СЭМ бейнелерінен көріп отырғанымыздай, анодтау процесінің 9 секундында кеуектердің қалыптаса бастағанын көруге болады (сурет 29, б). Кеуекті алюминий оксидінің бетінде наноталшықтардың қалыптасуы анодтау уақытының 33 секундында байқалды (сурет 29, и). Бұдан, жоғары кернеуді қолдану концентрацияланған қымыздық қышқыл электролитінде қысқа уақыт ішінде анодты алюминий оксиді бетінде наноталшықты қалыптастырудың тиімді жолы екенін көруімізге болады.



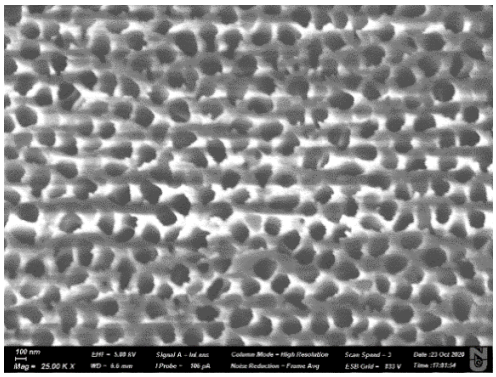
Сурет 29. Кеуекті Al_2O_3 негізіндегі наноталшықтардың СЭМ бейнелері (U=110В, T=23°C, 0.4 М $C_2H_2O_4$)

Сонымен қатар, наноталшықтарының қалыптасу ерекшеліктерін түсіндіру электрохимиялық анодтау жолымен 0.4 М қымыздық қышқыл сулы электролитінде алынған кеуекті Al_2O_3 нәтижелері 0.4 М ортофосфор электролитінде 110 В кернеуде алынған нәтижелермен салыстыра отырып жүргізілді. Салыстыру нәтижелері, ортофосфор қышқылында анодтау процесінің алғашқы 10-шы секундында электр өрісінің әсерінен $A1^{3+}$ және O^{2-} иондардың қарсы миграциясының нәтижесінде алюминий төсенішінде анодты

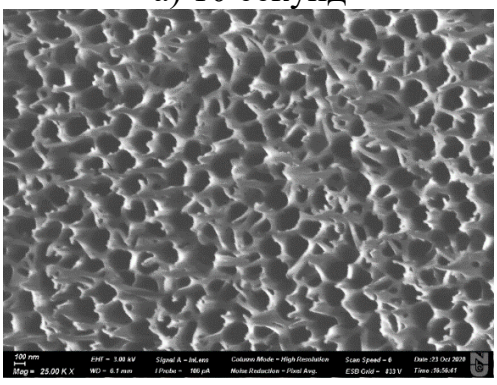
оксид қабатының түзілуі жүретінін көрсетті (сурет 30, а). Анодтау уақыты 20 секундқа дейін артқан кезде (сурет 30, б) кеуекті құрылымдардың анық байқалса, анодтау уақытының 40-шы секундында кеуекті құрылымдардың қабырғаларынан талшықтардың өсе бастағаны байқалды (сурет 30, в). Анодтау уақытын 60 секундқа дейін ұлғайту көптеген ұзын наноталшықтардан тұратын құрылымның қалыптасуына алып келді (сурет 30, г). Жоғары кернеу шарттарында қышқыл ортада Al_2O_3 кеуек қабырғаларының жылдам еруі наноталшықтардың түзілуіне ықпал етеді. Түзілген наноталшықтардың қалыңдығы шамамен 29 нм құрайды. 30, г суреттен, кейбір наноталшықтардың өз салмағының әсерінен иіліп бір-біріне оралғанын байқауға болады. Мұндай талшықтар үлгіні жуғаннан кейін бетіндегі суды кептіру арқылы әрбір наноталшықтардың беттік керілу және адсорбциялау есебінен өзара құрылымдануы мүмкін [190].



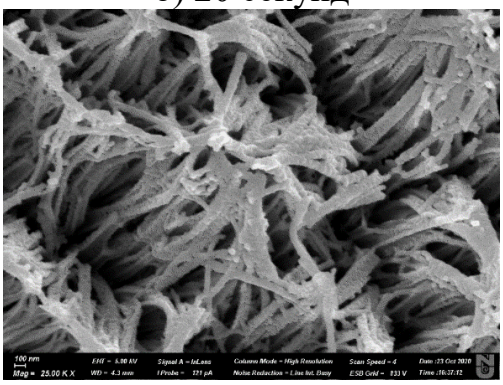
а) 10 секунд



б) 20 секунд



в) 40 секунд

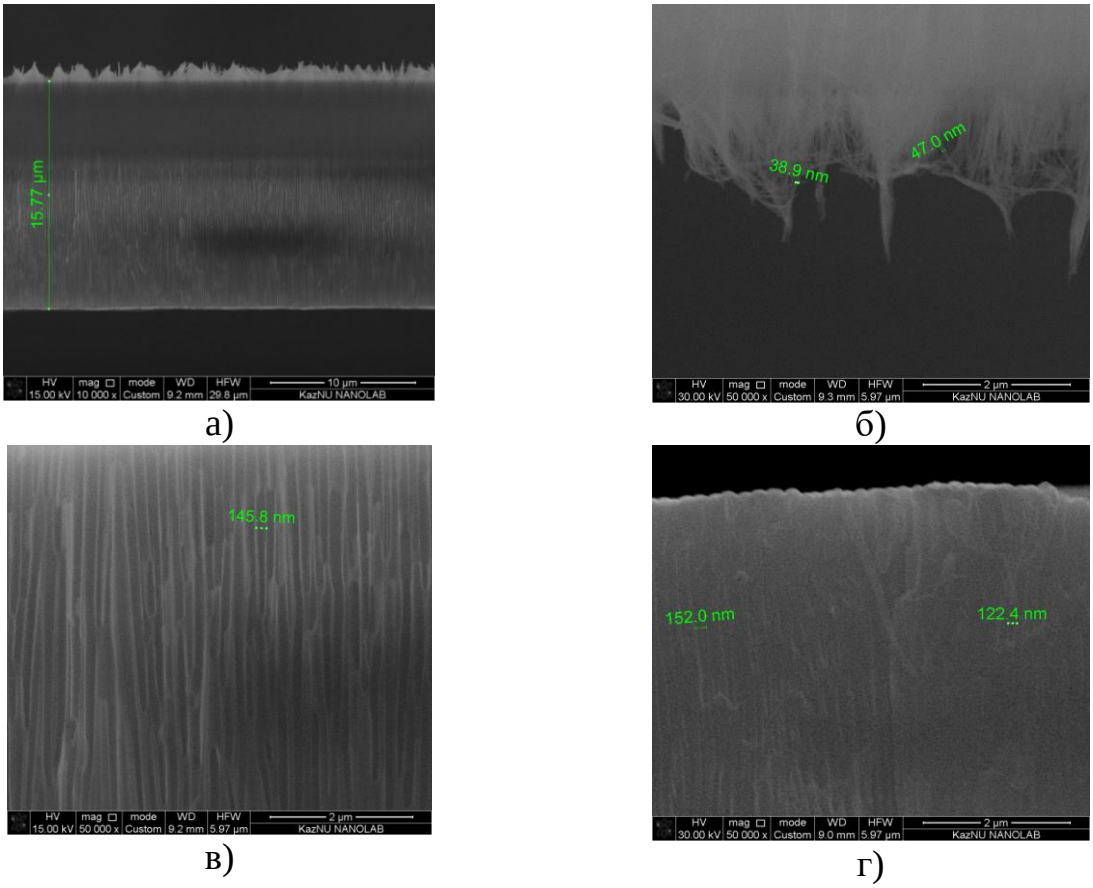


г) 60 секунд

Сурет 30. Кеуекті алюминий оксиді наноталшықтарының СЭМ бейнелері (U=110 В, T=23°C, 0.4 М H_3PO_4)

Наноталшықтардың түзілуін жақсырақ түсіну үшін, үлгілердің көлденең қималарының СЭМ бейнесі ұсынылды (сурет 31). СЭМ кескінінен кеуекті алюминий оксиді және оның бетіндегі талшықты құрылымдардың шекараларын айқын көруге болады (сурет 31, а). Мұнда қалыптасқан кеуекті алюминий оксиді негізіндегі талшықты қабатының жалпы қалыңдығы 16.93 микронды құраса, кеуекті алюминий оксиді қабаты 15.77 мкм, талшықты қабаттың қалыңдығы 1.2 мкм болды. Кеуекті алюминий оксидінің жоғарғы

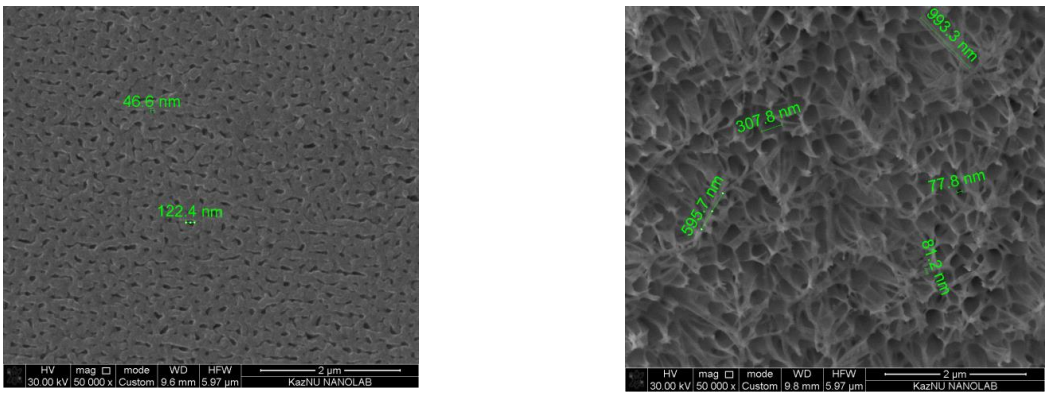
талшықты қабатынан кейін біркелкі бағытталған кеуекті құрылым қалыптасатынына 31 а, в, суреттері растайды. Сонымен қатар, түзілген талшықтар енінің орташа өлшемін бағалау барысында 40±3 нм болатыны анықталды (сурет 31, б). 31, г суретке сәйкес, кеуекті құрылымның төменгі қабаты жабық пішінді болатыны байқалды.



Сурет 31. Кеуекті Al_2O_3 наноталшықтарының көлденең қимасының СЭМ бейнелері

Кеуекті алюминий оксиді негізіндегі наноталшықтардың қалыптасуына қолданылатын электролит типімен қоса электролит температурасы да әсер етеді. Электролит температурасының кеуекті алюминий оксиді беттік морфологиясына әсерін зерттеу үшін 6°С және 23°С температураларда 0.4 М концентрациялы ортофосфор қышқыл электролитінде үлгілер синтезделді [191]. Синтезделген үлгілердің морфологиясы СЭМ көмегімен зерттелді (сурет 32). СЭМ нәтижелерінен, 6°С температурада диаметр өлшемі 50 - 120 нм аралығында болатын ретсіз кеуекті құрылымның түзілгені байқалады (сурет 32, а). 23°С температурада синтезделген үлгілердің морфологиясы айтарлықтай өзгерістерге ұшырағанын 32, б суреттен көре аламыз. Электрохимиялық ұяшықтағы электролит температурасының жоғарылауы электролит белсенділігінің артуына, нәтижесінде, кеуектер диаметрінің 300 нм-ге дейін өсуіне, сәйкесінше кеуек қабырғаларының жұқарып, наноталшықтардың түзілуіне ықпал етеді. Аталған нәтижелер кеуекті Al_2O_3

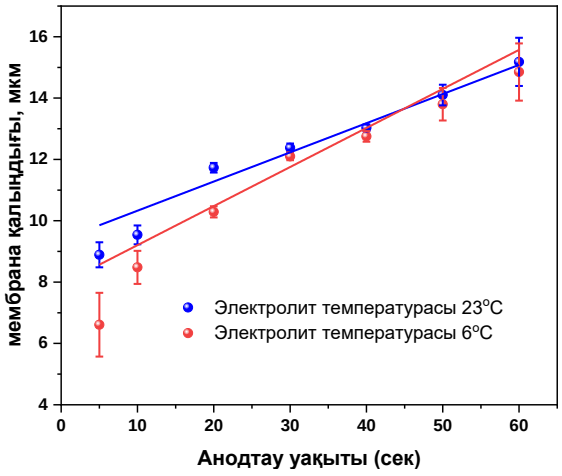
химиялық еру жылдамдығы ортофосфор электролиті үшін температураға тәуелді екенін көрсетеді. Электрохимиялық ұяшықтағы температурамен салыстырғанда кеуек түбіндегі электролит температурасы айтарлықтай жоғары болады (30°С). Сондықтан, кеуектің түбінде электролиттің температурасы тек алюминий оксидінің барьерлі қабатында пайда болатын джоуль жылуының мөлшеріне байланысты деп болжауға болады [148].



а) Т=6°С б) Т=23°С

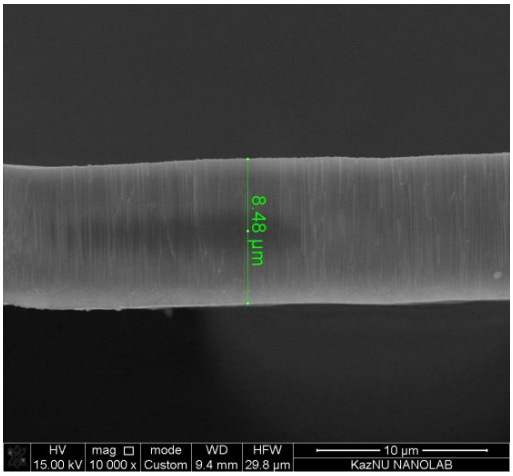
Сурет 32. Түрлі температураларда алынған Al_2O_3 үлгілерінің СЭМ бейнелері

Алынған нәтижелер негізінде, анодтау уақытына байланысты кеуекті Al_2O_3 негізіндегі мембрана қалыңдығының өзгерісі зерттелді. Осы мақсатта, электролит температуралары 6°С және 23°С болатын 110 В кернеуде 1-60 секунд уақыт аралығында кеуекті Al_2O_3 мембраналары синтезделді. 33 графикке сәйкес, процесс уақытының 10-нан 60 секундқа артуымен, сәйкесінше, мембрана қалыңдығы 8.48- ден 15.77 мкм-ге артты. Және аталған заңдылық 6°С темтературада анодталған үлгілер үшін де орындалды. Бұдан, электролит температурасынан тәуелсіз процесс уақытының артуымен мембрана қалыңдығының артатынын көреміз.

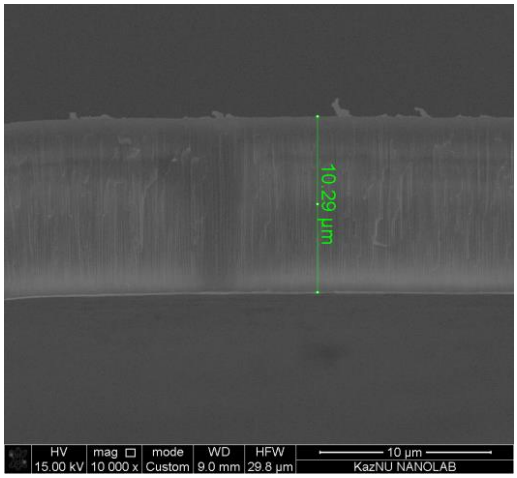


Сурет 33. Мембрана қалыңдығының анодтау уақытына тәуелділігі

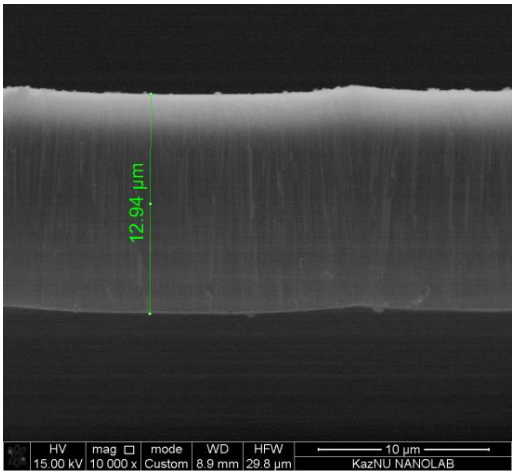
Электрохимиялық анодтау процесі уақытының артуымен мембрана қалыңдығының артатынын үлгілердің көлденең қимасының сканирлеуші электронды микроскопия бейнелері де растайды (сурет 34). Анодтау уақыты 10-нан 60 секундқа ұлғайған сайын мембрана қалыңдығы 8.48 мкм - ден 15.15 мкм - ге дейін ұлғайды.



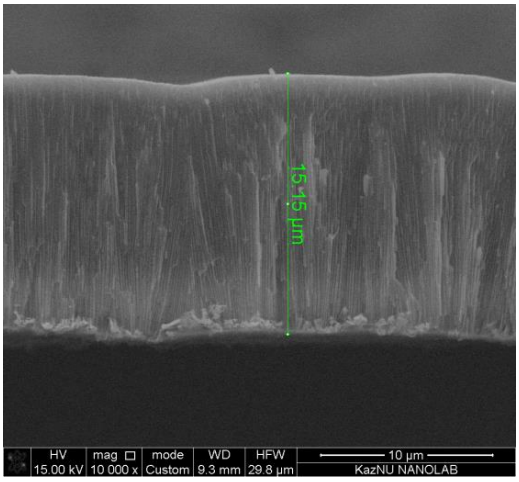
а) 10 секунд



б) 20 секунд



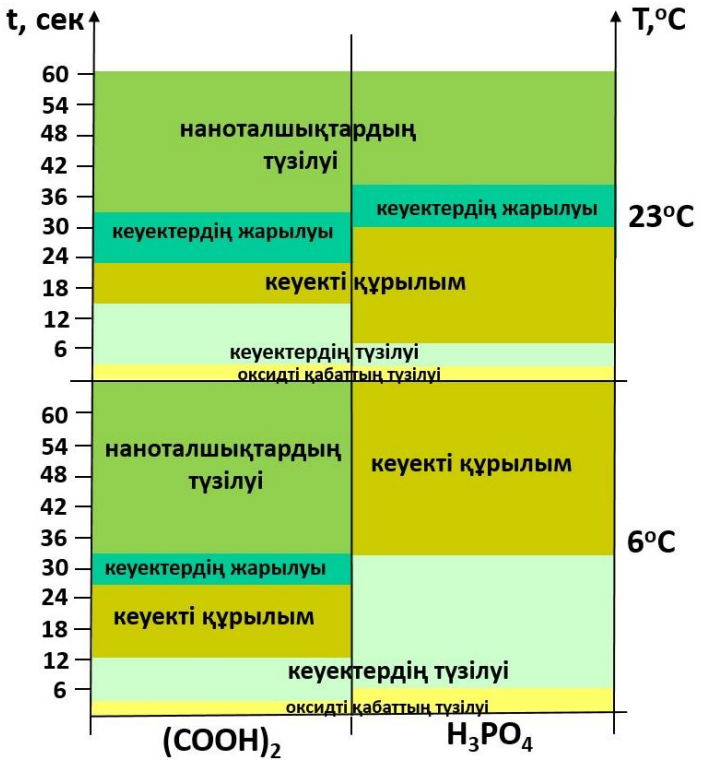
в) 30 секунд



г) 60 секунд

Сурет 34. Анодты алюминий оксиді мембранасының көлденең қимасының СЭМ бейнелері

Алюминий оксиді кеуекті құрылымдардың және олардың негізіндегі талшықтардың СЭМ бейнелерінің беттік морфологиясының және көлденең қимасының нәтижелеріне сүйене отырып, электролит типіне және температурасына, анодтау уақытына, байланысты кеуекті алюминий оксиді негізіндегі наноталшықтардың түзілу процесінің картасы жасалды (сурет 36). Суреттен көріп тұрғанымыздай, картаны түрлі аймақтарға бөлуімізге болады. Анодтау уақытының өзгерісіне байланысты оксидті қабаттың түзілуі, кеуектердің түзілуі, таза кеуекті құрылым, кеуектердің жарылуы, наноталшықтардың түзілуі сияқты құрылымдар көрсетілген.



Сурет 35. Кеуекті алюминий оксиді негізіндегі наноталшықтардың түзілу процесінің картасы

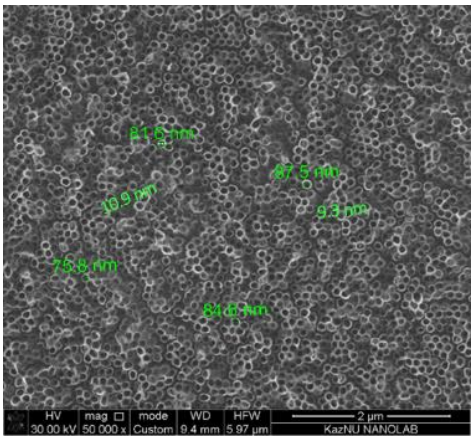
Нәтижелерді ескере отырып, электрохимиялық анодтау процесінің жоғары кернеу мәндерінде кеуекті алминий оксиді негізінде наноталшықты құрылымдарды қалыптастыруға болатыны анықталды. Электролит температурасының 30°C дейін жоғарылауы электролит белсенділігінің артуына, нәтижесінде, кеуектер диаметрінің 300 нм-ге дейін кеңеюіне, сәйкесінше кеуек қабырғаларының жұқарып, наноталшықтардың түзілуіне ықпал ететіні белгілі болды. Анодтау уақытының 10-нан 60 секундқа артуы электролит температурасынан тәуелсіз Al_2O_3 наноталшықты құрылым негізіндегі мембрана қалыңдығының артуына алып келеді.

4 МЕТАЛЛОКСИДТІ НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ФУНКЦИОНАЛДЫ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

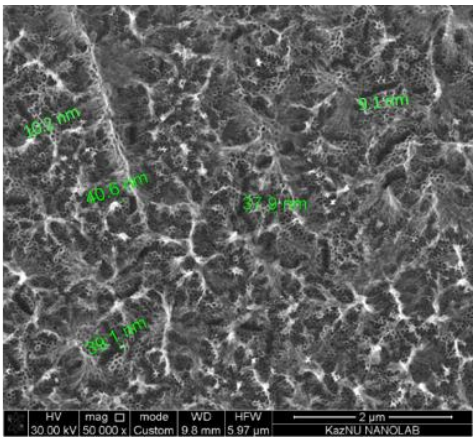
Диссертациялық жұмыстың төртінші тарауында TiO_2 негізіндегі нанотүтікшелі және наноталшықты құрылымды, Cu_2O микроқұрылымды материалдарды SERS - белсенді төсеніштері ретінде, Al_2O_3 наноталшықтары негізінде өтпелі мембраналарды сүзгі ретінде практикада қолдану мүмкіндіктерінің нәтижелері келтірілген.

4.1 Күміспен модификацияланған TiO_2 нанотүтікшелі және наноталшықты құрылымдардың SERS – белсенділігін зерттеу

TiO_2 нанотүтікшелі және наноталшықты құрылымдардың SERS – ке белсенділігін зерттеу мақсатында 40 В кернеуде 0.5 мас.% NH_4F, сәйкесінше, 10 және 2 мас.% H_2O этиленгликоль негізіндегі электролитте синтезделген үлгілер таңдалды. TiO_2 нанотүтікшелерінің және олардың беттік қабатында қалыптасқан наноталшықтардың морфологиясы 36 суретте көрсетілген. СЭМ бейнелерінен, диаметрі ~60 нм, қабырға қалыңдығы ~10 нм болатын жоғары реттілікпен сипатталатын нанотүтікшелерді (сурет 36, а), сонымен қатар, қалыңдығы шамамен 10 нм болатын наноталшықтарды (сурет 36, б) байқауға болады (Наноталшықты құрылымдардың қалыптасуы 3.3 бөлімде сипатталған). TiO_2 нанотүтікшелерінің бетінде наноталшықтардың қалыптасуы түтікше қабырғаларының жарылуы нәтижесінде пайда болғандықтан, наноталшықтардың өлшемдері нанотүтікшелердің қабырға өлшемдеріне тікелей байланысты.



а)

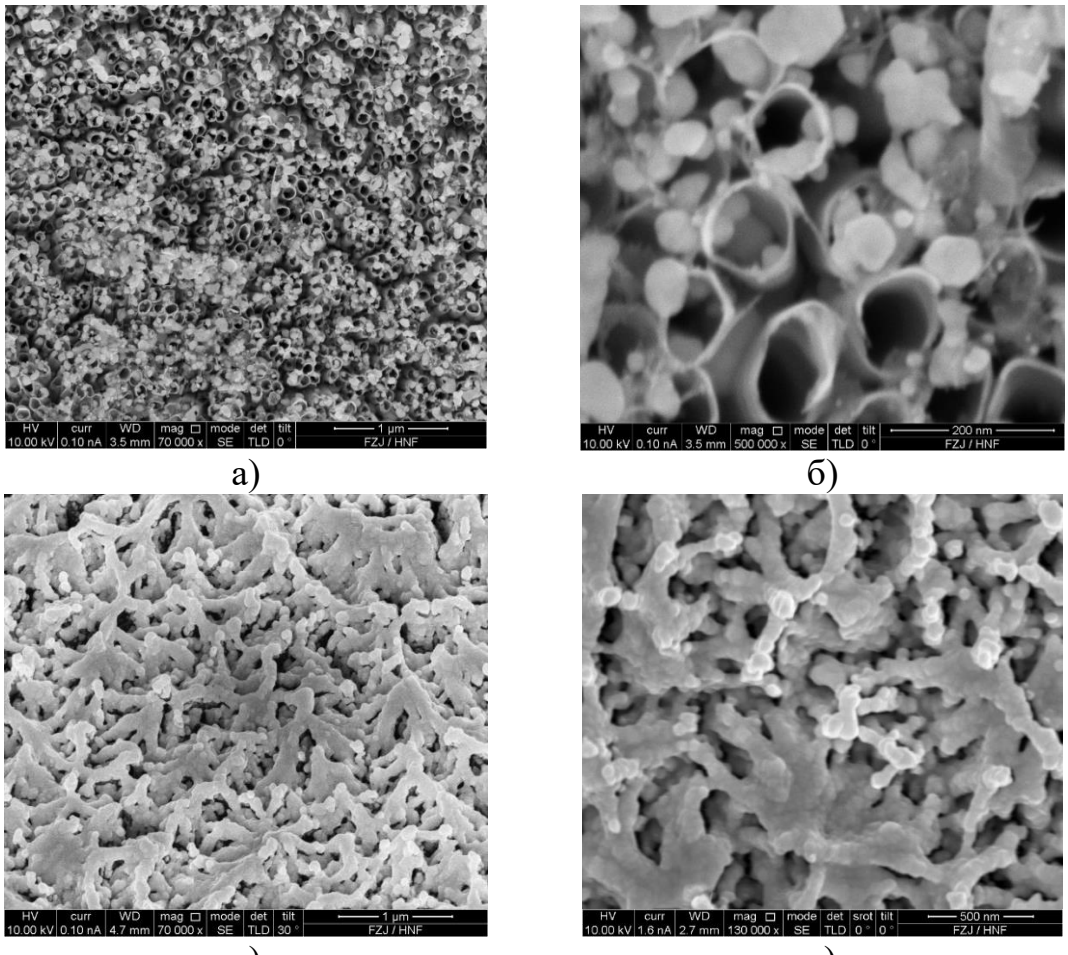


б)

Сурет 36. TiO_2 нанотүтікшелері (а) мен TiO_2 наноталшықтарының (б) СЭМ кескіндері

Электрохимиялық анодтау процесімен синтезделген титан диоксиді наноқұрылымдарын SERS төсеніштері ретінде өлшеу үшін вакуумда термиялық булану жолымен үлгілер плазмонды күміспен модификацияланды. Күміспен модификацияланған TiO_2 нанотүтікшелі (TiO_2 NT/Ag) және TiO_2 наноталшықты (TiO_2 NG/Ag) құрылымдардың морфологиясы 37 суретте

көрсетілген. СЭМ бейнелерінен, TiO_2 нанотүтікшелі құрылым үшін күміс нанобөлшектер ретінде түтікшенің жоғарғы бетінде және ішкі қабырғаларында бастапқы морфологиясын өзгертпестен отырғанын көруге болады (сурет 37 а, б). Мұндағы күміс нанобөлшектерінің өлшемдері 20 - 75 нм, ал бөлшектердің арақашықтығы шамамен 9 - 70 нм аралығында болды. TiO_2 наноталшықты құрылым үшін күмістің жабын ретінде отырғанын 37 в, г суреттен байқауға болады. Наноталшықтардың бетіне күмістің толығымен жабын ретінде тығыз отырғанын ондағы көлденең бағытталған талшықтардың басым болуымен байланыстыруға болады. Металл жабынының қалыңдығы 30 нм құрады және аталған мөлшер үлгілер бетінің наноөлшемді морфологиясын сақтайтындай етіп таңдалды. Нәтижесінде, TiO_2 NG бетінде тығыз орналасқан күміс нанобөлшектері арасында 6-10 нм -ден 20-50 нм болатын тар саңылаулар (ыстық аудандар) түзіп, жарықтың комбинациялық шашырау сигналдарын күшейту үшін күшті беттік плазмонды резонанс пайда болады.



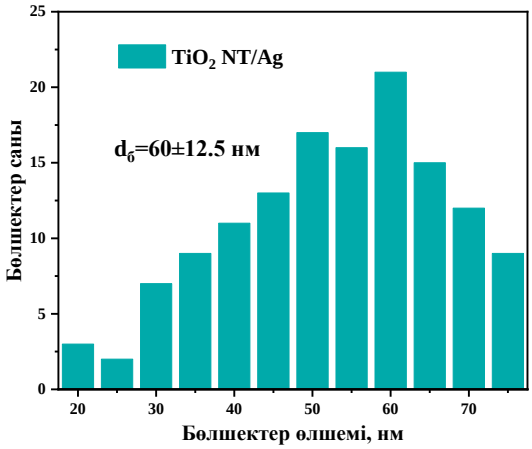
а) б)

в) г)

Сурет 37. Ag модификацияланған TiO_2 нанотүтікшелері (а, б) мен наноталшықтарының (в, г) СЭМ бейнелері

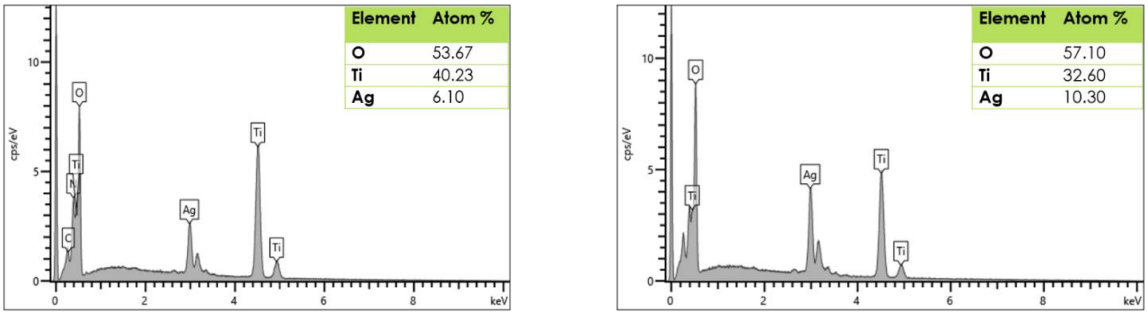
TiO_2 нанотүтікшелерінің бетінде Ag нанобөлшектерінің өлшемін сандық түрде анықтау мақсатында бөлшектердің өлшемі бойынша таралу

гистограммасы тұрғызылды (сурет 38). Ол ImageJ бағдарламалық құралының көмегімен 37, а, б СЭМ бейнелерінің негізінде жасалды. Күміс нанобөлшектерінің өлшемдері бойынша таралу гистограммасы бөлшектердің ең көп бөлігі 60±12. 5 нм екенін көрсетті.



Сурет 38. Ag нанобөлшектерінің өлшемі бойынша таралу гистограммасы

Күміспен модификациялағаннан наноталшықты және нанотүтікшелі құрылымдардың элементтік құрамы энергодисперсиялық рентгендік спектроскопия әдісі арқылы зерттелді. Нәтижелері 39 суретте көрсетілген. Элементтік құрамын анықтау әрбір құрылым үшін 6 нүктеде жүргізіліп, орта мәндері таңдалып алынды.



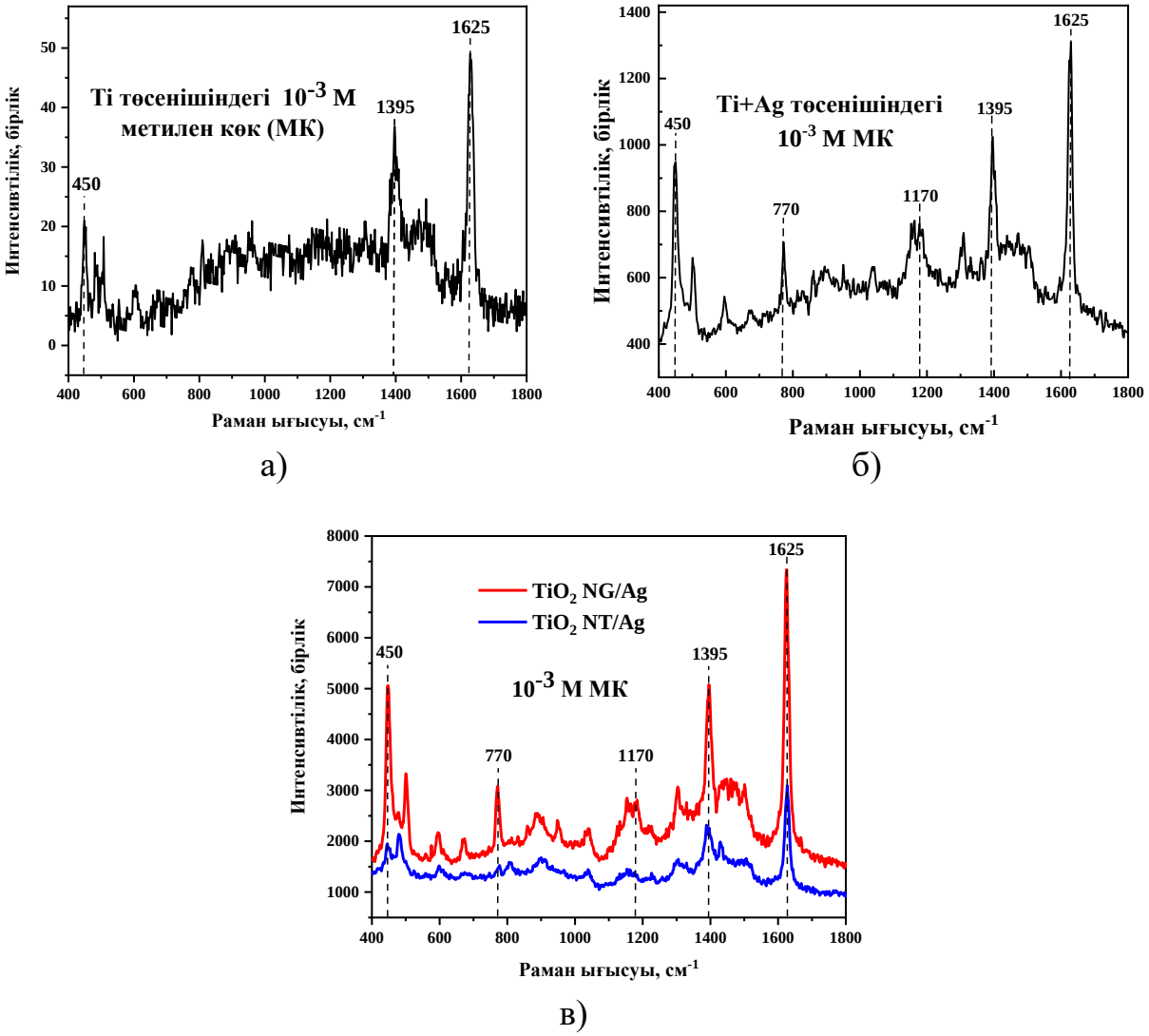
а) б)

Сурет 39. TiO_2 NT/Ag (а) және TiO_2 NG/Ag (б) элементтік құрамы

Синтезделген үлгілердің SERS белсенділіктерін өлшеуде зерттелетін аналит ретінде 10^{-12}-нен 10^{-3} дейінгі молярлы концентрациядағы стандартты боғышы метилен (МК) көк қолданылды. МК Раман спектрлері молекуланың әр түрлі тербелістеріне сәйкес келетін келесі пиктерден тұрады: 450 $см^{-1}$ – (C–N–C) байланысының жазықтығындағы иілуі, 770 $см^{-1}$ – (C–N) байланысының созылуы және (C–N–C) сақинасының жазықтығындағы иілуі, 1170 $см^{-1}$ – (CH_3) тербеліс режимі және (CH) жазықтығындағы иілуі, 1395 $см^{-1}$ – (C_9–N_{10}), (C_3-

N_2), (C–N) сақиналарының созылуы және (CH) байланыс жазықтығындағы иілу, 1625 $см^{-1}$ – (C-C) және (C-N) сақиналардың созылуы [192].

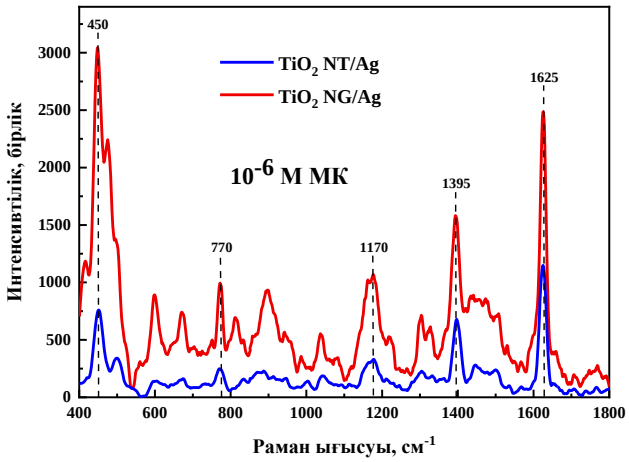
Күміспен модификацияланған титан диоксиді нанотүтікшелі және наноталшықты құрылымдарының SERS-ке белсенділігін бағалау, салыстыру үшін эталон төсеніштері ретінде, бастапқы титан фольгасы мен күміс жабыны (30 нм қалыңдықтағы) бар титан фольгасы қолданылды. TiO_2 нанотүтікшелері және наноталшықтары негізіндегі төсеніштерінің, сонымен қатар эталон төсеніштерінің 10^{-3} молярлы концентрациялы метилен көк бояғышының раман шашырау спектрлері 40 суретте ұсынылған. 40 суреттен көріп тұрғанымыздай, эталон және TiO_2 нанотүтікшелі төсеніштерімен салыстырғанда наноталшықтар негізіндегі SERS төсеніштері 450, 770, 1170, 1395 және 1625 $см^{-1}$ ең айқын пиктері бар жоғары интенсивті МК раман сигналдарын көрсетті.



Сурет 40. 10^{-3} М концентрациялы МК бояғышының спектрлері:
а) Ti фольгасы; б) Ti фольгасы +Ag; в) TiO_2 NT/Ag және NG/Ag

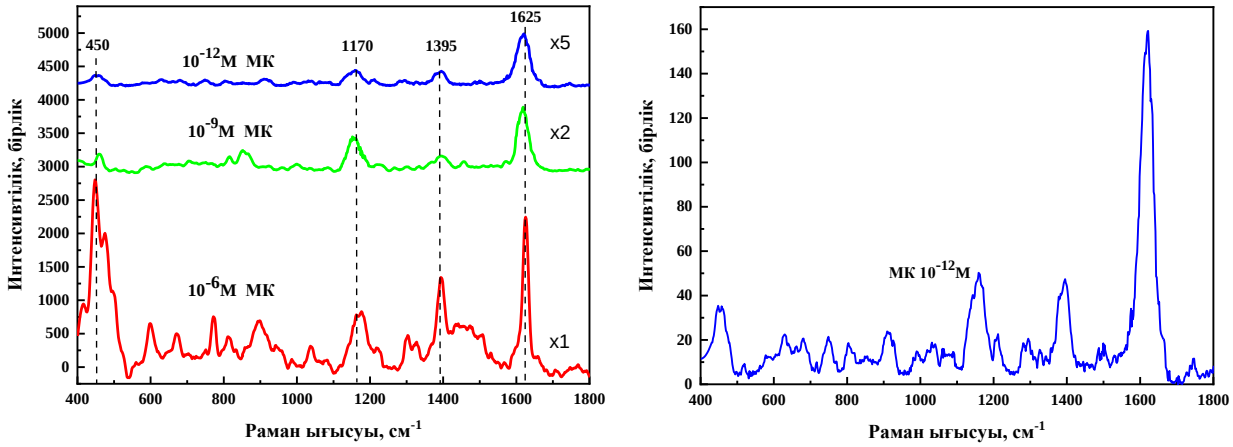
Ары қарай 10^{-6} М концентрациялы метилен көк бояғыш молекулаларын анықтау барысында TiO_2 NT/Ag және NG/Ag негізіндегі SERS төсеніштері

өзара салыстырылды. Күміспен модификацияланған наноталшықты құрылым нанотүтікшелі құрылымға қарағанда жарықтың раман шашырауының екі есе жоғары интенсивтілігін қамтамасыз ететінін көрсетті (сурет 41).



Сурет 41. TiO_2 NT/Ag және NG/Ag төсеніштерінде алынған 10^{-6} М концентрациялы МК бояғышының спектрлері

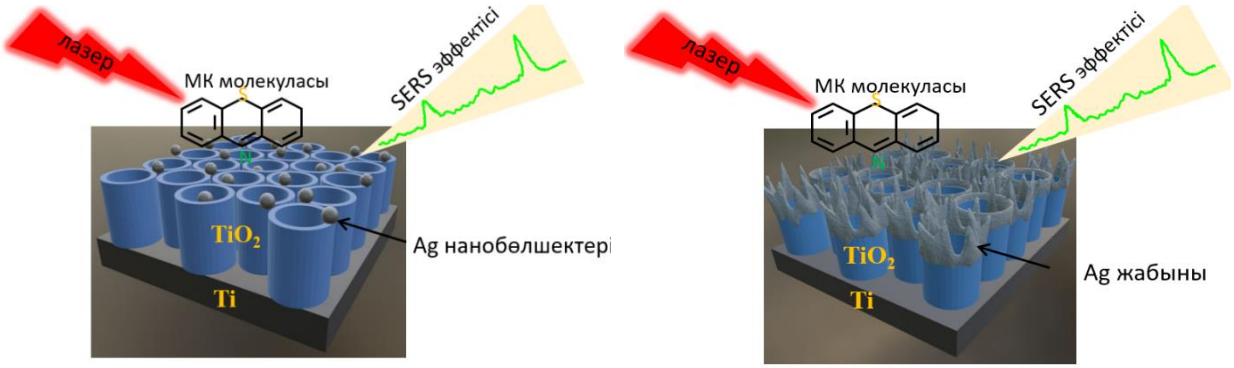
42 суретте Ag модификацияланған наноталшықты төсенішінің 10^{-6}, 10^{-9} және 10^{-12} М концентрациялы МК раман шашырау спектрлері ұсынылған. TiO_2 NG/Ag құрылымында төмен концентрациялы МК бояғышының комбинациялық шашырау спектрлерін одан әрі өлшеу раман шашырау интенсивтілігінің күшейтуін жоғарылататындығын көрсетті. 10^{-12} М концентрациялы МК бояғышының раман шашырау спектрі 42, б суретте жеке көрсетілген және күміспен модификацияланған наноталшық негізіндегі SERS төсеніші таңдалған органикалық бояғыштың осы концентрация деңгейлерін анықтай алатынын дәлелдейді [193].



а) б)

Сурет 42. TiO_2 NG/Ag негізіндегі SERS төсенішінің $10^{-6}/10^{-9}/10^{-12}$ М (а) және 10^{-12}М (б) МК бояғышының Раман спектрлері

Күміспен модификацияланған наноталшықты TiO_2 төсенішінің МК бояғышының 10^{-12} М дейінгі төменгі концентрацияны анықтай алуын келесідей механизмдермен түсіндіруге болады. Бірінші механизм, TiO_2 наноталшықтарының үлкен меншікті беттік ауданы талданатын аналит молекулаларымен әрекеттесу үшін белсенді аумақтарды тудыруы және күшті адсорбциясына ықпал етуі. Екінші, TiO_2 наноталшықтарының бетіне күмістің жоғары тығыздықпен отыруы салдарынан туындайтын hot spots артуымен жүретін электромагниттік күшейту механизмі [102]. Электромагниттік күшейту механизмі түскен жарық толқынының электромагниттік өрісінің металл бетіндегі өткізгіш электрондар тығыздығының тербелісімен өзара резонанстық әсерлесуімен түсіндіріледі. 43 суретте күміспен модификацияланған нанотүтікшелі және наноталшықты құрылымдардың SERS белсенді төсеніштер ретінде қолдану сұлбалары келтірілген.



а) б)

Сурет 43. Ag/TiO_2 нанотүтікшелерінің (а) және наноталшықтарының (б) SERS төсеніштері ретінде қолдану сұлбасы

SERS күшейтулерінің тиімділігін сандық түрде бағалауда, сонымен қатар эталон төсеніштерін SERS төсеніштерімен салыстыру үшін аналитикалық күшейту коэффициентін (AEF) анықтау маңызды. Аналитикалық күшейту коэффициенті бірдей тәжірибелік жағдайларда (лазердің толқын ұзындығы, лазердің қуаты, спектрометрдің объективтері) әртүрлі концентрациядағы аналит үшін қолданылды. Дайындалған TiO_2 NT/Ag және NG/Ag SERS төсеніштерінің аналитикалық күшейту коэффициенттері титан фольгасы мен Ti/Ag эталонды төсеніштеріне қатысты 14 теңдеуді қолдана отырып метилен көк бояғышының барлық сипаттамалық пиктері үшін есептелді.

$$AEF = \frac{C_{эт}}{C_{SERS}} \frac{I_{SERS}}{I_{эт}} \qquad (14)$$

мұндағы, $C_{эт}$ мен C_{SERS} – эталон және SERS төсеніштерінде талданатын аналиттің концентрациялары, $I_{эт}$ мен I_{SERS} – Раман интенсивтілігі.

Раман шашырау сигналының интенсивтілігі эталон ($I_{эт}$) үшін МК 10^{-3} М концентрациясымен және TiO_2 NG/Ag және TiO_2 NT/Ag SERS төсеніштері

(I_{SERS}) үшін 10^{-9} М концентрациясымен салыстырылды. 15 теңдеуге сәйкес, таңдалған концентрацияларда AEF келесідей есептелді:

$$AEF = \frac{10^{-3}}{10^{-9}} \frac{I_{SERS}}{I_{эт}} = 10^6 \frac{I_{SERS}}{I_{эт}} \quad (15)$$

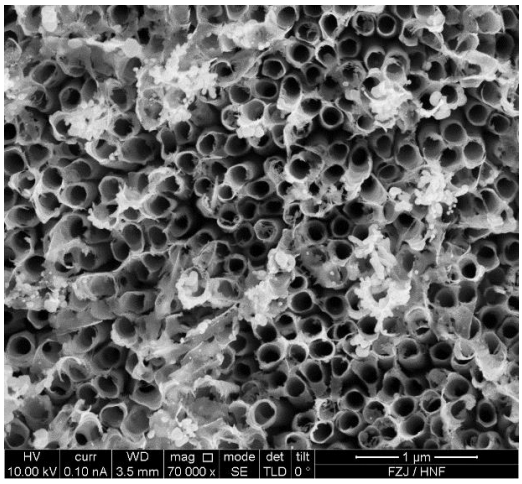
AEF мәні МК бояғышының барлық сипаттамалық 450, 770, 1170, 1395, 1625 $см^{-1}$ пиктері үшін анықталды. Метилен көк бояғышының 1625 $см^{-1}$ аумағындағы күшті тербеліс модасы үшін есептелген TiO_2 NG/Ag SERS төсенішінің күшейту коэффициенті Ti фольгасына қатысты 5.5×10^7 және Ag жабыны бар Ti фольгасына қатысты 1.4×10^6 құрады. Эталон төсеніштер үшін 10^{-3} М және SERS төсеніштер үшін 10^{-3} М, 10^{-6} М метилен көк сипаттамалық пиктерінің AEF мәндерінің толығырақ есептеулері 7 кестеде келтірілген. Кестеден көріп тұрғанымыздай, әр түрлі тербеліс модалары үшін аналитикалық күшейту коэффициенті мәнінің әртүрлі болуы бояғыш молекулаларының әртүрлі төсеніштерімен өзара әсерлесу ерекшеліктерімен байланысты.

Кесте 7. Ti, Ti/Ag қатысты TiO_2 NT/Ag және NG/Ag үшін МК бояғышының аналитикалық күшейту коэффициенті

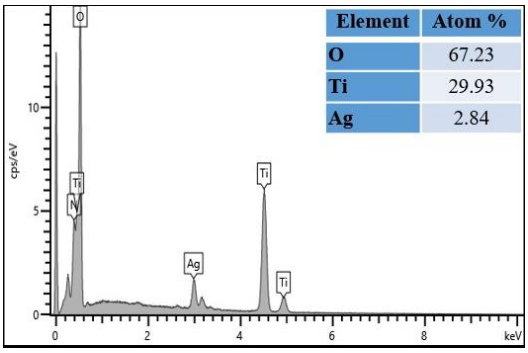
Пик, $см^{-1}$	AEF $I_{SERS}\ 10^{-3}/I_{эт}\ 10^{-3}$			
	TiO_2 NT/Ag ÷Ti	TiO_2 NT/Ag ÷ Ti/Ag	TiO_2 NG/Ag ÷Ti	TiO_2 NG/Ag ÷Ti/Ag
450	$1.06\cdot10^2$	2.8	$1.7\cdot10^2$	4.4
770	$0.68\cdot10^2$	4.6	$0.82\cdot10^2$	5.5
1170	$0.43\cdot10^2$	7.4	$0.66\cdot10^2$	11.4
1395	$0.89\cdot10^2$	4.5	$0.96\cdot10^2$	4.8
1625	$1.45\cdot10^2$	3.56	$1.58\cdot10^2$	3.89
AEF $I_{SERS}\ 10^{-6}/I_{эт}\ 10^{-3}$				
450	$4.7\cdot10^4$	$1.2\cdot10^3$	$8.5\cdot10^4$	$2.2\cdot10^3$
770	$1.4\cdot10^4$	$0.96\cdot10^3$	$4.5\cdot10^4$	$3\cdot10^3$
1170	$2.1\cdot10^4$	$3.6\cdot10^3$	$5.9\cdot10^4$	$1.02\cdot10^4$
1395	$4.9\cdot10^4$	$2.4\cdot10^3$	$5\cdot10^4$	$2.5\cdot10^3$
1625	$5.1\cdot10^4$	$1.3\cdot10^3$	$1.07\cdot10^5$	$2.6\cdot10^3$

Сонымен қатар, TiO_2 нанотүтікшелерінің бетінде Ag нанобөлшектерін электрохимиялық отырғызу жолымен алынған үлгілеріне де SERS өлшеулері жүргізілді. Күміс нанобөлшектері үлгі бетіне мөлшері 15 мл болатын $AgNO_3$ коллоидты ерітіндісінен -1В кернеу көзінде 30, 90 секунд уақыт шарттарында синтезделді. Синтезделген TiO_2 NT/Ag үлгілерінің морфологиясының СЭМ

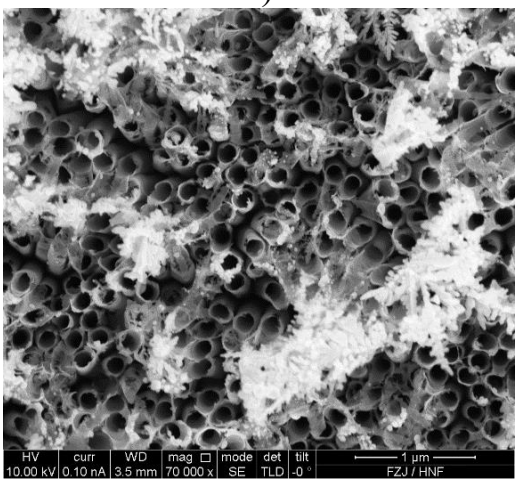
көрінісі және элементтік талдау нәтижелері 44 суретте көрсетілген. СЭМ нәтижелерінен, 30 секунд уақытта синтездеу шартында TiO_2 нанотүтікшелерінің бетінде нанобөлшектерден тұратын гүл тәрізді күміс шоғырлардың байқалғанын көруге болады. TiO_2 NT бетінің кейбір аумағында гүлге ұқсас шоғырланған күміс нанобөлшектері түзілсе, кейбір жерлерде бөлшектердің жоқ екені байқалады. Түзілген күміс нанобөлшектерінің орташа өлшемі шамамен 60 нм құрады. Элементтік талдау нәтижелері түзілген шоғырлардың мөлшері 2.84 % екенін көрсетті (сурет 44, б). Электрохимиялық отырғызу уақыты 90 секундқа ұлғайған кезде титан диоксиді нанотүтікшелерінің бетінде бір - біріне жақын орналасқан жапырақ тәрізді түзілген Ag шоғырларының артқанын байқауға болады (сурет 44, в). Элементтік талдау нәтижелерінен жапырақ тәрізді шоғырлардың мөлшері 10.06 % екені анықталды (сурет 44, г).



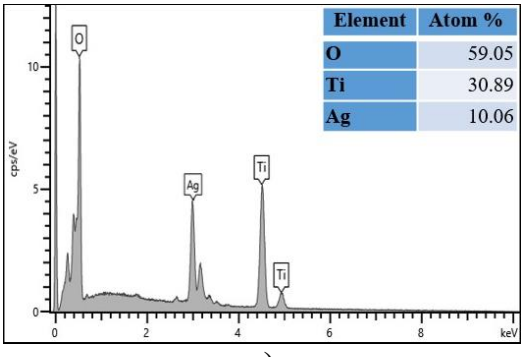
а)



б)



в)

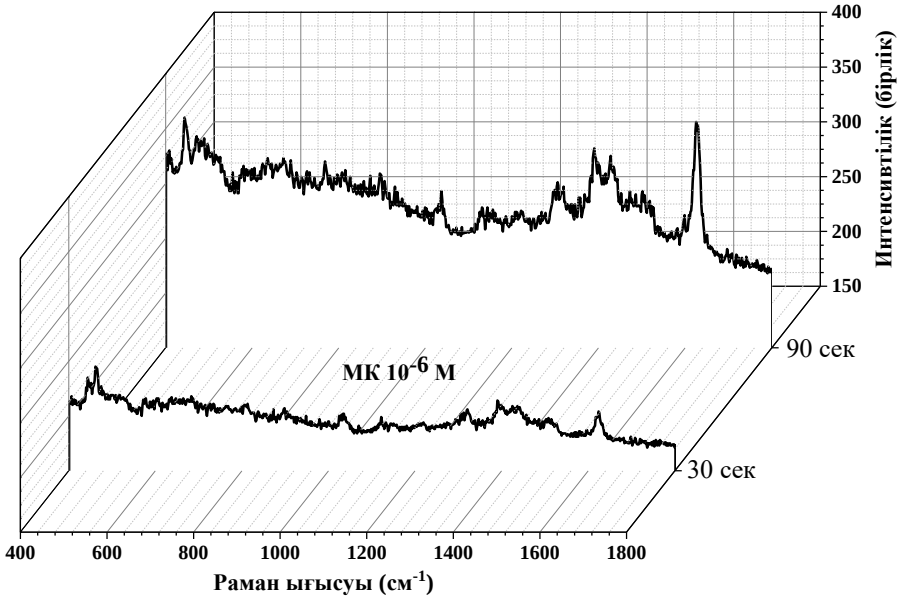


г)

Сурет 44. $AgNO_3$ ертіндісінен t=30 с (а, б) және 90 с (в, г) тұндырылған TiO_2 NT/Ag нанотүтікшелерінің СЭМ бейнесі және элементтік құрамы

$AgNO_3$ ертіндісінен тұндырылған TiO_2 NT/Ag үлгілеріне SERS өлшеулері 10^{-6} М концентрациялы метилен көк бояғышын қолдана отырып жүргізілді.

TiO_2 NT /Ag төсенішінің 10^{-6} М концентрациялы МК молекулаларының Раман шашырау спектрлері 45 суретте көрсетілген. Спектрлерден, $AgNO_3$ ертіндісінен 30 және 90 секундтарда синтезделген үлгілер үшін МК бояғышының раман шашырауының әлсіз сигналын көрсетті. Аталған концентрацияда МК молекуласының Раман сигналдарының әлсіз байқалуы Ag нанобөлшектерінің бастапқы TiO_2 нанотүтікшелерінің бетінде біркелкі таралмауына байланысты. Электрохимиялық тұндыру уақыты мен $AgNO_3$ концентрациясы Ag нанобөлшектерінің қалыптасуының басты параметрлері болып табылады.

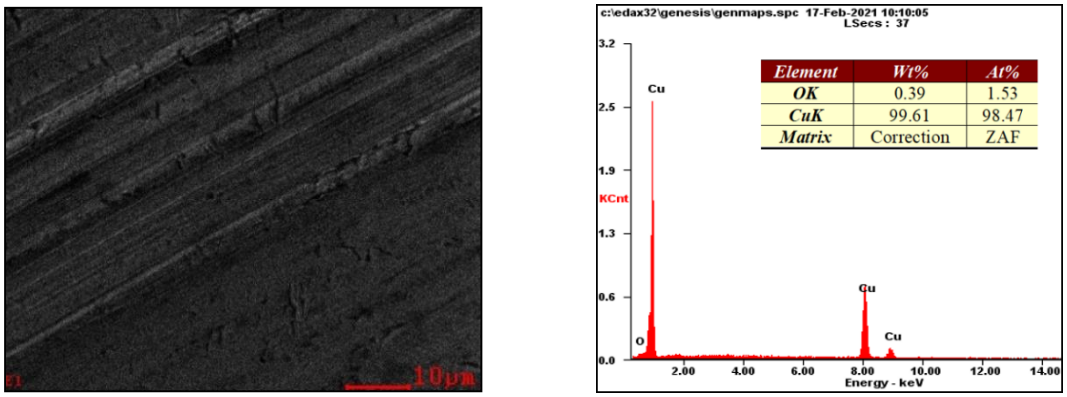


Сурет 45. $AgNO_3$ ертіндісінен тұндырылған TiO_2 NT /Ag SERS төсенішінің 10^{-6} М МК бояғышының Раман спектрлері

Синтезделген TiO_2 нанотүтікшелері мен наноталшықтары термиялық булану және электрохимиялық отырғызу әдістерін қолдану арқылы күміспен модификацияланды. Күміспен модификацияланған TiO_2 нанотүтікшелері мен наноталшықтарына негізделген құрылымдар SERS төсеніштері ретінде сыналды. TiO_2 NG/Ag төсеніші TiO_2 NT/Ag төсенішімен салыстырғанда метилен көк бояғышының 10^{-12}М дейінгі концентрациясын анықтауға мүмкіндік беретіні белгілі болды. SERS төсеніштерінің аналитикалық күшейту коэффициентінің мәндері МК бояғышының 450, 770, 1170, 1395 және 1625 $см^{-1}$ сипаттамалық пиктері үшін есептелді. Осылайша, қарапайым және қолжетімді өндіру әдісін, сондай-ақ МК бояғышының төмен концентрацияларына сезімталдығын ескере отырып, TiO_2 NG/Ag негізіндегі SERS төсеніштерін әртүрлі органикалық заттардың молекулаларын анықтау үшін сәтті қолдануға болатындығы көрсетілді.

4.2 Анодтау процесімен алынған кеуекті мыс оксидінің беттік күшейтілген раман шашырау эффектісін зерттеу

Кеуекті құрылымды қалыптастыру процесі және оның реттілік дәрежесі, ең алдымен, бастапқы мыстың химиялық тазалығына байланысты. Алынған кеуекті қабаттардың құрылымына және морфологиясына бастапқы мыстың химиялық тазалығының әсерін зерттеу үшін сканирлеуші электронды микроскоптың көмегімен элементтік талдау жүргізілді (сурет 46).

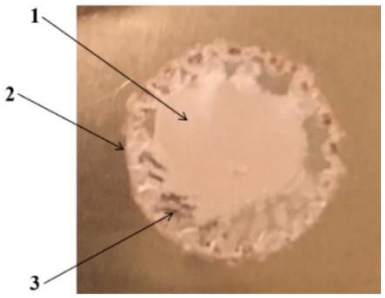


Сурет 46. Мыс фольгасының морфологиясы және элементтік талдау нәтижелері

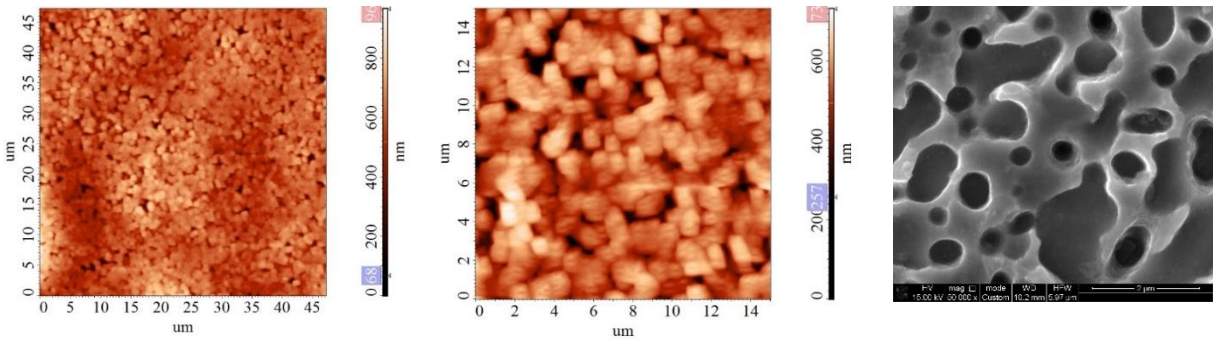
Синтезделген Cu_2O құрылымына бастапқы мыстың химиялық тазалығынан басқа әсер ететін негізгі параметрлер: анодтау процесінің уақыты мен кернеуі, электролит құрамы және температурасы. Кеуекті мыс оксиді 13°C температурада t = 35 с уақытта 50 В кернеуде 0.4 М H_3PO_4 электролитінде бір сатылы электрохимиялық анодтау арқылы синтезделді. Анодтау процесінде электролит температурасын тұрақтандыру бастапқы мыс бетімен жанасатын электролит қабатында локальді қызуды болдырмау үшін қажет. Сонымен қатар, температураның жеткілікті төмен болуы кеуектердің түзілуінің баяу жүруіне алып келуі мүмкін.

47 суретте кеуектердің өлшемін және олардың құрылымдық ерекшеліктерін бағалауға болатын анодтау процесінен кейін кеуекті мыс оксидінің АКМ және СЭМ бейнелері келтірілген. 47, а суретте көрсетілгендей, анодтау процесі үлгінің бетінде біркелкі жүрмейтінін және сәйкесінше, әртүрлі морфологияға ие екенін көруге болады (сурет 47 б, в, г). Аталған тұжырымдама мыс бетіндегі және көлеміндегі әртүрлі химиялық байланыстар салдарынан болуы мүмкін [194]. Сонымен қатар, кеуекті құрылымның қалыптасуына және реттілік дәрежесіне бастапқы мыстың химиялық тазалығы әсер етуі мүмкін. СЭМ нәтижелері, мыстың бетінде анодтау параметріне байланысты әр түрлі диаметрлі кеуекті құрылымдар пайда бола бастағанын көрсетті. Әртүрлі өлшемдегі кеуектердің қалыптасуы электролиттің құрамына, нақтылай айтқанда қышқылдың түріне байланысты болуы мүмкін. Сонымен қоса, СЭМ зерттеу нәтижелері кеуектердің диаметрі бірнеше

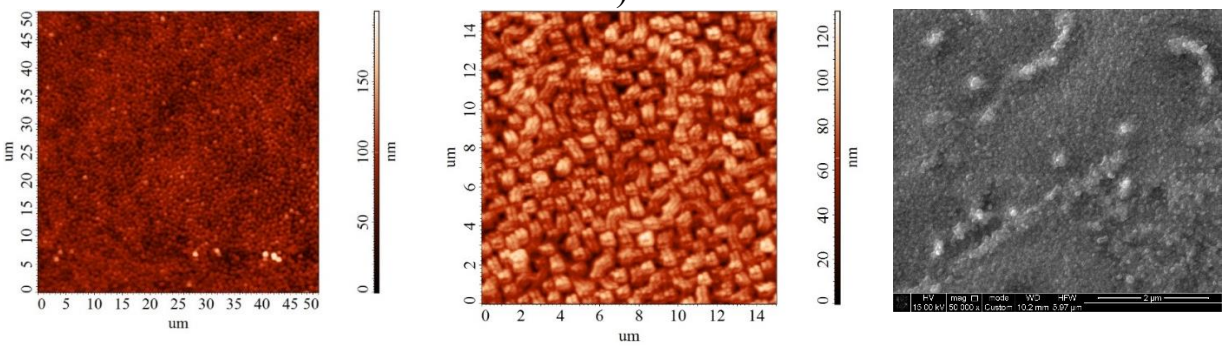
ондаған нм-ден жүздеген микронға дейін өзгеретінін,синтезделген кеуекті қабаттардың орташа қалыңдығы 1 мкм құрайтынын көрсетті.



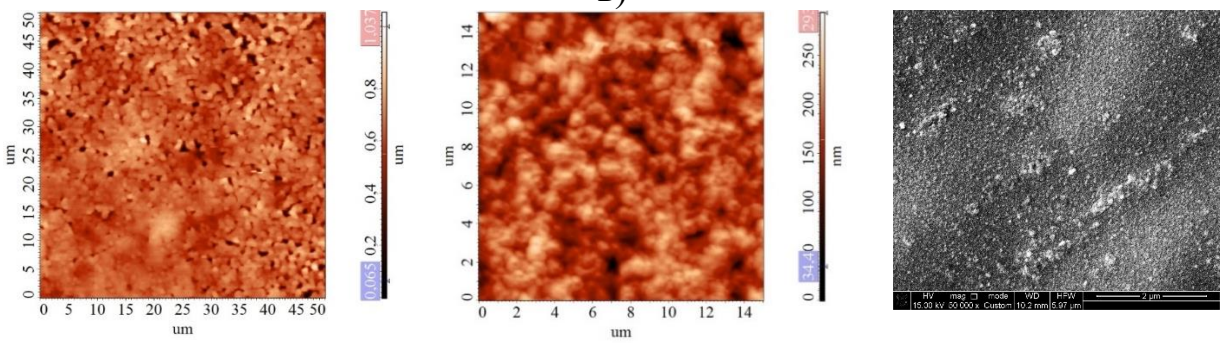
а)



б)



в)

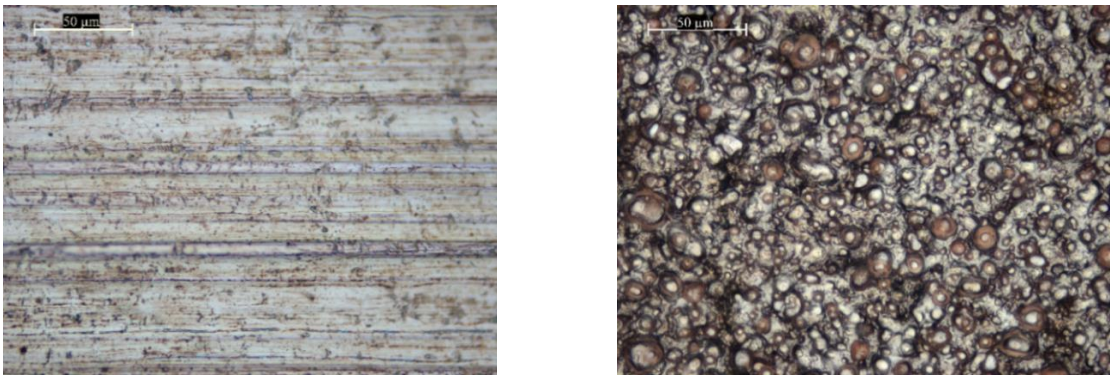


г)

Сурет 47. Анодтау процесінен кейінгі мыс оксидінің АКМ және СЭМ бейнелері: а - мыс фольгасы; б - a_1 аймақ; в - a_2 аймақ; г - a_3 аймақ

Анодтау процесіне дейінгі және кейінгі үлгілердің оптикалық микробейнелері 48 суретте келтірілген. Анодтау процесі мыс фольгасының

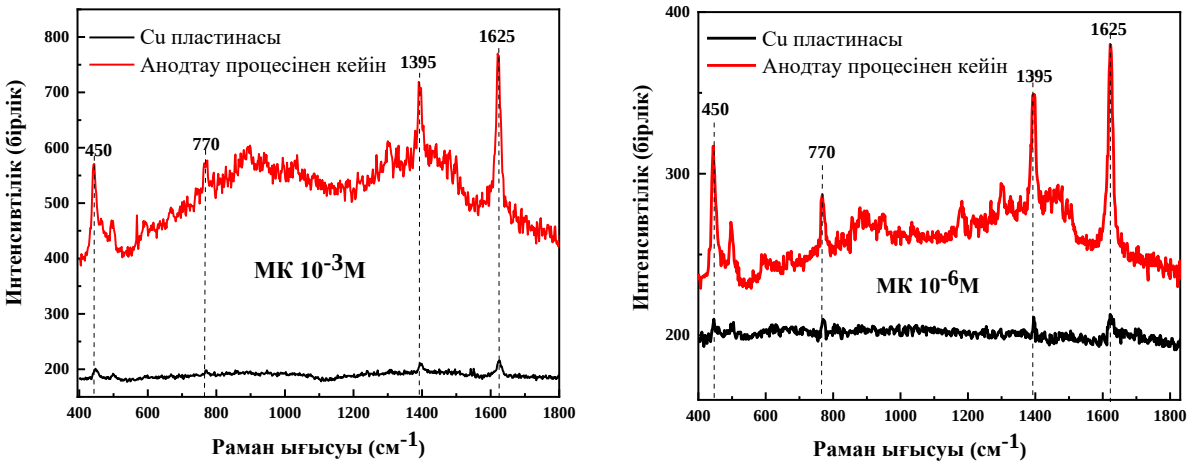
бетінде кедір-бұдырлықтың пайда болуына және үлгінің қызғылт сары түске өзгеруіне алып келді. Аталған өзгерістер өте жұқа Cu_2O оксидті қабаттың пайда болғанын көрсетеді (сурет 48, б).



а) б)

Сурет 48. Анодтау процесіне дейін (а) және кейін (б) Cu үлгісінің оптикалық микробейнесі

Анодтау процесінен кейінгі Cu_2O микроқұрылымының SERS белсенділігін бағалау үшін 10^{-3} М (сурет 49, а) және 10^{-6} М (сурет 49, б) концентрациялы метилен көк молекулаларын анықтау арқылы жүргізілді. Аталған құрылымның SERS белсенділігі бастапқы мыс фольгасымен салыстыра отырып өлшенді. 49 суреттен көріп тұрғанымыздай, Cu_2O негізіндегі төсеніштер бастапқы мыс фольгасымен салыстырғанда 450, 770, 1395 және 1625 $см^{-1}$ ең айқын пиктері бар қарқынды 10^{-3} М метилен көк бояғышына тән Раман сигналдарын көрсетті және 10^{-6} М төменгі концентрациялы бояғышты анықтауға мүмкіндік берді. Cu_2O негізіндегі SERS белсенді төсеніштерінің Раман сигналдарының біркелкі болуы үшін МК молекуласын анықтау бірнеше нүктелерде жүргізілді.



а) б)

Сурет 49. Cu (а) және Cu_2O (б) негізіндегі SERS төсеніштерінің $10^{-3}/10^{-6}$ М МК бояғышының Раман спектрлері

Cu_2O төсенішінің беттік күшейтілген раман шашырау эффектісі электромагниттік механизммен түсіндірілуі мүмкін [195]. Анодтау процесінен кейін Cu бетінде қалыптасқан кедір-бұдырлы кеуекті морфология локальді электромагнитті өрісті күшейтеді және беттік күшейту эффектісін жақсартады.

Осылайша, қарапайым электрохимиялық анодтау әдісі көмегімен Cu бетінде қалыптасқан оксидті кедір-бұдырлы кеуекті морфология негізіндегі SERS-ке белсенді төсеніштерді алуға болатыны анықталды. Cu_2O негізіндегі SERS төсеніштері метилен көк бояғышын 10^{-6} М концентрацияға дейін анықтауға мүмкіндік берді.

4.3 Кеуекті Al_2O_3 негізіндегі наноталшықты өтпелі мембраналардың гидрофильдік қасиеттері мен сүзгілеу қабілетін зерттеу

Нанокеуекті алюминий оксиді және оның негізіндегі наноталшықты құрылымдардың гидрофильді қасиеттерін анықтау бір сатылы электрохимиялық анодтау процесімен 110 В кернеуде 15, 45, 60 секунд уақыттарда 0.4 М қымыздық қышқыл электролитінде синтезделген үлгілер үшін жүргізілді. Гидрофильді беттің қалыптасуы анодтау шарттарын басқара отырып зерттелді. Синтезделген үлгілердің гидрофильді қасиеттерін анықтаудың негізгі жолы қатты беттің сумен жанасу бұрышын өлшеу болып табылады.

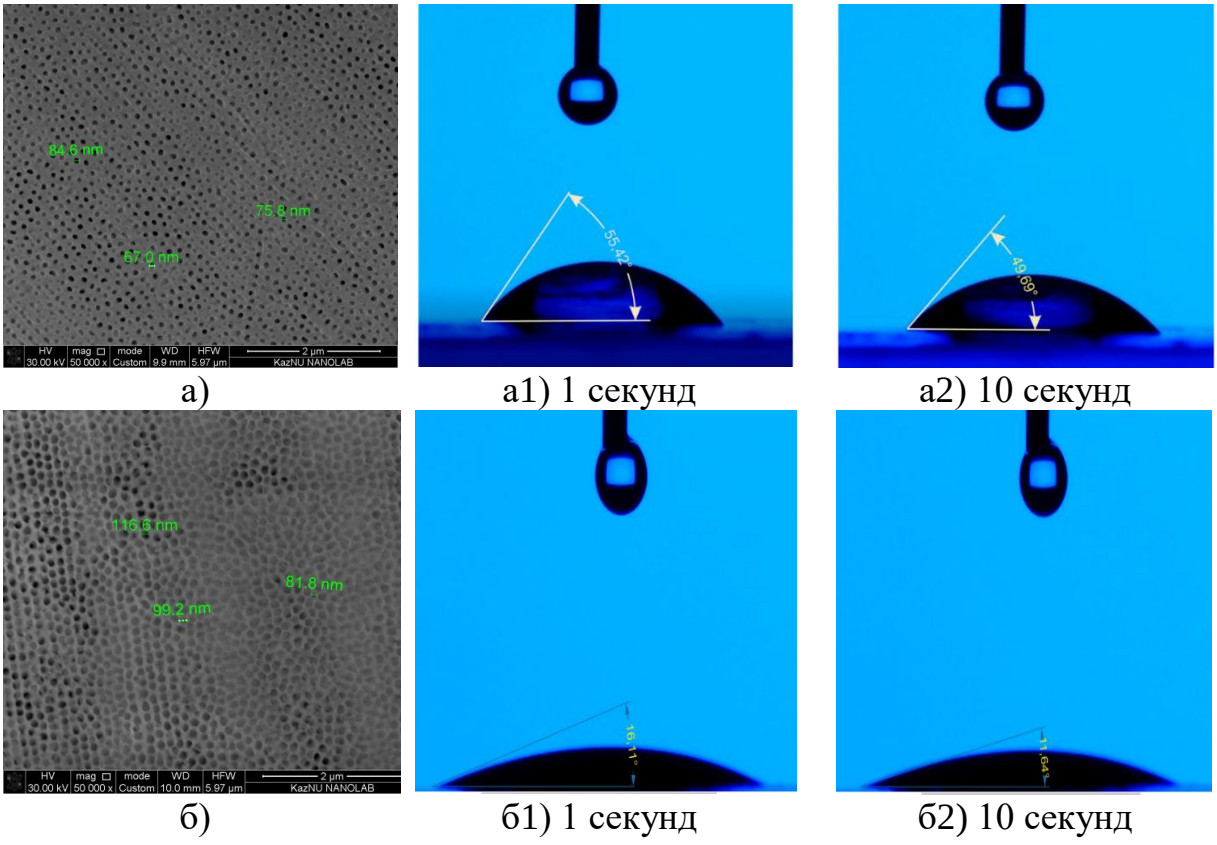
50 суретте СЭМ бейнелерінің көмегімен алынған нанокеуекті алюминий оксиді үлгілерінің уақыт өзгерісіне байланысты сумен жанасу бұрышы көрсетілген. Кеуек диаметрі 75 нм болатын 15 секундта анодталған нанокеуекті алюминий оксиді үлгісі үшін су тамшысы бетке құлағаннан кейін 1 секундта жанасу бұрышы 55.42° көрсетсе, 10 секунд уақыт өткеннен кейін су тамшысының үлгі бетінде жайылуы 49.69° дейін төмендеп әлсіз гидрофильді қасиет көрсетті (сурет 50, а1, а2). 45 секунд анодталған кеуек диаметрі 120 нм болатын үлгілер үшін су тамшысы бетке құлағаннан кейін 10 секундта жанасу бұрышы 11.64° дейін төмендегені байқалды (сурет 50, б2). Бұдан, алюминий оксиді үлгілерінің кеуек диаметрі үлгі мен судың арасындағы жанасу бұрышының өзгеруіне айтарлықтай әсер ететінін көруге болады. Су тамшысы қатты бетпен әсерлескен кезде оның әрекеті беттік керілумен және энергиямен анықталады. Су тамшысы материал бетінде шексіз таралып ағуы немесе бетпен жанасу бұрышы бар сфералық қалпақша тәрізді орналасуы мүмкін.

Наноқұрылымдалған қатты беттің сумен жанасу бұрышын теориялық сипаттау үшін Венцель және Касси режимдерін қолдануға болады. Кеуекті материалдар үшін судың бетпен жанасуы Касси заңы бойынша түсіндіріледі. Су тамшысы кеуекті Al_2O_3 бетіне орналасқаннан кейін, су алюминий оксидінің нанокеуектеріне енеді. Бірақ, кеуектердегі ауа итеру күшін тудыратындықтан, суды қолданғаннан кейін бастапқы кезеңде қатты денеден және ауадан тұратын композитті бет түзілуі мүмкін. Мұндай композиттік беттердегі θ_c жанасу бұрышы Касси-Бакстер теңдеуімен сипатталады [196]:

(16)

$$\cos\theta_c = f\,(1+\cos\theta) - 1$$

мұндағы, f - проекцияланған жанасу аумағының аудан үлесі, θ - тегіс бетте алынған жанасу бұрышы.



а) а1) 1 секунд а2) 10 секунд

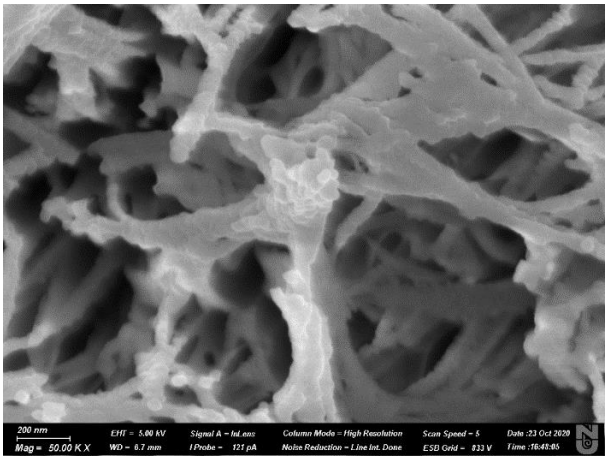
б) б1) 1 секунд б2) 10 секунд

Сурет 50. Уақытқа байланысты нанокеуекті Al_2O_3 сумен жанасу бұрышының өзгеруі (а1, а2, б1, б2) және СЭМ бейнесі (а, б)

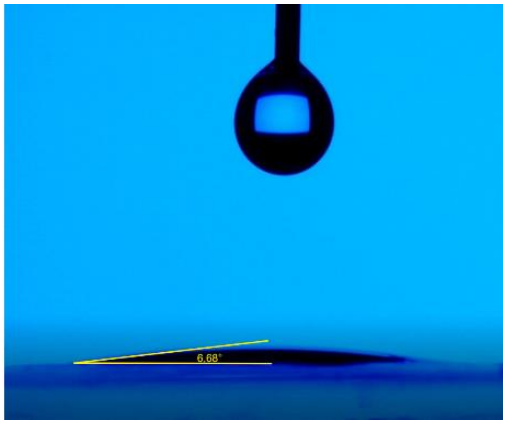
Анодтау уақытын 60 секундқа ұлғайту процесс кезінде анодты оксидтің химиялық еруіне байланысты ұяшықты құрылымдарда кеуекті алюминий оксиді бетінде наноталшықтардың түзілуіне алып келді (сурет 51, а). Кеуекті алюминий оксидімен (сурет 50 а, б) салыстырғанда наноталшықтардан тұратын құрылым жоғары кедір-бұдырлыққа ие. 51 б, в суреттерге сәйкес, кеуекті бетте түзілген наноталшықты құрылымның сумен жанасу бұрышы су тамшысы үлгі бетіне құлағаннан кейінгі алғашқы 1 секундта 6.68° және 10 секундтан кейін 3.05° мәнге дейін төмендеп, жоғары гидрофильді қасиет көрсетті [197]. Наноталшықты құрылымдардың бетінде су тамшысының тез таралуын Венцель күйімен түсіндіруге болады. Егер су тамшысы наноталшықтарға еніп, олардың бос жерлерін толтыратын болса, онда Венцель күйі орындалады. Ол гидрофильділікпен сипатталады. Наноталшықтары бар кедір-бұдыр беттің сумен жанасу бұрышы төмендегі Венцель теңдеуі арқылы сипатталады [196]:

$$\cos \theta_W = R \cos \theta \qquad (17)$$

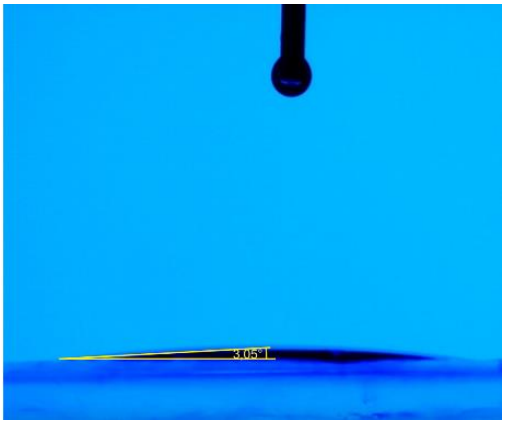
мұндағы: R - беттің меншікті ауданы, θ_W - кедір-бұдыр беттің сумен жанасу бұрышы, θ - жазық беттің сумен жанасу бұрышы.



а)



б) 1 секунд



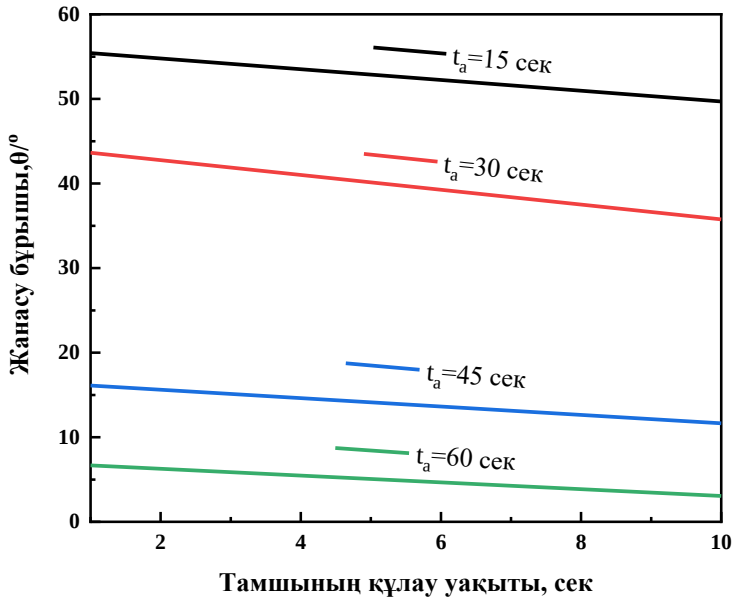
в) 10 секунд

Сурет 51. Al_2O_3 наноталшықтарының СЭМ бейнесі және уақыт өзгерісіне байланысты сумен жанасу бұрышы

Осылайша, үлгілердің сумен жанасу бұрышын өлшеу барысында анодтау процесінің жүру ұзақтығы Al_2O_3 негізіндегі наноқұрылымдардың өзгерісіне ғана емес, гидрофильді қасиетіне де әсер ететіні анықталды. Сонымен қатар, өлшеу нәтижелері гидрофильді қасиетке қол жеткізу үшін Al_2O_3 бетіне наноталшықтар қалыптастыру қажет екенін көрсетті. Аталған наноталшықты құрылымдарды бір сатылы электрохимиялық анодтау процесі арқылы аз уақытта синтездеуге болады.

Жоғарыда келтірілген нәтижелер бойынша түрлі анодтау уақытында алынған үлгілердің сумен жанасу бұрышының тамшының құлау уақытына тәуелділік графигін тұрғызуға болады (сурет 52). Қымыздық қышқыл электролитінде 15, 30 және 45 секундтарда анодталған кеуекті алюминий оксиді үлгілерімен салыстырғанда 60 секунд анодталған наноталшықты алюминий оксиді бетінде алғашқы секундтардан бастап су тамшысы

диаметрінің ұлғаюымен жоғары гидрофильді қасиет көрсететіні байқалды. Бұл көрсеткіш анодты алюминий оксиді наноталшықтарының құрылымдық ерекшеліктеріне байланысты болады.

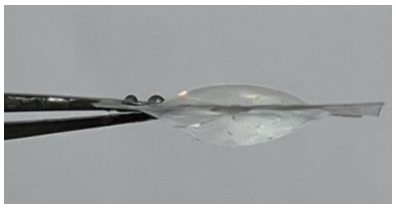


Сурет 52. Al_2O_3 наноқұрылымдарының сумен жанасу бұрышының уақытқа тәуелділігі

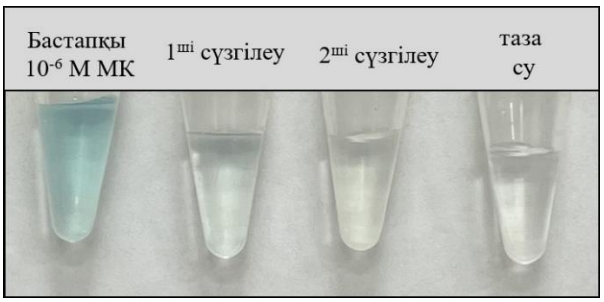
Кеуекті алюминий оксиді негізіндегі наноталшықты мембрана бетінің гидрофильді табиғаты ағынды суды бояғыштардан тазартуға және бөлуге мүмкіндік береді. Гидрофильді табиғат сутегі байланыстарының түзілу есебінен су молекулаларын жұтуға алып келетін полярлыққа ие. Алайда Al_2O_3 мембранасы беті мен ластаушы заттар арасындағы күшті адгезия мембрананың ластануына алып келуі мүмкін, сондықтан алюминий оксиді мембраналарының беті жоғары гидрофильділікке ие болғаны дұрыс [198].

Жоғары гидрофильді қасиетінің арқасында Al_2O_3 негізіндегі наноталшықты өтпелі мембраналар сүзгі ретінде сыналды және оның тиімділігі метилен көк бояғышынан суды тазарту мысалында көрсетілген. Гидрофильді наноталшықты өтпелі мембраналар көмегімен метилен көк бояғышын сүзгіден өткізу нәтижелері 53 суретте келтірілген. Сүзгіден өткізілген МК сулы ерітіндісі таза сумен және бастапқы 10^{-6} М концентрациялы метилен көк бояғышымен салыстырылды. Салыстыру нәтижесінде, бірінші рет сүзгілеу процесінен кейін ерітіндінің аздап түссізденгеннін көруге болады. Екінші рет сүзгілеу процесінен кейін ерітіндінің айтарлықтай түссізденгеннін байқауға болады (сурет 53, б). 53, в суретте кеуек диаметрі 130±13 нм, наноталшықтардың қалыңдығы 22±7 нм болатын сүзгі ретінде сыналған кеуекті - талшықты мембрананың СЭМ бейнесі ұсынылған. Al_2O_3 кеуекті мембраналардың бетінде наноталшықтардың болуы гидрофильділіктің жоғарылауына алып келе отырып, ластаушы заттарды айтарлықтай мөлшерде адсорбциялауға және

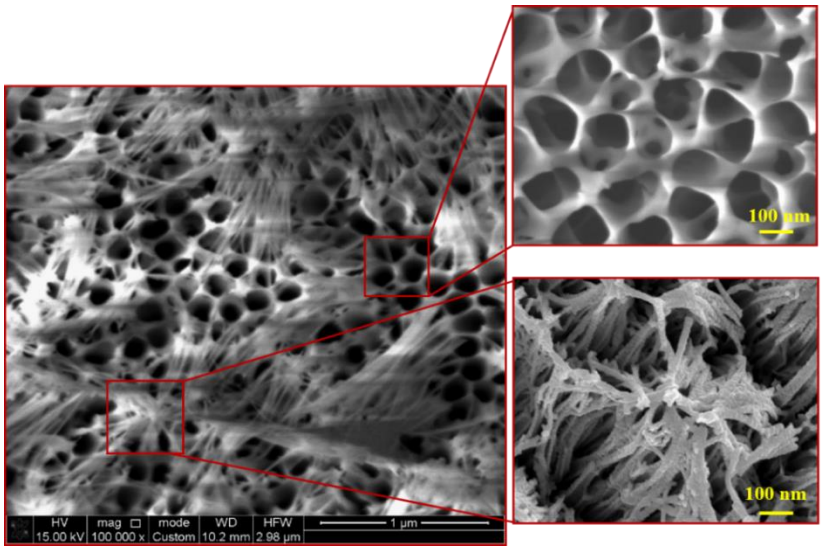
сүзгілеу барысында жоғары өткізу қабілетін қамтамасыз етуге мүмкіндік береді. Гидрофильді наноталшықты кеуекті мембраналар арқылы сүзгілеудің физикалық процесі сұйықтықтың беттік керілу өзгерісіне негізделген. Гидрофильді мембраналар сұйықтықпен әсерлесу кезінде су тамшысын сфералық формада сақтап қалуға ұмтылатын беттік керілу күшін төмендетіп судың мембранаға жақсы енуіне ықпал етеді.



а)



б)

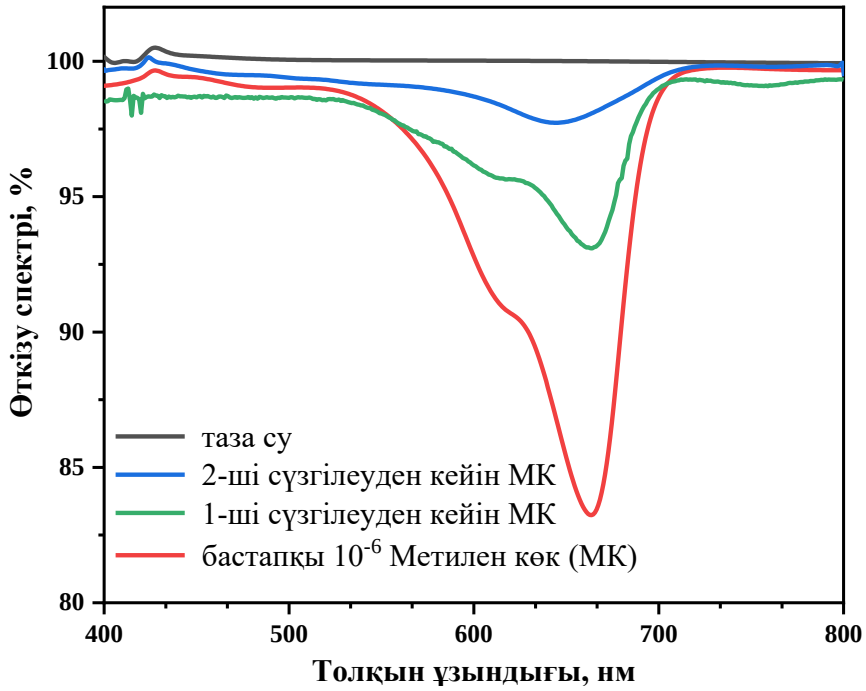


в)

Сурет 53. МК бояғышын сүзгіден өткізу бейнесі: а) мембрана;
б) бастапқы және сүзгіден өткізілген ерітінділер в) наноталшықты кеуекті мембрананың СЭМ бейнесі

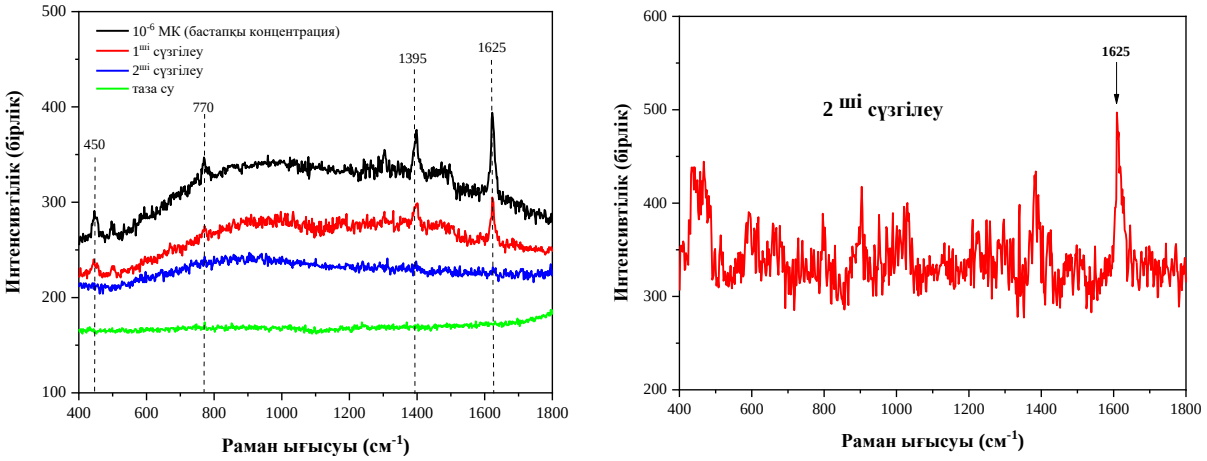
Сүзгілеуден өткізілген метилен көк бояғышының концентрациясын сандық түрде анықтау үшін ерітінділердің өткізу спектрлері Lambda 35 спектрофотометрі көмегімен өлшенді. Сүзгілеудің эффективтілігін көру үшін сүзгіден өткізілген ерітінділердің өткізу спектрлері бастапқы 10^{-6} М концентрациялы метилен көк бояғышының және таза судың өткізу спектрлерімен салыстырылды. 54 суреттен көріп тұрғанымыздай, екінші сүзгілеуден кейін өткізу коэффициенті 84 % - дан 97, 8 % -ға дейін артты. Өткізу коэффициентінің артуын ерітінді құрамындағы органикалық бояғыштың мөлшерінің азаюымен байланыстыруға болады. Бұл кеуекті

алюминий оксиді негізіндегі наноталшықты өтпелі мембрананы қайта пайдалану кезінде суды бояғыштан тазарту қабілетін жоймағанын көрсетеді.



Сурет 54. Сүзгілеуден кейінгі МК сулы ерітіндісінің өткізу спектрлері

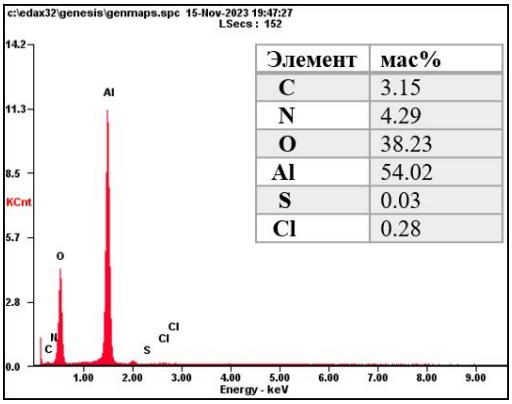
Сонымен қатар, Al_2O_3 өтпелі наноталшықты мембрана арқылы сүзгіден өткізілген метилен көк бояғышының концентрациясын анықтау және бағалау мақсатында алтын және зерттеу жұмысы барысында дайындалған TiO_2 NG/Ag негізіндегі SERS төсеніштерінде раман шашырау спектрлері өлшенді. Спектрлерді өлшеу таза сумен және бастапқы 10^{-6} М концентрациялы метилен көк бояғышының сулы ерітіндісімен өзара салыстыра отырып жүргізілді. 55 суретте Au және TiO_2 NG/Ag төсеніштерінде өлшенген раман шашырау спектрлері ұсынылған. Алтын төсеніші метилен көк бояғышының 10^{-6} М концентрациясын және бірінші рет сүзгіден өткізілген МК ерітіндісін анықтауға мүмкіндік берді. Бірақ, Раман спектрлеріне сәйкес, сүзгіден екінші рет өткізілген метилен көк бояғыш молекуласының пиктері алтын төсенішінде байқалмады. Au төсенішімен қоса, зерттеу жұмысы барысында алынған күміспен модификацияланған наноталшықты TiO_2 негізіндегі SERS белсенді төсеніштерін пайдалана отырып сүзгіден өткізілген МК сулы ерітіндісінің құрамындағы бояғыштың концентрациясын анықтау үшін раман шашырау спектрлері өлшенді (сурет 55, б). Раман спектрлерінен, екінші рет сүзгілеуден өткізілген МК бояғышының сулы ерітіндісінің 1625 $см^{-1}$ C-C сақинасының созылуына сәйкес келетін пиктерін TiO_2 NG/Ag SERS төсеніші анықтай алатынын көрсетті.



а) б)

Сурет 55. Au (а) және TiO_2 NG/Ag (б) SERS төсеніштерінде өлшенген МК ерітіндісінің SERS спектрлері

Сүзгі ретінде сыналған алюминий оксиді негізіндегі гидрофильді наноталшықты өтпелі мембраналарда метилен көк молекуласының элементтік құрамын анықтау мақсатында энергия дисперсиялық рентгендік спектроскопия әдісі арқылы талдау жүргізілді. Талдау нәтижелері 56 суретте көрсетілген. Талдау нәтижесінде, мембранада МК бояғышының құрамындағы C, N, Cl, S элементтер бар екені анықталды және мембрананың МК молекуласын өзінің бойында ұстап су молекуласын өткізгенін көрсетті.



Элемент	мас%
C	3.15
N	4.29
O	38.23
Al	54.02
S	0.03
Cl	0.28

Сурет 56. Al_2O_3 негізіндегі мембранада анықталған МК элементтік құрамы

Нанокеуекті алюминий оксидінің бетінде талшықтардың қалыптасуы гидрофильді қасиеттердің жоғарылауына алып келетіні көрсетілді. Гидрофильді қасиетке ие Al_2O_3 наноталшықты өтпелі мембраналар арқылы МК бояғышының сулы ерітіндісін сүзгілеу нәтижелері ерітінді құрамындағы бояғыштың концентрациясын төмендетуге мүмкіндік беретіні белгілі болды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Зерттеулердің негізгі нәтижелері мен қорытындылары:

1. Титан диоксиді негізінде нанотүтікшелі және наноталшықты құрылымдарды алу әдістемесі меңгерілді. Анодтау процесінің негізгі технологиялық параметрлері мен қолданылатын электролит типінің синтезделген үлгілердің морфологиясына, құрылымдық сипаттамаларына және физика-химиялық қасиеттеріне әсері зерттелді.

1.1 Белгіленген құрылымдық параметрлерге ие және түтікше ұзындығы 1 – 13.5 мкм, ал диаметрі 25 – 200 нм диапазонында болатын титан диоксиді нанотүтікшелерін синтездеудің оңтайлы параметрлері анықталды. Электролит құрамындағы фторид мөлшерінің 1.5 мас.%- дан 0.5 мас.%-ға азаюы біртекті нанотүтікшелердің пайда болуына ықпал ететіні және түтікше қабырғаларының жарықтары мен жарылулардың пайда болуын едәуір баяулатуы мүмкін екендігі анықталды.

1.2 Титан диоксидінің наноталшықтарын алудың технологиялық шарттары анықталды. Электролит құрамындағы су мөлшерінің 10 мас.%-дан 2 мас.%-ға дейін төмендеуі нанотүтікшелердің бетінде наноталшықтардың пайда болуына ықпал ететіндігі анықталды. Наноталшықтардың параметрлері бастапқы нанотүтікшелердің параметрлеріне тікелей тәуелді екені көрсетілді.

1.3 TiO_2 негізіндегі наноқұрылымдалған үлгілерді 450°C, 600°C және 750°C температураларда 2 сағат бойы термиялық өңдеу анодтау процесінен кейін қалған қоспалардың мөлшерін айтарлықтай азайтуға, сондай-ақ аморфты құрылымнан анатаз/рутил фазалық қатынастағы кристаллдық құрылымға ауысуына алып келетіндігін көрсетті. Аталған өзгерістер TiO_2 раман шашырау спектрлерінде анатаз фазасы үшін 144, 394, 514, 630 $см^{-1}$ және рутил фазасы үшін 240, 443, 610 $см^{-1}$ аумағындағы пиктердің пайда болуымен расталады. Сонымен қатар, термиялық өңдеу TiO_2 наноқұрылымдарының диаметрінде немесе пішінінде көрінетін өзгерістерді тудырмайтындығы анықталды.

2. Синтезделген TiO_2 нанотүтікшелі және наноталшықты құрылымдарды SERS төсеніштері ретінде сынау үшін термиялық булану және электрохимиялық отырғызу әдістерін қолдану арқылы күміспен модификацияланды.

2.1 Күміспен модификацияланған TiO_2 нанотүтікшелі және наноталшықты құрылымдарды SERS төсеніштері ретінде сынау нәтижелері TiO_2 NG/Ag төсенішінің TiO_2 NT/Ag төсенішімен салыстырғанда метилен көк бояғышының 10^{-12} М дейін төмен концентрациясын анықтауға мүмкіндік беретінін көрсетті.

2.2 SERS төсеніштерінің аналитикалық күшейту коэффициентінің мәндері МК бояғышының барлық сипаттамалық пиктері үшін (450, 770, 1170, 1395 және 1625 $см^{-1}$) есептелді. Метилен көк бояғышының 1625 $см^{-1}$ негізгі пигі үшін есептелген TiO_2 NG/Ag негізіндегі SERS төсенішінің аналитикалық күшейту коэффициенті Ag жабыны бар Ti төсенішіне қатысты 1.4×10^6, Ti фольгасына қатысты 5.5×10^7 ең жоғары мәнді құрады.

3. Кеуекті алюминий оксиді негізінде наноталшықты өтпелі мембраналарды алудың электрохимиялық анодтау және химиялық жеміру әдістері меңгерілді.

3.1 Кеуекті Al_2O_3 бетінде наноталшықты құрылымдар 0.4 М $C_2H_2O_4$ қышқыл ерітінділерінде 110 В жоғары кернеу жағдайында 60 секунд уақытта бір сатылы электрохимиялық анодтау шарттарында түзілетіндігі анықталды.

3.2 Диаметрі 75 және 120 нм болатын таза кеуекті үлгілермен салыстырғанда наноталшықтары бар кеуекті құрылымдар (талшық қалыңдығы 22±7 нм, кеуек диаметрі 130±13 нм) жоғары гидрофильді қасиет көрсетті. Кеуекті алюминий оксидінің бетінде наноталшықтардың болуы жанасу бұрышының 3.05^o мәнге дейін төмендеп гидрофильді қасиеттердің жоғарылауына алып келетіндігі анықталды.

3.3 Алюминий оксиді негізіндегі гидрофильді наноталшықты өтпелі мембраналар сүзгі ретінде сыналды (мембрана қалыңдығы 10 мкм), оның тиімділігі суды метилен көк бояғышынан тазарту мысалында көрсетілді. Екінші сүзгілеу сатысынан кейін зерттелетін ерітіндідегі бояғыштың концентрациясын 10 есе азайтуға мүмкіндік беретіні анықталды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Fujishima A., Zhang X., and Tryk D. A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena // Surface Science Reports. – 2008. – V.63. – P.515-582.

2. Carp O., Huisman C.L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // Progress in Solid State Chemistry. – 2004. – V.32. – P.33-177.

3. Diebold U. The surface science of titanium dioxide // Surface Science Reports. – 2003. – V.48. – P.53-229.

4. Wang L., Wei Z., Mao M., Wang H., Li Y., Ma J. Metal oxide/graphene composite anode materials for sodium-ion batteries // Energy Storage Materials. – 2019. – V.16. – P.434-454.

5. Feng X., Ouyang M., Liu X., Lu L., Xia Y., He X. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review // Energy Storage Materials. – 2018. – V.10. – P.246-267.

6. Chen M., Ma X., Chen B., Arsenault R., Karlson P., Simon N., Wang Y. Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries // Joule. – 2019. – V.3. – P.2622-2646.

7. Beltran A., Gracia L., Andres J. Density Functional Theory Study of the Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V.46. – P.23417-23423.

8. Balaganapathi T., Kaniamuthan B., Vinoth S., Arun T., Thilakan P., Controlled synthesis of brookite and combined brookite with rutile phases of titanium di-oxide and its characterization studies // Ceram. Int. – 2017. – V.43. – P.2438-2440.

9. Anitha V. C., Zazpe R., Krbal M., Yoo J., Sopha H., Prikryl J., Cha G., Slang S., Schmuki P., Macak J. M. Anodic TiO_2 nanotubes decorated by Pt nanoparticles using ALD: An efficient electrocatalyst for methanol oxidation // J. Catal. – 2018. – V.365. – P.86 - 93.

10. Ozkan S., Cha G., Mazare A., Schmuki P. Optimized Spacing between TiO_2 Nanotubes for Enhanced Light Harvesting and Charge Transfer //Nanotechmology. – 2018. – V.29. – P.195402.

11. Zwilling V., Aucouturier M., Ceretti E.D. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach // Electrochim. Acta. – 1999. – V.45. – P.921.

12. Gong D., Grimes C., Varghese O., Hu W., Singh R., Chen Z. and Dickey E. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation // J. Mater. Res. – 2001. – V.16. – P.3331-3334.

13. Beranek R., Hildebrand H., Schmuki P. Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H_2SO_4/HF Electrolytes // Electrochem. Solid. St. – 2003. – V.6. – P.12-14.

14. Cai Q., Paulose M., Varghese O. K., Grimes C. A., The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation // J. Mater. Res. – 2005. – V.20. – P.230-236.

15. Pakes A., Thompson G., Skeldon P. and Morgan P. Development of porous anodic films on 2014-T4 aluminium alloy in tetraborate electrolyte // Corros. Sci. – 2003. – V.45. – P.1275-1287.

16. Mor G. K., Varghese O. K., Paulose M., Shankar K. and Grimes C. A. A review on highly ordered, vertically oriented TiO_2 nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2006. – V.90. – P.2011-2075.

17. Lee K., Mazare A., Schmuki P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes // Chem. Rev. – 2014. – V.114. – P.9385-9454.

18. Roy P., Berger S. and Schmuki P. TiO_2 nanotubes: synthesis and applications // Angew. Chem., Int. Ed. – 2011. – V.50. – P.2904-2939.

19. LeClere D. J., Velota A., Skeldon P., Thompson G. E., Berger S., Kunze J., Schmuki P., Habazaki H., Nagata S. Tracer Investigation of Pore Formation in Anodic Titania // J. Electrochem. Soc. – 2008. – V.155. – P.487.

20. Cheong Y. L., Yam F. K., Ng S. W., Hassan Z., Ng S. S., Low I. M. J. Fabrication of titanium dioxide nanotubes in fluoride-free electrolyte via rapid breakdown anodization // Journal of Porous Materials. – 2015. – V.6. – P.1437-1444.

21. Nguyen N.T., Altomare M., Yoo J.E., Taccardi N., Schmuki P. Noble metals on anodic TiO_2 nanotube mouths: Thermal dewetting of minimal Pt co-catalyst loading leads to significantly enhanced photocatalytic H_2 generation // Adv. Energy Mater. – 2015. – V.6. – P.1501926.

22. Gui Q., Yu D., Li D., Song Y., Zhu X., Cao L., Zhang S., Ma W., You S. Efficient suppression of nanograss during porous anodic TiO_2 nanotubes growth // J. Appl. Surf. Sci. – 2014. – V.314. – P.505-509.

23. Macak J. M., Schmuki P. Anodic growth of self-organized anodic TiO_2 nanotubes in viscous electrolytes // Electrochimica Acta. – 2006. – V.52. – P.1258-1264.

24. Hahn R., Macak J.M. and Schmuki P. Rapid anodic growth of TiO_2 and WO_3 nanotubes in fluoride free electrolytes // Electrochemistry Communications. – 2007. – V. 9. – P. 947-952.

25. Song Y., Lynch R., Kim D., Roy P., Schmuki P. TiO_2 nanotubes: efficient suppression of top etching during anodic growth-key to improved high aspect ratio geometries // Electrochem. Solid-State Lett. – 2009. – V.12. – P.17-20.

26. Naduvath, P. Bhargava, S. Mallick Mechanism of titania nanograss formation during anodization // Chem. Phys. Lett. – 2015. – V.626. – P.15-19.

27. Liu Y., Wang D.A., Cao L.X., Chen S.G. Structural engineering of highly ordered TiO_2 nanotube array by periodic anodization of titanium // Electrochem. Commun. – 2012. –V.23. –P.68-71.

28. Kim D., Ghicov A., Schmuki P. TiO_2 nanotube arrays: elimination of disordered top layers (“nanograss”) for improved photoconversion efficiency in dye-sensitized solar cells // Electrochem. Commun. – 2008. – V.10. – P.1835-1838.

29. Zhao S., Chen Y., Zhao Z., Jiang L., Zhang C., Kong J., Zhu X. Enhanced capacitance of TiO_2 nanotubes topped with nanograss by H_3PO_4 soaking and hydrogenation doping // Electrochimica Acta. – 2018. – V.266. – P.233-241.

30. Mamaghani A.H., Haghighat F., Lee C.-S. Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO_2 for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance // Chemosphere. – 2018. – V.219. – P.804–825.

31. Giorgi L., Dikonimos T., Giorgi R., Buonocore F., Faggio G., Messina G., Lisi N. Electrochemical synthesis of self-organized TiO_2 crystalline nanotubes without annealing // Nanotechnology. – 2018. – V.29. – P.095604.

32. Shreya M.K., Indhumathi C., Rajarajeswari G.R., Kumar A. V., Preethi T. Facile green route sol–gel synthesis of nano-titania using bio-waste materials as templates // Clean Technol. Environ. Policy. – 2021. – V.23. – P.163–171.

33. Zhang Q., Li C. High Temperature Stable Anatase Phase Titanium Dioxide Films Synthesized by Mist Chemical Vapor Deposition //Nanomaterials. – 2020. –V.5. – P.911.

34. Fu Y., Mo A. A review on the electrochemically self-organized titania nanotube arrays: Synthesis, Modifications, and biomedical applications // Nanoscale Res. Lett. – 2018. –V.13. –P.187.

35. Shah U.H., Rahman Z., Deen K.M., Asgar H., Shabib I., Haider W. Investigation of the formation mechanism of titanium oxide nanotubes and its electrochemical evaluation // J. Appl. Electrochem. – 2017. – V. 47. –P.1147–1159.

36. Abdullah M., Kamarudin S.K. Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications: An overview // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2017. –V. 76. –P. 212–225.

37. Gibran K., Ibadurrahman M. Effect of electrolyte type on the morphology and crystallinity of TiO_2 nanotubes from Ti-6Al-4V anodization // IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. – 2018. –V. 105. – P.12038.

38. Kapusta-Kołodziej J., Syrek K., Pawlik A., Jarosz M., Tynkevych O., Sulka G.D. Effects of anodizing potential and temperature on the growth of anodic TiO_2 and its photoelectrochemical properties // Appl. Surf. Sci. – 2016. – V.396. – P.1119–1129.

39. Muzakir M., Zainal Z., Lim H. N., Abdullah A. H., Bahrudin, N. N., & Sarif@Mohd Ali M. Electrochemically Reduced Titania Nanotube Synthesized from Glycerol-Based Electrolyte as Supercapacitor Electrode // Energies. – 2020. – V.11. – P. 2767.

40. Fauzi A., Lalasari L.H., Sofyan N., Ferdiansyah A., Dhaneswara D., Yuwono A.H. Synthesis of Titanium Dioxide Nanotube Derived From Ilmenite Mineral Through Posthydrothermal Treatment and Its Photocatalytic Performance // astern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2022. – V. 116. – P. 15–29.

41. Rohmawati L., Istiqomah I., Wulancahayani E., Hefdea A., Setyarsih W. Nanocrystaline Titanium Dioxide Nanotube (TDN) by Hydrothermal Method from Tulungagung Mineral Sand // Advances in Social Science, Education and Humanities Research. – 2019. – V. 390. – P.107 – 109.

42. Sharma R., Sarkar A., Jha R., Kumar Sharma A., Sharma D. Sol-gel–mediated synthesis of TiO_2 nanocrystals: Structural, optical, and electrochemical properties // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2020. –V. 17. – P. 1400.

43. Nikolai T., Larina L., Kang J.K., Shevaleevskiy O. Sol-gel processed TiO_2 nanotube photoelectrodes for dye-sensitized solar cells with enhanced photovoltaic performance // Nanomaterials. – 2020. – V.10. – P. 296.

44. Kumar A., Pandey G. Different Methods Used for the Synthesis of TiO_2 Based Nanomaterials: A Review // J. Nano Res. Appl. – 2018. – V.6. – P.1 – 10.

45. Subramaniam M.N., Goh P.S., Lau W.J., Ismail A.F., Gürsoy M., Karaman M. Synthesis of Titania nanotubes/polyaniline via rotating bed-plasma enhanced chemical vapor deposition for enhanced visible light photodegradation // Appl. Surf. Sci. – 2019. – V. 484. – P. 740 – 750.

46. Zhang Q., Li C. Effects of water-to-methanol ratio on the structural, optical and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films prepared by mist chemical vapor deposition // Catal. Today. – 2019. – V. 358.

47. Mombeshora E.T., Muchuweni E., Davies M.L., Nyamori V.O., Martincigh B.S. Metal-organic chemical vapor deposition of anatase titania on multiwalled carbon nanotubes for electrochemical capacitors // Energy. Sci. Eng. – 2022. – V. 10. – P.3493–3506.

48. Gao A., Hang R.Q., Bai L., Tang B., Chu P.K. Electrochemical surface engineering of titanium-based alloys for biomedical application // Electrochim. Acta. – 2018. – V.271. – P.699-718.

49. Asadi S., Mortezagholi B., Hadizadeh A., Borisov V., Ansari M.J., Majdi H.S., Nishonova A., Adelnia H., Far B.F., Chaiyasut C. Ciprofloxacin-loaded titanium nanotubes coated with chitosan: A promising formulation with sustained release and enhanced antibacterial properties // Pharmaceutics. – 2022. – V.14. – P.1359.

50. Tong S., Sun X., Wu A., Guo S., Zhang H. Improved biocompatibility of TiO_2 nanotubes via co-precipitation loading with hydroxyapatite and gentamicin // Coatings. – 2021. – V.11. – P.1191.

51. Wawrzyniak J., Grochowska K., Karczewski J., et.al. The geometry of free-standing titania nanotubes as a critical factor controlling their optical and photoelectrochemical performance // Surf. Coat. Technol.– 2020. – V.389. – P.125628.

52. Absalan Y., Gholizadeh M., Butusov L., Bratchikova I., Kopylov V., Kovalchukova O. Titania nanotubes (TNTs) prepared through the complex compound of gallic acid with titanium; examining photocatalytic degradation of the obtained TNTs // Arab. J. Chem. – 2020. – V.13. – P.7274-7288.

53. Poddar S., Bit A., Sinha S.K. A study on influence of anodization on the morphology of titania nanotubes over Ti6Al4V alloy in correlation to hard tissue engineering application // Mater. Chem. Phys. – 2020. – V.254. – P.123457.

54. Pawlik A., Rehman M.A.U., Nawaz Q., Bastan F.E., Sulka G.D., Boccaccini A.R. Fabrication and characterization of electrophoretically deposited chitosan-hydroxyapatite composite coatings on anodic titanium dioxide layers // Electrochim. Acta. – 2019. – V.307. – P.465-473.

55. Wang D., Hu Y., Li Y., Jia X., Fang Y., Zhang Z. and Zhang X. Self-Seeding Synthesis of Hierarchically Branched Rutile TiO_2 for High-Efficiency Dye-Sensitized // Solar Cells ACS Omega. – 2023. – V. 8. – P.9843-9853.

56. Wang C., Liu Y., Hu X., Shang X., Ma S., Guo H., Ma X., Cai D., Hu Z., Zhao Y., Zhu Y., Cao Z., Yu H., Cheng W. Titanium dioxide nanotubes increase purinergic receptor P2Y6 expression and activate its downstream PKCα-ERK1/2 pathway in bone marrow mesenchymal stem cells under osteogenic induction // Acta Biomater. – 2023. – V.157. – P.670-682.

57. Ahirrao D.J., Wilson H.M., Jha N., TiO_2-nanoflowers as flexible electrode for high performance supercapacitor // Appl. Surf. Sci. – 2019. – V. 491. – P. 765-778.

58. Zhu H., Tan J., Qiu J., Wang D., Zhao Z., Lu Z., Huang G., Liu X. and Mei Y. Gold Nanoparticles Decorated Titanium Oxide Nanotubes with Enhanced Antibacterial Activity Driven by Photocatalytic Memory Effect // Coatings. – 2022. – V. 12. – P.1351.

59. Kang D., Ko J., Lee C., Kim D., Lee H., Kang Y., Lee H-S. Titanium oxide nanomaterials as an electron-selective contact in silicon solar cells for photovoltaic devices // Discov Nano. – 2023. – V.18. – P.39.

60. Mansoorianfar M., Khataee A., Riahi Z., Shahin K., Asadnia M., Razmjou A., Hojjati-Najafabadi A., Mei C., Orooji Y., Li D. Scalable Fabrication of Tunable Titanium Nanotubes Via Sonoelectrochemical Process for Biomedical Applications // Ultrason. Sonochem. – 2020. – V. 64. – P. 104783.

61. Abdulhameed E.A., Al-Rawi N.H., Omar M., Khalifa N., Samsudin A.B.R. Titanium dioxide dental implants surfaces related oxidative stress in bone remodeling: a systematic review // PeerJ. – 2022. – V. 10. – P.12951.

62. Çeşmeli S., Biray Avci C. Application of titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles in cancer therapies // J Drug Target. – 2019. – V.27. – P.762-766.

63. Cui X., Chen H., Ye Q., Cui X., Cui X., Cui X., Shen G., Li M., Lin J. and Sun Y. Porous Titanium Dioxide Spheres for Drug Delivery and Sustained Release // Sec. Biomaterials. – 2021. – V.8. – P.1 – 8.

64. Li Q., et al. The incorporation of daunorubicin in cancer cells through the use of titanium dioxide whiskers // Biomaterials. – 2009. – V.30. – P. 4708-4715.

65. Li Q., Wang Z. Involvement of Fak/P38 Signaling Pathways in Mediating the Enhanced Osteogenesis Induced by NanoGraphene Oxide Modification on Titanium Implant Surface // Int. J. Nanomed. – 2020. – V. 15. – P.4659-4676.

66. Souza J.C., Sordi M.B. et al. Nano-scale modification of titanium implant surfaces to enhance osseointegration // Acta Biomater. – 2019. – V.94. – P.112-131.

67. Ge L., Liu Q., Hao N., Kun W. Recent developments of photoelectrochemical biosensors for food analysis // J Mater Chem B. – 2019. – V. 7. – P.7283-7300.

68. Zhang X., Peng J., Song Y., Chen Y., Lu F., Gao W. Porous hollow carbon nanobubbles@ zncds multi-shelled dodecahedral cages with enhanced visible-light harvesting for ultrasensitive photoelectrochemical biosensors // Biosens Bioelectron. – 2019. – V.133. – P.125-132.

69. Zhang Y., Huang T., Lv W., Yang K., Ouyang C., Deng M., Yi R., Chu H. and Chen J. Controlled growth of titanium dioxide nanotubes for doxorubicin loading and studies of in vitro antitumor activity // Bioeng. Biotechnol. – 2023. –V. 11. – P.1201320.

70. Kader M.A., Azmi N.S., Kafi A.K.M., Hossain M.S., Jose R., Goh K.W. Ultrasensitive Nonenzymatic Real-Time Hydrogen Peroxide Monitoring Using Gold Nanoparticle-Decorated Titanium Dioxide Nanotube Electrodes // Biosensors. – 2023. – V.13. – P. 671.

71. Li F., Zhang B., Yan B., Chen Q., Wang X., Zhang K., Pei H., Wu Q., Chen D., Tu J. Graphene-assisted titanium dioxide Z-mechanism photoelectrode as enzymatic glucose biosensor // AIP Advances. – 2022. – V.12. – P.065208.

72. Ismael M. Latest progress on the key operating parameters affecting the photocatalytic activity of TiO_2-based photocatalysts for hydrogen fuel production: A comprehensive review. Fuel. – 2021, – V.303, – P.121207.

73. Anucha C.B., Altin I., Bacaksiz E., Stathopoulos V.N. Titanium dioxide (TiO_2)-based photocatalyst materials activity enhancement for contaminants of emerging concern (CECs) degradation: In the light of modification strategies // Chem. Eng. J. Adv. – 2022. – V.10. – P.100262.

74. Padmanabhan N.T., Thomas N., Louis J., Mathew D.T., Ganguly P., John H., Pillai S.C. Graphene coupled TiO2 photocatalysts for environmental applications: A review // Chemosphere. – 2021. – V.271. – P. 129506.

75. Suárez S., Jansson I., Ohtani B., Sánchez B. From titania nanoparticles to decahedral anatase particles: Photocatalytic activity of TiO_2/zeolite hybrids for VOCs oxidation // Catal. Today. – 2019. – V. 326. – P.2-7.

76. Reghunath S., Pinheiro D., KR S.D. A review of hierarchical nanostructures of TiO_2: Advances and applications // Appl. Surf. Sci. Adv. – 2021. – V. 3. – P.100063.

77. Chang H.H., Wei L.W., Huang H.L., Chang H.Y., Wang H.P. Photocatalytic Reduction of CO_2 by TiO_2 Nanotubes // Nano. – 2022**.** – V. *17.* – P. 2250032.

78. Sescu A.M., Favier L., Lutic D., Soto-Donoso N., Ciobanu G., Harja M. TiO_2 doped with noble metals as an efficient solution for the photodegradation of hazardous organic water pollutants at ambient conditions // Water. – 2021. – V. 13. – P. 19.

79. Juárez-Cortazar D.E., Torres-Torres J.G., Hernandez-Ramirez A., et.al. Doping of TiO_2 Using Metal Waste (Door Key) to Improve Its Photocatalytic Efficiency in the Mineralization of an Emerging Contaminant in an Aqueous Environment // Water. – 2022. – V. 14. – P. 1389.

80. Samriti P.J. Kumar A., Dai H., Janegitz B.C., Krishnan V., Swart H.C., Sun S. Novel rare earth metal–doped one dimensional TiO_2 nanostructures: Fundamentals and multifunctional applications // Mater. Today Sustain. – 2021. – V. 13. – P. 100066.

81. Qian X., Yang W., Gao S., Xiao J., Basu S., Yoshimura A., Shi Y., Meunier V., Li Q. Highly Selective, Defect-Induced Photocatalytic CO_2 Reduction to Acetaldehyde by the Nb-Doped TiO_2 Nanotube Array under Simulated Solar Illumination // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2020. – V. *12.* – P. 55982-55993.

82. Gao Y., Qian K., Xu B., Li Z., Zheng J., Zhao S., Ding F., Sun Y., Xu Z. Recent advances in visible-light-driven conversion of CO_2 by photocatalysts into fuels or value-added chemicals // Carbon Resour. Convers. – 2020. – V.3. –P.46-59.

83. Shinde G.Y., Mote A.S., Gawande M.B. Recent Advances of Photocatalytic Hydrogenation of CO_2 to Methanol // Catalysts. – 2022. – V. 12. – P. 94.

84. Ibrahim N.S., Leaw W.L., Mohamad D., Alias S.H., Nur H. A critical review of metal-doped TiO2 and its structure–physical properties–photocatalytic activity relationship in hydrogen production // Int. J. Hydrogen Energy. – 2020. – V.45. – P. 28553-28565.

85. Suhag M.H., Tateishi I., Furukawa M., Katsumata H., Khatun A., Kaneco S. Application of Rh/TiO_2 Nanotube Array in Photocatalytic Hydrogen Production from Formic Acid Solution // J. Compos. Sci. – 2022. –V. 6. – P. 327.

86. Liang C., Wang S., Sha S., Lv S., Wang G., Wang B., Li Q., Yu J., Xu X. and Zhang L. Novel semiconductor materials for advanced supercapacitors // Journal of Materials Chemistry C. – 2023. – V. 11. – P. 4288 – 4317.

87. Chodankar N.R., Patil S.J., Hwang S.-K., Shinde P.A., et al. Refurbished carbon materials from waste supercapacitors as industrial-grade electrodes: Empowering electronic waste // Energy Storage Mater. – 2022. – V. 49. – P. 564–574.

88. An C., Zhang Y., Guo H., Wang Y. Metal oxide-based supercapacitors: Progress and prospectives // Nanoscale Adv. – 2019. – V. 1. – P. 4644–4658.

89. Volfkovich Y. M., Rychagov A.Y., Sosenkin V.E., Baskakov S.A., Kabachkov E.N. and Shulga Y.M. Supercapacitor Properties of rGO-TiO_2 Nanocomposite in Two-component Acidic Electrolyte // Materials – 2022. – V.15. – P. 7856.

90. Raj C.C., Srimurugan V., Flamina A., Prasanth R. Tuning the carrier density of TiO_2 nanotube arrays by controlling the oxygen vacancies for improved areal capacitance in supercapacitor applications // Mater. Chem. Phys. – 2020. –V.248. –P. 122925.

91. Guo K., Jiang B., Zhao P., Wu Y., Tian S., Gao Z., Zong L. and Yao S. Review on the Superhydrophilic coating of Electric insulator // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – V.651. – P.022037.

92. Shi G.C. Dragonfly wing decorated by gold nanoislands as flexible and stable substrates for surface-enhanced Raman scattering (SERS) // Sci. Rep. – 2018. –V. 8. – P. 6916-6926.

93. Kowalczyk A., Krajczewski J., Kowalik A., Weyher J.L., Dzięcielewski I., Chłopek M., Góźdź S., Nowicka A.M. and Kudelski A. New strategy for the gene mutation identification using surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) // Biosens. Bioelectron. – 2019. – V. 132. – P. 326-332.

94. Chen W.J., Gui X.C., Zheng Y.J. et al., Synergistic Effects of Wrinkled Graphene and Plasmonics in Stretchable Hybrid Platform for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy // Optical Materials – 2017. – V. 5. – P. 600715.

95. Procházka M. Basics of Surface-enhanced raman scattering (SERS). In Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Bioanalytical, Biomolecular and Medical Applications// Springer International Publishing – 2016. – P. 1-6.

96. Yu F., Huang H., Shi J., Liang A., Jiang Z. A new gold nanoflower sol SERS method for trace iodine ion based on catalytic amplification // Spectrochim. Acta Part A, Mol. Biomol. Spectrosc. – 2021. – V. 255. – P. 119738.

97. Zhang T., Sun Y., Hang L., Li H., Liu G., Zhang X., Lyu X., Cai W., Li Y. Periodic porous alloyed Au–Ag nanosphere arrays and their highly sensitive SERS

performance with good reproducibility and high density of hotspots // ACS Appl Mater Interfaces. – 2018. – V.10. – P. 9792.

98. Cialla D., März A., Böhme R., Theil F., Weber K., Schmitt M., Popp J. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Progress and trends// Anal. Bioanal. Chem. – 2012. – V. 403. –P.27-54.

99. Lee S., Chon H., Lee J., Ko J., Chung B.H., Lim D.W. and Choo J. Rapid and sensitive phenotypic marker detection on breast cancer cells using surface-enhanced Raman scattering (SERS) imaging// Biosens. Bioelectron. – 2014. –V. 51. –P.238-243.

100. Lin J., Wu A. Surface-Enhanced Raman spectrum of TiO_2 nanoparticle for biosensing (TiO_2 nanoparticle served as SERS sensing substrate)// In TiO_2 Nanoparticles: Applications in Nanobiotechnology and Nanomedicine – 2020. – P.133–152.

101. Zhang P., Wang T., & Gong J. Mechanistic Understanding of the Plasmonic Enhancement for Solar Water Splitting // Advanced Materials. – 2015. – V. 27. –P. 5328–5342.

102. Clavero C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices // Nature Photon. – 2014. – V. 8. –P. 95–103.

103. Jing M., Zhang H., Ming Li, Mao Z., Shi X. Silver nanoparticle-decorated TiO_2 nanotube array for solid-phase microextraction and SERS detection of antibiotic residue in milk // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2021. – V. 255. – P. 119652.

104. Dzhagan V., Mazur N., Smirnov O. et al. SERS application of Ag nanoparticles synthesized with aqueous fungi extract // J Nanopart Res. – 2023. – V. 25. –P. 37.

105. Miranda R.R., Sampaio I., Zucolotto V. Exploring silver nanoparticles for cancer therapy and diagnosis // Colloids Surfaces B Biointerfaces. – 2022. – V. 210. – P.112254.

106. Öztürk F., Ço S., Duman F. Biosynthesis of silver nanoparticles using leaf extract of Aesculus hippocastanum (horse chestnut): evaluation of their antibacterial, antioxidant and drug release system activities // Mater Sci Eng C. – 2020. – V. 107. – P.110207.

107. Jouyban A., Rahimpour E. Optical sensors based on silver nanoparticles for determination of pharmaceuticals: An overview of advances in the last decade // Talanta. – 2020. – V.217. – P. 121071.

108. Restaino S.M., White I.M. A critical review of flexible and porous SERS sensors for analytical chemistry at the point-of-sample // Anal. Chim. Acta. – 2019. – V.1060. – P. 17– 29.

109. Selli Gisele I., Fernando B., Oliveira A.E.R.T.P., Alves K., Cesar A.A., Carla S.C., Carlos P.B., Chelating agents EFFECTS in nanoengineered silver structures over TiO_2 nanotubes ON Ti wires and their Rhodamine B detection activity // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – V.258. – P. 123887.

110. Pisarek M., Krajczewski J., Hołdyński M., Płociński T., Krawczyk M., Kudelski A. Titanium (IV) Oxide Nanotubes in Design of Active SERS Substrates for

High Sensitivity Analytical Applications: Effect of Geometrical Factors in Nanotubes and in Ag-n Deposits // Raman Spectroscopy. – 2018. – V.3. – P.38-54.

111. Xie Y. Simulation Calculation Verification of Graphene Oxide-Decorated Silver Nanoparticles Growing on Titania Nanotube Array as SERS Sensor Substrate // Chemosensors. – 2022. – V. 10. – P.507.

112. Maznichenko D., Venkatakrishnan K., Tan B. Stimulating Multiple SERS Mechanisms by a Nanofibrous Three-Dimensional Network Structure of Titanium Dioxide (TiO_2)// J. Phys. Chem. C – 2013. –V.117. –P. 578-583.

113. Lee W., Park S.-J. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. Chem. Rev. – 2014. – V.114. – P.7487-7556.

114. Sulka G.D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing // Nanostructured Materials in Electrochemistry. – 2008. – V.1. – P.60-74.

115. Kikuchi T., Nishinaga O., Nakajima D., Kawashima J., Natsui Sh., Sakaguchi N., Suzuki R.O. Ultra-high density single nanometer-scale anodic alumina nanofibers fabricated by pyrophosphoric acid anodizing // Sci. Rep. – 2014. – V. 4. – P. 7411.

116. Kim M.R. et al. Electrochemical fabrication of arrayed alumina nanowires showing strong blue emission // Eur. Phys. J. D. –2007. –V.43. – P.279–282.

117. Ruiz-Clavijo A., Caballero-Calero O., et.al. Revisiting anodic alumina templates: From fabrication to applications // Nanoscale. – 2021. – V. 13. – P. 2227.

118. Vorobjova A.I., Tishkevich D., Shimanovich D., Zdorovets M. Electrochemical Behaviour of Ti/Al_2O_3/Ni Nanocomposite Material in Artificial Physiological Solution: Prospects for Biomedical Application // Nanomater. – 2020. – V. 10. – P. 173.

119. Vorobjova A.I., Shimanovich D.L., Sycheva O.A., Ezovitova T.I., Tishkevich D.I., Trykhanov A.V. Studying the Thermodynamic Properties of Composite Magnetic Material Based on Anodic Alumina // Russ. Microelectr. – 2019. – V.48. – P.107-118.

120. Santos A. Nanoporous anodic alumina photonic crystals: Fundamentals, developments and perspectives // J. Mater. Chem. C. – 2017. – V. 5. – P. 5581-5599.

121. Ferre-Borrull J., Xifre-Perez E., Pallares J., Marsal L.F. Nanoporous Alumina // Springer Series in Materials Science. – 2015. – V. 219. – P. 185-217.

122. Kure-Chu S.-Z., Osaka K., Yashiro H., Wada K., Segawa H., Inoue S. Facile Fabrication of Ordered Multi-Tiered Hierarchical Porous Alumina Nanostructures with Multiple and Fractional Ratios of Pore Interval to ward Multifunctional Nanomaterials // ECS J. Solid State Sci. Technol. – 2016. – V. 5. – P. 285-292.

123. Mir M.A., Shah M.A., Ganai P.A. Dielectric study of nanoporous alumina fabricated by two-step anodization technique // Chem. Pap. – 2020. –P. 0123456789.

124. Li Y.B., Zheng M.J., Ma L. High-speed growth and photoluminescence of porous anodic alumina films with controllable inter pore distances over a large range // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91. P. 8-11.

125. Cantelli L., Santos J.S., Silva T.F., Tabacniks M.H., Delgado-Silva A.O. Unveiling the origin of photoluminescence in nanoporous anodic alumina (NAA) obtained by constant current regime // J. Lumin. – 2019. – V. 207. –P. 63-69.

126. Abedini M., Hanke S. Improving the wear resistance of aluminum by a nickel-filled anodized porous alumina layer // Wear. – 2023. – V. 522. – P. 204858.

127. Rajendra A., Dey A., Thota H.K., Das K., Kavitha M.K., Ghosh R., Dh S. Nanoindentation responses of black anodic coating on additively manufactured Al–10Si–Mg alloy // Ceramics International. – 2022. – V. 48. – P. 35689-35697.

128. Chen J. H., Luo W. S. Flexural properties and fracture behavior of nanoporous alumina film by three-point bending test // Micromachines. –2017. –V.8. –P. 206-1840.

129. Bankova A., Videkov V., Tzaneva B., Mitov M. Mechanical stability of heat-treated nanoporous anodic alumina subjected to repetitive mechanical deformation // Micromachines. – 2017. – V. 8. – P. 206-10.

130. Milles S., Soldera M., Voisiat B., Lasagni A.F. Fabrication of superhydrophobic and ice-repellent surfaces on pure aluminium using single and multiscaled periodic textures // Sci. Rep. – 2019. – V. 9. –P. 13944.

131. Peng H., Luo Z., Li L., Xia Z., Du J., Zheng B. Facile fabrication of superhydrophobic aluminum surfaces by chemical etching and its anti-icing/self-cleaning performances // Mater. Res. Express – 2019. – V. 6. – P.096586.

132. Peng R., Yang W., Fu L., Zhu J., Li D. and Zhou L. Superhydrophilicity of novel anodic alumina nanofibers 2 films and their formation mechanism // Mater. Res. Express. – 2017. – V. 4. – P. 065007.

133. Domagalski J.T., Xifre-Perez E., Tabrizi M.A., Ferre-Borrull J., Marsal L.F. Magnetic Nanoparticle Decorated Anodic Alumina Nanotubes for Fluorescent Detection of Cathepsin B // Journal of Colloid and Interface Science. – 2020. – V. 584. – P. 236-245.

134. Kiradzhiyska D., Milcheva N., Mancheva R., Batsalova T., Dzhambazov B., Zahariev N. Preparation and Preliminary Evaluation of Silver-Modified Anodic Alumina for Biomedical Applications // Metals. – 2022. – V. 12. – P. 51.

135. Calovi M., Furlan B., Coroneo V., Massidda O., Rossi S. Facile Route to Effective Antimicrobial Aluminum Oxide Layer Realized by Co-Deposition with Silver Nitrate // Coatings. – 2022. – V. 12. – P. 28.

136. Agbe H., Sarkar D.K., Chen X.G. Electrochemically synthesized silver phosphate coating on anodized aluminum with superior antibacterial properties // Surface and Coatings Technology. – 2021. – V. 428. – P. 127892.

137. Ni Y., Gupta A., Verma G., Gupta S., Weidler P.G., Mager D., Korvink J.G. and Islam M. Preparation of Electrospun Porous Alumina Nanofibers for Origami-Inspired Manufacturing // Adv. Eng. Mater. – 2022. –V. 24. – P. 2201183.

138. Krivoshapkina E., Krivoshapkin P., Vedyagin A. Sol-Gel Synthesis of Nanostructured Alumina Supports for CO Oxidation Catalysts // Materials Science Forum. – 2018. –V. 917. –P. 152-156.

139. Mei Y.F., Siu G.G., Fu R.K.Y., Chen P., Wu X.L., Hung T.F., Chu P.K. Formation mechanism of alumina nanotubes and nanowires from highly ordered porous anodic alumina template //J. Appl. Phys. – 2005. – V. 97. –P. 034305.

140. Kim J., Choi Y.C., Chang K.-S., Bu S.D. Direct observation of alumina nanowire formation from porous anodic alumina membrane via the droplet etching method // Nanotechnology. – 2006. – V. 17. – P. 355–359.

141. Kikuchi T., Kunimoto K., Ikeda H., Nakajima D., Suzuki R.O., Natsui Sh. Fabrication of anodic porous alumina via galvanostatic anodizing in alkaline sodium tetraborate solution and their morphology // J. Electroanalyt. Chem. – 2019. – V. 846. –P. 113152.

142. Zhang L., Cheng B., Shi W., Samulski E.T. In-situ electrochemical synthesis of 1-dimensional alumina nanostructures // J. Mater. Chem. – 2005. – V.15. – P. 4889–4893.

143. Abdillah U., Yazid H., Ahmad S., Makhtar N., Zaubidah S., Chen S. R., Syafiqaz N. The effect of various electrospinning parameter on preparation of alumina nanofibers // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – V.1106. – P.012019.

144. Tang X., Yu Y. Electrospinning preparation and characterization of alumina nanofibers with High aspect ratio // Ceramics International. – 2015. – V. 41. – P. 9232 - 9238.

145. Teoh G. L., Liew K. Y., Mahmood W. A. K. Synthesis and characterization of sol–gel alumina nanofibers // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2007. – V. 44. –P. 177.

146. Nakajima D., Kikuchi T., Natsui Sh., Sakaguchi N., Suzuki R.O. Fabrication of a novel aluminum surface covered by numerous high-aspect-ratio anodic alumina nanofibers // Appl. Surf. Sci. – 2015. – V. 356. – P. 54–62.

147. Kikuchi T., Onoda F., Iwai M., Suzuki R.O. Influence of sub-10 nm anodic alumina nanowire morphology formed by two-step anodizing aluminum on water wettability and slipping behavior // Applied Surface Science. – 2021. – V. 546. – P. 149090.

148. Chernyakova K., Ispas A., Karpicz R., Ecke G., Vrublevsky I., Bund A. Formation of ordered anodic alumina nanofibers during aluminum anodizing in oxalic acid at high voltage and electrical power // Surface & Coatings Technology. – 2020. – V. 394. – P. 125813.

149. Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials// Curr Opin Solid State Mater Sci. – 2008. –V. 12. –P. 44-50.

150. Lee W., Ji R., Sele U.G., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization// Nature materials. – 2006. –V. 5. –P. 741 - 747.

151. Mijangos C., Hernández R., Martín J. A review on the progress of polymer nanostructures with modulated morphologies and properties, using nanoporous AAO templates// Prog Polym Sci. – 2016. –V. 54-55. –P. 148-182.

152. Zhang F., Liu X., Pan C., Zhu J. Nano-porous anodic aluminium oxide membranes with 6-19 nm pore diameters formed by a low-potential anodizing process// Nanotechnology – 2007. –V. 18. –P.345302.

153. Huang X., Mutlu H., Theato P. A bioinspired hierarchical underwater superoleophobic surface with reversible pH response// Adv Mater Interfaces – 2020. – V. 7. – P.2000101.

154. Sato A., Pennec Y., Shingne N., Thurn-Albrecht T., Knoll W., Steinhart M., Djafari-Rouhani B., Fytas G. Tuning and switching the hypersonic phononic properties of elastic impedance contrast nanocomposites// ACS Nano – 2010. –V. 4. –P. 3471-3481.

155. Josep M. Moreno M., Waleczek M., Martens S., Zierold R., Görlitz D. and et.al., Constrained Order in Nanoporous Alumina with High Aspect Ratio: Smart Combination of Interference Lithography and Hard Anodization// Adv. Funct. Mater. – 2014. –V. 24. –P.1857-1863.

156. Aydın E.B., Ateş S., Yazıcı B. Production of nanoporous alumina membranes modified with multi-walled carbon nanotube, polyacrylamide and polystyrene and use in wastewater treatment // Water and environment journal. – 2022. –V.36. – P. 598-607

157. Tabrizi M.A., Ferre-Borrull J. and Marsal L.F. Advances in Optical Biosensors and Sensors Using Nanoporous Anodic Alumina // Sensors. – 2020. – V. 20. – P. 5068.

158. Durán B., Saldías C., Villarroel R., Hevia S.A. In Situ Synthesis of CuO/Cu_2O Nanoparticle-Coating Nanoporous Alumina Membranes with Photocatalytic Activity under Visible Light Radiation // Coatings. – 2023. – V.13. – P. 179.

159. Houston R.L., Waclawik E.R., Sarina S. Application of Alumina Nanofibers as Adsorbents for the Removal of Mercury (II) and Lead (II) from Aqueous Solutions // Minerals. – 2023. – V. 13. – P. 654.

160. Rajeev G., Prieto Simon B., Marsal L. F. and. Voelcker N. H. Advances in Nanoporous Anodic Alumina-Based Biosensors to Detect Biomarkers of Clinical Significance: A Review //Adv. Healthcare Mater. – 2018. – V. 7. – P.1700904.

161. Chung C.K., Yu C.Y. Unique high-performance metal-nanoparticle-free SERS substrate with rapid-fabricated hybrid 3D-Nano-Micro-Cavities anodic alumina for label-free detection // Applied Surface Science. – 2023. – V. 635.– P. 157731.

162. Liu C.-Y., Sadhu A.S., Karmakar R., Chu C.-S., Lin Y.-N., Chang S.-H., Dalapati G.K. Strongly Improving the Sensitivity of Phosphorescence-Based Optical Oxygen Sensors by Exploiting Nano-Porous Substrates // Biosensors. – 2022. –V.12. – P.774.

163. Wang Z., Li T., Jiang Y., Lafon O., Liu Z., Trébosc J., Baiker A., Amoureux J.P. Acidity enhancement through synergy of penta- and tetracoordinated aluminum species in amorphous silica networks // Nat. Commun. – 2020. –V. 11 –P. 1–9.

164. Xue J., Wu T., Dai Y., Xia Y. Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications // Chem. Rev. – 2019. **–** V. *119*. – P. 5298–5415.

165. Maor I.I., Heyte S., Elishav O., Mann-Lahav M., Thuriot-Roukos J., Paul S., Grader G.S. Performance of Cu/ZnO Nanosheets on Electrospun Al_2O_3 Nanofibers in CO_2 Catalytic Hydrogenation to Methanol and Dimethyl Ether // Nanomaterials. – 2023. –V. 13. – P. 635.

166. Wang M., Sun Y., Huang C., Wang P., Cheng H., Sun C., Jianga D., Ling D., Ouyang K., Feng C. Nanoporous anodic aluminum oxide-confined ZIF-67 for efficiently activating peroxymonosulfate to degrade organic pollutants // Separation and Purification Technology. – 2023. – V. 318. – P. 123946.

167. Szwachta G., Januszewska B., Włodarski M., Norek M. From gradient-index to step-index filters: A switch between the two types of photonic crystals induced by the amplitude and period of sinusoidal function applied during high-temperature anodisation of aluminium // Appl. Surf. Sci. – 2023. – V. 607. –P. 155031.

168. Szwachta G., Białek E., Włodarski M., Norek M. Structural stability and optical properties of 1D photonic crystals based on porous anodic alumina after annealing at different temperatures // Nanotechnology. – 2022. – V. 33. –P. 455707.

169. Lee D., Go M., Son S., Kim M., Badloe T., Lee H., Kim J.K., Rho J. Sub-ambient daytime 44 radiative cooling by silica-coated porous anodic aluminum oxide // Nano Energy. – 2021. – V. 79. – P. 105426.

170. Tang H., Zhou Z., Jiao S., Zhang Y., Li S., Zhang D., Zhang J., Liu J., Zhao D. Radiative cooling of solar cells with scalable and high-performance nanoporous anodic aluminum oxide // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2022. – V. *235*. – P. 111498.

171. Montero- Rama M.P., Viterisi A., Ferré-Borrull J., Marsal L.F. Nanoporous anodic alumina with ohmic contact between substrate and infill: Application to perovskite solar cells // Energy Sci Eng. – 2022. – V. 10. – P. 30–42.

172. Roy R., Mondal I. and Singh A.K. Fabrication of an anodized nanoporous aluminium (AAO/Al) transparent electrode as an ITO alternative for PDLC smart windows // Mater. Adv. – 2023. – V. 4. – P. 923.

173. Taleb M., Ivanov R., Hussainova I. 3D Alumina-Graphene Hybrid Nanofibers as a Binder-Free Cathode for Rechargeable Li-S Batteries // Key Engineering Materials. – 2019. – V.799. – P. 191-196.

174. Ashraf M., Qureshi M., Ghaffar F., Tayyaba N.A. Structural study of AAO membrane during the dialysis process// Int. Conf. Intell. Syst. Eng. – 2016. –P. 226-231.

175. Liu Y., Lou J., Ni M., Song C., Wu J., Dasgupta N.P., et al. Bioinspired Bifunctional Membrane for Efficient Clean Water Generation// ACS Appl Mater Interfaces – 2016. –V.8. –P.772-9.

176. Nikam S.B. Enantioselective Separation Using Chiral Amino Acid Functionalized Polyfluorene Coated on Mesoporous Anodic Aluminum Oxide Membranes// Anal Chem. – 2020. – V.92. –P.6850-7.

177. Tul Muntha S., Kausar A., Siddiq M. Advances in polymeric nanofltration membrane: A review// Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2017. –V. 56. –P.841-856.

178. Chong T.H., Loo S-L., Krant W.B. Energy-efcient reverse osmosis desalination process// Journal of Membrane Science. – 2015. –V.473. –P.177-188.

179. Han E. D., Park C. W., Lee S. H., Kim B. H., & Seo Y. H. Polar molecule filtration using charged cellulose nanofiber membrane on the nanoporous alumina support for high rejection efficiency// Cellulose. – 2020. –V. 27. –P. 2685-2694.

180. Ma Y., Kaczynski J., Ranacher C., Roshanghias A., Zauner M., & Abasahl B. Nano-porous aluminum oxide membrane as filtration interface for optical gas sensor packaging// Microelectronic Engineering – 2018. –V. 198. –P. 29-34.

181. Roguska A., Pisarek M., Belcarz A., Marcon L., Hołdyński M., Andrzejczuk M., Janik Czachor M. Improvement of the bio-functional properties of TiO_2 nanotubes // Applied Surface Science. – 2016. – V. 388. – P. 775-785.

182. Regonini D., Bowen C.R., Jaroenworaluck A. Effect of heat treatment on the properties and structure of TiO_2 nanotubes: Phase composition and chemical composition // Materials Science and Engineering R. – 2013. – V.74. – P.377-406.

183. Қадір М.Ф., Алпысбаева Б.Е., Смирнов В.Ю. Многоэтапное формирование мембран на основе нанопористого оксида алюминия // Вестник КазНИТУ – 2020. №3. – с. 301-304.

184. Pasikhani J.V., Gilani N., Pirbazari A.E. The effect of the anodization voltage on the geometrical characteristics and photocatalytic activity of TiO_2 nanotube arrays // Nano Struct. Nano Objects. – 2016. – V.8. – P. 7-14.

185. Shi H. Formation mechanism of anodic TiO_2 nanotubes // Machinery and Energy Engineering. – 2017. – V. 123. P. 785-788.

186. Қадір М.Ф., Нұрман Н.Б., Алпысбаева Б.Е., Смирнов В.Ю. Структурные особенности нанопористых мембран на основе оксидов титана и алюминия // Вестник КазНИТУ – 2021. №2. - с. 158-165.

187. Yoo H., Kim M., Kim Y.-T., Lee K. and Choi J. Catalyst doped anodic TiO_2 nanotubes: binder-free electrodes for (photo)- electrochemical reactions // Catalysts – 2018. – V. 8. – P. 555.

188. Ghicov A., Yamamoto M., Schmuki P. Lattice Widening in Niobium-Doped TiO_2 Nanotubes: Efficient Ion Intercalation and Swift Electrochromic Contrast // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – V.47. – P. 7934 - 7937.

189. Shrestha N.K., Nah Y.C., Tsuchiya H., Schmuki P. Self-organized nano-tubes of TiO_2-MoO_3 with enhanced electrochromic properties // Chem. Commun. – 2009. – V.15. – P. 2008-2010.

190. Fan J.-G., Zhao Y.-P. Freezing a water droplet on an aligned Si nanorod array substrate // Nanotechnology – 2008. –V.19. – P. 155707.

191. Kadir M.F., Alpysbayeva B.E., Batalova M.S., Nemkayeva R.R., Korobova N.E. Dependence of structural properties of nanoporous oxide on the structure of the initial aluminum and anodizing parameters// Materials Today: Proceedings – 2020. - V. 25. -P. 101-105.

192. Roy S.D., Ghosh M., Chowdhury J. Adsorptive parameters and influence of hot geometries on the SER(R) S spectra of methylene blue molecules adsorbed on gold nanocolloidal particles // J. Ram. Spectr. – 2015. – V.46. – P. 451-461.

193. Kadir M., Nemkayeva R., Baigarinova G., Alpysbayeva B., Assembayeva A., Smirnov V. SERS active substrates based on Ag-coated TiO_2 nanotubes and nanograss// Physica E. – 2023. –V. 145. –P. 115499.

194. Smirnov V., Kadir M., Alpysbayeva B., Nemkayeva R. Investigation of the influence of anodizing modes of copper oxide films on their morphology// Eurasian Physical Technical Journal – 2022. – V. 19, №3. - P. 5-9.

195. Qin L., Zou S., Xue C., Atkinson A., Schatz G.C., Mirkin C.A. Designing, fabricating, and imaging Raman hot spots// Proc. Natl. Acad. Sci. 2006. – V. 103. – P. 13300-13303.

196. Murakami D., Jinnai H., Takahara A. Wetting transition from the Cassie–Baxter state to the Wenzel state on textured polymer surfaces // Langmuir – 2014. – V. 30. – P. 2061-2067.

197. Қадір М.Ф., Нұрман Н.Б., Алпысбаева Б.Е., Смирнов В.Ю. Нанокеуекті алюминий оксиді негізіндегі наноталшықтардың супергидрофильді қасиеттері // Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ хабаршысы – 2021. – Т. 135, №2. – б. 43-48.

198. Ishak N.F., Hashim N.A., Othman M.H.D., Monash P., Zuki F.M. Recent progress in the hydrophilic modifcation of alumina membranes for protein separation and purification // Ceramics International. – 2017. – V.43. – P. 915-925.

ҚОСЫМША А
Жарияланымдар тізімі

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша 10 баспалық жұмыс жарияланды. Соның ішінде Scopus базасында CiteScore көрсеткіштік процентильге ие Q2, Q3 квартильдеріне кіретін журналдарда 2 мақала:

1. Kadir M., Nemkayeva R., Baigarinova G., Alpysbayeva B., Assembayeva A., Smirnov V. SERS active substrates based on Ag-coated TiO_2 nanotubes and nanograss// Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2023. – V. 145. – P. 1-7. doi.org/10.1016/j.physe.2022.115499. Q2, CiteScore 6.3, процентиль 75%.

2. Kadir M.F., Alpysbayeva B.E., Batalova M.S., Nemkayeva R.R., Korobova N.E. Dependence of structural properties of nanoporous oxide on the structure of the initial aluminum and anodizing parameters// Materials Today: Proceedings – 2020. - V. 25. -P. 101-105. doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.286. Q3, CiteScore 3.2, процентиль 42%.

ҚР БҒМ Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған журналдарда 4 мақала:

3. Қадір М.Ф., Алпысбаева Б.Е., Смирнов В.Ю. Многоэтапное формирование мембран на основе нанопористого оксида алюминия // Вестник КазНИТУ – 2020, №3. – с. 301-304.

4. Қадір М.Ф., Нұрман Н.Б., Алпысбаева Б.Е., Смирнов В.Ю. Нанокеуекті алюминий оксиді негізіндегі наноталшықтардың супергидрофильді қасиеттері // Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ хабаршысы – 2021. – V. 135, №2. – б. 43-48. doi.org/10.32523/2616-6836-2021-135-2-43-48.

5. Қадір М.Ф., Нұрман Н.Б., Алпысбаева Б.Е., Смирнов В.Ю. Структурные особенности нанопористых мембран на основе оксидов титана и алюминия // Вестник КазНИТУ - 2021, №2. - с. 158-165. doi.org/10.51301/vest.su.2021.i2.21.

6. Smirnov V., Kadir M., Alpysbayeva B., Nemkayeva R. Investigation of the influence of anodizing modes of copper oxide films on their morphology // Eurasian Physical Technical Journal – 2022. – V. 19, №3. - P. 5–9. DOI 10.31489/2022No3/5-9. Q4, CiteScore 1.1, процентиль 17%.

Халықаралық ғылыми - практикалық конференциялардың жинақтарында 4 ғылыми жұмыс жарияланды, олардың 2 Scopus базасына кіреді:

7. Kadir M.F., Alpysbayeva B.E., Yskak M.T. Porous structures for supercapacitors // The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS) – 2019. - P.69.

8. Қадір М.Ф. TiO_2 және Al_2O_3 негізіндегі нанокеуекті құрылымдарды қалыптастыру // "ФАРАБИ ӘЛЕМІ" халықаралық студенттер мен жас ғалымдар ғылыми конференциясы - 2020. – б. 355.

9. Kadir M., Alpysbayeva B., Smirnov V. Surface morphology analysis of copper films produced by anodizing process // The 8th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS) – 2020. – P.56.

10. Kadir M., Alpysbayeva B., Smirnov V. Study of the Structural Features of Nanofibers of Nanoporous Aluminum Oxide Using Optical Microscopy // Proceedings of the 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus – 2021. - P. 2455–2458. DOI:10.1109/ElConRus51938.2021.9396392. Q4, CiteScore 0.8, percentile 18%.