Оразов Жандос Қанатұлының
«8D05301 – Химия» білім беру бағдарламасы бойынша
философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін әзірленген «Көрінетін жарықтағы фотокатализге арналған легирленген TiO_2 нанобөлшектерін және TiO_2 негізіндегі гетероқұрылымдарды алу» тақырыбындағы диссертациясына

АҢДАТПА

Жұмыстың жалпы сипаттамасы

Диссертациялық жұмыс титан негізіндегі синтезделген металл-органикалық қаңқалы құрылымдарды (MIL-125) күйдіру арқылы TiO_2 нанобөлшектерін және оның негізіндегі гетероқұрылымдарды алуға арналған. Металл-органикалық қаңқалы құрылымдарды синтездеудің әртүрлі шарттары зерттелді. Титан(IV) диоксиді негізіндегі нанобөлшектерді алудың оңтайлы шарттары анықталды, олардың фотокаталитикалық қасиеттері бағаланды, сондай-ақ әртүрлі бояғыштардың су ерітінділерінің ыдырау реакцияларында фотогенерацияланған бөлшектердің (e^-, h^+, $^1O_2$, $\bullet O_2^-$ және $\bullet OH$) рөлі айқындалды.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі

Су ресурстарын фармацевтикалық заттар, бояғыштар және пестицидтер сияқты тұрақты органикалық ластағыштардан тазарту өзекті мәселе болып қала береді. Қолданыстағы тазарту әдістерінің бірқатар кемшіліктері бар: олар қосылыстарды толық жоюды қамтамасыз етпейді, көбіне жоғары энергия шығындарын талап етеді және нақты пайдалану жағдайларында жою тиімділігінің төмендігімен сипатталады (мысалы, жоғары ылғалдылық кезінде адсорбциялық қабілеттің төмендеуі, мембраналардың қызмет ету мерзімінің шектелуі, термокаталитикалық процестердің үлкен энергия шығындары және сәулелендіру кезінде уытты жанама өнімдердің түзілуі). Осы саладағы перспективалы бағыттардың бірі – су объектілеріндегі органикалық қосылыстарды жою үшін көрінетін жарық аймағындағы фотокатализді қолдану.

Алайда фотокатализді практикалық тұрғыда қолдану бірқатар факторлармен шектеледі. Негізгі мәселе жарық әсерінен түзілетін электрон–тесік жұптарының жылдам рекомбинациясымен байланысты, бұл қосылыстарды жою тиімділігін төмендетеді. Сонымен қатар фотокатализаторлар көбіне спектрлік жауаптың тар аймағына, заряд тасымалының төмен жылдамдығына және ұзақ мерзімді пайдалануда жеткіліксіз тұрақтылыққа ие. Осы шектеулерді еңсеру үшін гетероқұрылымдардың әртүрлі типтері белсенді түрде әзірленуде. Ең көп назар заряд тасымалдаушылардың тиімді бөлінуін қамтамасыз етіп, тотығу-тотықсыздану потенциалын сақтайтын Z- және S-схемаларға аударылады. Сондай-ақ сәулеленуді жұтудың спектрлік диапазонын кеңейтуге және фотокаталитикалық белсенділікті арттыруға мүмкіндік беретін II типті гетероқұрылымдар мен көпкомпонентті гибридті жүйелер де зерттелуде.

Тақырыптың зерттелу дәрежесі.

Титан диоксиді (TiO_2) органикалық ластағыштарды фотокаталитикалық ыдырату үшін негізгі қосылыс болып саналады, өйткені ол уытсыздығы, фототұрақтылығы, коррозияға, физикалық және химиялық әсерлерге жоғары төзімділігі, сондай-ақ алынуының өзіндік құнының төмендігі сияқты артықшылықтарға ие. Дегенмен оның көрінетін немесе күн сәулесімен жарықтандырылған жағдайдағы тиімділігі тыйым салынған аймақтың енімен (~3,2 эВ, анатаз үшін) және жарық әсерінен түзілетін электрон-тесік жұптарының рекомбинация жылдамдығының жоғарылығымен шектеледі. Осы шектеулерді еңсеру үшін TiO_2-ні модификациялаудың әртүрлі стратегиялары қолданылады, соның ішінде анатаз бен рутилдің фазалық арақатынасын бақылау, металдармен және/немесе бейметалдармен легирлеу, гетероқұрылымдар қалыптастыру. Осыған байланысты МОҚҚ-тан TiO_2 нанобөлшектерін алу

перспективалы бағыт болып табылады, себебі бұл катализатордың жоғары меншікті бетін, оның беткі морфологиясын реттеуді қамтамасыз етіп, фотохимиялық процестерде зарядтың неғұрлым тиімді тасымалдануына ықпал етеді.

(*Science. 2001. Vol. 293, P. 269–271*) жұмысында азотпен легирлеу TiO_2-нің тыйым салынған аймағын азайтып, көрінетін жарық аймағында фотобелсенділіктің пайда болуына әкелетінін көрсетті. Кейінгі жұмыстар материалдың дамыған кеуектілігімен аймақтық құрылымды модификациялауды үйлестіруге мүмкіндік берген прекурсорлар ретінде металл-органикалық қаңқалы құрылымдарды (МОҚҚ) пайдалануға бағытталды. Осы бағытта (*Chem. Eng. J. 2019. Vol. 360, P. 75–88*) жұмысы MIL-125 негізінде темір иондарын сіңіру әдісімен және кейінгі термиялық өңдеу арқылы темірмен легирленген TiO_2 алудың мүмкіндігін көрсетті. Scopus дерекқорындағы соңғы екі онжылдықтағы жарияланымдар «TiO_2-ні металдармен легирлеу» тақырыбы бойынша зерттеу жұмыстарының артқанын айғақтайды. Металдармен және бейметалдармен легирлеумен қатар TiO_2 негізіндегі гетероқұрылымдарды синтездеу бағыты да белсенді дамуда. Мәселен, (*ACS Mater. Au 2021, Vol.1(1), P. 37–54*) жұмысында графен оксидін (GO) екінші жартылай өткізгіш ретінде қолданудың перспективті екенін көрсетті: оны енгізу e^-/h^+ рекомбинациясын төмендетіп, көрінетін аймақтағы жұтылуды жақсартады.

Зерттеудің мақсаты: NH_2-MIL-125 типті металл-органикалық қаңқалы құрылымдарды термиялық ыдырату арқылы TiO_2 нанобөлшектерін және оның негізіндегі гетероқұрылымдарды алу әрі олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.

Зерттеудің міндеттері:

- NH_2-MIL-125 түріндегі МОҚҚ негізінде алынатын N-TiO_2 нанобөлшектерін синтездеудің оңтайлы шарттарын келесі параметрлерді өзгерту арқылы анықтау: күйдіру температурасы және прекурсорлардың арақатынасы.
- Органикалық ластағыштардың, ципрофлоксациннің және Orange II-нің модельдік ерітінділерінде фотокаталитикалық белсенділігі ең жоғары фотокатализаторды анықтау.
- Таңдалған фотокатализаторға сипаттама жүргізу, фотобелсенді бөлшектерді анықтау және фотокатализ схемасын ұсыну.

Зерттеу нысандары: Fe^{3+} иондарымен легирленген TiO_2 нанобөлшектері және TiO_2/GO типті гетероқұрылымдар

Зерттеу пәні: азотпен легирленген TiO_2 алу және оның модификациясы (графен оксиді, Fe^{3+} иондары), сонымен қатар олардың құрылымын, сипаттамаларын, органикалық ластағыштарды ыдыратуға арналған фотокаталитикалық белсенділігін зерттеу.

Зерттеу әдістері: сольвотермиялық синтез, сіңіру әдісі (импрегнация), рентгенфазалық талдау (РФА), УК-көрінетін диффузиялық шағылысу спектроскопиясы, Фурье-ИК-спектроскопия, сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ), трансмиссиялық электрондық микроскопия (ТЭМ), энергодисперсиялық рентгендік спектроскопия (ЭДС), рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия, термиялық талдау (ТГ/ДТА), УК-көрінетін аймақ спектрофотометрі, потенциостат-гальваностат, БЭТ-талдау.

Ғылыми жаңалығы:

1. TiO_2 нанобөлшектерін синтездеу параметрлері арасындағы байланыс анықталды: «термиялық өңдеу температурасы → құрылым → фотобелсенділік». 450 °C кезінде анатаз фазасы түзіледі, ал рутил фазасының үлесі елеусіз болады, кеуек өлшемдері ~3,8-10 нм диапазонында болады.

2. Алғаш рет легирлеуші ионның оңтайлы концентрациясы анықталды: ол мәнде фотогенерацияланған заряд тасымалдаушылардың рекомбинациясының бәсеңдеуінен

фотокаталитикалық белсенділігі (жылдамдық константасы бойынша) темірсіз N-TiO_2-мен салыстырғанда жоғары.

3. GO енгізу фотокатализатордың жұмысын келесі факторлар есебінен жақсартатыны көрсетілді: (i) фотогенерацияланған электрондар мен тесіктердің анағұрлым тиімді бөлінуі; (ii) органикалық молекулаларға қатысты адсорбциялық сыйымдылықтың артуы; (iii) GO-ның өткізгіш π-жүйесі бойынша электрондардың жеделдетілген тасымалдануы. Көрінетін жарықпен сәулелендіргенде алынған гетероқұрылымдардың реакция жылдамдық константалары бастапқы N-TiO_2 мен анатазға қарағанда жоғары екені анықталды.

Теориялық маңыздылығы.

Жартылай өткізгіш TiO_2-ні темірмен легирлеу немесе N-TiO_2/GO типті гетероқұрылымдарды алу зарядтың фазааралық тасымалдануын күшейтіп, тасымалдаушылардың рекомбинация жылдамдығын төмендететіні және бірнеше ретті қайталау кезінде каталитикалық белсенділіктің тұрақтылығын қамтамасыз ететіні көрсетілді. Сонымен бірге легирлеуші элементтердің оңтайлы концентрациясыларынан асып кету рекомбинация орталықтары мен электрон-тесік жұптары үшін тұзақтардың түзілуіне әкелуі мүмкін, бұл материалдың фотокаталитикалық белсенділігін төмендетеді. Белсенді бөлшектердің жұтқыштарымен жүргізілген тәжірибелер нәтижелері негізінде фотокаталитикалық реакциялар схемасы ұсынылды, оған сәйкес, көрінетін жарықпен сәулелендірген кезде N-TiO_2-де заряд тасымалдаушылар түзіледі: электрондар өткізгіштік аймағына өтеді және әрі қарай GO-ға тасымалданады, онда O_2 тотықсызданып $\bullet O_2^-$ (және кейінгі оттекқұрамды радикалдар) түзіледі, ал валенттік аймақтағы тесіктер H_2O/OH^- тотықтырып •OH түзеді; $\bullet O_2^-$/•OH жиынтығы органикалық молекулалардың жедел ыдырауын қамтамасыз етеді. МОҚҚ синтезінің және олардың негізіндегі фотокатализаторларды алудың анықталған оңтайлы шарттары бейорганикалық синтездегі құнды теориялық мәліметтер болып табылады. Сонымен қатар фотокаталитикалық тотығу механизмдері туралы алынған мәліметтер көрінетін жарық аймағында гетероқұрылымдардың қатысуымен жүретін фотокатализ теориясына үлес қосады.

Практикалық маңыздылығы: Алынған фотокатализаторлардың көрінетін жарық аймағындағы фотобелсенділігі оларды ағынды және жерүсті суларындағы органикалық қосылыстарды (бояғыштар, фармпрепараттар) жою үшін қолданылуға мүмкіндік береді. МОҚҚ синтезінің және олардың негізіндегі фотокатализаторларды алудың анықталған оңтайлы шарттары титан диоксиді негізіндегі тиімді фотокатализаторларды алу үшін қолданылуы мүмкін.

Қорғауға шығарылатын негізгі қағидалар:

- NH_2-MIL-125 типті МОҚҚ-ты (NH_2-BDC:$Ti(OPr)_4$ мольдік қатынасы = 3,3:1) ауа атмосферасында 450 °C-та күйдіру анатаз фазасының түзілуі үшін оңтайлы температура болып табылады және ол көрінетін жарық аймағында фотокаталитикалық белсенділік көрсетеді (I_0 = 30 мВт/см^2 кезінде ципрофлоксацинді ыдырату жылдамдық костантасы $k = (13{,}30 \pm 0{,}29) \times 10^{-3}$ мин$^{-1}$).
- Темір иондарын немесе графен оксидін N-TiO_2 құрамына енгізу бастапқы N-TiO_2-мен салыстырғанда көрінетін жарық аймағындағы фотокаталитикалық белсенділіктің артуына алып келеді. Көрінетін жарық аймағындағы ең жоғары фотокаталитикалық белсенділік 20 масс.% графен оксиді қосылған МОҚҚ (NH_2-MIL-125) негізіндегі қоспаны 450 °C-та термолиздеу нәтижесінде алынған N-TiO_2/GO үлгілерінде байқалды (I_0 = 30 мВт/см^2 кезінде Orange II-ні ыдырату жылдамдық константасы $k = (16{,}2 \pm 1{,}4) \times 10^{-3}$ мин$^{-1}$).
- Супероксид-радикалдар ($\bullet O_2^-$), гидроксил-радикалдар (•OH), синглетті оттек ($^1O_2$) N-TiO_2/30 мас.% GO негізіндегі гетероқұрылымдардың қатысуымен жүретін

фотокатализ кезінде органикалық қосылыстардың фотоыдырауындағы негізгі белсенді бөлшектер болып табылады.

Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері 5 ғылыми жұмыста жарияланды, оның ішінде:

● Bakhadur, A., Alem, H., Carré, V., Gries, T., Balan, L., Cantin, J. L., Ghouti Medjahdi, **Orazov Z.,** Uralbekov B., Schneider, R. Porous nitrogen-doped TiO_2/graphene oxide derived from H_2N-MIL-125 (Ti)/graphene oxide composites as highly efficient visible light active photocatalysts for the degradation of dyes and carbamazepine. Applied Surface Science, 164466, 714 (2025). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164466 (2024 жылғы деректер бойынша WoS - Q1, Impact Factor 6.9; Scopus - Процентиль 90%, CiteScore 13.4). Докторанттың жеке үлесі: NH_2-MIL-125 металл-органикалық қаңқалы құрылымдарын синтездеу бойынша эксперименттік жұмыстарды жүргізу және сольвотермалды синтез шарттарын іріктеу, сондай-ақ сипаттама беруге қатысу, үлгілердің фотокаталитикалық белсенділігін бағалау және алынған деректерді интерпретациялау.

● Tulebekov, Y., **Orazov, Z.**, Satybaldiyev, B., Snow, D. D., Schneider, R., & Uralbekov, B. Reaction steps in heterogeneous photocatalytic oxidation of toluene in gas phase—A review. Molecules, 28(18), 6451 (2023). https://doi.org/10.3390/molecules28186451 (2024 жылғы деректер бойынша WoS - Q1, Impact Factor 4.6; Scopus - Процентиль 81%, CiteScore 8.6). Докторанттың үлесі: әдебиеттерді талдап, фотокатализдің жалпы қағидаттарына негізделген бөлімдерді жазу.

● **Orazov, Z. K.,** Tulebekov, Y., Bakhadur, A. M., Uralbekov, B. M. Кинетическая модель фотокаталитического окисления красителя (Orange II) супероксид радикалами. Chemical Bulletin of Kazakh National University, 110(4), 4-10. (2023). https://doi.org/10.3390/molecules28186451 (2024 жылғы деректер бойынша WoS - Q4, Impact Factor 0.3). Докторанттың жеке үлесі: фотокаталитикалық белсенділікті бағалау бойынша эксперименттік жұмыстарды орындау, ыдыраудың болжамды механизмін анықтау және ыдыраудың кинетикалық моделін ұсыну, сондай-ақ нәтижелерді интерпретациялау және мақаланы жазу.

● Халықаралық конференциялар мен симпозиумдарда ұсынылған 2 баяндаманың тезистерінде. Докторанттың жарияланымдарды дайындау кезіндегі үлесі: NH_2-MIL-125 металл-органикалық қаңқалы құрылымдарынан легирленген TiO_2 нанобөлшектерін алу бойынша эксперименттік зерттеулер жүргізу, сондай-ақ физика-химиялық талдауларға қатысу.

Диссертациялық зерттеу нәтижелері бойынша төмендегідей қорытындылар жасалды:

1. Синтез шарттарын (прекурсорлардың арақатынасы, синтездің ұзақтығы, күйдіру температурасы) өзгерту арқылы кеуекті наноөлшемді TiO_2 бөлшектері алынды. Сольвотермалды синтез әдісімен NH_2-MIL-125 металл-органикалық қаңқалы құрылымдары ($S_{БЭТ}$ = 415,5 $м^2/г$) және жоғары кристалды NH_2-MIL-125 ($S_{БЭТ}$ = 1076 $м^2/г$) алынды, оларды әрі қарай күйдіру нәтижесінде кеуектілігі сақталған N-TiO_2 ($S_{БЭТ}$ = 107,8 $м^2/г$) және жоғары кристалды МОҚҚ-тан алынған N-TiO_2 ($S_{БЭТ}$ = 72,5 $м^2/г$) алынды, алынған барлық материалдар РФА және ИК-Фурье-спектроскопия әдістерімен сипатталды.

2. Диффузиялық шағылысу спектроскопиясы әдісімен алынған оптикалық қасиеттерді және синтезделген N-TiO_2 нанобөлшектерінің фотокаталитикалық белсенділігін бағалау NH_2-MIL-125 (I) МОҚҚ-ты күйдіргеннен кейін алынған нанобөлшектердің көрінетін жарықта жоғары фотокаталитикалық белсенділік көрсететінін анықтады ($(13,3 \pm 0,3) \times 10^{-3}$ $мин^{-1}$ *vs* $(4,47 \pm 0,21) \times 10^{-3}$ $мин^{-1}$).

3. NH_2-MIL-125 МОҚҚ-ын Fe^{3+} иондарымен сіңіру (0,3; 0,7; 1 моль.%)

фотокаталитикалық белсенділікті арттырады, бұл ретте 0,7 моль.% – оңтайлы концентрация, одан жоғары не төмен болғанда материалдың фотокаталитикалық белсенділігі төмендейді. Оптикалық қасиеттерді зерттеу Fe^{3+} иондарының әсерін тыйым салынған аймақ енінің азаюы мен жарық сіңірудің көрінетін аймаққа ығысуы арқылы көрсетті. ИК-Фурье-спектроскопия әдісімен сипаттау құрылымдық өзгерістердің байқалмағанын көрсетті.

4. NH_2-MIL-125/GO композитін 450 °C-та күйдіру N-TiO_2/GO гетероқұрылымдарын береді және бұл құрылым титан диоксидінің анатаз фазасынан тұрады (РФА), өлшемі 13 ± 3 нм болатын N-TiO_2 бөлшектері GO парақшаларында орналасады (ТЭМ/ЭДС), меншікті беттік ауданы 131 $м^2$/г-ға дейін және 9 нм мезокеуектері бар (N_2-адсорбция). Раман-спектроскопиясындағы төмен жиілікті шың орнының ығысуы оттек вакансияларының түзілуін көрсетті, ал РФЭС деректері бойынша N 1s спектрін жіктеу нәтижесінде азоттың екі күйі анықталды: ~398,3 эВ шыңы орынбасушы N-ге (N–Ti–O байланыстары) және ~400,9 эВ шыңы интерстициалды N-ге (Ti–O–N байланыстары) сәйкес келеді. Нанокомпозиттер көрінетін аймақта жарықты сіңіруге ие және тыйым салынған аймақ ені 3,12 эВ болады.

5. Оңтайлы құрам – 30 мас.% GO бар N-TiO_2/GO. Orange II 4 сағатта және Эозин Y 30 минутта, ал карбамазепин – көрінетін жарықта 210 минутта толық ыдырайды; фотодеградация жылдамдығы псевдо-бірінші ретті кинетикамен сипатталады. 5 рет қайталанатын циклден кейін нанокомпозиттердің фотоактивтілігі 93 % деңгейінде сақталады, айқын фазалық өзгерістер мен агломерация байқалмайды.

6. ФЛ-спектроскопиясы мен фототок нәтижелері GO қосылған кезде GO электрондардың акцепторы ретінде әрекет етіп, рекомбинацияны төмендететіні анықталды. ДМСО, АО, NaN_3, t-BuOH және TEMPOL сияқты жұтқыштарды қосу $•O_2^-$ (доминирлеуші), h^+, $^1O_2$ және •OH белсенді бөлшектерінің фотоыдырау реакцияларында маңызды рөл атқаратынын көрсетті, себебі тиісті жұтқыштарды енгізу фотодеградация тиімділігінің сәйкесінше 0, 28, 35 және 51 %-ға дейін төмендеуіне алып келеді.

Қойылған міндеттердің орындалу толықтығын бағалау. Осы диссертациялық жұмыстың мақсаттарына қол жеткізу үшін тұжырымдалған барлық міндеттер сәтті орындалды. Сольвотермиялық синтез және сіңіру әдістерін қолдана отырып, кейін 450 °C-та күйдіру арқылы Fe^{3+} иондарымен легирленген TiO_2 қосылыстары, сондай-ақ графен оксидімен гетероқұрылымдар синтезделді. МОҚҚ синтезінің және оның күйдірілуінің оңтайлы шарттары анықталды. Барлық үлгілер 450 °C-та 10 °C/мин қыздыру жылдамдығымен 2 сағат бойы күйдірілді, бұл қолайлы фазалық тазалықты және оның көрінетін жарық аймағындағы фотокаталитикалық белсенділігін қамтамасыз етті. N-TiO_2-x %Fe және N-TiO_2/x %GO материалдарының фотокаталитикалық белсенділігін бағалау МОҚҚ синтезі шарттарына, енгізілген элементтер мен қосылыстардың концентрациясына байланысты тыйым салынған аймақты көрінетін аймаққа ығыстыру мүмкіндігін және электрон-тесік жұптарының рекомбинация процесіне әсерін көрсетті.

Ғылымның даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі. Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің гранттық қаржыландыру жобалары және «Жас Ғалым 2025-2027» бағдарламасы аясында орындалды: ГҚ «Ұшпа органикалық қосылыстарды жою үшін ауаны фотокаталитикалық тазартудың технологиясын дамыту» (ИРН AP09057924-ОТ-23), ГҚ «Көрінетін спектр аймағында ауаны тазартуға арналған TiO_2 негізіндегі гетероқұрылымды фотокатализаторларды әзірлеу» (ИРН AP19679298) және ЖҒ 2025-2027 «Органикалық ластаушы заттардың көрінетін жарықта фотокаталитикалық ыдырауы үшін TiO_2 негізіндегі жартылай өткізгіш наноұнтақтарды жасау» (ИРН AP25796519).