Қадір Меруерт Фазылханқызының

8D07112 – «Наноматериалдар және нанотехнологиялар» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алуға арналған

«МЕТАЛЛ ОКСИДТЕРІНІҢ КӨПФУНКЦИОНАЛДЫ НАНОКЕУЕКТІ МЕМБРАНАЛАРЫ ЖӘНЕ ОЛАРҒА НЕГІЗДЕЛГЕН НАНОТАЛШЫҚТАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ»

тақырыбындағы диссертациялық жұмысына

АҢДАТПА

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.