АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «6D074000 – Наноматериалы и нанотехнологии» (физика)

Мархабаева Айымкул Алихановна

Получение наноструктурированных материалов на основе оксидов цинка, вольфрама и исследование их свойств

Общие характеристики исследования

Диссертационная работа посвящена экспериментальному получению эффективных нанопорошков на основе вольфрамата цинка и оксида вольфрама для решения проблем очистки воды от органических соединений, наночастиц оксида вольфрама и восстановленного вольфрама для разработки электродов электрохимического хранения энергии, а также исследованию оптических и электрических свойств наноструктурированных поликристаллических пленок оксида цинка, обработанных в плазме водорода, перспективных для применения в люминофорах и газовых сенсорах.

Первая глава посвящена литературному обзору основных материалов фотокатализаторов, электродов для суперконденсаторов и требованиям к ним. Принцип и механизм очистки воды от загрязнений с помощью солнечного излучения и фотокатализаторов изложены с использованием современной литературы. Рассмотрены основные виды электрохимических устройств и механизмы хранения энергии с использованием оксидов металлов, способных к окислительно-восстановительным реакциям. Представлен обзор литературы по изучению оптических и электрических свойств наноматериалов на основе оксидов цинка и влияние технологических обработок на их свойства, также перспектива применения пленок ZnO.

Во второй главе диссертации представлены использованные методы синтеза и аналитические методики. В работе использованы такие методы синтеза нанопорошков, пленок на основе оксида цинка и вольфрама, как гидротермальный метод, темплантный метод с использованием волокнистой матрицы и метод пиролиза аэрозоля раствора прекурсоров. Отработан метод получения электродов для конденсаторов на основе частиц металлического вольфрама, покрытых пленкой оксида вольфрама. Использовались современные методы анализа: сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия для исследования морфологии полученных наноструктурированных образцов, спектры оптического пропускания, поглощения и диффузного отражения, спектры фотолюминесценции и рамановского рассеяния для исследования энергетического и фононного спектра, рентгеноструктурный анализ для определения фазового состава, методики циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда и

разряда, спектроскопии электрохимического импеданса для определения электрохимических свойств.

В третьей главе приведены результаты по исследованию функциональных свойств полученных фотокаталитически активных нанопорошков оксидов вольфрама, вольфрамата цинка, и изучению взаимосвязи основных характеристик с каталитическими свойствами полученных материалов.

Четвертая глава посвящена изучению структуры, морфологии и электрохимических характеристик электродов из образцов синтезированного оксида вольфрама и восстановленного оксида вольфрама с использованием методов циклической вольтамперометрии, импедансной спектроскопии и гальваностатического заряда-разряда.

В пятой главе представлены результаты по исследованию влияний технологических обработок на свойства наноструктурированных пленок оксида цинка.

Актуальность исследования

В настоящее время важной проблемой является загрязнение воды органическими соединениями и красителями из различных источников (например, текстильная промышленность, бумажная и целлюлозная промышленность, промышленности по производству красителей, фармацевтическая промышленность и т.д.). Некоторые вещества очень токсичны и опасны для живых организмов, и разработка эффективных методов удаления этих органических загрязнителей для сохранения окружающей среды привлекают большое внимание исследователей во всем мире. Одним из перспективных методов очистки воды от загрязнений является метод фотокатализа с использованием солнечного излучения и катализаторов. Несмотря на то, что фотокатализ относительно недавно начал использоваться в коммерческих и производственных целях, его применение быстро растет. Ведутся активные поиски эффективных фотокатализаторов, которые удовлетворяют таким требованиям к фотокатализаторам, как стабильность в водной среде, стабильность к фотокоррозии, высокий коэффициент поглощения солнечного излучения и безвредность. Количество исследований в этой области растет с каждым годом. Способы синтеза наноматериалов с контролируемыми свойствами и установление взаимосвязи каталитических свойств материалов с функциональными свойствами является ключевым аспектом современного фотокатализа.

Несмотря на существование различных технологий накопления и преобразования энергии, таких, как аккумуляторы, которые хорошо подходят для запасания и высвобождения энергии, разработка электродов с улучшенными параметрами по плотности энергии и мощности все еще актуальна. Новая тенденция создания современных устройств накопления энергии направлена на разработку устройств, обладающих свойствами как конденсаторов, так и батарей. Суперконденсаторы также рассматриваются в

качестве важного класса технологий накопления энергии, которая интенсивно развивается в настоящее время. Эта технология играет центральную роль в технике накопления и доставки энергии и отличается от аккумуляторов способностью очень быстро запасать и высвобождать энергию в течение коротких периодов зарядки/разрядки. Суперконденсаторы обеспечивают качество электропитания, а также безопасность и работоспособность других технологий накопления энергии путем регулирования пикового напряжения и смещения нагрузки в случае колебаний мощности и применения импульсной мощности.

Оксид цинка и наноразмерные структуры на его основе являются перспективными для применения во многих областях, таких как светоизлучающие диоды (LED), газовые сенсоры, биосенсоры, пьезоэлектрические структуры, тонкопленочные транзисторы. Высоко проводящие пленки ZnO также перспективны в качестве ТСО (прозрачный проводящий оксид) слоев для изготовления тонкопленочных солнечных элементов и прозрачных электронных компонентов. Свойства пленок оксида цинка могут быть настроены с помощью различных технологических обработок для получения требуемых характеристик.

Объекты исследования – фотокаталитические нанопорошки $ZnWO_4$, WO_3, электроды для конденсаторов из WO_3 и восстановленного WO_3. наноструктурированные поликристаллические пленки ZnO.

Предметом исследования является развитие методов получения наноматериалов на основе ZnO, WO_3 и $ZnWO_4$ и изучение их структуры, фотокаталитических, электрохимических, электрических и оптических свойств.

Целью диссертационной работы является развитие экспериментальных методов направленного синтеза наночастиц на основе оксидов цинка и вольфрама, пригодных для фотокаталитического разложения органических соединений и создания электродов для электрохимического хранения энергии, а также разработка методов улучшения электрических и фотолюминесцентных свойств наноструктурированных пленок ZnO.

Задачи исследования

1. Разработать режимы синтеза наночастиц на основе оксидов цинка и вольфрама с необходимыми свойствами;
2. Изучить влияние свойств полученных материалов на фотокаталитическую активность образцов, и на основе полученной информации осуществить выбор оптимальных технологических условий синтеза;
3. Разработать методы получения нанопорошков оксида вольфрама для изготовления электродов суперконденсаторов, исследовать их характеристики и разработать методы достижения высоких электрохимических параметров электродов;

4. Изучить влияние различных технологических обработок на оптические и электрические свойства наноструктурированных поликристаллических пленок ZnO.

Научная новизна диссертации

- обнаружен положительный эффект водородной обработки на фотокаталитическую активность образцов WO_3: фотокаталитическая активность исходного оксида WO_3 после восстановительной термообработки в атмосфере водорода при 450^{o}C увеличивалась более чем в два раза;
- синтезирован материал W@WO_3 со структурой «металлическое ядро-оксидная оболочка», состоящий из наночастиц вольфрама, покрытых тонким слоем оксида, полученный материал проявляет высокие электрохимические характеристики: электроды из W@WO_3 продемонстрировали емкость 272 Ф $г^{-1}$, тогда как емкость электродов из исходного оксида WO_3 составляла 56,8 Ф $г^{-1}$;
- обнаружено, что восстановление моноклинной модификации WO_3 приводит к формированию стабильной фазы вольфрама, в то время как восстановление гексогонального h-WO_3 приводит к преимущественному формированию метастабильного вольфрама beta-W;
- обнаружены обратимые изменения интенсивности межзонной ФЛ, которые коррелируют с изменениями электронной проводимости в образцах ZnO после кратковременной (3 минуты) обработки в водородной высокочастотной плазме: интенсивность ФЛ и электронная проводимость уменьшаются синхронно при выдержке образцов в темноте и увеличиваются при ультрафиолетовом освещении образцов.

Научная и практическая значимость исследования

Результаты, представленные в данной работе, расширяют представление о фотокаталитических процессах с использованием нанопорошков из WO_3 и $ZnWO_4$. Эти материалы могут быть использованы для очистки воды от промышленных отходов, таких, как различные органические соединения, в частности, красители, присутствие которых в водах является существенной экологической проблемой.

Разработка электродных материалов для суперконденсаторов важна для решения проблем эффективного хранения и использования электрической энергии при эксплуатации широкого круга устройств и оборудования.

Обнаруженный эффект увеличения интенсивности ФЛ и рост электрической проводимости пленок ZnO в результате кратковременной обработки в водородной плазме пленок ZnO, и обнаружение чувствительности фотолюминесцентных и электрических свойств образцов ZnO от ультрафиолетовой засветки может быть использовано для создания различных датчиков.

Основные положения, выносимые на защиту

- фотокаталитическая активность образцов WO_3 может быть существенно увеличена путем термической обработки в водородной атмосфере, что связано с формированием кислородных вакансий в материале;
- высокая удельная емкость электродов из WO_3 достигается формированием структур $W@WO_3$, имеющих металлическое ядро, покрытое тонким слоем оксидной оболочки, структуры $W@WO_3$ получены путем восстановления наночастиц оксида вольфрама при температурах $>450^oC$ в водородной атмосфере, при проведении процесса восстановления оксида вольфрама в оптимальных условиях емкостные характеристики структур $W@WO_3$ в 5-7 раз превышают характеристики исходного оксида;
- гексагональная фаза h-WO_3 может быть синтезирована методом пиролиза аэрозоля при температурах $<500^oC$, пиролиз при более высоких температурах приводит к получению моноклинного WO_3, водородное восстановление гексагонального WO_3 позволяет формировать метастабильную фазу beta-W, а водородное восстановление моноклинного WO_3 позволяет получать стабильную фазу металлического вольфрама;
- значительное увеличение интенсивности межзонной фотолюминесценции и одновременный рост электрической проводимости в наноструктурированных пленках ZnO достигается в результате кратковременной их обработки в водородной плазме за счет формирования в пленках высокой концентрации мелких доноров.

Апробация проведенных исследований. Результаты данной работы обсуждались и докладывались на следующих международных и зарубежных конференциях, семинарах: 9-ая Международная научная конференция «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование». г. Алматы, КазНУ им. аль-Фараби, 2016; 4-ая международная конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов (Сарсембиновские чтения)», г. Алматы, КазНУ им. аль-Фараби, 2016 г; Международные Сатпаевские чтения «Конкурентоспособность технической науки и образования» РК, г. Алматы, КазНТУ им. К.И. Сатпаева, 2016 г; 8 Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия,2016; Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2016): International Congress, October 2–7, 2016, Tomsk, Russia; Международная научно-техническая и научно-методическая конференция «Современные технологии в науке и образовании» СТНО-2017, Рязань 2017; 18th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, Tomsk, Russia, 2018; 11-ая Международная научная конференция «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование», г. Алматы,

КазНУ им. аль-Фараби, 2018; Second Annual Meeting of Kazakh Physical Society, Kazakh British Technical university, Almaty, 6-8 June 2019.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 20 печатных работ, из них 2 статьи, входящие в информационный ресурс Scopus (Elsevier, Нидерланды), 1 статья, входящая в базу данных Web of Science (Clarivate Analytics, США), 3 в научных изданиях, рекомендованных в ККСОН МОНРК, 1 статья в журналах РИНЦ, 1 статья в казахстанских изданиях на английском языке и 12 тезисов и докладов в трудах международных конференции.

Связь темы диссертации с планами научных работ

Данная диссертационная работа выполнена в рамках научных проектов 0118РК00202 «Разработка технологий получения наноструктурированных оксидных полупроводников для широкого спектра применения» (2018-2020 гг.) и 0115РК00520 «Синтез и исследование свойств фотокаталитических материалов на основе наноструктурированных полупроводников» (2015-2017 гг.).

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, заключения и списка литературы, содержащего 189 наименований. Работа изложена на 101 страницах машинописного текста, включая 61 рисунка, 3 таблицы и 1 приложение.