ҚУАНЫШБЕКОВ ТІЛЕК ҚУАНЫШБЕКҰЛЫ

«6D071000 – Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы бойынша философия докторы (Ph.D.) ғылыми дәрежесіне ізденіс «Функцияландырылған аз қабатты графен наноқұрылымдарының қасиеттерін зерттеу» тақырыбындағы диссертациялық жұмысына

АҢДАТПА

Жұмыстың жалпы сипаттамасы

Жалпы көзқараста, бұл жұмыс функцияландырылған аз қабатты графен наноқұрылымдарының қасиеттері зерттелген

Бірінші бөлім графенді, функцияландырылған бірнеше қабатты графен наноқұрылымдардың (ФАҚГН), графенді, ФАҚГН, ФАҚГН мембранасын синтездеу, ФАҚГН қалпына келтіру, компьютерлік модельдеу негіздері, компьютерлік модельдеу әдістерінің классификациясы, ФАҚГН компьютерлік модельдеу, Ga мен функцияландырылған графен, ФАҚГН мембранасын ылғалдылық сенсоры ретінде қолдану және оның өнімділігін салыстыру бойынша әдебиетке шолу ұсынылған.

Диссертациялық жұмыстың екінші бөлімінде ФАҚГН зерттеуіндегі негізгі әдістер ұсынылған. Пайдаланылған ғылыми-зерттеу жабдықтардың негізгі сипаттамалары қарастырылды. Зерттеу барысында мынадай әдістер пайдаланылды: СЭМ және ЭДС; Раман спектроскопиясы; AFM; ТГА; XRD; Оптикалық микроскоп; Лямбда 35 спектрофотометрі.

Үшінші бөлімде Ga мен функционализацияланған графеннің, аз қабатты графеннің, ФАҚГН және қалпына келтірілген ФАҚГН бойынша кейбір ықтимал тұрақты құрылымдардың компьютерлік модельдеу, сонымен қатар ФАҚГН синтездеу, ФАҚГН пленкаларын және мембраналарын өндіру, әртүрлі температурада ФАҚГН пленкалары мен мембраналарын жылулық қалпына келтіру және олардың оптикалық, электрикалық қасиеттерін зерттеу, ФАҚГН мембранасының негізінде ылғалдылық сенсорын жасау. Ең егжей-тегжейлі нәтижелер ФАҚГН мембранасының құрамына және құрылымына, ФАҚГН пленкалары мен мембраналарының қалыңдығына, сондай-ақ аралық интервалдар және Раман шашырау шыңдарының арақатынасы мен қарқындылықтардың өзгеруіне температураның әсер етуі туралы ұсынылған. Сонымен қатар, ФАҚГН мембранасына негізделген ылғалдылық сенсорының электрофизикалық сипаттамалары және басқа да ұқсас датчиктермен өнімділікті салыстыру нәтижелері келтірілген.

Тақырыптың өзектілігі

Белгілі болғандай, графен бұл – sp^2 электронның конфигурациясы арқылы өзара байланысқан көміртек атомдарының екі өлшемді алтыбұрыштық құрылымы. Өзінің бірегей механикалық, электрлік және оптикалық сипаттамаларының арқасында, графен, функционалды графен және оның құрылымдық құрылымдары ғылым мен техниканың әр түрлі салаларына қызығушылық тудыратын объект болып қала береді. Сонымен қатар, графен

және оның құрылымдық құрылымдары әртүрлі газ датчиктерін, ылғалдылық датчиктерін, электронды құрылғыларды, электр көздерін, атап айтқанда литий-ион батареяларын өндіруде, наноэлектроника, әскери техника және медицина, әуе кемелерін өндіру сияқты әртүрлі өндірістерде қолдануға болатын перспективті материалдар ретінде қарастырылады.

Графенді зерттеудің негізгі бағыттарының бірі оны модификациялауды зерттеу болып табылады, мысалы, графен оксиді, функционалданған аз қабатты графен (ФАҚГН) деп аталады. Графен оксиді (ФАҚГН) – графеннің оксид формасы, атомдық жұқа парақ тәріздес, суда дисперсті зат болып табылатын және құрамында көптеген оттегі топтары бар, онда оттегі химиялық тотығу арқылы графенге енгізіледі.

Графеннің функционализациясы әртүрлі әдістермен, атап айтқанда, радиациялық ақаулар, гидрирлеу, тотығу және т.б. жасау арқылы жүзеге асырылуы мүмкін. Графенді H_2SO_4, HNO_3, $KMnO_4$ сияқты күшті қышқылдар арқылы функционализациялау кезінде көлемді графиттің негізгі жазықтығында гидроксил және эпоксидтік, шетінде карбонильді және карбоксильді топтар болады, нәтижесінде функционализацияланған графен жартылай өткізгіш болып табылады, сондықтан графеннен айырмашылығы оның практикалық қолдану кеңейтеді. Осыған байланысты функционализацияланған графен өзекті материал және жартылай өткізгіш электроникада, биосенсорларда, суперконденсаторларда, түрлі газ датчиктерін, ылғалдылық сенсорларын, органикалық электродтарды, жарықдиодты және т.б. жасауда кең қолданысқа ие.

Екінші жағынан, оттекті құрамды топтарды жою арқылы функционализацияланған графеннің парақтарын қалпына келтіру аса өзекті міндет болып табылады. Функционализацияланған графеннің қалпына келтірілген парақтары әдетте химиялық өндірілген графендердің бір түрі ретінде қарастырылады және функционалданған аз қабатты графен (ФАҚГН), химиялық модификацияланған графен, түрлендірілген графен немесе қалпына келтірілген графен сияқты бірнеше атауға ие.

ФАҚГН-нің ең тартымды ерекшелігі оның электрлік және оптикалық сипаттамаларының өзгеруі болып табылады, ол оттектті құрамды функционалды топтарды жою арқылы ФАҚГН пленкалары мен мембраналарды ауа атмосферасында және сутегі атмосферасында оңтайлы температурада термиялық қалпына келтірумен жүзеге асырылады. Сондай-ақ, термиялық қалпына келтіру графен және графенге ұқсас материалдарды ауқымды көлемде өндіруге мүмкіндік береді, әлі күнге дейін өзекті мәселе болып отыр, осы күнге дейін зерттеушілер ауқымды және қол жетімді өндіріс технологиясына жетуге тырысуда.

Соңғы бірнеше жылда графенді радиациялық әдістерді қолданып, функционализацияға назар аударылды, мысалы, радиациялық ақаулардың қалыптасуы және оларды Ga, As, N, B, S сияқты әртүрлі элементтердің атомдары арқылы функционализациялау. Өндірілген функционализацияланған графен наноқұрылымдары наноэлектроникада, сезімтал датчиктерде, қуат

көздерінде, икемді электронды және қуатты құрылғыларда пайдалану үшін перспективалы болып табылады.

Бірақ әр түрлі элементтердің жекелеген атомдары арқылы функционализацияланған графен элементтерінің тұрақты атомдық конфигурациясының, олардың графен наноқұрылымдарда қалай алынатыны және қажетті сипаттамаларды қалай алу керектігі әлі де анық түсінксіз. Кейбір жағдайларда бұл мәселелерді шешу тәжірибелік зерттеулер мен деректерді дұрыс түсіндірудің күрделі міндеті болып табылады, сондықтан компьютерлік модельдеу функционализацияланған графен наноқұрылымдардың физикалық және химиялық қасиеттерін жақсырақ түсіну және олардың сипаттамаларын болжау үшін өте тиімді зерттеу құралы болып табылады. Осыған байланысты, диссертациялық жұмыстың бағыттарының бірі Ga мен функционализацияланған графен және аз қабатты гафеннің кейбір ықтимал тұрақты конструкцияларын компьютерлік модельдеу нәтижелері, сондай-ақ олардың энергетикалық және құрылымдық сипаттамаларының негізгі принциптерін зерттеу болып табылады.

Бұл жұмыстың маңызды міндеттерінің бірі – өнеркәсіптік, ауылшаруашылық және адам қызметінің қоршаған ортасының ылғалдылығын өлшеуде және бақылауда өте маңызды болып табылатын оның электрофизикалық сипаттамаларын зерттеу және оның абсорбция қасиеттеріне байланысты ФАҚГН мембранасының негізіндегі сезімтал ылғалдылық сенсорын жасау. Қазіргі заманғы сенсорлармен салыстырғанда біздің ылғалдылық сенсорымыз ылғалдылықты өлшеудің кең ауқымын, бірдей жауап пен қалпына келтіру уақытын, сондай-ақ қоршаған ортаның ылғалдылығының түрлі деңгейлерінде тұрақтылықты қамтамасыз етеді және жоғары технологияны қажет етпейтін төмен құны, агрессивті ортада жұмыс жасау және тұрақтылық сияқты ең маңызды қасиеттерге ие.

Осылайша, ФАҚГН, пленкалар мен мембраналарды өндіру технологиясын жасау, оңтайлы термиялық қалпына келтіруде ФАҚГН пленкаларының оптикалық, электрлік қасиеттерін зерттеу, термиялық қалпына келтіруден кейін ФАҚГН мембранасының құрылымы мен құрамына әсерін зерттеу және ФАҚГН мембранасын ылғалдылық сенсорында қолдану материалтану саласындағы өзекті міндет.

Зерттеудің мақсаты

ФАҚГН синтезі және компьютерлік модельдеу, ФАҚГН пленкалары мен мембраналарын дайындау және әртүрлі температураларда термиялық төмендетуден кейін олардың физико-химиялық қасиеттерін зерттеу.

Зерттеудің міндеттері

1. ФАҚГН-ның компьютерлік модельдерін құру, Ga атомымен функционализацияланған графеннің және аз қабатты графеннің кейбір тұрақты құрылымдары, графен және оттегі арасындағы байланыстардың әртүрлі түрлері

және олардың энергетикалық байланыстарын және құрылымдық сипаттамаларын есептеу;

2. ФАҚГН синтезі және ФАҚГН пленкаларының дайындалуы және 80 °C, 120 °C, 160 °C, 200 °C, 240 °C, 280 °C температураларда термиялық қалпына келтіруден кейін ФАҚГН пленкаларының электрлік және оптикалық қасиеттерін зерттеу;

3. ФАҚГН мембранасын дайындау және сутегі атмосферасында 150 °C, 300 °C, 500 °C, 900 °C температураларда қалпына келтіру және осы үлгілердің құрылымы мен құрамына температураның әсерін зерттеу;

4. ФАҚГН мембранасының негізіндегі ылғалдылық сенсорын жасау және оның электрофизикалық сипаттамаларын зерттеу.

Зерттеу нысаны

Модификацияланған Хаммерс әдісімен алынған функцияландырылған аз қабатты графен нанокұрылымдарының қасиеттерін зерттеу

Зерттеу пәні

Функцияландырылған аз қабатты графен-нанокұрылымдардың құрылымы мен қасиеттері

Зерттеудің әдіснамалық негізі

Кванттық-механикалық әдістер; ФАҚГН өндіру технологиясы; қатты заттарды центрифугада сұйықтықтан бөлу, ультрадыбыстық әсер ету арқылы материалдардың жекелеген қабаттарын алу, вакуумды фильтрациялау техникасы (вакуумды-сүзгілеу), аналитикалық әдістері СЭМ және энергия дисперсті рентгендік спектроскопияны ЭДС), Раман спектроскопиясы, термогравиметриялық талдау, рентгендік дифракция, оптикалық микроскопия).

Зерттеудің ғылыми жаңалығы

1. Бірінші рет графенның Ga мен функционализацияланған типтік конфигурациялары және олардың атомдарының әртүрлі жерлерде орналасуы, графен мен оттегінің байланысының түрлерін, C-O және C-O-H функционализациялау тобының байланысу энергиясы, сонымен қатар ФАҚГН қалпына келтіру процесінің ықтимал компьютерлік модельдеуі есептелді.

2. Синтезделген үлгілердің элементтік анализі және оның электрофизикалық сипаттамаларының жиынтығы қышқыл қабыршақтану әдісімен алынған ФАҚГН ерітіндісіндегі қалдық қоспаларының ФАҚГН қасиеттеріне және қалпына келтіру процесіне теріс әсерін көрсетеді.

3. ФАҚГН-дағы аралық қашықтықтар арасындағы қатынастар мен қабыршақтардың қалыңдығы мен термогравиметрлік параметрлері және олардың электрлік және оптикалық қасиеттері бар термиялық қалпына келтіру кезінде олардың динамикасы зерттелді.

4. Жоғары тұрақтылықты (+/- 2%) симметриялық сигналға жауап беру және қалпына келтіру уақытымен салыстырмалы ылғалдылықтың кең

ауқымында (5-100%) жұмыс істейтін ФАҚГН мембранасы негізіндегі ылғалдылық сенсорын жасаудың қарапайым және арзан әдісі жасалды.

Зерттеудің ғылыми-практикалық маңыздылығы

1. ФАҚГН ықтимал тұрақты құрылымдарының компьютерлік модельдеуі материалдардың физикалық және химиялық қасиеттерін жақсы түсіну үшін өте тиімді зерттеу құралы ретінде жасалды. ФАҚГН пленкалары мен мембраналарын өндіру технологиясы әзірленді;

2. Ауа және сутегі атмосферасындағы қалпына келтірудің әртүрлі температурада функционалды оттегі құрамды топтарды жою арқылы ФАҚГН пленкаларының электрлік және оптикалық қасиеттерін өзгерту мүмкіндігі көрсетілген. Термиялық қалпына келтірілген жұқа пленкалар ФАҚГН оптоэлектроникада, электроникада, наноэлектроникада және т.б. пайдаланылуы мүмкін;

3. ФАҚГН термиялық қалпына келтірілген мембраналары дамыған бетіне ие болғандықтан электрондық құрылғыларда, электрлік көздерде, газ датчиктерінде перспективті материалдар ретінде қарастыруға мүмкіндік береді;

4. ФАҚГН-ның жеке мембраналарын вакуумдық сүзу әдісімен алу оны сезімталдығы жоғары ылғал сенсор ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Сенсордың электрофизикалық сипаттамалары эксперименталды түрде көрсетілді, атап айтқанда: ылғалдылық өлшемдерінің кең ауқымы, электр кедергісіне байланысты бірдей уақытта жауап беруі және қалпына келуі, сондай-ақ әртүрлі ылғалдылық деңгейіндегі жұмыс тұрақтылығы.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар

1. –О және –О-Н функционалдық топтарымен графен наноқұрылымдарын конфигурацияларын функционалдық теория тығыздығын қолдана отырып компьютерлік модельдеу негізінде химиялық байланыстардың ұзындығы мен энергиясы көміртегі атомдарының бетіне (C - O = 1.45 Å) және шетіне (C - O = 1.2 Å) байланысты есептелінді сондай-ақ графен қабаттары арасындағы Ga атомының энергетикалық тұрғыдан қолайлы жағдайын орнату.

2. Функционализцияланған графен наноқұрылымдарыныңқабаттық ара қашықытығын 1,07 ден 0,37 нм-ге дейін сутегі атмосферасында 150-ден 900 ° С-қа дейін температуралық диапазонда қалпына келтіру арқылы жоғары бағдарланған құрылымды сақтап реттеуге болады.

3. Аз қабатты графен наноқұрлымдарындағы қалпына келтірілген графеннің төмен электрлік кедергі мәні хлор атомдары (Cl) мен күкірттен (S) концентрациясы 0,5% -дан аспайтын қалдық қоспалардан тазарту арқылы қол жеткізіледі.

4. Қалдық хлордың (Cl) және күкірттің (S) қоспаларының төмен концентрациясы бар функционализацияланған графен наноқұрылымдары су молекулаларының сіңірілуі үшін сезімтал материал болып табылады және ауқымды диапазонда (5-100%) симметриялық уақыт реакциясымен салыстырмалы ылғалдылықты тіркеу мүмкіндігін береді.

Эксперименттік және теориялық әдістер.

ФАҚГН құрамы мен құрылымы СЭМ және ЭДС, Raman спектроскопиясы, ТГА, рентгендік дифракция (XRD), ультракүлгін және көрінетін (UV-Vis) абсорбционды спектроскопия көмегімен зерттелді.

Автордың жеке қосқан үлесі

Автор ФАҚГН компьютерлік модельдерін жасау үшін Chem Office Materials Materials бағдарламалық жасақтамасын пайдаланып Dmol3 бағдарламалық пакетінде тығыздық функционалды теориясын (DFT) есептеу процесіне қатысты. Вакуумды сүзу әдісімен модификацияланған Hammers әдісін пайдалана отырып ФАҚГН пленка мен мембраналарын, ФАҚГН технологиясын әзірледі. ФАҚГН пленкалары ауада термиялық түрде қалпына келтірілді, олардың оптикалық және электрлік қасиеттері зерттелді және әртүрлі температурада сутегі атмосферасындағы қалпына келтірілгеннен кейін ФАҚГН мембранасының құрамы мен құрлысына температура әсерін зерттеді. ФАҚГН термогравиметриялық анализі өткізілді және оттек құрамындағы функционалдық топтар жойылған ФАҚГН қабыршықтары мен мембраналарының термиялық өңдеудің оңтайлы режимдерін анықтады, нәтижесінде оптикалық және электрлік сипаттамалары өзгертілді. ФАҚГН мембранасының негізіндегі ылғалдылық сенсоры құрылды және оның электрофизикалық сипаттамалары зерттелді.

Мақалалар

Диссертацияның негізінде 9 мақала жарияланды, оның ішінде 4 мақала Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда жарияланды.

Импакт-факторы бар журналдарда екі мақала жарық көрді Sensors & Transducers, 2019 (IF 0.3); Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2019 (IF 0.45) және республикалық және халықаралық конференцияларда жарияланған 3 тезис. Барлық осы жарияланымдар Ph.D. бағдарламалар кезінде жасалынды.

Диссертация тақырыбының ғылыми жұмыстар жоспарларымен байланысы

Бұл диссертация ҚР Білім және ғылым министрлігінің Ғылым комитетінің № AP05130413 гранттық жобасын қаржыландыру негізінде қаржыландырылған «Функционализациаланған графен наноқұрылымдарға негізделген қорғағыш жабынның технологиясын әзірлеу және зерттеу» жобасы шеңберінде жүзеге асырылды.

Диссертацияның көлемі мен құрылымы

Диссертациялық жұмыста символдар мен қысқартулардың тізімі, кіріспе, 3 бөлімнің негізгі бөлімі, қорытынды және сілтемелер тізімі бар. Жұмыста 100

бет бар, 52 сурет, 5 кесте және 206 атаудан тұратын пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады.