«6D074000 - Наноматериалдар және нанотехнологиялар» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алуға арналған диссертациясына

АҢДАТПА

Мархабаева Айымкүл Алихановна

Мырыш, вольфрам оксиді негізіндегі наноқұрылымдалған материалдар алу және олардың қасиеттерін зерттеу

Зерттеудің жалпы сипаттамасы

Диссертациялық жұмыс суды органикалық қосылыстардан тазарту мәселесін шешу үшін тиімді вольфрамат цинкі және вольфрам оксидінің наноұнтақтарын тәжірибелік жолмен алу әдістеріне, энергияны электрохимиялық жолмен сақтайтын электродтарды әзірлеуге арналған вольфрам мен вольфрам оксидінің нанобөлшектерін және люминофор, газ сенсорлері үшін қолдануға болатын сутегі плазмасында өңделген наноқұрылымдалған поликристалдық мырыш оксидінің оптикалық және электрлік қасиеттерін зерттеуге арналған.

Бірінші тарау негізгі фотокатализатор материалдарына және суперконденсаторларға арналған электродтардың түрлеріне шолу жасалған. Қазіргі заманауи әдебиеттерді қолдана отырып, күн сәулесі мен фотокатализаторлардың көмегімен суды ластанудан тазарту принципі мен механизмі сипатталған. Қышқылдану-қайта қалпына келу реакцияларына бейім металл оксидтері негізіндегі электрохимиялық құрылғылары және энергияны сақтау механизмдерінің негізгі түрлері қарастырылған. Мырыш оксиді негізіндегі наноматериалдардың оптикалық және электрлік қасиеттерін және олардың қасиеттеріне технологиялық өңдеудің әсерін зерттеуге арналған әдебиеттерге шолу, сондай-ақ ZnO пленкаларын қолдану маңыздылығы қарастырылған.

Диссертацияның екінші тарауында синтез және талдау әдістері ұсынылған. Бұл жұмыста мырыш оксиді мен вольфрам негізіндегі наноұнақтарды синтездеу үшін гидротермалдық әдіс, талшықты матрицаны пайдалану (темпланты) әдісі және аэрозоль бөлшектерін пиролиздеу әдісі қолданылды. Конденсаторларларға арналған вольфрам оксидінің қабықшасымен қапталған вольфрам металының негізінде электродтар алу технологиясы. Жұмыста қазіргі заманауи талдау әдістері қолданылды: алынған наноқұрылымды үлгілердің морфологиясын зерттеу үшін сканерлеуші және мөлдір (просвечивающая) электронды микроскопиясы, оптикалық спектроскопия: жұтылу, өту және диффузды шағылу спектрлері, фотолюминесценция және Раман спектроскопиясы, рентгендік фазалық құрылымды анализ, циклдік

вольтаметрлік әдістемесі, гальваностатикалық заряд разряд, электрохимиялық импеданс әдістері.

Үшінші тарауда фотокаталитикалық белсенді вольфрам оксиді мен мырыш вольфраматы наноұнақтарының функционалдық қасиеттері, негізгі сипаттамалары мен каталитикалық қасиеттері арасындағы байланысын зерттеу нәтижелері келтірілген.

Төртінші тарау циклдық вольтамметрия, импеданс спектроскопиясы және гальваностатикалық заряд разряд әдістерін қолдана отырып, синтезделген вольфрам оксидінің және қалпына келтірілген вольфрам үлгілерінен жасалған электродтардың электрохимиялық сипаттамаларын зерттеуге арналған.

Бесінші тарауда сутегі плазма атмосферасының наноқұрылымдалған поликристалды мырыш оксидінің қасиеттеріне әсері зерттелген.

Зерттеудің өзектілігі

Қазіргі уақытта судың органикалық қосылыстармен және бояғыштармен ластануы маңызды экологиялық мәселе болып табылады (мысалы, тоқыма өнеркәсібі, қағаз және целлюлоза өнеркәсібі, бояу өнеркәсібі, фармацевтика өнеркәсібі және т.б.). Кейбір заттар тірі организмдерге өте улы және қауіпті. Қоршаған ортаны сақтау үшін осы органикалық ластағыштарды жоюдың тиімді әдістерін жасау бүкіл әлемдегі зерттеушілердің назарын аударда. Суды ластанудан тазартудың тиімді әдістерінің бірі күн сәулесі мен катализаторларды қолдану арқылы фотокатализ әдісі болып табылады. Фотокатализ әдісі жақында пайда болғанына қарамастан, әдісті коммерциялық және өнеркәсіптік мақсатта пайдалану іске шығып кетті. Сулы ортадағы тұрақтылық, фотокоррозияға тұрақтылық және күн сәулесін жұту коэффициенті жоғары сияқты фотокатализдің талаптарын қанағаттандыратын тиімді фотокатализаторларды іздестіру жұмыстары жүргізілуде және жыл сайын осы саладағы зерттеулердің саны өсуде. Осындай талаптарға сай наноматериалдарды синтездеу және функционалды қасиеттері мен каталитикалық қасиеттерінің өзара байланысын анықтау әдістері қазіргі заманғы фотокатализдің негізгі аспектісі болып табылады.

Энергияны сақтау және түрлендіру үшін өте ыңғайлы батареялар сияқты технологиялардың болуына қарамастан, энергия тығыздығы мен қуаты жоғары электродтарды жасау өзекті болып қала береді. Қазіргі заманауи энергия сақтау құрылғыларын құрудың жаңа бағыты - конденсаторлар мен батареялардың қасиеттерін біріктіретін гибрид электродтарды жасау және дамытуға бағытталған. Суперконденсаторлар сонымен қатар қазіргі уақытта жылдам дамып жатқан энергияны сақтау технологиясының маңызды класы ретінде қарастырылады. Бұл технология энергияны сақтау және жеткізу технологиясында орталық рөл атқарады және тез уақыт арасында зарядтау/разрядтау кезеңінде энергияны өте тез шығарады, босатады. Электрмен жабдықтау сапасын, сонымен қатар ең жоғары кернеуді және

ауытқуды реттеу арқылы энергияны сақтаудың басқа технологияларының қауіпсіздігін және өнімділігін қамтамасыз етеді.

Мырыш оксиді және оның негізіндегі наноөлшемді құрылымдар жарық шығаратын диодтар (жарық диодтары), газ сенсорлары, биосенсорлар, пьезоэлектрлік құрылымдар, жұқа қабатты транзисторлар сияқты көптеген салаларда қолдануға қолайлы. ZnO жоғары өткізгішті қабықшалары жұқа қабатты күн батареялары мен мөлдір электронды компоненттерді өндіруге арналған МӨО (мөлдір өткізгіш оксиді) қабаттары ретінде маңызды материал болып табылады. Мырыш оксиді қабықтарының қажетті сипаттамаларын алу үшін әртүрлі технологиялық үрдістерді қолдана отырып реттеуге болады.

Зерттеу нысандары: $ZnWO_4$, WO_3 фотокаталитикалық наноұнтақтары, конденсатор электродтарына арналған WO_3 және қалпына келтірілген W нанобөлшектері, наноқұрылымдалған поликристалды ZnO қабықшалары.

Зерттеу пәндері: - ZnO, WO_3 және $ZnWO_4$ наноматериалдарын алу әдістерін дамыту және олардың құрылымдық, фотокаталитикалық, электрохимиялық, электрлік, оптикалық қасиеттерін зерттеу.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты - органикалық қосылыстардың фотокаталитикалық ыдырауына және электрохимиялық энергияны сақтауға арналған электродтар жасауға арналған мырыш және вольфрам оксидтері негізінде нанобөлшектерді бағытталған синтездеудің тәжірибелік әдістерін дамыту және наноқұрылымдалған поликристалды ZnO қабықшаларының электрлік және фотолюминесценциялық қасиеттерін жақсарту әдістерінің технологиясын жасау болып табылады.

Зерттеу міндеттері

1. Қажетті қасиеттері бар мырыш және вольфрам оксидтері негізінде нанобөлшектерді синтездеу режимдерін жасау;
2. Алынған материалдардың қасиеттерінің фотокаталитикалық белсенділігіне әсерін зерттеу және соның негізінде синтездің оңтайлы технологиялық жағдайларын таңдау;
3. Суперконденсаторлар үшін электродтар өндіруге арналған вольфрам оксидінің наноқұнақтарын алу әдістерін, олардың сипаттамаларын зерттеп, электродтардың жоғары электрохимиялық параметрлеріне қол жеткізу әдістерін жасау;
4. Наноқұрылымдалған ZnO поликристалды қабықшаларының оптикалық және электрлік қасиеттеріне әртүрлі технологиялық өңдеу жолдарының әсерін зерттеу.

Диссертацияның ғылыми жаңалығы:

- Сутегі атмосферасында өңдеудің WO_3 үлгілерінің фотокаталитикалық белсенділігіне оң әсері анықталды: сутегі атмосферасында 450°C температурада термиялық өңдеуден кейін алынған WO_3 оксиді наноұнтақтарының фотокаталитикалық белсенділігі екі еседен астам артты;

• «Металл ядро-оксид қабығы» құрылымы бар жұқа оксид қабатымен қапталған вольфрам нанобөлшектерінен тұратын W@WO3 материалы синтезделді, нәтижесінде алынған материал жоғары электрохимиялық сипаттамаларға ие: $W@WO_3$ электродтарының сыйымдылығы 272 Ф $г^{-1}$, ал бастапқы WO_3 оксидінің электродтары 56,8 Ф $г^{-1}$ сыйымдылықты көрсетті;

• WO_3 наноұнтақтарының моноклинді модификациясының сутегі атмосферасында қалпына келуі вольфрамның тұрақты фазасының пайда болуына, ал гексагоналды h-WO_3 құрылымы қалпына келгеннен кейін мета тұрақты вольфрам бета-W фазасының түзілуіне әкеледі;

• Жоғары жиіліктегі сутегі плазмасында қысқа мерзімді (3 минут) ZnO үлгілерін өңдеу электр өткізгіштіктің және фотолюминесценция интенсивтілігінің қарқынды қайтымды өсуіне әкеледі. Ультракүлгін сәулесімен сәулелендіру электр өткізгіштіктің және фотолюминесценция интенсивтілігінің ары қарай өсуіне әкеледі, қараңғыда олар қайта төмендейді.

Зерттеудің ғылыми және практикалық өзектілігі

Осы жұмыста келтірілген нәтижелер WO_3 және $ZnWO_4$ наноұнақтарын қолдану арқылы фотокаталитикалық процестер туралы түсініктерді кеңейтеді. Бұл материалдар суды әртүрлі органикалық қосылыстар, атап айтқанда бояғыштар сияқты өнеркәсіптік қалдықтардан тазарту үшін пайдаланылуы мүмкін, бұл суды тазартудағы маңызды экологиялық мәселе болып табылады.

Суперконденсаторларға арналған электродтық материалдарды жасау көптеген құрылғылар мен жабдықтарды пайдалану кезінде электр энергиясын тиімді сақтау және пайдалану мәселелерін шешуде маңызды.

ZnO қабыршақтарын сутегі плазмасында қысқа мерзімді өңдеу нәтижесінде ZnO қабыршақтарының электр өткізгіштігінің жоғарылауы және ZnO үлгінің ультрафиолет сәулесінен фотолюминесценттік және электрлік қасиеттерінің сезімталдығын анықтау әсерін әр түрлі сенсорларды жасау үшін қолдануға болады.

Қорғауға ұсынылатын негізгі жайттар:

• WO_3 үлгілерінің фотокаталитикалық белсенділігі сутегі атмосферасында термиялық өңдеу арқылы айтарлықтай артуы мүмкін, бұл материалдағы оттегі вакансияларының пайда болуымен байланысты;

WO_3 электродтарының жоғары меншікті сыйымдылығы оксид қабығының жұқа қабатымен қоршалған металл ядросы бар $W@WO_3$ құрылымның пайда болуы арқылы қол жеткізіледі; $W@WO_3$ құрылымдары вольфрам оксидінің нанобөлшектерін > 450 °C температурада сутектік атмосферада өңдеу арқылы алынады. $W@WO_3$ құрылымдарының меншікті сыйымдылық сипаттамалары бастапқы оксидтің сипаттамаларына қарағанда 5-7 есе жоғары;

• h-WO_3 гексагональды фазасын аэрозоль пиролизі әдісімен <500 °C температурада синтездеуге болады, одан жоғары температурада моноклинді WO_3 түзіледі, h-WO_3 вольфрам оксидін сутекті атмосферада өңдеу металдық вольфрамның метатұрақты beta-W фазасына, ал моноклинді вольфрам оксидін

сутекті атмосферада өңдеу металдық вольфрамның тұрақты фазасының түзілуіне әкеледі;

• сутегі плазмасында ZnO пленкаларын қысқа мерзімді өңдеу кезінде кіші донорлардың жоғары концентрациясы пайда болады, олардың пайда болуы жоларалық фотолюминесценцияның қарқындылығының едәуір артуына және ZnO қабықтарының электр өткізгіштігінің жоғарылауына әкеледі. Сондай-ақ ZnO үлгілерінің оптикалық және электрлік қасиеттерінің ультрафиолет сәулелеріне айтарлықтай тәуелділігіне байқалды.

Зерттеулерді тексеру. Осы жұмыстың нәтижелері келесі халықаралық және шетелдік конференцияларда, семинарларда талқыланды және баяндалды: «Физика мен іргелі дене тәрбиесінің заманауи жетістіктері» 9-шы Халықаралық ғылыми конференция. Алматы, ҚазҰУ әл-Фараби. 2016 жыл; «Конденсацияланған физика, нанотехнология және наноматериалдардың заманауи мәселелері (Сарсембин оқулары)» 4-ші халықаралық конференция. Алматы, ҚазҰУ әл-Фараби. 2016 жыл «Техникалық ғылым мен білімнің бәсекеге қабілеттілігі» халықаралық Сәтпаев оқулары, Алматы, ҚазҰТУ Қ.И.Сәтпаев. 2016 жыл «Негізгі ғылымдардың даму келешегі» студенттер, магистранттар және жас ғалымдардың 8-ші халықаралық конференциясы, Томск, Ресей, 2016; Энергетикалық ағындар және радиациялық әсерлер (EFRE-2016): Халықаралық конгресс, 2-7 қазан, 2016, Томск, Ресей - Томск, 2016; «Ғылым мен білімдегі заманауи технологиялар» халықаралық ғылыми-техникалық және ғылыми-әдістемелік конференция . Рязань 2017; Радиациялық физика және конденсацияланған заттардың химиясы бойынша 18-ші халықаралық конференция. Томск. Ресей. 2018 жыл; «Қазіргі заманғы физика және негізгі дене тәрбиесі» 11-ші халықаралық ғылыми конференция. Алматы, ҚазҰУ әл-Фараби. 2018 жыл; Қазақ физикалық қоғамының екінші жыл сайынғы жиналысы, Қазақ Британ техникалық университеті, Алматы, 6-8 маусым.

Жарияланымдар

Диссертациялық жұмыстың материалдары негізінде 20 шығарылымдар жарияланды, оның ішінде 2 мақала Scopus ақпараттық ресурстарына (Elsevier, Нидерланды), 1 мақала Web of Science мәліметтер базасына (Clarivate Analytics, АҚШ), 3 мақала Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитетінің ұсынған ғылыми басылымдарында, Ресейлік ғылыми дәйексөз индексі библиографиялық базасындағы журналдарында 1 мақала, ағылшын тіліндегі қазақстандық басылымдардағы 1 мақала және халықаралық конференциялар жинағында 12 тезис пен баяндама.

Диссертация тақырыбының ғылыми жұмыс жоспарларымен байланысы

Бұл диссертация 0118РК00202 «Наноқұрылымды жартылай өткізгіштер негізінде фотокаталитикалық материалдардың синтезі мен қасиеттерін зерттеу»

(2018-2020 жж.) және 0115РК00520 «Наноқұрылымды оксидті жартылай өткізгіштерді алуан түрлі технологиялармен жасау» ғылыми жобасының аясында орындалды (2015-2017 жж.).

Диссертацияның көлемі мен құрылымы

Диссертация кіріспеден, бес бөлімнен, қорытындыдан және 189 атаудан тұратын әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 101 парақтан, 61 суреттен, 3 кестеден және 1 қосымшадан тұрады.