АННОТАЦИЯ

диссертационной работы на тему

«Структурные особенности многофункциональных нанопористых мембран оксидов металлов и нановолокон на их основе»

представленной на соискание степени доктора философии (PhD)

по образовательной программе 8D07112 - «Наноматериалы и нанотехнологии»

Қадір Меруерт Фазылханқызы

Общая характеристика работы. В диссертационной работе представлены результаты исследования наноструктурированных многофункциональных пористых и волокнистых материалов на основе TiO_2 и Al_2O_3 с контролируемой морфологией. Исследованы структурные особенности и свойства, а также возможности применения металлооксидных нанопористых/нановолокнистых слоев.

Актуальность исследования. В последнее время наноструктуры оксида алюминия и диоксида титана, полученные методом электрохимического анодирования, вызывают всё больший интерес благодаря разнообразию их структурных особенностей и функциональных свойств. Возможность контролировать различные параметры и условия процесса анодирования открывает путь к получению требуемой морфологии (нанотрубки, нанопоры, нановолокна), включая размер пор, длину трубок, геометрию пор и расстояние между ними.

Наноструктуры на основе TiO_2 обладают широким спектром уникальных свойств, включая химическую стабильность, фотокаталитическую активность, биосовместимость, доступность, коррозионную стойкость, которые позволяют применять их в качестве фотокатализаторов, в солнечных элементах, в газовых датчиках, в суперконденсаторах, а также для создания самоочищающихся поверхностей и в качестве основы подложек для поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (SERS), используемого для детектирования малых концентраций различных веществ.

На сегодняшний день коммерческие SERS подложки основаны на различных периодических наноразмерных структурах золота (Au) или серебра (Ag), в которых наблюдается эффективное плазмонное резонансное поглощение электромагнитного излучения. Однако такие подложки являются довольно дорогостоящими, одноразовыми и производятся с помощью высокотехнологичных методик. Для того чтобы решить эту проблему активно исследуются комбинации Ag и Au с наноструктурированными поверхностями диоксида титана (TiO_2/Ag, TiO_2/Au). Важным преимуществом применения таких композитов в качестве SERS подложек является возможность создания развитой морфологии в форме нанотрубок и нановолокон из TiO_2, обеспечивающей высокую удельную поверхность для эффективной адсорбции и эффективного

плазмонного усиления сигнала, а также возможность многократного использования таких подложек за счет способности TiO_2 к самоочищению.

В данной работе при создании SERS подложек на основе нанотрубок и нановолокон диоксида титана в качестве плазмонного металла было выбрано серебро, поскольку в этом металле поверхностный плазмонный резонанс наболее ярко выражен по сравнению с другими плазмонными металлами, такими как золото или медь.

Аналогично наноструктурам диоксида титана, исследования наноструктурированного Al_2O_3 остаются актуальными благодаря его привлекательным физико-химическим свойствам, высокой адсорбционной способности, контролируемым структурным особенностям и морфологии, обеспечивающим широкое применение, в частности, в качестве сенсоров и фильтров. Кроме того, нанопористые сквозные мембраны на основе оксида алюминия активно используются для очистки воды от органических загрязнителей и выделения биологических молекул (ДНК, белки) в биомедицинских целях.

На сегодняшний день несмотря на успешное применение мембран на основе оксида алюминия для очистки воды существуют проблемы, связанные с гидрофобностью нанопористой поверхности и невысокой эффективностью, которые решаются посредством нанесения дополнительных слоев, химической функционализации и плазменной обработки, что усложняет процесс создания фильтров. В данной работе предлагается решить эту проблему путем структурной модификации пористых мембран Al_2O_3. Формирование нановолокон на поверхности пористых структур путем варьирования параметрами в едином процессе анодирования позволяет существенно повысить площадь удельной поверхности и степень гидрофильности, при сохранении простоты производства фильтров. Таким образом, комбинация нанопористых и нановолокнистых структур благодаря повышенной гидрофильности способствует быстрому и равномерному распределению жидкости по всей поверхности мембраны, а повышенная удельная поверхность нановолокон увеличивает контакт между фильтруемым раствором и мембраной, что повышает эффективность процесса фильтрации, позволяя удерживать более мелкие частицы загрязнителя.

Учитывая вышесказанное, получение металлооксидных материалов с заданной морфологией (нанопоры, нанотрубки, нановолокна) и изучение их структурных особенностей, имеющих значение для расширения областей их применения и повышения эффективности в уже используемых сферах, является актуальной темой исследования.

Объекты исследования. Наноструктурированные пористые/волокнистые слои на основе Al_2O_3, а также нанотрубки и нановолокна TiO_2, модифицированные серебром в форме наночастиц и нанопокрытий, соответственно.

Предмет исследования. Технологические условия процесса анодирования для получения пористых/трубчатых/волокнистых слоев на основе TiO_2 и Al_2O_3 с заданной морфологией и свойствами.

Цель диссертационного исследования. Синтез и изучение структурных особенностей металлооксидных нанористых и нановолокнистых слоев для выявления их функциональных свойств.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- отработка метода получения нанопористых и нановолокнистых структур на основе оксидов титана и алюминия, а также изучение влияния основных параметров процесса электрохимического анодирования на их морфологию;
- исследование нанотрубок и нановолокон TiO_2, модифицированных серебром в форме наночастиц и нанопокрытий, для использования в качестве SERS подложек;
- получение сквозных нановолокнистых мембран на основе пористого оксида алюминия и исследование их гидрофильных свойств и фильтрующей способности.

Методологическая база исследования – процесс электрохимического анодирования, химическое травление, термическая обработка, вакуумное термическое испарение, электрохимическое осаждение из раствора.

Научная новизна исследования:

1. Выявлено, что изменение морфологии формируемого диоксида титана от нанотрубок к нановолокнам с заданными структурными особенностями достигается путем управления параметрами анодирования.
2. Показано, что осаждение атомов серебра на наноструктурированные подложки TiO_2 зависит от морфологии подложек: на нанотрубках TiO_2 формируются наночастицы, а на нановолокнах TiO_2 - нанопленки. При этом установлено, что структура на основе нановолокон TiO_2, покрытых серебром, обеспечивает большее количество «hot spots», необходимых для усиления Рамановского сигнала, по сравнению с нанотрубчатой структурой TiO_2 с наночастицами Ag.
3. Установлено, что наличие нановолокон на поверхности пористых мембран на основе Al_2O_3 приводит к повышению их гидрофильности, что позволяет использовать полученные пористо-волокнистые мембраны для эффективной фильтрации за счет более развитой поверхности.

Положения, выносимые на защиту:

1. Изменение морфологии диоксида титана от нанотрубчатой к нановолокнистой достигается за счет понижения скорости диффузии фтора при повышении вязкости электролита в процессе анодирования при уменьшении доли воды от 10 мас.% до 2 мас.% в электролите на основе этиленгликоля с 0.5 мас.% NH_4F. Варьируя напряжением и временем анодирования имеется возможность управлять такими структурными параметрами формируемых

нанотрубок и нановолокон, как диаметр пор, толщина стенок, длина трубок и волокон.

2. Структурные особенности диоксида титана определяют форму осаждаемого серебра: в случае нанотрубок серебро осаждается в форме наночастиц, а в случае нановолокон – в форме нанопокрытия. Применение SERS подложки на основе нановолокон TiO_2/Ag позволяет увеличить интенсивность Рамановского сигнала в 2 раза по сравнению с SERS подложками на основе нанотрубок TiO_2/Ag за счет увеличения плотности Ag «hot spots» при более развитой поверхности TiO_2. Это позволяет детектировать молекулы метиленового синего с концентрацией 10^{-12} моль.

3. Варьируя величиной напряжения и временем анодирования возможно формирование комбинации нановолокнистых и пористых структур оксида алюминия с контролируемыми структурными параметрами. Нановолокнистые сквозные мембраны на основе пористого оксида алюминия толщиной 10 мкм позволяют при двойной фильтрации снижать концентрацию органических красителей в воде в ~10 раз, за счет нановолокон с диаметром ~20 нм на поверхности, которые повышают гидрофильность и площадь удельной поверхности.

Научно-практическая значимость исследования:

1. Впервые показаны возможности применения металлооксидных нановолокон формируемых при анодировании титана и алюминия.

2. Впервые получены эффективные SERS подложки на основе модифицированных серебром нановолокон TiO_2, позволяющие детектировать органические молекулы предельно малых концентраций (10^{-12} моль). Результаты выбора и сравнения различных эталонных (референсных) материалов показали, что наибольшее значение коэффициента усиления SERS подложки на основе TiO_2 нановолокон составляет $5.5 \cdot 10^7$.

3. Показано, что комбинация нанопористой мембраны с гидрофильными нановолокнистыми структурами на основе оксида алюминия позволяют эффективно фильтровать растворенные в воде органические красители.

Личный вклад автора. Все образцы, исследуемые в диссертационной работе, получены лично автором. Отработка методики и выбор параметров анодирования проводились диссертантом самостоятельно. Исследование морфологии и фазового состава, а также элементный анализ и Рамановская спектроскопия синтезированных образцов были проведены совместно с исследовательской группой Национальной Нанотехнологической Лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби, а также в Юлихском научно-исследовательском центре (Германия, город Юлих). Оценка фильтрующей способности мембран на основе оксида алюминия, а также модификация наноструктур на основе диоксида титана серебром в форме наночастиц и нанопокрытия проводились диссертантом самостоятельно. Результаты, полученные в рамках выполнения диссертационной работы, обсуждались и

анализировались совместно с научным руководителем PhD, и.о. доцента Б.Е. Алпысбаевой и зарубежным консультантом PhD В.Ю. Смирновым. Диссертант непосредственно участвовала в написании научных статей и апробации результатов исследования на семинарах и конференциях, также является автором-корреспондентом основных научных статей, написанных по результатам проведенной исследовательской работы.

Апробация проведенных исследований. Результаты данной работы были представлены на следующих международных и зарубежных конференциях: «The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage System INESS-2019», (Алматы, 2019) и INESS- 2020 (Астана, 2020); «IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus», (Санкт-Петербург, 2019 и Москва, 2021); Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фараби әлемі», (Алматы, 2020).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, из них 2 статьи в международных рецензируемых научных журналах, входящих в Q2 и Q3 квартили, по данным Journal Citation Reports компании Clarivate Analytics и/или имеющие CiteScore показатель процентиль в базе данных Scopus, 4 статьи в журналах, рекомендованных КОКСНВО, 4 работы в сборниках трудов научно-практических международных конференций, 2 из них включены в базу данных Scopus.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа содержит список обозначений и сокращений, введение, основную часть из четырех разделов, заключение, список использованных источников и приложение. Общий объем диссертации составляет 100 страниц машинописного текста, включая 56 рисунков, 7 таблиц и список из 198 использованных источников.