

АНДАТПА

«6D074000 – Наноматериалдар және нанотехнологиялар» (химия) мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесіне диссертациялар

Бондарь Екатерина Александрқызы

Қалайы қосылыстарға негізделген золь-гель жүйелерінің коллоидтық сипаттамаларының наноөлшемді SnO₂ қабықшаларының құрылымы мен термиялық тұрақтылығына әсері

Диссертация золь-гель процесіндегі пленка түзуші жүйелердің коллоидтық параметрлерінің наноөлшемді қалайы диоксиді негізіндегі наноөлшемді пленкалардың құрылымы мен жылу тұрақтылығына әсерін зерттеуге арналған. Жұмыста пленка түзуші жүйелердің (pH) қышқылдығының алынған пленкалардың құрылымдық қасиеттеріне әсерін зерттеу келтірілген. Золь-гель технологиясы негізінде SnCl₄/NaOH/NH₄OH пленка түзетін жүйеден термиялық тұрақты иерархиялық микро-наноқұрылымдар синтезделді. Аморфты субстратта нано объектілерді рентгендік құрылымдық талдау нәтижелерін өңдеу үшін шуылдан сигналды оқшаулау әдісі жасалды.

Бірінші тарау жартылай өткізгіш қалайы диоксидінің әдеби шолуына, золь-гель әдісіне, золь-гель қолдану әдістеріне және олардың алынған пленкалардың құрылымына әсеріне арналған. Газ сезімталдығының табиғаты және қалайы диоксидінің электр өткізгіштік механизмі қарастырылады. Алынған пленкаларды рентгендік құрылымдық талдау кезінде шуылдан сигнал шығару әдістемесін жасаудың алғышарттары келтірілген.

Диссертацияның екінші тарауында лиофильді және лиофобты жүйелерден алынған наноөлшемді SnO₂ пленкаларының қасиеттерін салыстыру жүргізілді. Пленканы құрайтын жүйелердің pH-на байланысты алынған пленкалардың құрылымы мен қасиеттері зерттелді. Пленкалардың қасиеттерінің термиялық әсер ету ұзақтығынан өзгеруі зерттелді. Қалайы диоксиді негізінде наноөлшемді пленкаларды одан әрі синтездеу үшін ерітінділерді алу үшін золь-гель әдісін қолдана отырып эксперимент жүргізу әдісі ұсынылған. Алынған үлгілерді талдаудың заманауи әдістері қолданылды: рентгендік дифракция әдісі, спектрлік әдіс. Алынған үлгілердің беті зерттелді. Алынған пленкалардың этанол буларына электр өткізгіштігі мен сезімталдығын зерттеу әдісі келтірілген.

Үшінші тарауда алынған наноөлшемді қалайы диоксиді пленкаларының функционалдық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Дисперсті жүйенің параметрлерін өзгерту негізінде (реакция температурасы мен уақыты, концентрация және прекурсорлардың химиялық құрамы) иерархиялық құрылымы бар қалайы оксиді негізінде материалдарды синтездеу мүмкіндіктері қарастырылады.

Төртінші тарауда спектр бойымен сигналдың жиналуына негізделген аморфты субстраттардағы нано объектілердің спектрлерін өлшеу дәлдігін жақсартудың дамыған технологиясы сипатталған. Аморфты күйдің SnO₂

кристалды құрылымына ауысуының басталуы және жасыту температурасына байланысты қалыптасатын кристалды құрылымның ерекшеліктері зерттелді.

Диссертация тақырыбының өзектілігі:

Әр түрлі функционалды қасиеттері бар материалдарды алудың көптеген перспективті физикалық және химиялық әдістерінің ішінде золь-гель технологиясы үлкен қызығушылық тудырады. "Золь-гель процесі" жалпы атауы ерітінділерден материалдарды алу (синтездеу) әдістерінің үлкен тобын біріктіреді, олардың маңызды элементі күлдің пайда болуы және оның гельге ауысуы болып табылады. Золь-гель технологиясы сорбенттер, катализаторлар, протон өткізгіш мембраналар немесе катализаторлар тасымалдаушылары ретінде пайдаланылатын кеуекті және гибриді орган-бейорганикалық материалдарды алу үшін, өрт сөндіру үшін көбік алу, үздіксіз отқа төзімдіталшықтарды жасау үшін қолданылады. Зольдің гельге айналуы - жарық өткізгіштерді, керамикалық ультрафилтрациялық мембраналарды, оптикалық, коррозияға қарсы және электр оқшаулағыш жабындарды, ядро-қабық құрылымы бар ұнтақтарды, фотоматериалдарды, люминесцентті жарық көздерін, жоғары дисперсті абразивтерді және бірегей қасиеттері мен реттелетін құрылымы бар басқа материалдарды алудың жаңа нанотехнологияларының негізі. Лиофильділік және лиофобия сияқты ерітінділердің коллоидтық қасиеттері жұқа қабықшаларды алу кезінде маңызды факторлар болып табылады. Қалайы диоксидінің жұқа қабықтарын алуға арналған жұмыстарда әдетте лиофобиялық жүйе (золь, суспензия және т.б.) немесе лиофильдік (макромолекулалардың пайда болуы) бөлек қарастырылады. Бұл жүйелерді салыстыру алынған пленкалардың құрылымы мен қасиеттерін қалыптастыру ерекшеліктерін анықтауға мүмкіндік береді.

Қалайы диоксидіне негізделген композиттік жүйелер функционалды материал ретінде көптеген қосымшаларға ие. Пленкалы жабындар газоаналитикалық жабдықта белсенді қабаттар ретінде қолданылады. Алынған өнімдердің жоғары химиялық біркелкілігі SnO_2 жабындарын литий-ионды аккумуляторларда үш өлшемді макропорлы анод ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Қалайы диоксиді тот баспайтын болаттан жасалған PEMFC 304 биполярлы плиталарының коррозиясынан қорғайтын жабын ретінде қолданылады. SnO_2 қолдану биомедицинада глюкоза сенсоры ретінде де кездеседі. Қалайы диоксиді ультракүлгін фотодетекторларда қолданылады. Сонымен қатар, қалайы диоксиді бактерияға қарсы қасиеттерге ие. SnO_2 жұқа қабықшаларының микробқа қарсы қасиеттері агар-агар әдісімен зерттеліп, нәтижелері SnO_2 -нің *Escherichia coli* және *Bacillus*-қа қарсы бактерияға қарсы белсенділігін растайды. Қалайы диоксидінің жұқа қабықшалары көрінетін және жақын ультракүлгін жерлерде мөлдір болады және сонымен бірге жоғары электр өткізгіштікке ие болуы мүмкін. Оптикалық және электрофизикалық қасиеттердің бұл тіркесімі осы материалдың практикада кеңінен қолданылуын анықтайды. Оксидтердің функционалды қасиеттері оксидті өндіру технологиясына және оны кейінгі өңдеуге байланысты әр түрлі дәрежеде оттегі стехиометриясымен қамтамасыз етілетіні белгілі. Алынған пленкалардың құрылымы мен қасиеттерін қалыптастыруда пленканы құрайтын жүйелердің рНмаңызды рөл атқарады. Бұл жұмыста рН диапазоны 1,4–1,53 аралығында зерттелген. Бұл диапазонда жарықтың сіңуі мен беттік қарсылықтың өзгеруі байқалады, сондықтан беттік түзілуден көлемді SnO_2 түзілуіне ауысу бар. Кешенді зерттеудің артықшылығы-

үлгілердің мөлдірлігі мен олардың қарсыласуының күн батареялары мен газ сенсорлары үшін өте маңызды пленка түзетін жүйенің рН өзгеруіне тәуелділігі.

Бірегей қасиеттері бар наноматериалдарды алу, әдетте, белгілі бір құрылымдардың қалыптасуына негізделген. Иерархиялық құрылымдарда пайдалы функциялар нано деңгейімен ғана емес, сонымен қатар құрылымның басқа деңгейлерімен де анықталады. SnO₂-ге негізделген иерархиялық құрылымдар қарқынды зерттелуде, өйткені олардың беткі қабаты үлкен, беткі өткізгіштігі жоғары, тығыздығы төмен, құны төмен, экологиялық таза және тұрақты физика-химиялық сипаттамалары бар.

Нанотехнологияның дамуымен нано объектілерді зерттеу әдістері барған сайын өзекті бола түсуде. Ақпараттық әдістердің бірі-рентгендік құрылымдық талдау. Алайда, аморфты субстраттарда нано объектілері бар жұқа қабықшаларды зерттеу кезінде тиімсіз болуы мүмкін, өйткені шу деңгейі нано объектілердің сигнал деңгейінен жоғары болуы мүмкін. Сонымен қатар, субстраттың жалпы рентгенографиясына үлдірлер пленкаларға қарағанда әлдеқайда көп болуы мүмкін. Бұл жағдайда фонды дұрыс азайту өте қиын міндет, өйткені аморфты субстраттың фоны тұрақты емес. Бұл мәселені шешу үшін әдетте фон мен үлгінің N тәуелсіз өлшемдеріне негізделген спектрді жинақтау әдісі қолданылады. Бұл тәсілдің кемшілігі-спектрлерді өлшеу үшін айтарлықтай уақыт: спектр неғұрлым көп жазылса, сигнал/шу қатынасы соғұрлым жоғары болады. Сигнал/шу қатынасын 10 есе арттыру үшін 100 өлшеу қажет. Сондықтан аморфты субстраттарда нано объектілерден рентген спектрлерін экспресс Өңдеудің оңтайлы әдісін жасау өзекті ғылыми және практикалық міндет болып табылады.

Зерттеудің мақсаты: Наноөлшемді SnO₂ наноөлшемді қабықшаларын жасаудың ғылыми негіздерін және золь-гель процесіндегі ерітінділердің коллоидтық параметрлерінің алынған қабықтардың құрылымы мен қасиеттеріне әсерін зерттеу негізінде оларды талдау әдістерін жасау.

Зерттеу міндеттері:

1) Лиофобты және лиофильді қабық түзетін жүйелерді алыңыз және осы жүйелерден алынған наноөлшемді қабықшалардың қасиеттерін зерттеңіз. Термиялық әсер ету ұзақтығына байланысты наноөлшемді пленкалардың қасиеттерінің өзгеруін зерттеңіз.

2) Қабық түзуші жүйелердің рН мәніне байланысты наноөлшемді қабықшалардың құрылымы мен қасиеттерін зерттеу.

3) Аморфты субстраттардағы нанообъектілердің спектрлерін өлшеудің дәлдігін арттыру әдісін әзірлеу.

Зерттеу әдістері:

Жұмыста қалайы диоксиді негізінде наноөлшемді пленкаларды одан әрі синтездеу үшін ерітінділерді алу әдісі қолданылды. Алынған үлгілерді талдаудың заманауи әдістері қолданылды: рентгендік дифракция әдісі, спектрлік әдіс. Алынған үлгілердің беті зерттелді. Алынған пленкалардың этанол буларына электр өткізгіштігі мен сезімталдығын зерттеу әдісі келтірілген. Лиофильді және лиофобты жүйелерден алынған SnO₂ жұқа қабықшаларының қасиеттерін салыстыру. Пленканы құрайтын жүйелердің рН- на байланысты алынған пленкалардың құрылымы мен қасиеттері зерттелді. Пленкалардың қасиеттерінің термиялық әсер ету ұзақтығынан өзгеруі зерттелді.

Қорғауға шығарылатын диссертацияның негізгі ережелері:

1. Бірдей қышқылдықта $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ және $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$ алынған наноөлшемді қабықшалардың этанол буына сезімталдығы өлшеу дәлдігіне сәйкес келеді.

2. $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ қабық түзетін жүйеде аммоний иондарының қалайы иондарына қатынасы 2-ге тең ($\text{pH}=1,49$) кезінде ең ұзын бірінші ретті осьтері бар термиялық тұрақты дендритті микро-нано құрылымдар түзіледі.

3. Аморфты субстраттардағы нанообъектілер спектрінде спектр бойымен сигнал жинақтау әдісін қолдана отырып, субстраттан фон сапалы түрде алынып тасталады және сигнал-шу қатынасы $\sqrt{2L + 1}$ есе артады (мұнда параметр $L \leq 0.165 \cdot L_{FWHM}$, L_{FWHM} – жарты амплитудадағы дифракция сызығының толық еніне сәйкес келетін спектрді жазу арналарының саны).

Алынған нәтижелердің ғылыми жаңалығы:

Лиофильді жүйелерге фторлаушы агентті қосу нәтижесінде алынған ксерогель құрылымында фтор иондарының фиксациясы байқалатыны көрсетілген. Ал лиофобты жүйелерде наноөлшемді SnO_2 және NH_4F жеке фазалары түзіледі. Сол қышқылдықта $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ және $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$ алынған наноөлшемді қабықшалардың этанол буына сезімталдығы өлшеу дәлдігі шегінде сәйкес келетіні анықталды. Термиялық тұрақты иерархиялық микро-нано құрылымдар $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ қабық түзетін жүйеден золь-гель технологиясын пайдалана отырып синтезделеді. Ерітіндінің pH -ына байланысты синтезделген құрылымдардың пішіні мен өлшемдерінің жіктелуі келтірілген. Аммоний иондарының қалайы иондарына қатынасы 2-ге тең болғанда ($\text{pH}=1,49$) бірінші ретті осьтері ең ұзын дендритті құрылымдар түзілетіні анықталды. $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ қабық түзетін жүйеден алынған қабықшалардың қасиеттері (өткізу коэффициенті, беттік кедергі, этанол буына сезімталдық) температураның ұзақ әсер етуі кезінде тұрақты болатыны көрсетілген. Спектр бойымен сигналдың жинақталуына негізделген аморфты субстраттардағы нанообъектілердің спектрлерін өлшеудің дәлдігін арттыруға арналған әдістеме әзірленді. $\text{SnCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ қабық түзуші жүйесінде SnO_2 аморфты күйден кристалдық құрылымына өтудің басталуы зерттелді. Кристалдың $\text{SnO}_2(211)$ жазықтығы бойында $T = 50^\circ\text{C}$ температурада қалыптаса бастайтыны анықталды. Алынған наноөлшемді SnO_2 қабықшаларының кристалдық құрылымы жасыту температурасына айтарлықтай тәуелді. Спектрдің негізгі сипаттамалары (төбелердің саны, олардың ені және салыстырмалы амплитудалары) әртүрлі күйдіру температураларында әртүрлі.

Алынған нәтижелердің практикалық маңыздылығы:

$\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ қабық түзетін жүйені пайдалану бақыланатын (ерітіндінің pH -ына байланысты) өлшемі бар иерархиялық микро-нано құрылымдарды жасауға мүмкіндік береді. Технологиялық факторлар мен пленка құрылымы арасындағы ашылған байланыс газ сезімтал материал қабаттарын қалыптастыру үшін маңызды практикалық мәнге ие. Синтезделген иерархиялық құрылымдар газ сезімталдығын арттыруға мүмкіндік береді және термиялық тұрақты. Бұл пленка түзуші жүйеден алынған пленкалардың қасиеттерінің тұрақтылығына байланысты, ұзақ температура әсерінен газ сенсорының қызмет ету мерзімі артады. Қабық түзетін жүйелер $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ және $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{F}$ салыстырғанда төмен құны, экологиялық таза және тұрақты физикалық және химиялық сипаттамалары бар. Золь-гель әдісімен алынған қалайы диоксиді пленкаларын фтормен легирлеу пленкалардың электр өткізгіштігінің айтарлықтай артуына және олардың мөлдірлігінің жоғарылауына әкеледі. Спектр бойынша

сигнал мен шуды жинақтаудың әзірленген әдісі аморфты субстраттардағы нанобъектілерді дифракциялық зерттеуде шу деңгейін айтарлықтай төмендетуге мүмкіндік береді. Бұл спектрлерді өңдеу уақытын едәуір қысқартуға және қалайы диоксидінің аморфты күйден кристалдық құрылымына өтудің басталуын зерттеуге мүмкіндік береді. $\text{SnCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ қабық түзетін жүйеде кристалдың $\text{SnO}_2(211)$ жазықтығы бойымен $T = 50^\circ\text{C}$ температурада қалыптаса бастайтыны анықталды. Алынған наноөлшемді SnO_2 қабықшаларының кристалдық құрылымы жасыту температурасына айтарлықтай тәуелді. Спектрдің негізгі сипаттамалары (төбелердің саны, олардың ені және салыстырмалы амплитудалары) әртүрлі күйдіру температураларында әртүрлі.

Жұмысты апробациялау: Нәтижелер келесі конференциялар мен форумдарда ұсынылған: "Фараби әлемі" Студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық ғылыми конференциясы Алматы, Қазақстан, 2019 және 2020 жылдар; INESS The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems, Алматы, Қазақстан, 2019 жыл; II Халықаралық "Ядролық ғылым және технологиялар" ғылыми форумы, Алматы, Қазақстан, 2019 жыл.

Жарияланымдар: Диссертация материалдары бойынша 15 ғылыми жұмыс (5 мақала, 3 патент, 6 тезис), оның ішінде 5 Scopus және Web of Science индекстелетін журналдарда және 2 БҒСБК ұсынған басылымдарда жарияланды.

Ғылымды дамыту бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі:

Диссертациялық жұмыс шеңберінде жүргізілген зерттеулер AP05134263 "Золь-гель процесіндегі ерітінділердің коллоидтық параметрлерінің SnO_2 жұқа қабыршақтары қасиеттерінің құрылымы мен термиялық тұрақтылығына әсері" жобасы бойынша және BR05236404 "Жанананоматериалдарды жасаудың ғылыми негіздерін және берілген пайдалы қасиеттері бар қабыршақтарды алу үшін оларды талдау тәсілдерін дамыту" бағдарламалық-нысаналы қаржыландыру бойынша орындалды.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі: Диссертация кіріспеден, төрт тараудан, қорытындыдан және пайдаланылған дереккөздердің тізімінен тұрады. Диссертация көлемі-111 бет, оның ішінде 11 кесте және 65 сурет.

Докторанттың жеке үлесі: Осы зерттеулерді жүргізу барысында автор эксперименттердің көп бөлігін орындады, талдау әдістерін жасауға айтарлықтай үлес қосты, сонымен қатар нәтижелерді талқылауға және жариялауға белсенді қатысты.