

АНДАТПА

6D074000 – «Наноматериалдар және нанотехнологиялар» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін арналған
Евгения Юрьевна Кедруктың
«Кен зоналы жартылай өткізгішті материалдардың төмен температуралы синтездеу әдістері мен функционалдық қасиеттері» диссертациясына

Жұмыстың жалпы сипаттамасы

Ұсынылған диссертациялық жұмыста ZnO нанокұрылымды үлгілері (материалдары) және ZnO/CuO композиттері алынды және зерттелді. Зерттеу деректері ерітіндіден химиялық тұндыру әдісін пайдалана отырып, төмен температуралы гидротермиялық синтезде мырыш ацетатын атмосферада күйдіру арқылы ZnO нанобөлшектері мен ZnO/CuO композиттерін синтездеудің төмен шығынды технологияларын пысықтауға мүмкіндік берді. Зерттеулер көрсеткендей, бұл әдістер берілген морфологиясы мен қасиеттері бар жартылай өткізгіш материалдардың нанокұрылымдарының бақыланатын синтезін қамтамасыз етеді. Синтезделген үлгілердің фотокаталитикалық белсенділігі, морфологиясы, электрлік және құрылымдық қасиеттері зерттелді.

Зерттеудің өзектілігі

Көпфункционалды материалдарды синтездеудің төмен шығынды технологияларын әзірлеу проблемалары зерттеушілердің назарын аударады. Материалдардың құрылымы мен қасиеттерін басқарудың кең мүмкіндіктері нанометрлік аймақта көрінетін өлшемдік әсерлердің және материалдың қасиеттеріне беттің үлкен үлесінің арқасында нанокұрылымды материалдарды синтездеу кезінде ашылады. Мырыш оксиді және мыс оксиді сияқты нанокұрылымды материалдар күн және сутегі энергиясына арналған электронды, оптикалық, магниттік және термоэлектрлік құрылғыларда, отын жасушаларында және аккумуляторларда жоғары қолдану әлеуетіне ие.

Былғары, қағаз, фармацевтика секілді әртүрлі салалардағы органикалық қалдықтарды төгу, металлургиялық кәсіпорындар адам денсаулығына ғана емес, қоршаған ортаның жағдайына да зиян тигізеді. Жоғары тиімділігі мен төмен шығындарының арқасында фотокатализ органикалық бояғыштардың деградациясы үшін белсенді қолданылады. Экситонның кең жолақ аймағы және үлкен байланыс энергиясы бар мырыш оксиді (ZnO) фотокатализатор ретінде, сондай-ақ ультракүлгін лазерлерде, бояғыштардағы күн элементтерінде, газ датчиктерінде, ультракүлгін датчиктерде, жұқа пленкалы фотоэлементтерде, биосенсорларда және т.б. кеңінен қолданылады.

Қазіргі уақытта ерекше морфологиясы мен сипаттамалары бар жартылай өткізгіш фотокатализаторлардың дамуы олардың ерекше химиялық және физикалық қасиеттеріне байланысты маңызды міндеттердің бірі болып табылады.

Осыған байланысты зиянды органикалық қосылыстарды ыдырату үшін

үнемді жоғары белсенді фотокатализаторды әзірлеу міндеті тұрды.

Фотокатализ тазалаудың басқа әдістерімен салыстырғанда толық минералдандыру, қалдықтарды жою проблемасының болмауы, төмен бағасы, температура мен қысым үшін ерекше жұмсақ жағдайлардың қажеті жоқ сияқты бірқатар артықшылықтарға ие.

Олардың негізінде оксидті жартылай өткізгіштер мен композиттерді синтездеудің тиімді арзан әдістерін әзірлеудің өзектілігі олардың бірегей қасиеттеріне байланысты, бұл материалдарды практикалық қолданудың кең спектрі үшін перспективалы етеді.

Осылайша, **осы ғылыми-зерттеу диссертациялық жұмысты жүргізудің негіздемесі** ағынды суларды зиянды органикалық қосылыстардан тазарту үшін мырыш оксиді мен оның композиттеріне негізделген жоғары тиімді фотокаталитикалық белсенді наноматериалдарды алу әдістерін әзірлеу болып табылады.

Зерттеу нысандары – мырыш оксидінің (ZnO) және ZnO/CuO композиттік материалдарының фотокаталитикалық белсенді нанокұрылымды үлгілері.

Зерттеу пәні. Нанокұрылымды оксидті жартылай өткізгіштер мен олардың негізіндегі композиттерді синтездеудің аз шығынды бақыланатын әдістері, сондай-ақ олардың фотокаталитикалық белсенділігін, морфологиясын, электрлік және құрылымдық қасиеттерін зерттеу.

Диссертациялық зерттеудің мақсаты – берілген морфологиясы, оптикалық, құрылымдық және фотокаталитикалық қасиеттері бар материалдарды алуға мүмкіндік беретін нанокұрылымды кең жолақты жартылай өткізгіш материалдарды синтездеудің төмен температуралы, бақыланатын әдістерін әзірлеу. Әрбір синтез әдісі үшін оңтайлы режимдерді таңдау. Синтезделген материалдардың физика-химиялық (оптикалық, құрылымдық, фотолюминесценттік және фотокаталитикалық) қасиеттерін эксперименттік әдістердің кең жиынтығымен зерттеу, синтездің технологиялық параметрлеріне байланысты алынған материалдардың қасиеттеріне талдау жүргізу.

Мақсатқа жету үшін келесі міндеттер шешілді:

1. нанокұрылымды мырыш оксиді мен оның негізіндегі композиттерді синтездеудің бақыланатын әдістерін әзірлеу, берілген қасиеттері бар материалдарды синтездеудің оңтайлы параметрлерін анықтау (морфология, оптикалық және құрылымдық сипаттамалар);

2. мырыш оксидінің нанобөлшектерін аз шығынды химиялық тұндыру әдісімен және термиялық ыдырау жолымен синтездеу, нанобөлшектердің өсуінің оңтайлы параметрлерін анықтау;

3. төмен температуралы синтез әдістерімен ZnO/CuO композиттік материалдарын синтездеу, ерітінді компоненттерінің синтез параметрлері мен концентрациясына байланысты алынған композиттік материалдардың морфологиясын, оптикалық және құрылымдық қасиеттерін зерттеу;

4. синтезделген нанокұрылымды материалдардың фотокаталитикалық белсенділігінің синтездің оңтайлы технологиялық параметрлерін таңдау үшін

олардың геометриялық, оптикалық және құрылымдық сипаттамаларына тәуелділігін зерттеу.

Зерттеудің әдіснамалық базасы атмосферада мырыш ацетатын күйдіру, төмен температуралы гидротермиялық синтез және ерітіндіден химиялық тұндыру әдісі сияқты нанокұрылымды үлгілерді синтездеу әдістері болып табылады.

Бұл зерттеудің ғылыми жаңалығы.

1. Мырыш оксидін химиялық тұндыру әдісімен синтездеу кезінде өсу ерітіндісіндегі сілтінің концентрациясы ZnO бөлшектерінің морфологиясы мен мөлшерін анықтайтыны көрсетілген, бұл жағдайда ZnO нанобөлшектерінің фотокаталитикалық белсенділігі өсу ерітіндісіндегі сілтінің құрамына монотонды емес тәуелді және 0.4 м концентрациясында 0.0337 мин^{-1} (2.022 сағат^{-1}) деградация жылдамдығының максимумына жетеді.

2. ZnO нанобөлшектерінің термиялық ыдырау әдісімен синтезделген ZnO үлгілерінің диапазонының оптикалық еніне және олардың органикалық қосылыстардың ыдырауы үшін фотокаталитикалық белсенділігіне термиялық ыдырау әдісімен термиялық эсер ету температурасы мен ұзақтығының әсері анықталды және зерттелді, ең үлкен фотокаталитикалық белсенділікке қол жеткізу үшін оңтайлы технологиялық жағдайлар анықталды, 10 сағат ішінде 400°C температурада синтездеу кезінде 98.48% белсенділік алынды және RNB бояғышының тозуының орташа жылдамдығы 0.027 мин^{-1} (1.595 сағат^{-1}), сондай-ақ барлық топтағы зиянды жәндіктер мен «БИ-58 Новый» кенелерге қарсы кең спектрлі фосфорорганикалық инсектицидтің ыдырауы көрсетілді.

3. Бір жағынан фотокаталитикалық белсенділіктің, екінші жағынан ФЛ қарқындылығының, химиялық тұндырудың арзан әдісімен синтезделген ZnO/CuO композиттік құрылымдарының өсу ерітіндісінің синтезі мен құрамының температурасына тәуелділігі анықталды; бұл технологиялық жағдайлар синтезделген кристаллиттердің мөлшері мен морфологиясын анықтайды.

Қорғауға шығарылатын ережелер:

1. Химиялық тұндыру әдісімен алынған мырыш оксиді нанобөлшектерінің максималды фотокаталитикалық белсенділігіне NaOH 0.4 М өсу ерітіндісі мен $2\text{Zn} \times 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 М мырыш ацетатының (CH_3COO) концентрациясында синтез арқылы қол жеткізіледі, себебі бұл синтез шарттары нанобөлшектердің тез өсуіне қолайлы, кристаллиттер 002 бағыты бойынша максималды өлшеммен және беткі ақаулардың төмен концентрациясымен синтезделеді; бұл тұжырым ZnO үлгілерінің қоспалы фотолюминесценциясының минималды қарқындылығымен, яғни беткі ақаулардың төмен концентрациясымен расталады.

2. Тотығу атмосферасында химиялық тұндыру әдісімен синтезделген, содан кейін сутегі атмосферасында плазмалық өңдеу арқылы синтезделген жұқа ZnO пленкаларын күйдіргеннен кейін байқалатын фотокаталитикалық белсенділіктің бір мезгілде деградациясымен фотолюминесценция

карқындылығының айтарлықтай артуы дән шекараларының бетіндегі зарядталған оттегі акцепторларының пассивациясы арқылы жүреді.

3. Термиялық ыдырау әдісімен алынған ZnO үлгілерінің фотокаталитикалық белсенділігі нанобөлшектердің морфологиясына да, беткі ақаулардың концентрациясына да байланысты; фотокаталитикалық белсенділік ұзындықтың нанобөлшектердің қалыңдығына қатынасы ұлғайған сайын артады (ұзындықтың нанобөлшектердің қалыңдығына қатынасы 9.6 болған кезде ең үлкен фотокаталитикалық белсенділік 98.48%).

4. Химиялық тұндыру әдісімен алынған ZnO / CuO нанокомпозиттерінің қатысуымен ультракүлгін сәулеленудің әсерінен су ерітіндісіндегі родамин-В органикалық бояуының фотокаталитикалық деградациясының ең жоғары жылдамдығына өсу параметрлері бойынша қол жеткізіледі: 20.0 мМ мырыш хлориді, 1.0 ммоль мыс сульфаты, 0.1 мМ NaOH және 70°С синтез температурасы. ZnO/CuO үлгілеріндегі мыс атомдарының құрамымен CuO құрамын 29% - ға дейін ұлғайту және ZnO кристалдарының мөлшерін 20-40 нм-ге дейін азайту кезінде RhB бояғышының деградациясына қатысты үлгілердің фотокаталитикалық белсенділігі ыдырау жылдамдығы 1.164 сағат⁻¹ кезінде 95% - ға дейін артады.

Зерттеудің ғылыми-практикалық маңыздылығы. Төмен температуралы синтез нәтижесінде алынған үлгілер нано-диапазондағы өлшемге ие және сәйкесінше олардың микроаналогтарымен салыстырғанда үлкен меншікті бетке ие, бұл синтезделген нано үлгілерді белсендірек етеді. Фотокаталитикалық, электрлік және газға сезімтал қасиеттеріне байланысты наноқұрылымды жартылай өткізгіш материалдар мен олардың негізіндегі композиттер газ датчиктерін, транзисторларды өндіруде және ағынды суларды органикалық ластаушы заттардан тазартуда перспективалы болып табылады.

Автордың жеке үлесі. Диссертацияда ұсынылған зерттеу нәтижелерін автор жеке өзі алды. Оптикалық, фотолюминесцентті және электрлік сипаттамаларды өлшеуді автор жеке өзі жүргізді. Құрылымдық қасиеттерін, бетінің морфологиясын зерттеу, алынған үлгілерге элементтік талдау Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ ашық үлгідегі ұлттық нанолаборатория қызметкерлерінің көмегімен жүргізілді. Алынған нәтижелер философия докторы (PhD), профессор Л.В. Гриценко және шетелдік кеңесші философия докторы (PhD), профессор Дж. Чичеро, сондай-ақ ф-м. ғ.д., профессор В. А. Мошниковпен бірге В. И. Ульянов атындағы «ЛЭТИ» Санкт-Петербург мемлекеттік электротехникалық университетінде шетелдік тағылымдамадан өту кезінде талқыланды және талданды.

Диссертация АР08856173 «Жоғары сезімтал биосенсорларды жасау үшін төмен өлшемді жартылай өткізгіш материалдардың қасиеттерін синтездеу және зерттеу» ғылыми-зерттеу жобасының аға ғылыми қызметкері, АР09058501 «Энергия мен фотоэлектрохимиялық құрылғыларды сақтауға перспективалы наноқұрылымды материалдарды жасаудың технологиялық негіздерін әзірлеу» жобасының ғылыми қызметкері болып табылады.

Жүргізілген зерттеулерді апробациялау. Диссертациялық зерттеудің

нәтижелері келесі ғылыми халықаралық және шетелдік конференцияларда ұсынылды: Ресей нанотехнологиялық қоғамының X жыл сайынғы конференциясы (Мәскеу, 2019), Сәтбаев оқулары (Алматы, 2019, 2020, 2021), «Фараби әлемі» студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясы (Алматы, 2019, 2020, 2022), Meeting of Kazakh Physical Society (Алматы, 2019, 2022), The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (Алматы, 2019), SCON 2nd International Conference on Nanotechnology (Netherlands, Amsterdam 2019), X Международная конференция Физика.СПб (Россия, Санкт-Петербург, 2020, 2021), The 8th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2019, Алматы), Аморфты және микрокристалды жартылай өткізгіштер (Ресей, Санкт-Петербург, 2021).

Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыстың нәтижелері 27 мақалада, оның 5 – і Халықаралық ғылыми журналдарда жарияланған (Clarivate Analytics компаниясының Journal Citation Reports деректері бойынша 1, 2, 3 және 4 квантиль және / немесе Scopus дерекқорында CiteScore бойынша процентиль көрсеткіші бар), ККСОН ұсынған басылымдардағы 4 мақала (ҚазҰМУ Жаршысында 3 мақала және ЕҰУ Жаршысында 1 мақала), Халықаралық ғылыми-практикалық конференциялар жинақтарындағы 18 мақала. ҚР өнертабысына № 35707 «Мырыш оксидінің фотокаталитикалық белсенді ұнтақтарын алу тәсілі» патенті алынды, 10.06.2022, № 2021/0249 өтінім берілді.

Диссертацияның көлемі мен құрылымы

Жұмыс кіріспеден, үш бөлімнен, қорытындыдан және 293 атаудан тұратын пайдаланылған көздер тізімінен тұрады. Диссертацияның жалпы көлемі 62 суретті, 9 кестені және 2 қосымшаны қоса алғанда, 138 беттен тұратын баспа мәтінін құрайды.