

АННОТАЦИЯ

к диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D074000 – «Наноматериалы и нанотехнологии»

Кедрук Евгении Юрьевны

«Низкотемпературные методы синтеза и функциональные свойства широкозонных полупроводниковых материалов»

Общая характеристика работы

В представленной диссертационной работе были получены и исследованы наноструктурированные образцы (материалы) ZnO и композиты ZnO/CuO. Данные исследования позволили отработать низкочастотные технологии синтеза наночастиц ZnO и композитов ZnO/CuO путем отжига ацетата цинка в атмосфере, при низкотемпературном гидротермальном синтезе, используя метод химического осаждения из раствора. Как показали исследования, данные методы обеспечивают контролируемый синтез наноструктур полупроводниковых материалов с заданной морфологией и свойствами. Изучены фотокаталитическая активность, морфология, электрические и структурные свойства синтезированных образцов.

Актуальность исследования

Проблемы разработки низкочастотных технологий синтеза многофункциональных материалов привлекают значительное внимание исследователей. Широкие возможности управления структурой и свойствами материалов открываются при синтезе наноструктурированных материалов благодаря как размерным эффектам, проявляющимся в нанометровой области, так и большим вкладом поверхности в свойства материала. Такие наноструктурированные материалы, как оксид цинка и оксид меди, имеют высокий потенциал применения в электронных, оптических, магнитных и термоэлектрических приборах для солнечной и водородной энергетики, в топливных элементах и аккумуляторах.

Слив органических отходов различных отраслей промышленности, таких как производство кожи, бумаги, фармацевтика, металлургические предприятия, наносит вред не только здоровью человека, но и состоянию окружающей среды. Благодаря своей высокой эффективности и низкочастотности фотокатализ активно используется для деградации органических красителей. Оксид цинка (ZnO) с широкой запрещенной зоной и большой энергией связи экситона находит широкое применение в качестве фотокатализатора, а также в УФ-лазерах, солнечных элементах на красителях, газовых датчиках, УФ-датчиках, тонкопленочных фотоэлементах, биосенсорах и пр.

В настоящее время разработка полупроводниковых фотокатализаторов с необычной морфологией и характеристиками является одной из важнейших задач ввиду их уникальных химических и физических свойств.

В связи с этим стояла задача разработки экономичного высоко активного фотокатализатора для разложения вредных органических соединений.

Фотокатализ по сравнению с другими способами очистки обладает рядом преимуществ, таких как полная минерализация, отсутствие проблемы удаления отходов, низкая стоимость, отсутствие необходимости в исключительно мягких условиях для температуры и давления.

Актуальность разработки эффективных низкочастотных методов синтеза оксидных полупроводников и композитов на их основе обусловлена их уникальными свойствами, делающих данные материалы перспективными для широкого спектра практического применения.

Таким образом, **обоснованием проведения данной научно-исследовательской диссертационной работы** является разработка методов получения высоко эффективных фотокаталитически активных наноматериалов на основе оксида цинка и его композитов для очистки сточных вод от вредных органических соединений.

Объекты исследования – фотокаталитически активные наноструктурированные образцы оксида цинка (ZnO) и композитные материалы ZnO/CuO.

Предмет исследования. Низкочастотные контролируемые методы синтеза наноструктурированных оксидных полупроводников и композитов на их основе, а также исследование их фотокаталитической активности, морфологии, электрических и структурных свойств.

Цель диссертационного исследования – разработать низкотемпературные, контролируемые методы синтеза наноструктурированных широкозонных полупроводниковых материалов, позволяющие получать материалы с заданной морфологией, оптическими, структурными и фотокаталитическими свойствами. Подобрать оптимальные режимы для каждого метода синтеза. Исследовать физико-химические (оптические, структурные, фотолюминесцентные и фотокаталитические) свойства синтезированных материалов широким набором экспериментальных методов, провести анализ свойств полученных материалов в зависимости от технологических параметров синтеза.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. разработать контролируемые методы синтеза наноструктурированного оксида цинка и композитов на его основе, определить оптимальные параметры синтеза материалов с заданными свойствами (морфология, оптические и структурные характеристики);

2. синтезировать наночастицы оксида цинка низкочастотным методом химического осаждения и путем термического разложения, определить оптимальные параметры роста наночастиц;

3. синтезировать композитные материалы ZnO/CuO низкотемпературными методами синтеза, исследовать морфологию, оптические и структурные свойства полученных композитных материалов в зависимости от параметров синтеза и концентрации компонентов раствора;

4. изучить зависимость фотокаталитической активности синтезированных наноструктурированных материалов от их геометрических, оптических и структурных характеристик для выбора оптимальных

технологических параметров синтеза.

Методологической базой исследования являются такие методы синтеза наноструктурированных образцов, как отжиг ацетата цинка в атмосфере, низкотемпературный гидротермальный синтез и метод химического осаждения из раствора.

Научная новизна данного исследования.

1. Показано, что при синтезе оксида цинка методом химического осаждения концентрация щелочи в ростовом растворе определяет морфологию и размер частиц ZnO, при этом фотокаталитическая активность наночастиц ZnO немонотонно зависит от содержания щелочи в ростовом растворе и достигает максимума скорости деградации 0.0337 мин^{-1} (2.022 час^{-1}) при концентрации 0.4 М.

2. Обнаружен и исследован эффект температуры и длительности термического воздействия при синтезе наночастиц ZnO методом термического разложения на оптическую ширину запрещенной зоны синтезированных образцов ZnO и их фотокаталитическую активность для разложения органических соединений, определены оптимальные технологические условия для достижения наибольшей фотокаталитической активности, при синтезе при 400°C в течение 10 часов получена активность 98.48% и средняя скорость деградации красителя RhB 0.027 мин^{-1} (1.595 час^{-1}), а также продемонстрировано разложение фосфорорганического инсектицида широкого спектра действия против вредных насекомых всех групп и клещей «БИ-58 Новый».

3. Определена зависимость фотокаталитической активности, с одной стороны, и интенсивности ФЛ с другой, композитных структур ZnO/CuO, синтезированных низкокзатратным методом химического осаждения, от температуры синтеза и состава ростового раствора; эти технологические условия определяют размеры и морфологию синтезированных кристаллитов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Максимальная фотокаталитическая активность наночастиц оксида цинка, полученных методом химического осаждения, достигается синтезом при концентрации ростового раствора NaOH 0.4 М и ацетата цинка $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \times 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 М благодаря тому, что эти условия синтеза благоприятны для быстрого роста наностержней, при этом синтезируются кристаллиты с максимальным размером вдоль направления 002 и низкой концентрацией поверхностных дефектов; этот вывод подтверждается минимальной интенсивностью примесной фотолюминесценции таких образцов ZnO, то есть низкой концентрацией поверхностных дефектов.

2. Значительное увеличение интенсивности фотолюминесценции с одновременной деградацией фотокаталитической активности, наблюдаемое после отжига тонких пленок ZnO, синтезированных методом химического осаждения в окислительной атмосфере с последующей плазменной обработкой в водородной атмосфере, происходит благодаря пассивации заряженных акцепторов кислорода на поверхности границ зерен.

3. Фотокаталитическая активность образцов ZnO, полученных методом термического разложения, зависит как от морфологии наночастиц, так и от концентрации поверхностных дефектов; фотокаталитическая активность возрастает при увеличении отношения длины к толщине наночастиц (наибольшая фотокаталитическая активность 98.48% при соотношении длины к толщине наночастиц 9.6).

4. Наибольшая скорость фотокаталитической деградации органического красителя родамина-B в водном растворе под действием УФ-излучения в присутствии нанокмозитов ZnO/CuO, полученных методом химического осаждения, достигается при параметрах роста: 20.0 мМ хлорида цинка, 1.0 ммоль сульфата меди, 0.1 мМ NaOH и температуре синтеза 70°C. При увеличении содержания CuO с составом атомов меди в образцах ZnO/CuO до 29 % и уменьшении размеров кристаллитов ZnO до 20-40 нм фотокаталитическая активность образцов в отношении деградации красителя RhB возрастает до 95% при скорости распада 1.164 час⁻¹.

Научно-практическая значимость исследования. Полученные в результате низкотемпературного синтеза, образцы обладают размером в нанодиапазоне и соответственно большей удельной поверхностью по сравнению с их микроаналогами, что делает синтезированные нанобразцы более активными. Благодаря своим фотокаталитическим, электрическим и газочувствительным свойствам данные наноструктурированные полупроводниковые материалы и композиты на их основе, перспективны для использования в производстве газовых сенсоров, транзисторов и для очищения сточных вод от органических загрязнителей.

Личный вклад автора. Представленные в диссертации результаты проводимых исследований получены автором лично. Измерение оптических, фотолюминесцентных и электрических характеристик проводилось автором лично. Исследование структурных свойств, морфологии поверхности, элементный анализ полученных образцов были проведены при содействии сотрудников национальной нанолaborатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби. Полученные результаты обсуждались и анализировались совместно с научным руководителем доктором философии (PhD), профессором Л.В. Гриценко и зарубежным консультантом доктором философии (PhD), профессором Дж. Чичеро, а также с д.ф.-м.н., профессором В.А. Мошниковым при прохождении зарубежной стажировки в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова.

Диссертант является старшим научным сотрудником в научно-исследовательском проекте AP08856173 «Синтез и исследование свойств низкоразмерных полупроводниковых материалов для создания высокочувствительных биосенсоров», научным сотрудником в проекте AP09058501 «Разработка технологических основ создания наноструктурированных материалов, перспективных для хранения энергии и фотоэлектрохимических устройств».

Апробация проведенных исследований. Результаты диссертационного

исследования были представлены на следующих научных международных и зарубежных конференциях: X Ежегодная Конференция Нанотехнологического общества России (Москва, 2019), Сатпаевские чтения (Алматы, 2019, 2020, 2021), Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби элeмi» (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), Аморфные и микрокристаллические полупроводники (Россия, Санкт-Петербург, 2021).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 27 статьях, из них 5 – в международных научных журналах (1, 2, 3 и 4 квартиль по данным Journal Citation Reports компании Clarivate Analytics и/или имеющие в базе данных Scopus показатель процентиля по CiteScore), 4 статьи в изданиях, рекомендованных ККСОН (3 статьи в Вестнике КазННТУ и 1 в Вестнике ЕНУ), 18 статей в сборниках международных научно-практических конференций. Получен патент на изобретение РК «Способ получения фотокаталитически активных порошков оксида цинка» № 35707, выд. 10.06.2022, заявка № 2021/0249.

Объем и структура диссертации

Работа состоит из введения, трех разделов, заключения и списка использованных источников, содержащего 293 наименования. Общий объем диссертации составляет 138 страниц машинописного текста, включая 62 рисунок, 9 таблиц и 2 приложения.