

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті
Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты
Инженерлік физика кафедрасы

«Кеуекті оксидті материалдарды алудың әдістері»

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B071000 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті
Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты
Инженерлік физика кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ
«Инженерлік физика»
кафедра меңгерушісі
PhD доктор
_____ Р.Е. Бейсенов
«___» _____ 2020 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Кеуекті оксидті материалдарды алудың әдістері»

5B071000 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы

Орындаған

Досынбек Ә.Н.

Пікір беруші:
Физика-техникалық
институтының кіші қызметкері
_____ Мереке А.Л.

Ғылыми жетекшісі:
PhD доктор
_____ Бейсенов Р.Е.

«___» мамыр 2020 ж.

«___» мамыр 2020 ж.

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

5B071000 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы

ҚОРҒАУҒА

ЖІБЕРІЛДІ

«Инженерлік физика»

кафедра меңгерушісі

PhD доктор

_____ Р.Е. Бейсенов

«_____» _____ 2020 ж.

Дипломдық жұмыс орындауға

ТАПСЫРМА

Білім алушы: Досынбек Әсел

Тақырыбы: «Кеуекті оксидті материалдарды алудың әдістері»

Университет ректорының «27» қаңтар 2020 ж. №762-б бұйырығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі « 27 » мамыр 2020 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері:

- 1) Кеуекті оксидті материалдар жөніндегі мәліметтер,
- 2) Кеуекті оксидті материалдарды алу әдістері,
- 3) Кеуек құраушы агентті қосу арқылы жүргізілетін әдіс.

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

- a) Кеуекті оксидті материалдар құрылымы, қасиеттері, қолдану аясы
- б) Кеуекті оксидті материалдар алу әдістері
- в) Кеуек құраушы агентті пайдалана отырып процесті жүргізу кезінде бинарлы және күрделі оксидтерден аса жұқа фотокаталитикалық анодтарды алу.

Ұсынылған негізгі әдебиет атаулары: Marquez- Alvarez C. et al. Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas //Catalysis reviews. – 2008. – Т. 50. – №2. – С. 222-286., Olsen R. E. et al. Synthesis and characterization of pure and stabilized mesoporous anatase titanias //Microporous and mesoporous materials. – 2014. – Т. 184. – С. 7-14., Popa M. et al. Synthesis and Characterization of Gel-Glasses in the SiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ System //Key Engineering Materials.–2002.–Т.206.–С.1349-1352.

Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдер	Ескертулер
Әдеби шолу	23.01.2020 - 28.01.2020	
Тәжірибелік бөлім	02.03.2020 – 07.03.2020	
Дипломдық жұмысты алдын – ала қорғау	27.04.2020	

Дипломдық жұмыс (жоба) бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа (жобаға) қойған **қолтаңбалары**
(жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлім атауы	Кеңесшілер, (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдеби шолу	Р.Е. Бейсенов , PhD докторы		
Тәжірибелік жұмыстар	Р.Е. Бейсенов , PhD докторы		
Нормоконтролер	А.Б. Телешова , PhD докторы		

Ғылыми жетекші _____ Бейсенов Р.Е.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы _____ Досынбек Ә.Н.

Күні « » _____ 2020 ж

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыс: 40-беттен, 1-кестеден, 12-суреттен, 26-әдебиет көзінен тұрады.

Түйінді сөздер: кеуекті оксид, катализатор, шикіқұрам, CVD, Дрон-6, кеуек құраушы агент, вольфрам карбиді.

Дипломдық жұмыс тақырыбы: «Кеуекті оксидті материалдарды алудың әдістері»

Зерттеу нысаны: Кеуек құраушы агентті қосу арқылы бинарлы және күрделі оксидтерден жұқа қабықшалы кеуекті материалдарды кептіру пешінде қыздыру арқылы алу әдісі

Жұмыстың мақсаты: Кеуек құраушы агентті пайдалана отырып процесті жүргізу кезінде бинарлы және күрделі оксидтерден аса жұқа фотокаталитикалық анодтарды алу.

Жұмыстың мақсатына жету үшін алынған міндеттер:

1. Co_3O_4 және TiO_2 наноөлшемді ұнтақтарының қоспасынан тұратын кеуек құраушы агент қоспасының әртүрлі қатынасымен үлгілер дайындау;
2. Никель фольгасында жұқа қабықшалы CoTiO_3 қабаттары қабаттап жағу;
3. Жоғары температуралы түтік тәрізді пеште үлгілерді қыздыру;
4. Алынған жұқа қабықшалы кеуекті материалдарды зерттеп талдау.

Зерттеу әдістері: Жұқа қабықшалы кеуекті CoTiO_3 микроқұрылымын сканерлеуші электронды микроскоптың көмегімен зерттеу. «Дрон-6» дифрактометріндегі үш өлшемді жұқа қабықшалы кеуекті CoTiO_3 кристалды торды зерттеу.

АНДАТПА

Металл оксидінің кеуекті нанобөлшектері — бұл үлкен ғылыми технологиялық маңызы бар және кең спектрлі материалдардың жаңа класы. Кеуекті металл оксидтерін тиісті көлемдік материалдармен салыстырғанда көптеген қолдануларда жақсы сипаттамаларды көрсетеді. Қазіргі заманда бұл материалдардың көптеген салаларда қолданылуы кеуекті нанобөлшекті материалдарды өндірудің өзектілігін көрсетеді. Бұл жұмыста наноэлектроникада қолданылатын жұқа қабықшалы беттік материалдардың алу әдістері мен қасиеттері қарастырылады. Кеуек құраушы агент арқылы бинарлы және күрделі оксидтерден аса жұқа фотокаталитикалық анодтар алынып, СЭМ көмегімен үлгінің беткі қабатының морфологиясы талданады. Үлгілердің кристалдық құрылымы Дрон-6 рентгендік дифрактометрінде зерттеледі.

Сонымен қатар, біз жалпы сипаттарда нанобөлшектер негізінде катализ саласындағы ағымдағы проблемаларды суреттейміз, оның ішінде морфологиясының (өлшемі, пішіні және кеуектілігі) рөлі түсіндіріледі.

АННОТАЦИЯ

Пористые наночастицы оксида металла — это новый класс материалов, имеющих большое научно-технологическое значение и широкого спектра. Оксиды пористых металлов показывают хорошие характеристики во многих применениях по сравнению с соответствующим объемным материалом. В современном мире применение этих материалов во многих отраслях свидетельствует о актуальности производства пористых наноматериалов. В этой работе рассматриваются методы и свойства получения тонкопленочных поверхностных материалов, применяемых в нанoeлектронике. Сверхтонкие фотокаталитические аноды получают из бинарных и сложных оксидов с использованием пористого вещества, а морфологию поверхностного слоя модели анализируют с помощью СЭМ. Кристаллическая структура образцов исследуется на рентгеновском дифрактометре Дрон-6.

Кроме того, в общих характеристиках мы описываем текущие проблемы в области катализа на основе наночастиц, в том числе объясняем роль морфологии (размер, форма и пористость).

ANNOTATION

Porous metal oxide nanoparticles are a new class of materials of great scientific and technological significance and a wide range. Porous metal oxides show good performance in many applications compared to the corresponding bulk material. In the modern world, the use of these materials in many industries indicates the relevance of the production of porous nanomaterials. In this paper, methods and properties of obtaining thin-film surface materials used in nanoelectronics are considered. Ultrathin photocatalytic anodes are obtained from binary and complex oxides using a porous substance, and the morphology of the surface layer of the model is analyzed using SEM. The crystal structure of the samples is studied using the Dron-6 x-ray diffractometer.

In addition, in General characteristics, we describe current problems in the field of nanoparticle-based catalysis, including explaining the role of morphology (size, shape, and porosity).

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	10
1	Кеуекті наноматериалдар алу тәсілдерінің сан алуандылығы	11
1.1	Кеуекті материалдардың синтезін талқылау және оның наноэлектроникада қолданылуы	11
1.2	Кеуекті күрделі оксидті материалдар	13
1.3	Өртүрлі кеуектілік өлшемдегі кеуекті материалдар	15
1.4	Al_2O_3 және TiO_2 синтездері арқылы кеуектілікке қол жеткізу әдістерін талдау	17
1.4.1	Al_2O_3 синтезі	17
1.4.1.1	Катионды беттік-белсенді заттар	18
1.4.1.2	Анионды беттік белсенді заттар	19
1.4.1.3	Иондық емес беттік белсенді заттар	19
1.4.1.4	Беттік белсенді заттарсыз шаблон	19
1.4.1.5	Шаблонсыз синтездеу	20
1.4.2	TiO_2 синтезі	20
1.4.2.1	Термиялық өңдеу	20
1.4.2.2	Ерітінді әдістері	21
1.4.2.3	Газ фазалық әдістері	23
1.5	Басқа мамандандырылған әдістер	23
1.6	Көлемі, бетінің ауданы және фазаның тұрақтылығына морфологиялық тәуелділігі	24
1.7	Келтірілген әдістер бойынша қорытынды тұжырым	25
2	ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	27
	Кеуек құраушы агентті пайдалана отырып процесті жүргізу кезінде бинарлы және күрделі оксидтерден аса жұқа фотокаталитикалық анодтарды алу	27
2.1	Шикіқұрам дайындау	27
2.2	Кеуек құраушы агентті пайдалана отырып процесті жүргізу	28
3	Алынған нәтижелерді талдау	29
	ҚОРЫТЫНДЫ	37
	ҚАБЫЛДАНҒАН ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН ТЕРМИНДЕР	38
	ТІЗІМІ	
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	39

КІРІСПЕ

Кеуекті металл оксидтері материалдардың маңызды класы болып табылады, өйткені беткі қабаттың материал көлеміне қатынасы бірнеше есе артатындықтан, бұл оларды беттік қолдану үшін өте пайдалы етеді. Кеуекті материалдар кеуектілігіне, өлшеміне, яғни, морфологиясына байланысты мезо және макрокеуекті түрлерге жіктеледі.

Мезокеуекті материалдар 1990-шы жылдары табылған, содан бері олар материалтану саласындағы зерттеулерге тамаша үміткерлерге айналды. Бұл мезо кеуекті материалдар органикалық құрылым құрушының, беттік-белсенді заттың қатысуымен қышқыл, негізгі немесе бейтарап ортада бейорганикалық прекурсордың гидролизімен (әдетте металл алкоксиді) әдеттегі тәсілмен алынады. Мезо және макро кеуекті металдардың реттелген оксидтері жоғары каталитикалық белсенділігімен және жақсы термиялық тұрақтылығына байланысты гетерогенді катализге аса назар аударады. Металлдардың кеуекті емес оксидтерімен салыстырғанда олардың ерекшелігі молекулалармен тек олардың сыртқы бетінде ғана емес, сонымен қатар материалдың үлкен ішкі бетінде өзара әрекеттесу қабілеті болып табылады. Соңғы онжылдықта қолданудың кең ауқымында пайдалану үшін реттелген құрылымы бар металлдардың жаңа кеуекті оксидтерін синтездеуде елеулі табыстарға қол жеткізілді. Осы жылдам қарқынды индустриялық нанотехнологияларды дамыту мен қолданудың кілті — олар пайдаланатын наноматериалдарды тиімді шығару мүмкіндігі. Осылайша, синтез әдістердің кең спектрі жасалып, наносинтез маңызды және әр түрлі пән ретінде пайда болады. Алайда, синтез техниканың өзгерістері нанобөлшек өнімдерінің мөлшерін, құрылымын және беттік сипаттамаларының өзгеруіне әкеліп соғады, осылайша бөлшектердің физикалық қасиеттері мен функционалдығын өзгертеді. Екінші жағынан, нанобөлшектердің кішкентай мөлшеріне (100 нм-ден кіші) байланысты, олардың беткі қасиеттерінде айтарлықтай өзгерістер болған. Нәтижесінде физикалық-химиялық қасиеттердің өзгеруі молекулалық (наноскалалық) деңгейге ауысу кезінде жүреді.

1 Кеукті наноматериалдар алу тәсілдерінің сан алуандылығы

1.1 Кеукті материалдардың синтезін талқылау және оның наноэлектроникада қолданылуы

Нанотехнологиялар өркендеп, осы ғасырдың ең озық технологияларының біріне айналада. Кеуктілігі жоғары металл оксидтері әдетте тиісті көлемдік материалдармен салыстырғанда көптеген қолдануларда жақсы сипаттамаларды көрсетеді. Металл оксидінің беткі қабаты жоғары наноматериалдарды қолдану аймағы алуан түрлі, соның ішінде катализ, газға сезімталдық, оптикалық жабындар, диодтар және ультрафилтрациялық мембраналар, химиялық сенсорлар, оптикалық және электрондық құрылғылар, энергия жинақтағыштар және күн элементтері. Тіпті биотехнологиялық салаларда МРТ визуализаторларында нанометалл оксидтері қолданылады: стоматологиялық имплантаттар, косметика және гигиена құралдары.

Нанобөлшектер әсіресе катализ саласында өте пайдалы. Үлкен және көлемді бөлшектермен салыстырғанда нанобөлшектердің бір грамм үшін беткі қабаты едәуір үлкен және кеукті құрылымға ие. Осылайша, катализатор тіректерінде қолданылатын металл оксидтері (мысалы, Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 және CeO_2) нанобөлшектерден тұрса, беткі қабаттың ұлғаюы катализатордың көп таралуына мүмкіндік береді, бұл қымбат тұратын каталитикалық материалдарды тиімдірек қолдануға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, нанобөлшектердің беткейлерінің өткір қисықтығы беттік энергияның жоғарылауына алып келеді, бұл реактивтілік қасиетінің немесе каталитикалық белсенділігінің артуына әкелуі мүмкін [1].

Түрлі кеукті наноматериалдардың ішінде металл оксиді глинозем (Al_2O_3) және титан (TiO_2) катализі саласында кеңінен қолданылады. Мезопорлы алюминаттар, әсіресе γ -глиноземалар, құрылымының қолайлы қасиеттерімен және механикалық және жылу тұрақтылығымен катализатор тірегі ретінде кеңінен қолданылады [2]. Жоғары беткі аудандар көбінесе металдардың, металл оксидтерінің және металл сульфидтерінің көбеюіне әкеледі, ал белсенді фаза жоғары дисперсті күйінде қалады. Үлкен кеуктері бар мезокеукті алюминаттар үшін (мысалы, 10-15 нм немесе одан да көп) реактив пен өнім молекулалары ашық кеуегінің құрылымына байланысты тиімді бөлінеді. Кәдімгі глиноземалармен салыстырғанда негізгі учаскелердің тығыздығы жоғарылайды, бұл белсенді каталитикалық фаза мен тасушы арасында көбірек өзара әрекеттесуге әкеледі. Сондықтан беткейінің ауданы және арнайы кеук қасиеттері бар мезокеукті алюминаттар каталитикалық процестердің кең спектрінде тасымалдаушы немесе катализатор ретінде өте жақсы кандидат болып табылады [3].

Оксидтің дұрыс кристалды құрылымына және элементтердің біртекті таралуына кесілген оксид ұнтақтарының арасындағы кеуктілік өнімділігі үшін өте маңызды. Үлкен, өзара байланысқан кеуктер, әдетте, сұйықтықты (газды немесе сұйықтықты) жақсы тасымалдауды талап ететін салада қолдану үшін

кажет. Мысалы, қатты тотықты электродтар отын элементтері үшін үлкен кеуектерді қамтамасыз ететін әдістер белгілі. Түзуші кеуектер осындай өлшемнің түзілуіне мүмкіндік беру үшін әдетте 1мкм-ден асады. Материал бетінің көлемін айтарлықтай арттыру үшін осындай өлшемнің кеуектері тым үлкен. Көптеген ұсақ кеуектері бар материалдар, әдетте, жоғарғы беткі ауданы бар. Бетінің жоғары аудандары катализ сияқты беттік қасиеттерді пайдаланатын қосымшаларда пайдалы болуы мүмкін. Егер құрылым еркін оралған көптеген өте ұсақ бөлшектерден тұратын болса, шағын кеуектер мен жоғары беттер алынуы мүмкін. Әр түрлі органикалық пішіндер өте ұсақ кеуектерді құру үшін де пайдаланылуы мүмкін. Ұсақ кеуектер әдетте жоғары температураға шыдамайды, сондықтан әдетте төменгі жоғарғы температуралы тұрақтылыққа әкеледі. Өлшемдердің "аралық" диапазонындағы (7 нм-ден 250 нм-ге дейін) кеуектер сұйықтық ағынын жақсарту үшін пайдалы болуы мүмкін және бет алаңына елеулі үлес қосу үшін жеткіліксіз. Олар кейбір қарапайым металл оксидтерінің жоғарғы температуралы тұрақтылығын жақсартады деп есептелді. Бұл әдіс металл иондарының сұйық ерітіндісін құрылымдалған целлюлоза материалында сіңіруді қамтиды. Сұйықтықты кептіреді, ал материалды целлюлозаны жою үшін күйдіреді. Осылайша, қатты зат целлюлозаның кеуектерінде пайда болады, ал целлюлозаның кеуегі қатты затта "өрнектеледі". Алайда, бұл әдіс бірнеше кемшіліктерге ие. Органикалық өте жоғары ара қатынасы пайдаланылады: метал оксидін салыстырмалы жоғары бағасымен тура келетін целлюлозалы материалды қымбатқа түсетін қайта өңдеуге әкеледі. Нәтижесінде, қатты денелердің түзілуімен металл иондарының ерітінділерін қарапайым кептіру күрделі материалдар үшін талап етілетін әртүрлі элементтердің біртекті таралуын жасау үшін тамаша шешім болып табылмайды.

Металлдардың кеуекті оксидтері энергетикалық өрісте электродты материалдар ретінде қолданылады. Әдетте, электродты материалдардың жақсы электрондық өткізгіштігі және жақсы ионды өткізгіштігі болуы тиіс, ал ионды өткізгіштігі электрондық өткізгіштіктен төмен. Алайда кеуекті электродты материалдарда иондар металдың кеуекті оксиді бөлшектерінің ішіне түсуі мүмкін, осылайша иондар жылжитын қашықтықты азайта алады. Наноматериалдардың кеуекті электродты материалдар сияқты әсерлері болуы мүмкін, бірақ наноматериалдар бөлшектерінің арасындағы жоғары байланыс кедергісіне ие және наноматериалдардан құралған электродтар жасау қиын. Сондықтан наноматериалдарды практикалық қолдану қиын. Электродты материалдар ретінде пайдаланылатын металлдардың кеуекті оксидтерінің мысалдары литийлік екінші батареялар үшін катодты материалдар ретінде пайдаланылатын MnO_2 , $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ қамтиды. Электрохимиялық конденсаторларда RuO_2 , NiO және т.б. псевдокапсулды материалдар ретінде қолданылады. Металлдардың кеуекті оксидтері қатты тотықты отын элементтері (никель оксиді немесе кобальт оксиді), балқытылған карбонатты отын элементтері, боргидридті отын элементтері немесе сенсбилизацияланған күн элементтері (титан оксиді) үшін электродты материалдар ретінде де

пайдаланылуы мүмкін. Мұндай кеуекті металл оксидтері әдетте қақтау әдісімен немесе шаблонды әдіспен алынады. Қақтау металлдардың кеуекті оксидтерін алу үшін жиі қолданылады. Ұнтақ түрінде кеуекті металл оксидтерін алу қиын. Металдың кеуекті оксидін қалыптастыру үшін берілген нысанда қысымда престоу орындалуы мүмкін.

1.2 Кеуекті күрделі оксидті материалдар

Қазіргі таңда кеуекті оксидті материалдарда қарапайым оксидтерге қарағанда, күрделі оксидтер көбірек сұранысқа ие. Күрделі оксидтер екі немесе одан да көп түрлі металл элементі бар оксидтер. Олар әртүрлі мақсаттарға, соның ішінде катализаторлар және электронды материалдардың кең спектрі ретінде пайдалы. Жалпы, бірнеше түрлі металл элементтері бар оксидтердің кристалдық құрылымы Al_2O_3 және SiO_2 сияқты қарапайым оксидтерге қарағанда анағұрлым күрделі. Сонымен қатар, фазалық тазалыққа жету (яғни қажетті кристалды фазаның немесе фазаның болуы және қажетсіз фазалардың болмауы), бұл күрделі қосылыстарда өте қиын. Бұл күрделі кристалды құрылымдар химиялық құрамның өзгеруіне өте сезімтал. Демек, көптеген қолдану үшін сыни біртекті және қарама-қайшы емес қасиеттерге жету үшін күрделі оксидтің қажетті тазалығына әкелетін элементтердің біртекті дисперсиясын қамтамасыз ету қажет. Элементтердің осындай біртекті таралуына қол жеткізу кезінде туындайтын қиындықтардың бірі өңдеу кезінде жеке элементтердің өзін ұстай алатын әр түрлі тәсілдерден тұрады. Мысалы, тұндыру және реакция жылдамдығы әрбір элемент үшін қатты түрленуі мүмкін, бұл бірге тұндыру және золь-гельді өңдеу сияқты әдістерде сегрегацияға әкеледі. Әр түрлі элементтер температура мен атмосфераға өте әртүрлі әсер етуі мүмкін. Мысалы, күрделі оксидтердің пайда болуы үшін пайдаланылатын көптеген металл элементтер салыстырмалы төмен балқу температурасына ие. Егер термиялық өңдеу кезінде қалпына келтіру атмосферасы жеткілікті болса, онда бұл элементтер тотықты емес, металл түрінде болуы және балқытылуы мүмкін. Мұндай балқыту күшті сегрегацияға, қоспалы фазалардың кең түзілуіне және бетінің ауданының жоғалуына әкелуі мүмкін. Осы қиындықтарға қарамастан, техникада күрделі оксидтерді алудың түрлі тәсілдері белгілі. Мұндай әдістерге төмендегілер кіреді:

- "Шайқау және пісіру"
- Бірге тұндыру
- Термиялық булану және бүрку әдістері
- Полимерлік кешен құру тәсілдері
- Золь-гель

"Шайқау және пісіру" әдістері — ең оңай және қарапайым әдіс. Әр түрлі оксидті ұнтақтар, олардың әрқайсысы бір немесе бірнеше қажетті элементтерден тұрады, тек бірге араластырылады, ұсақталады және содан кейін диффузия арқылы әртүрлі элементтердің біртекті араластырылуын қамтамасыз

ету үшін жоғары температураларда күйдіріледі. Бұл әдіс проблемасы бастапқы материал өте біркелкі емес; сондықтан біртектілікті алу үшін өте жоғары температурада пісіру керек. Жиі аралық тегістеу қажет. Пісірудің жоғары температурасы беттің ауданын едәуір азайтады, ал пісірудің ұзақ уақыты, жоғары температура мен аралық ұсақтау өңдеуге өте жоғары шығындарға әкеледі. Мүмкін, бұл әдіс арқылы кейбір қажетті фазалар мен фазалық тазалық алу мүмкін емес.

Бірге тұндыру әдістері металдардың қарапайым оксидтеріне қатысты біркелкі прекурсорларды қамтамасыз ете алады. Бірнеше элементтермен туындайтын қиындықтар болғандықтан, бұл әдіс жеткіліксіз болып табылады. Әдетте әр түрлі элементтер әртүрлі жылдамдықпен тұндырады, сондықтан кейбір материалдар үшін біртектілік елеулі проблема болып табылады және әлі де жеткілікті жоғары температураны талап етеді. Сонымен қатар, тиісті тұндыру және химиялық біртектілікке жету үшін қажетті тұндырғыш агенттер қымбат болып келеді [4].

Термиялық булану және тозаңдандыру әдістерінің көпшілігі оксидті пленкаларды немесе жабындарды өндіруге көп қатысы бар. Оларға газ конденсациясын өңдеу, будың химиялық конденсациясы, плазмалық тозаңдату және тозаңдатқыш пиролиз сияқты әдістер жатады. Көлемдік өңдеу үшін осы әдістердің ең маңыздысы-тозаңдатқыш пиролиз.

Тоzaңдатқыш пиролиз — бұл металл тұздарын немесе металл органикалық ерітінділерді термиялық ыдырату арқылы металл ұнтақтарын немесе оксидтерді алу процесі. Ерітінділер алдымен тозаңдатқыш форсункалар арқылы немесе ультрадыбыстық түрлендіргіштер арқылы аэрозольдерге айналады. Содан кейін аэрозоль еріткіштің булануын және кейіннен металл немесе оксидтің тұндыруын туғызу үшін қыздырылған аймаққа немесе қыздырылған бетке шашырайды. Әдетте, тозаңдану пиролиз процесінде негізгі жұмысшы айнымалы болып аэрозольдің ыдырау параметрлерін реакция температурасын және тасымалдаушы газ құрамын өзгерту жолымен өзгерту табылады. Бұдан басқа, прекурсордың құрамы, концентрациясы немесе қосындыларды қосу сияқты ерітіндінің қасиеттері өнімнің қажетті құрамы мен морфологиясына қол жеткізу үшін шешуші мәнге ие болуы мүмкін. Тоzaңдану пиролиз процесінің шектеулері фазалардың пропорцияларын реттеудегі қиындықтарды, өндірістің төмен жылдамдығын және тығыздықтағы қуыс бөлшектердің түзілуін қамтиды.

Полимер әдісі қарапайым оксидтерге қатысты элементтерді біркелкі үлестіруді қамтамасыз ете алады. Мұндай әдістердің негізгі мәселесі пайдаланылатын полимерлер термиялық күйдіруге бейім болуы мүмкін. Бұл деректерді өңдеуді қиындатуы мүмкін. Сонымен қатар, көп элементті қосылыстар үшін кейбір элементтер полимермен комплекс болмауы мүмкін. Сондықтан элементтердің біртекті бөлінуі алынуы мүмкін емес [5].

Золь-гель әдістері әдетте біртекті прекурсорлардың пайда болуы үшін өте мұқият өңдеу шарттарын талап етеді. Золь-гель өте күрделі болуы мүмкін, себебі қосылыстардың қиындығы артады және кейбір элементтер жалпы золь-

гель әдістеріне сәйкес келмейді. Золь-гель әдісінде көбіне масштабтау қиын және қажетті шикізат өте қымбат болуы мүмкін. Бұл әдіс түрлі күрделі оксидтердің кең спектрі үшін дәлелденген. Бұл әдіс төменгі өңдеу температурасын пайдаланатын үстіңгі бетінің ауданы жоғары фазалық таза оксидтерді алуды қамтамасыз етеді [6].

1.3 Өртүрлі кеуектілік өлшемдегі кеуекті материалдар

Мезокеуекті материал зерттеушілердің катализде және химиялық бөлінуде коммерциялық қолдануының арқасында, сондай-ақ синтездеумен, сипаттаумен және қайта өңдеумен байланысты қиындықтарға қызығушылығын тудырды. Мезокеуекті металдардың оксидтері қарапайым гидротермалды әдіспен синтезделінеді. Мезокеуекті материалдардың пайда болуын түсіндіретін және синтездің әр түрлі жолдары үшін ұтымды негіз беретін бірқатар үлгілер ұсынылды. Жалпы деңгейде бұл модельдер солубилизацияланған бейорганикалық прекурсорлардан бейорганикалық мезоқұрылымның қалыптасуын бағыттайтын ерітіндідегі беттік-белсенді заттардың болуына негізделген. Беттік-белсенді заттарда бір молекуланың ішінде гидрофильді бас тобы мен ұзын гидрофобты артқы тобы бар және үйлеспейтін ұштар арасындағы байланысты барынша азайтатындай етіп өздігінен ұйымдастырылады. Мезокеуекті материалдардың барлық осы аспектілерін егжей-тегжейлі қарастырайық.

Микрометрлік және миллиметрлік шкалаларда бақыланатын кеуектілікті алу үшін бірқатар әдістер әзірленді. Бұл әдістердің негізі коллоидты шаблондарды пайдалану болып табылады, онда полистирол сияқты кремнийдің диоксидінен немесе полимерлерден микрометрикалық өлшемдегі шариктер қоспалардың золь-гель, ең алдымен кремний диоксидіне арналған матрица ретінде пайдаланылады. Золь-гель қоспасы нанометрлік ауқымда кеуектілік беру үшін құрылым құраушы агентті қамтуы да, қамтымауы да мүмкін. Полимерді және наноқұрылымды агентті еріту немесе жағу жолымен алып тастағаннан кейін үш өлшемді көшірме алады. Бұл репликалар тұрақты және жоғары реттелген микрокеуек желілерін қамтиды. Сонымен қатар, механикалық өте берік емес және оларды үлкен денелерде өндіру қиын. Полимерлі немесе кварцты түйіршіктерге қажеттілік осы синтездің құнын арттырады және қол жетімді құрылымдардың ауқымын шектейді. Материал арқылы золь-гельді инфильтрациялау қажеттілігі, сондай-ақ осы тәсілдің қолданылуын шектейді. Осы тәсілде қалыптастырылған материал металл мен металл оксидінің пайда болуы үшін шаблон ретінде қолданылды. Мұндай материалдар бетінің төменгі ауданы бар. Металл көбік ретінде белгілі кеуекті металл материалдарын алудың басқа тәсілдері балқытылған металл арқылы газды барботирлеуді, металды балқытатын немесе металды қалпына келтіретін және балқытатын экзотермиялық реакция кезінде газды генерациялауды және металды электр тұндыру кезінде газды генерациялауды қамтиды. Мұндай процестер әдетте

мөлшері бойынша үлкен үлестіру береді, нанопордың бір мезгілде түзілуіне сәйкес келмейді, әдетте өте механикалық тұрақты емес және органикалық қоспалардың едәуір мөлшерін жиі қамтиды.

Шаблон әдісі диаметрі 50 нм және одан аз мезокеуегі бар кеуекті материалдарды алу үшін жиі қолданылады. Алайда, шаблон әдісінің өңдеу бағасы жоғары және жаппай өндіріс қиын. Сонымен қатар, шаблонның көмегімен әдіс әдетте ылғалды жағдайларда жұмыс істейтіндіктен, бұл еріткіштерді, еритін металл оксидтерінің прекурсорларын кептіру үшін ұзақ уақытты қажет етеді. Ылғал процедураның осы кемшіліктерін жеңу үшін, осы салада наноқұю механохимиялық әдісі әзірленді (1-сурет). Қатты синтезбен рухтандырылған бұл стратегия еріткішсіз өтеді және шарларды ұнтақтау процесі қысқа уақыт ішінде (60 минут) кеуектерді репликациялауға мүмкіндік береді. Бұл әдіспен жоғары кеуекті металл оксидтерінің сериясы алынды, сонымен қатар бірнеше жағдайлар жер бетінің ауданының тиісті көрсеткіштеріне жақындады. Ашық жолақтары бар мол нанокеуектер металл оксидінен жасалған өнімдердегі торлар үлкен бұрышпен сақиналы қара өрісте сканерлейтін жарық беретін электрондық микроскопиямен табылды. Механохимиялық синтез және наноқұю үйлесімінің арқасында заманауи технологиялар металдардың кеуекті оксидтеріне ортақ және қарапайым жолды қамтамасыз етеді.



1 Сурет – Наноқұю механохимиялық әдісінің орындалу процесі

Кеуекті оксидті материалдарда кеуектің өлшемінің болуы көп салаларда қолданылуына жол ашады. Осыған байланысты тізбекті бу инфильтрациясы әдісі анықталынған болатын. Тізбекті бу инфильтрациясы шаблон ретінде полиэфирлерді пайдалана отырып, пораның өзгеретін өлшемі реттелетін нысаны бар микро және мезокеуекті материалдарды бере алады. Реакция атом қабатын тұндыру реакторында органикалық металл булары мен сореагенттің әсер ету циклдарының бақыланатын реттілігі полимерлі талшықтан жасалған шаблондарға әсер ету жолымен өтеді. Прекурсорлар тізбектелген түрде өтеді

және осылайша, бастапқы полимерлік шаблонның физикалық өлшемдерін сақтайтын органикалық, бейорганикалық гибриді материалдың пайда болуымен полимерде біркелкі таралады және әрекет етеді. Кейінгі ауада қыздыру бастапқы полимерлік матрицаның макроскопиялық физикалық пішінін қайта сақтайтын органикалық емес микрокеуекті және мезокеуекті материалды алуға әкеледі. Микрокеуекті және мезокеуекті құрылым азоттың адсорбциясы немесе десорбциясы микроскопиясымен және талдауымен расталады, ал алынатын кеуек мөлшері бастапқы полимердің қайталанатын буынының мөлшерімен және инфильтрация немесе күйдіру процесінің кинетикасымен бақыланады. *In situ* кварц кристалдарының инфрақызыл өткізуінің және микробалансының нәтижелері химиялық реакцияның механизмдерін растайды. Тізбекті бу инфильтрациясы кезінде болатын химиялық түрлену нақты белгілі бір кеуекті наноқұрылымдар пайдаланылатын бірқатар қосымшалар үшін маңызды болуы мүмкін.

1.4 Al_2O_3 және TiO_2 синтездері арқылы кеуектілікке қол жеткізу әдістерін талдау

Наноматериалдар әдетте екі тәсілмен синтезделеді. “Жоғарыдан төменге” қарай бұрғылау материалдарды наноөлшемделген бөлшектерге бөледі. “Төменнен жоғары” тәсілдер бастапқы атом немесе молекулалық құрылыс блоктарынан нанометр бөлшектерін жинайды. Металл оксидінің нанобөлшектерін алу үшін жоғары және төмен қарайғы тәсілдерді қолдана отырып, көптеген және әр түрлі синтездік әдістер жасалды. Бұл әдістерді әдетте үш санатқа бөлуге болады: қатты күйдегі (ұнтақтау, ультрафильтрациялау), ерітінді фазасы (балқытылған тұз, тұндырғыш, золь-гель, микроэмульсия, ерітінді немесе гидротермал, сулы емес) және бу фазасы (бүрку пиролизі, инертті газ конденсациясы, плазмалық немесе жалындық әдістер). Келесі бөлімдер осы әдістерді қысқаша сипаттайды және олардың әрқайсысының артықшылықтары мен кемшіліктерін айқындайды.

1.4.1 Al_2O_3 синтезі

Мезокеуекті глинозем, әсіресе реттелген мезокеуекті глинозем — бұл салыстырмалы түрде жаңа материалдар класы. Үстіңгі бетінің ауданы ($300\text{-}700\text{ м}^2/\text{г}$), кеуектердің үлкен көлемі ($0,6\text{-}1,6\text{ см}^3/\text{г}$) және кеуектердің мөлшерінің тар аумақта таралуы үш маңызды сипаттама болып табылады. Әдетте мұндай материалдар гельдік әдіспен алынады, онда алюминий тұзынан немесе алкоксидтен алюминий иондары алюминий гидроксидіне ($\text{Al}(\text{OH})_3$ немесе байерит) немесе гидроксид оксидімен (AlOOH немесе бемит) өңделеді. Морфология мен кеуектің құрылымы беттік белсенді заттар мен жоғары молекулалық салмақ полимерлері сияқты ҚБА көмегімен салыстырылды. Осы

әдістер туралы егжей-тегжейлі ақпарат бірнеше өкілдік шолуларда жинақталған [3].

Сулы ортадағы беттік-белсенді зат молекуласының диссоциациялану сипатына қарай амфифилді беттік-белсенді заттар үш түрге бөлінеді: катиондық беттік-белсенді заттар, анионды-беттік-белсенді заттар және бейионикалық беттік-белсенді заттар. Беттік-белсенді заттың түріне және металл мен беттік-белсенді заттың өзара әрекеттесуіне байланысты алты түрлі синтез жолдары рН кең диапазонында мезопорлы материалдарды, температураны, беттік белсенді заттың табиғаты мен олардың концентрациясын алу үшін оңай қолданылды [7].

1.4.1.1 Катионды беттік-белсенді заттар

Алғаш рет сипатталған алюминий гидроксидінің беттік-белсенді заттарының мезофазын Акоста және бірқатар ғалымдар тобы жасады [8]. Олардың зерттеуінде катиондық беттік белсенді зат ретінде 20-50% массалық үлесте алкилтриметиламмоний бромиді қолданылады. Бастапқы материал ретінде 7-ге жақын рН кезінде мочеина қосылған алюминий хлориді пайдаланды. Азотта 450°C кезінде беттік-белсенді затты алып тастағаннан және ауада қыздырылғаннан кейін әлсіз кристалды мезокеуекті алюминаттар алынды. Сонымен қатар, беттік активтегі бар және беттік активтегі жоқ сынама дайындау арасындағы текстуралық қасиеттеріндегі (бетінің ауданы, кеуек көлемі мен кеуек мөлшері) айырмашылық өте аз, бұл алкилтриметиламмоний катионының жақсы ҚБА емес екенін көрсетеді. Нәтижесінде атран комплекстері ЦТАБ пайдалана отырып алынған алюминдердің қасиеттерін жақсарту үшін пайдаланылды [9]. ТЕА гидролиз реакциясын бақылау үшін алюминийдің втор-бутоксидімен комплекс құру үшін қосылды. Су және ТЕА арақатынасын өзгерте отырып, глинозем кеуектерінің мөлшері 3,3-тен 6,0 нм-ге дейін реттелді. Сондай-ақ спирттік ортада катиондық беттік-белсенді заттарды пайдалана отырып, бастапқы материал ретінде алюминий втор-бутоксидін пайдалана отырып гидротермалды өңдеу туралы хабарланған [10]. Алынған алюминдердің кеуектерінің мөлшерлері формамидтің қосылуымен бақыланады. Зерттеушілер термиялық өңдеудің алюминий оксидінің кеуектік қасиеттеріне әсерін зерттеген болатын. Беттердің үлкен ауданы (690 м²/г) прекурсор азот ағынында 150°C кезінде изотермиялық сатыда өңдеген кезде алынды. Сол сияқты Юэ және ғалымдар тобы ЦТАБ — гидроксильді поликқышқылдар мен гидроксилкарбоксилат тудырған алюминийдің мезокеуекті оксидінің бағытталған синтезі туралы хабарлады [11]. Алюминийдің ұйымдастырылған оксидінің морфологиясы әсер етуші агенттің алюминийге молярлық қатынасы арқылы бақыланды. Дегенмен, Цзяо және зерттеушілер тобы ЦТАБ-ты алюминий көзі ретінде натрий алюминаты мен алюминий нитратын пайдалана отырып, катион-анионды қос гидролиздің модификацияланған әдісіне енгізгенге дейін осы материалдардың кеуектерінің көлем диапазоны 6 нм-дан

кем болды [12]. Олардың зерттеуінде кеуек көлемі ($0,79 \text{ см}^3/\text{г}$) және кеуек өлшемі (12,1 нм) туралы айтылды.

1.4.1.2 Анионды беттік белсенді заттар

Мезокеуекті глинозем синтезі анионды беттік белсенді заттарды пайдалана отырып алғаш рет алюминий гидроксидін тұндыру әдісімен жүргізілді. NaOH сулы ерітінділеріне алкилді фосфаттар қосылған алюминий нитратының ерітіндісі қосылды [3]. Кейіннен Яда ғалымдар тобымен алюминий гидроксиді алу үшін мочевианы натрий додецил сульфаты бар алюминий нитратының ерітінділерін қолдана отырып пайдаланды. Беттік-белсенді зат этанол немесе ацетонмен бірге жойылғаннан кейін алынған алюминий оксидтерінің мезокеуекті құрылымы бұзылды [13]. Соңғы зерттеулер сульфаттың бас топтары глиноземдік желіге қатты әсер ететіндігін көрсетті [14]. Натрий додецил сульфаты жоғары болғандықтан (55%) төмен Al-O-Al байланысы байқалады, сондықтан кеуек құрылымы оңай жойылды.

1.4.1.3 Иондық емес беттік белсенді заттар

Бэгшоу және оның зерттеушілер тобы 1995 жылы алғашқы иондық емес беттік белсенді алюминийдің синтезі туралы хабарлады [15]. Втор-бутанол ерітінділеріндегі алюминий алкоксидінің гидролизінде 500°C температурада 4 сағат ішінде, алюминийдің беткі ауданы 420-ден $535 \text{ м}^2/\text{г}$ -ге дейін өзгереді, кеуек көлемі шамамен $0,2\text{-}0,7 \text{ см}^3/\text{г}$ және кеуек мөлшері 2-ден 5 нм-ге дейін [16]. Иондық беттік активті заттардан алынған алюминиймен салыстырғанда, бұл иондық емес беттік белсенді заттар термиялық өңделуі кезінде Al-O-Al желісінің нығаюымен байланысты реттелген кеуекті құрылымды және жақсы термиялық тұрақтылығын көрсетті [3].

1.4.1.4 Беттік белсенді заттарсыз шаблон

Беттік белсенді заттарсыз шаблон — бұл алюминий синтезінде қолданылатын ҚБА-ның тағы бір класы. Дэн және бір топ зерттеушілер иерархиялық кеуек құрылымымен глинозем талшықтарын синтездеуге шаблон ретінде коллаген талшықтарын енгізді [17]. Олардың нәтижелері өлшемі бойынша (2-20 нм) кеуектердің кең таралуымен үстіңгі қабаттың орташа ауданын көрсетті. Сю және зерттеушілер тобы сахарид молекулаларын, соның ішінде глюкоза, сахароза, крахмал және циклодестринді қолданумен глинозем синтезін зерттеп, матрицаның түрін өзгерту арқылы 4-7 нм кеуектері алды [18]. Иондық сұйықтықтар, сонымен қатар, еріткіш ретінде және мезокеуекті алюминий оксидтерін дайындауда матрица ретінде қолданылды. 3-4 нм

кеуектер жоғары температурада иондық сұйықтықтардың ыдырауымен алынды. Кейін мезокеуекті наноөлшемделген алюминий қабаттары туралы есептер ионды сұйықтықтарды пайдаланып бір сатылы ионотермиялық синтез арқылы алынды.

1.4.1.5 Шаблонсыз синтездеу

Мезокеуекті глинозем құрылымдық бағыттаушы агентті қолданбай-ақ синтезделді. Павезе және зерттеушілер тобы алюминий ерітіндісінің жануы туралы мәлімдеді [19], онда өнімнің қасиеттері жанармайдың салыстырмалы құрамына байланысты екендігі айтылды. Шань және зерттеушілер тобында алюминий нитратының ерітіндісін ішінара гидролиздеу арқылы морфологияға ұқсас кұрт тәрізді мезокеуекті кристалды алюминий синтезделді [20]. Алюминий тұзын немесе алюминий сілтілерінің гидролизі кезінде судың алюминийге қатынасын өзгерту арқылы алюминийдің кеуек диаметрін 4-тен 18 нм-ге дейін реттеуге болады. Кейінгі зерттеуде алюминий оксидін және алюминий гидроксиді прекурсорларын алдын ала тазарту кезінде кеуек диаметрін 4-тен 37 нм-ге дейін жууға арналған затты алмастыру арқылы басқаруға болады.

1.4.2 TiO₂ синтезі

Әдебиеттерде TiO₂ әртүрлі морфологиялары мен кристалдық фазаларын синтездеудің көптеген жолдары туралы баяндалған. Ерітудің ерітіндінің кең таралған әдістерінің қатарына золь-гель, тұндыру, сольвотермалдық, жану, сонымен қатар, электрохимиялық және газ фазалары жатады: химиялық булардың тұнбасы, физикалық будың тұнбасы және бүріккіш пиролиз. Әдістер процедураның қарапайымдылығына, құны, жабдыққа қойылатын талаптар және материалдың қажетті қасиеттері, оның ішінде фаза, кристалл мөлшері, морфологиясы, кеуектілігі және біркелкілігі негізінде таңдалады. Сонымен қатар, тұрақтылық, кеуек мөлшері сияқты басқа да қасиеттер әртүрлі қосымшалардың талаптарын қанағаттандыру үшін титан диоксидіне түрлі металдар мен бейорганикалық оксидтерді енгізу арқылы да өзгеруі мүмкін. Синтезде жиі қолданылатын кейбір әдістер төменде қарастырылады.

1.4.2.1 Термиялық өңдеу

Алдыңғы әдебиеттерде тесу температурасының жоғарылауы кристаллдың жоғарылауына, кристалл мөлшерінің және агломерацияның жоғарылауына, сондай-ақ наноматериалдардың беткі қабатының төмендеуіне әкелетіндігі туралы көп айтылды. Термиялық өңдеу сонымен қатар наноматериалдардың

кристалдық фазасына және морфологиясына әсер етеді. Сондықтан термиялық тұрақтылық материал қандай қолданулар үшін қолайлы екенін анықтайды, ал титан диоксидінің жылу тұрақтылығын арттыру көптеген зерттеулердің тақырыбы болып табылады. Процедураның құны сияқты практикалық себептерге байланысты реакция шарттары әдетте мүмкіндігінше оңай таңдалады, алайда бастапқы материалдар немесе синтез процедурасы қосымша өнімдерді алып тастап, TiO_2 материалдарын түзу үшін жоғары реакция температурасын қажет етуі мүмкін. Сонымен қатар, көптеген қосымшалар үшін кристалды өнімдер қажет болғандықтан, кристалдануды арттыру үшін материалды қыздыру қажет болуы мүмкін. Қыздырған кезде наноанатаза, әдетте, 500-900°C аралығында шамамен 13 нм шекті мөлшерге жеткенде тұрақты рутилді фазаға айналады. Чжан және зерттеушілер тобы 600°C температурада анатазаны қыздырғаннан кейін рутилдің пайда болуын байқады. Материал толықтай 900°C-та рутилге айналды. Бір және үш сағат ішінде 800°C температурада қыздырылған үлгілер рутилдің бірдей мөлшерін береді, бұл аралас фазалардың кинетикалық өнімдер болуы екіталай деген тұжырым береді [21]. Чжу және зерттеушілер тобы үлгілерді ұзақ уақыт 600°C температурада қыздыру рутилдің пайда болуына алып келеді, бұл тесу уақыты мен температура өнімнің кристалды фазасына әсер ететіндігін көрсетеді [22].

1.4.2.2 Ерітінді әдістері

Ерітінді әдістері біртекті TiO_2 материалдарын өндірудің басқарылатын стехиометриясы және күрделі морфологиясы, сонымен қатар композициялық материалдар үшін танымал және қолайлы әдістер болып табылады. Ерітінді әдістері қымбат материалдар мен бірнеше қиын қадамдарды қажет етуі мүмкін, сондықтан қымбат процедуралар болып табылады. Төменде ерітіндінің кең таралған әдістерінің кейбірі келтірілген.

Золь-гель әдісі жұқа қабықшаларды, мембраналар мен ұнтақтарды синтездеу үшін қолданылады және каталитикалық қосымшаларда қолданылатын кеуекті TiO_2 синтезінің кең таралған әдісі болып табылады. Титан алкоксидтері мен бейорганикалық тұздары әдетте бастапқы материалдар ретінде қолданылады. Бейорганикалық тұздар үшін әдетте бейорганикалық аниондарды (мысалы Cl^-) алу қажет. Золь-гельдік процестің алғашқы қадамы гидролиз және конденсация реакциялары арқылы TiO_2 -нің түзілуі болып табылады. Титан алкоксидтері мен бейорганикалық тұздар сумен өте реактивті болады; сондықтан гидролиз қадамы қалыпталған бұйымның микроқұрылымын бақылауды сақтау үшін мұқият орындалады. Алкоксидтер жағдайында мұны таза алкоксидке қарағанда баяу гидролиздейтін карбоксилаттар сияқты лигандтар қосу арқылы жасауға болады. Қышқыл негізді химияны гидролизді баяулату және конденсация жылдамдығын бақылау үшін қолдануға болады, ал қышқыл әдетте кристалды ұнтақ өнімдерінің пайда болуымен гидролиз жылдамдығын жоғарылатады және негіз әдетте аморфты ұнтақтардың пайда

болуымен конденсацияны жоғарылатады. Конденсацияны болдырмау үшін спирт те қолданылады. Ерітіндінің құрамына поликонденсация реакциясын одан әрі ынталандыратын немесе басқаратын ескіру сатысы және кептіру кезеңі кіруі мүмкін. Золь немесе прекурсорлы материал пайда болғаннан кейін жанама өнімдерді алып тастау және анатазаның немесе рутилдің кристалдануын тездету үшін тесу сатысы қосылуы мүмкін. Егер алкоксидтер қолданылса, органикалық жанама өнімдер әдетте тесу арқылы жойылады. Жіңішке қабыршақтар пайда болғанда золь паста жасау үшін автоклавта өңделуі мүмкін. Содан кейін паста субстратқа жағылады және ауа температурасы жоғарылаған кезде (яғни 450°C) жанама өнімдерді кетіру үшін қолданылады. Жақында Олсен және зерттеушілер легіріленген қосындылармен тұрақтандырылған таза анатазаны алудың оңай, еріткіш жетіспейтін әдісі туралы хабарлады [23]. Беткі қабаттың үлкен ауданы ($480 \text{ м}^2/\text{г}$ дейін) және кеуек көлемінің салыстырмалы түрде үлкен мөлшері ($0,46 \text{ см}^3/\text{г}$) байқалды. Зол-гель әдісінің артықшылықтарына легіріленген қосындылар, композицияны бақылау, масштабталу және жоғары тазалық өнімдерін енгізуде икемділікті қамтамасыз ететін салыстырмалы түрде қарапайым процесс жатады. Золь-гель әдісі әсіресе аралас тотықтарды дайындауда пайдалы.

Тұндыру әдістері құрамында титан бар бастапқы материалға, мысалы, титан хлориді немесе титан сульфатына, прекурсорды тұндыру үшін, көбіне кристалл оксидін алу үшін тесуден тұрады. Тұндыру синтезі көбінесе анатаза мен аралас фазалық өнімдердің пайда болуына әкеледі, дегенмен бөлме температурасында TiCl_4 гидролизі қышқыл жағдайында наноөлшемделген TiO_2 алудың кең таралған әдісі болып табылады. Тұндыру әдістері жиі қолданылады, өйткені олар тез және әдетте қымбат жабдықты немесе бастапқы реагенттерді қажет етпейді. Бірақ кемшіліктері бақыланбайтын тұндыру салдарынан үлкен мөлшерде үлестірілетін бөлшектердің үлкен мөлшерін қамтиды.

Сольватермиялық синтез реакциялары сулы немесе органикалық (яғни, метанол немесе толуол) ортада төмен температурада (әдетте 250°C немесе одан төмен) ішкі өндіріс қысымымен жүзеге асырылады. Ti және $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ бейорганикалық тұздары әдетте бастапқы материалдар ретінде пайдаланылады. Тесу қадамы көбінесе кристалды қатты зат түзуге қосылады. Көптеген қасиеттерді, оның ішінде кристаллит мөлшерін, бөлшектердің морфологиясын және фазаны реакцияның температурасы мен қысымын реттеу, еріткіш, ерітіндінің құрамы, қоспалар және ескіру уақытын таңдау арқылы басқаруға болады.

Жану синтезінде ерітінділер тез қызып, тотығу реакциясы арқылы кристалды титан диоксидін түзеді. Жану әдістері үлкен кристалды бөлшектерді шығару үшін қолданылады. Жоғары температура қолданылса да, жоғары температура кезеңі кристаллиттің өсуін азайтуға жеткілікті қысқа, сондықтан, егер қажет болса, рутильді фазаға өтуге анатазаны болдырмауға болады.

Электрохимиялық әдістер эпитаксиалды жұқа қабықшалар мен кванттық нүктелері бар қабыршақтар сияқты жұқа қабықтардың күрделі морфологиясын алу үшін қолданылады. Бастапқы материалдар ретінде қышқыл, оттексіз, сулы

емес титан ерітінділері қолданылады. Бейорганикалық тұздар тұздардың гидролизге бейімділігіне байланысты болдырмайды. Кейбір салалар, мысалы, электрохимиялық өсудегі құрылым құраушы агенттердің рөлі қосымша зерттеуді қажет етеді, бірақ жұқа қабықшалы өнімдердің қасиеттерін рН, потенциал, ток тығыздығы мен температураны бақылау арқылы жақсы басқаруға болады.

1.4.2.3 Газ фазалық әдістері

Газ әдісі — жұқа TiO_2 қабықтарын синтездеудің танымал тәсілдері. Ең көп таралған әдістер төменде келтірілген. Будың химиялық тұндыру металды немесе оксидті өнім қалыптастыру үшін газ тәрізді прекурсордың ыдырауын қамтиды. CVD жылдам үздіксіз процесс ретінде жүзеге асырылатындықтан, бұл керамика мен жартылай өткізгіштерді қоса жұқа қабықтар мен жабындарды синтездеудің кеңінен қолданылатын әдісі.

Физикалық буды тұндыру CVD-ге ұқсас процесс және жұқа қабықтарды синтездеу үшін қолданылады. CVD-дердегідей, жұқа қабықтар газ фазасында пайда болады. Алайда, PVD құрамында өнімді қалыптастыру үшін химиялық реакция жоқ. Оның орнына өнімдер әдетте TiO_2 материалын термиялық буландыру арқылы алынады, содан кейін субстратқа тұндыру түседі. Газдың молекулаларының соқтығысуын азайту үшін қысымды төмендету жиі қолданылады, бұл қабатталған қабаттардың ластануына әкелуі мүмкін. PVD CVD-ге қарағанда баяу және күрделі процесс болғанымен оны өткізгіштігі, тазалығы, тегістігі және кристалдылығы жоғарылаған TiO_2 пленкаларын шығару үшін қолдануға болады.

Бүріккіш пиролизді тұндыру — жұқа қабаттар мен TiO_2 ұнтақтарын субстратқа салудың тағы бір әдісі. Бүріккіш пиролизді тұндыру да CVD және PVD сияқты, аэрозоль бу емес, прекурсор ерітіндісінен түзіледі, ал субстраттар әдетте қоршаған орта қысымымен жүреді. Органометалл қосылыстары немесе бейорганикалық тұздар әдетте прекурсорлы ерітіндіге бастапқы материал ретінде қолданылады. Реакция параметрлері, оның ішінде прекурсорлардың құрамы, субстраттың температурасы және газ шығыны жылдамдығы, кристаллит мөлшерін, бөлшектердің морфологиясын бақылау және аралас тотықтардың пайда болуы үшін қолданылады. Бүріккіш пиролизді тұндыру біркелкі материалдарды құруда қиындықтарға қарамастан, бұл өте қарапайым, тез және арзан процесс.

1.5 Басқа мамандандырылған әдістер

Ерекше қасиеттері бар бірегей морфологияларды құру үшін көптеген мамандандырылған әдістер жасалды. Олардың кейбіреулері шашырау, молекулалық сәуле эпитекциясы, ион имплантациясы, радиоэлектрлік

термиялық плазманың тотығуы және иондық сәулелердің динамикалық араласуы және басқа көптеген әдістер.

1.6 Көлемі, бетінің ауданы және фазаның тұрақтылығына морфологиялық тәуелділігі

Тұрақты қысым мен температурасы бар жүйелер үшін Гиббстің бос энергиясы фазаның тұрақтылығын анықтайды. Қатты бөлшектер үшін бос энергия көлемнің және беттің бос энергиясының қосындысы ретінде қарастырылуы мүмкін. Үлкен немесе көлемді бөлшектерде беттік бос энергия әдетте еленбейді, өйткені оның жалпы бос энергияға қосатын үлесі шамалы. Алайда, бөлшектердің мөлшері наноскалаға дейін азайған кезде (бөлшектердің мөлшері шамамен 100 нм-ге дейін), бетінде одан да көп атомдар анықталады, ал бетінің бос энергиясы жалпы бос энергия үшін өте маңызды болады.

1997 жылы Грибб пен Банфилд TiO_2 фазалық тұрақтылығы мен беттік еркін энергияны қолданып бөлшектердің мөлшері арасындағы байланысты зерттеді [24]. Көлемді рутил барлық температурада TiO_2 тұрақты формасы болып табылады, бірақ ол басқа жалпы TiO_2 фазасына, анатазаға қарағанда шамамен 15% жоғары беттік бос энергияға ие. Оларды зерттеу анатаза фазасы бөлшектердің диаметрі 35 нм-ден аз болған кезде рутилге қарағанда біршама тұрақты болатындығын көрсетті. 10 нм шамасында рутил іс жүзінде жоқ болды. Фазалық тұрақтылықтың өзгеруі рутилдің беткі энергиясының жоғарылауымен байланысты болды.

Басқа зерттеулер ұқсас нәтижелер берді, бұл фазалық тұрақтылықтың дәл қиылысындағы кейбір түсініксіздіктерді көрсетеді. Чжан мен Банфилд өз зерттеулерінде аз кездесетін фазалық брокитті қосып, анатаза 11 нм-ден аз бөлшектер үшін тұрақты фаза, 11-ден 35 нм-ге дейінгі брокит және 35 нм-ден астам рутилді тұрақты фаза екенін анықтады. Олар бір үлгідегі бөлшектердің мөлшерін бөлу бұл шекараларды біршама анық емес ететіндігін көрсетеді, өйткені бір бөлшекте түрлену пайда болған кезде көрші бөлшектер бөлшектердің мөлшеріне қарамай өзгереді [25].

Беттік энергиялар сонымен қатар бөлшектердің мөлшеріне қатты тәуелді. Бөлшектердің мөлшері азайған сайын, жоғары энергиялы беткі аудандардың болуына байланысты бос беткі энергия көбейеді. Екінші жағынан, нанобөлшектердегі беттер мен интерьерлердің арасындағы құрылымдық сәйкестік бөлшектердің мөлшерінің азаюымен бетінің бос энергиясының төмендеуіне әкеледі. Осылайша, бәсекелес екі фактор диаметрі 14 нм болатын анатазаның бос энергиясының максималды болуына әкеледі, бұл рутилдің осы мөлшерде неғұрлым тұрақты болатындығын түсіндіреді.

Бөлшектер морфологиясының TiO_2 фазалық тұрақтылығына әсері қарастырылды. Гидратталған беттерде сусыз аналогтарына қарағанда едәуір төмен беттік энтальпия болды, бірақ морфологиядан морфологияға тенденциялар бірдей болды. Бұл тенденциялар неғұрлым күрделі

нанокұрылымдарда неғұрлым күрделі беттік құрылымдар нәтижесінде беткі энтальпиялардың жоғарырақ болатындығын көрсетеді. Осы зерттеудегі энтальпиялар әртүрлі морфологияның ZnO нанобөлшектерін ұқсас зерттеу энтальпиясымен салыстырылды және морфологиядағы өзгерістер TiO₂ ZnO-ға карағанда әлдеқайда аз екенін көрсетті [26].

1.7 Келтірілген әдістер бойынша қорытынды тұжырым

Осылайша, кеуекті металл оксидтерінің нанобөлшектері синтезі мен қасиеттерін (негізінен Al₂O₃ және TiO₂) қысқаша қарастырдық. Мұндай наноматериалдарды синтездеу әдістерін әдетте үш санатқа топтастыруға болады: қатты-күй, ерітінді-фаза (тұндыру, золь-гель, микроэмульсия, гидротермалдық, сулы емес) және булар-фазалық әдістер. Әр техниканың артықшылықтары мен кемшіліктері бар. Қорытындылай келе, қатты күйдегі әдістер көбінесе тез, арзан және өнеркәсіптік мөлшерді шығару үшін оңай масштабталады деп айтуға болады, бірақ нәтижесінде пайда болған бөлшектердің мөлшері әдетте 30 нм-ден кіші, сондықтан бетінің кішірек аудандарына ие болады. Тегістеу немесе ультрадыбыспен өңдеу процесі кристалл құрылымының күйзелуіне немесе деформациясына, сондай-ақ қоспалардың пайда болуына әкелуі мүмкін. Бу фазалық әдістері нанобөлшектерді, атап айтқанда, бір өлшемді нанокұрылымдарды синтездеуде өте сәтті, бірақ реагенттердің булануы үшін қажет жабдықтар мен энергия, әдетте, қымбатқа түседі, сонымен қатар, кейбір ерекшеліктерін есептемегенде (мысалы, TiO₂) бұл әдістер металл оксиді наноматериалдарын өндіруге карағанда, металдық наноматериалдарды өндіруде кеңінен қолданылады. Ерітіндінің фазалық әдістері, әсіресе, беттік активті заттарды немесе сулы емес еріткіштерді қолданатындар металды тотықтырғыш нанобөлшектерді мөлшерге, морфологияға және дисперсияға тамаша бақылау жасай алады. Алайда, органикалық қоспалар проблема тудыруы мүмкін, ал кейбір қосымшалар үшін (катализ және газды анықтау сияқты) жабу оксид бетіне қол жеткізу үшін жойылуы керек. Беттік белсенді заттарсыз су процестері азырақ қоспаларды тудырады және өнеркәсіптік өндіріс үшін оңай масштабталады, бірақ төмен кристаллдылық, үлкен мөлшерде бөлу және агломерация проблемалары туындауы мүмкін. Алайда, осы синтездеу әдістерін ескере отырып, құрылымдық қасиеттері кең (мысалы бетінің ауданы, кеуек көлемі, кеуек мөлшері) және әр түрлі жылу және гидротермалды тұрақтылыққа ие кеуекті металл оксидінің нанобөлшектері әртүрлі қосымшаларда оңай алынады және қолданылады.

Екінші жағынан, осы кеуекті металл оксиді нанобөлшектерінің беттік энергетикасы бөлшектер наноскаланың мөлшеріне жеткенде бірнеше құбылыстарда маңызды рөл атқарады. Көлемді және беттік бос энергиялардың қосындысы болып табылатын бос энергия материалдың тұрақтылығын анықтайды; Мұнда ұсынылған барлық металл оксиді жүйелерінде минималды

көлемде еркін энергия бар бір фаза, ал басқа фазада бетінің бос энергиясы бар. Демек, фазаның тұрақтылығында қиылысу болады, өйткені беттік энергия көлемдік энергиямен бәсекелеседі. Бұл фазалардың тұрақтылығы төрт негізгі сипаттамамен байланысты болды: 1)Бөлшектердің мөлшері азайған сайын беткейлік және көлемді атомдардың арақатынасы фазалық тұрақтылықтың қиылысына жеткенше және фазалық ауысу пайда болғанға дейін артады. 2)Су және осы бөлшектердің беттерімен байланысты басқа молекулалар берілген фазаның беттік энергиясын тұрақтандырады және фазаның тұрақтылығы өтетін бөлшектердің мөлшерін өзгерте алады. 3)Тордағы нанобөлшектердің нақты жылуы көлемді бөлшектердің жылуына тең екендігі көрсетілді, бұл беткі қабаттың көлемнен өзгеше болатындығы туралы көптеген пікірлерге қайшы келеді. 4)Нанобөлшектердің бетіндегі бос энергиялар сонымен бірге тотығу бос энергиясымен байланысты, демек, тотықсыздану химиясына әсер етеді. Термодинамикалық тұрғыдан іргелі тұрақтылықты мұндай түсіну осындай наноматериалдарды синтездеу және өңдеу, қолдану туралы құнды ақпарат беруі керек.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Кеуек құраушы агентті пайдалана отырып процесті жүргізу кезінде бинарлы және күрделі оксидтерден аса жұқа фотокаталитикалық анодтарды алу

2.1 Шикіқұрам дайындау

Аса жұқа фотокаталитикалық анодтарды алу үшін бастапқы материалдар ретінде Co_2O_3 кобальт оксидінің және TiO_2 титан оксидінің (анатаз) 99.9% тазалығымен және орташа дисперсиялығымен 50-70 нм наноөлшемді ұнтақтары қолданылды. Үш өлшемді кеуекті құрылымдарды дайындау, бірінші кезеңде металл оксидтерінің наноөлшемді ұнтақтарының стехиометриялық арақатынасы бар шикіқұрамды дайындау кіреді. Мысалы, стехиометриялық ұнтақ құрамы $(\text{Co}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$, 3.1-3.5 теңдеулерінен есептелген, онда бөлек компоненттер арқылы стехиометриялық құрам жүргізілді:

$$(\text{Co}_{0.50} \times \text{Ti}_{0.50})\text{O}_3 = 0.50 \times \text{Co}_{\text{масса}} + 0.50 \times \text{Ti}_{\text{масса}} + 3 \times \text{O}_{\text{масса}} \quad (3.1)$$

1 моль CoTiO_3 үшін:

$$0.50 \times 58.933(\text{Co}) + 0.50 \times 47.887(\text{Ti}) + 3 \times 15.99(\text{O}) = 29,4665(\text{Co}) + 23,9435(\text{Ti}) + 47.997(\text{O}) = 101.407 \quad (3.2)$$

10 грамм өлшендісі үшін.:

$$\begin{array}{lcl} 10\text{г} & \rightarrow & x \\ 101.407 & \rightarrow & 1 \end{array} \Rightarrow x = 0.098613 \quad (3.3)$$

Әрбір ұнтақтың салмағы:

$$0.50\text{Co} + \text{O} = ((0.50 \times 58.933) + 15.99) \times x \text{ моль} = 4.48256\text{г} \quad (3.4)$$

$$0.50\text{Ti} + 2\text{O} = ((0.50 \times 47.887) + 31.98) \times x \text{ моль} = 5.51473\text{г} \quad (3.4.1)$$

$$\text{CoO}_{\text{масса}} + \text{TiO}_{2\text{масса}} = 4.4825\text{г} + 5.51473\text{г} = 9,99723\text{г} \quad (3.5)$$

Ұнтақтардың өлшендісін таңдау ShimadzuAX200 Жапония талдау таразыларында жүргізілді. Оксидті ұнтақтардың өлшендісі біртекті масса алынғанға дейін алдын ала ағат күпшесінде араластырылды.

Металл оксидтерінің ұнтақтарын механикалық белсендірумен егжей-тегжейлі араластыру үшін араластырудың қосымша процесі жүргізілді. Ол үшін Co_2O_3 мен TiO_2 ұнтақтарының алдын ала араластырылған шикіқұрам вольфрам карбидінің цилиндрлік ұнтақтау сыйымдылығына төгіліп, диаметрі 5 мм вольфрам карбидінің шарымен толтырылды. Шарлар мен ұнтақтармен

вольфрам карбидінің цилиндрі өңделетін уақыт таймерімен жабдықталған «SPEX8000» шар диірменіне орнатылды (2-сурет). Ұнтақтар қоспасы 20 минут бойы араластырылды.

2.2 Кеуек құраушы агентті пайдалана отырып процесті жүргізу

Жұмыстың келесі кезеңі материалдың кеуекті құрылымын алу үшін дайындалған шикіқұрамға кеуек құраушы агентті қосу болып табылады. Кеуек құраушы агент ретінде төменгі температурамен өңдеу кезінде аралық фазаның түзілуінсіз қатты күйден газ тәрізді күйге ауысуға қабілетті, сондай-ақ шикіқұрамның бастапқы материалдарымен реакцияға түспейтін аммоний тұздарының негізіндегі материал таңдалды. Бұл материалды кеуек жасаушы ретінде пайдалану оның толық алынып тасталуына және құрылымында жоғары температурамен өңдеу кезінде бастапқы шикіқұрамның жоқтығына кепілдік берді. Кеуекқұраушы агентті қосу шикіқұрам массасына әртүрлі қатынаста жүргізілді. 1-кестеде шикіқұрамға кеуек құраушы агенттің әртүрлі арақатынасын қосу кезінде үлгілерді дайындау параметрлері көрсетілген.



2 Сурет – Вольфрам карбидті цилиндрі мен шарлары бар «SPEX8000» шар диірмені

Co_2O_3 және TiO_2 ұнтақтары шикіқұрамының және кеуек құраушы агенттің қоспасына байланыстырушы материал ретінде қолданылған этил спирті қосылды. Алынған субстанция никель фольгасының бетіне қабаттап жағылды, ол қосымша фотоанодты жасау кезінде ток түсіретін материал функциясын атқарды. Co_2O_3 және TiO_2 қабаты және никель фольгасында кеуекті құраушы агент 8 сағат бойы 60°C температурамен кептіру пешіне орналастырылған. Әрі

қарай 2 сағат бойы ауада 900-1100°C температурасында үлгілерді пісіру процесі жүргізілді (3-сурет).



3 Сурет – Жоғары температуралы түтік тәрізді пеш

1 Кесте – Өртүрлі мөлшердегі пропант қосылған жұқа қабықшаларды алу параметрлері

№	Атауы	Алынған үлгінің массасынан молярлық массасы бойынша ұнтақ қоспасына қосылған пропанттың мөлшері	Күйдіру температурасы / уақыт
1	$\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	50%	1100°C/ 2сағат
2	$\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	50%	900°C/2сағат
3	$\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	30%	900°C/2сағат
4	$\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	20%	1100°C/2сағат
5	$\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	20%	900°C/2сағат
6	$\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$	15%	900°C/2сағат

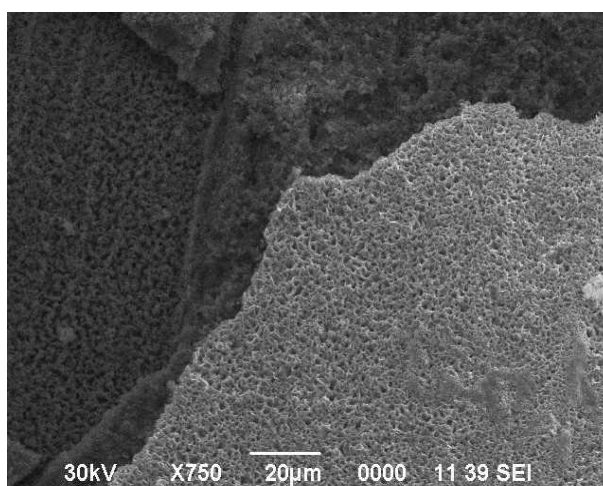
3 Алынған нәтижелерді талдау

Фотокатализаторлар ретінде пайдаланылған жұқа қабықшалы оксидті материалдардың микроқұрылымдары Жапондық JEOL компаниясының JSM-6490LA сканерлеу электронды микроскопының көмегімен зерттелді.

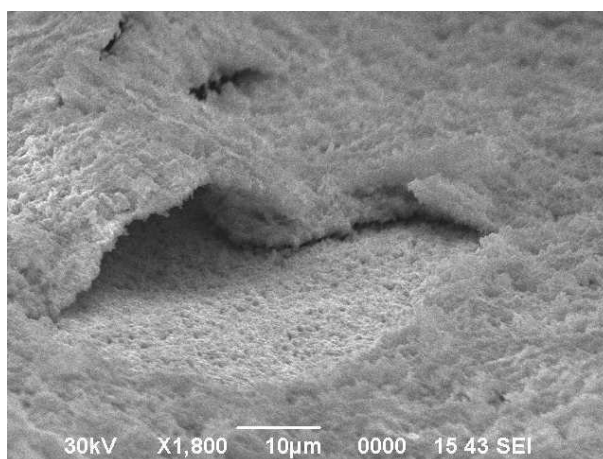
4-суретте (а-с) кеуек құраушы заттың 50% қосып алынған және 1100°C температурада күйдірілген екілік және күрделі CoTiO_3 оксидтерінің жұқа қабықшаларының беткі морфологиясы көрсетілген. 4а-суретте СЭМ-де 750 есе

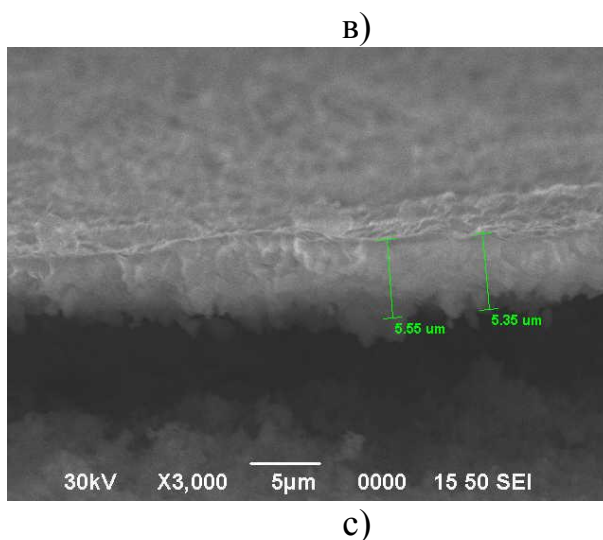
көбейген кезде алынған үлгінің беті морфологияның кеуекті көп қабатты құрылымы біртекті екенін көрсетеді. 4в, с суреттерінің ұлғаюы кезінде, никель фольгасына CoTiO_3 қабатының төмен адгезиясы бар борпылдақ құрылым байқалады. 50% кеуек қосылған кезде жағылған қабаттың қалыңдығы 5,5 мкм үлкен беттік кеуектерімен құрады. Жұқа қабаттың құрылымында ұнтақтың ұсақ түйіршікті бөлшектері байқалмайды және құрылымы біркелкі болып табылады. Жағылған қабатты төсеніштен еріту қабықша мен төсеніш материалының термиялық кеңеюіндегі айырмашылықпен түсіндіріледі. Қабықшаның адгезиясын жақсарту үшін қабықшаның температурасы азайған кезде, сондай-ақ салқындатқыш уақыты ұлғайған кезде мүмкін болады.

5-суретте 900°C температурада күйдірілген 50% кеуек құраушы қосылған жұқа қабықшалы үлгінің CoTiO_3 СЭМ бейнесі көрсетілген. Сонымен қатар ең үлкен кеуек мөлшері 200 мкм болатын біркелкі емес қатты беттің түзілуін көрсетеді, яғни алынған қабықша төменгі механикалық тұрақтылығын көрсетеді. Үлкен мөлшерлі кеуектердің пайда болуы және борпылдақ құрылымды қалыптастыру кептіру пешінде төмен температуралы өңдеу кезінде үлгіні жылдам қыздырудың салдары болып табылады. Үлгінің тез қызуы кеуек құраушыдан газдың бірден босатылуына әкеледі, соның нәтижесінде үлкен кеуектер қалыптасады.



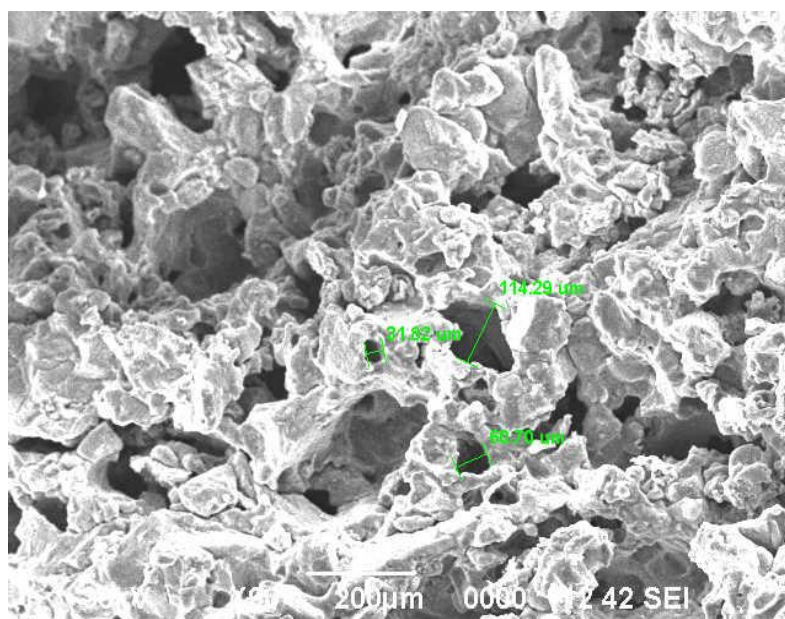
a)





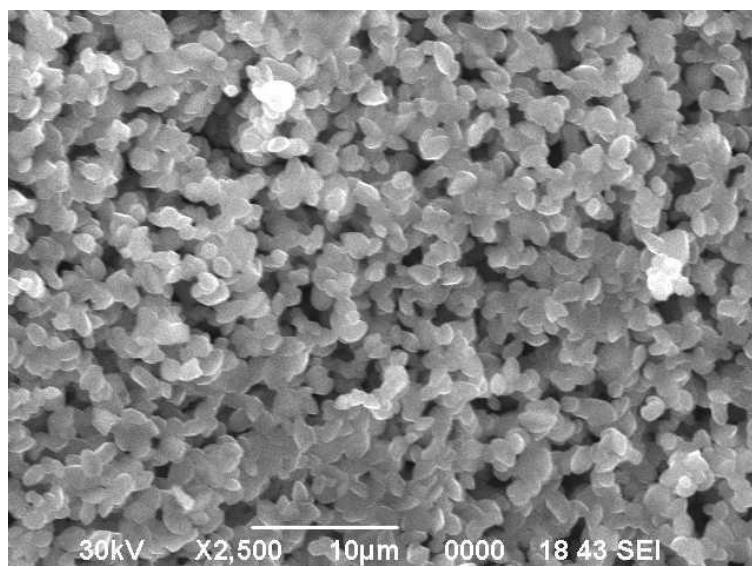
а) x750 үлкейту; в) x1800 үлкейту; с) көлденең қима ұлғаюы

4 Сурет – CoTiO_3 құрамындағы 50% кеуек құраушы реагент қосылған кеуекті фотокаталитикалық анодтың бетінің СЭМ бейнесі, температурасы 1100°C
x3000



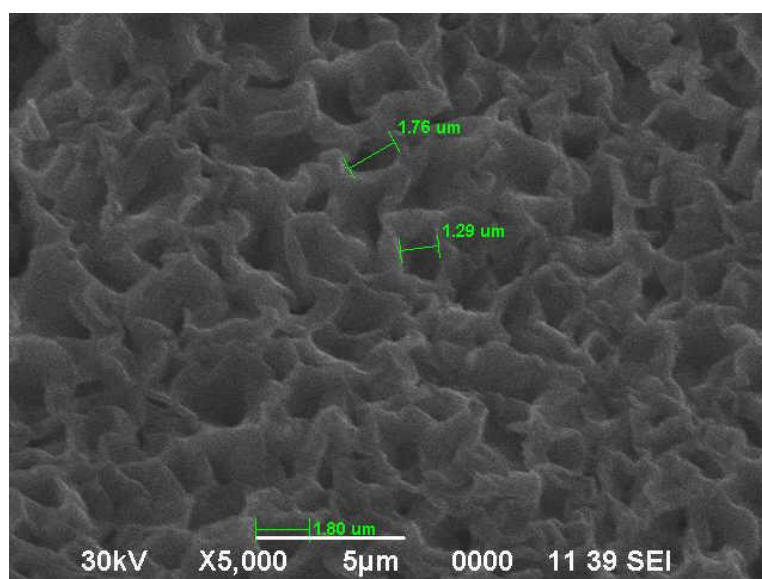
5 Сурет – CoTiO_3 құрамына 50% кеуек құраушы реагент қосылған кеуекті фотокаталитикалық анод бетінің СЭМ бейнесі, температурасы 900°C

CoTiO_3 шикіқұрам құрылымына 30% кеуек құраушы зат қосқанда және 900°C температурада термиялық өндегенде біркелкі кеуекті ұсақ түйіршікті құрылым пайда болады (6-сурет). Бөлшектердің орташа мөлшері 500 мкм құрайды.



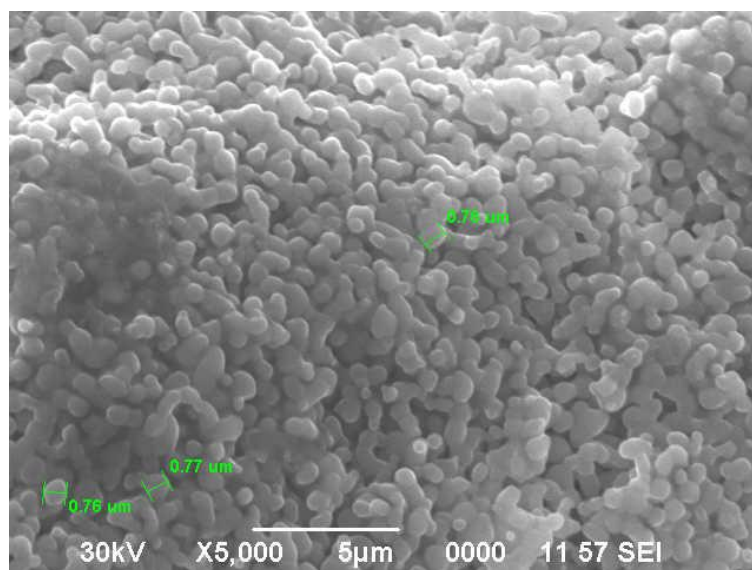
6 Сурет – Ni фольгадағы CoTiO_3 құрамындағы 30% кеуек құраушы реагент қосылған кеукті фотокаталитикалық анод бетінің СЭМ бейнесі

7-суретте үлгінің СЭМ бейнесі көрсетілген. Үлгіге 20% кеуек құраушы қосылып, 1100°C температурада қыздырылады. Кеукті қабықшаның беті біртекті және өрескел морфологияға ие. Тура кеуктердің қалыптасуы байқалмайды.



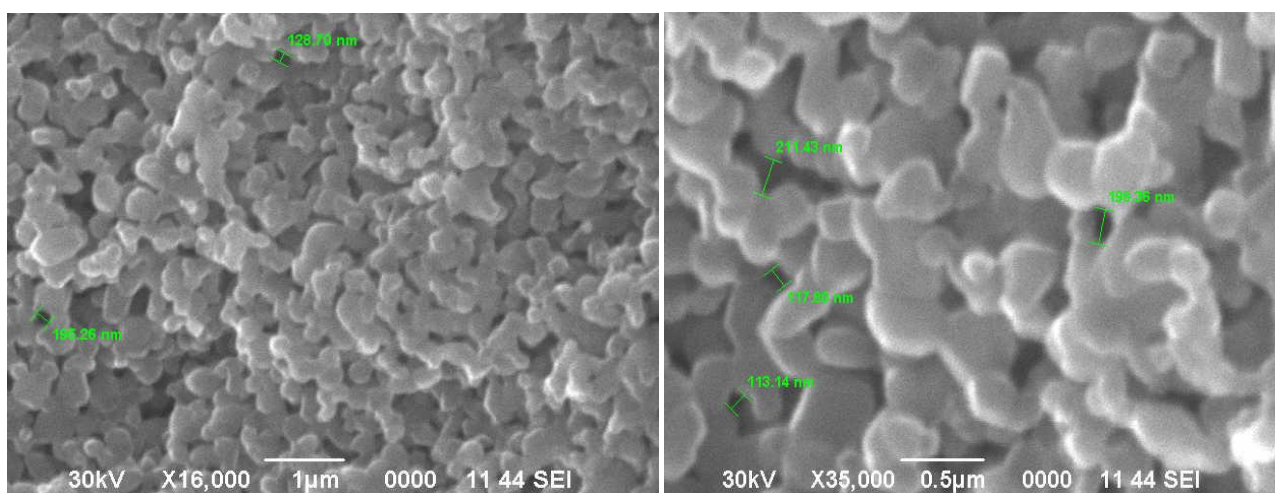
7 Сурет – Ni фольгадағы CoTiO_3 құрамына 20% кеуек құраушы реагент қосылған кеукті фотокаталитикалық анод бетінің СЭМ бейнесі

Үлгіге 20% кеуек құраушы реагент қосып, қыздыру температурасын 900°C -қа төмендет кезінде ұсақ түйіршікті тығыз микроқұрылым пайда болады (8-сурет). Тура кеуктің қалыптасуымен бастапқы шикіқұрамның агрегациясы байқалады.



8 Сурет – Ni фольгадағы CoTiO_3 құрамына 20% кеуек құраушы реагент қосылған кеукті фотокаталитикалық анод бетінің СЭМ бейнесі

15% кеуек құраушы агентке ие және пісіру температурасы 900°C болатын үлгінің бетіне СЭМ талдауы жүргізілді. Бұл біркелкі бетті көрсетіп, кеуек өлшемдері 195,26нм-ге дейін төмендеді. Үлгілерде кеуек түзетін зат мөлшері азайған сайын, кеуек өлшемі азаяды және CoTiO_3 ұнтақ түйіршіктерінің пісіру процесі жақсарғаны байқалды (9 сурет).



9 Сурет – Ni фольгадағы CoTiO_3 құрамына 15% кеуек құраушы реагент қосылған кеукті фотокаталитикалық анод бетінің СЭМ бейнесі

Алынған үлгілердің морфологиясын зерттеу нәтижесінде ұнтақтардың құрамындағы кеуек құрайтын заттың көп мөлшері пісіру процесінде құрылымның нашарлауына алып келеді деп тұжырымдай аламыз (5-сурет). Өйткені кеуек құраушы агент үлгінің құрамынан көп мөлшерде буланып,

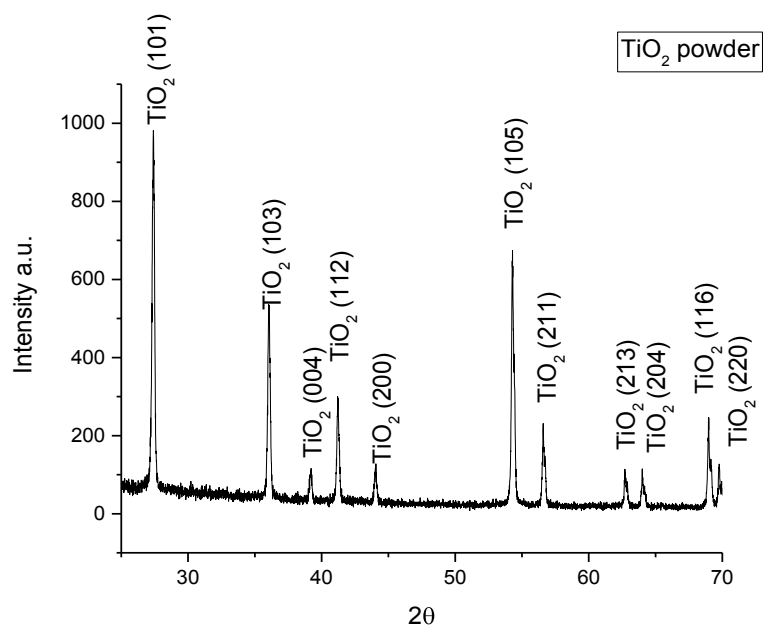
құрылымның босаңсуына алып келді, кеуектің орташа өлшемі 90 мкм-ге жетті. Кеуек түзетін зат мөлшерінің 20%-ға азаюы (30% құрамындағы кеуек құраушы заттың түпкілікті мөлшері) құрылымның жақсаруына және кеуектер мөлшерінің төмендеуіне әкелді. 7-суретте үлгінің кеуек өлшемі 1,76 мкм-ге дейін болатын біркелкі беті көрінеді.

Кеуек құраушы агент 20% және 15% қатынасы бар үлгілердің беткі морфологиясы кеуек өлшемінің сәйкесінше 770 мкм-ге (8-сурет) дейін және сәйкесінше 113,14 нм-ге дейін (9-сурет) төмендегенін көрсетті. Кеуек құраушы агент санының азаюы нәтижесінде пісіруден кейін ұнтақ түйіршіктері анық көрінеді.

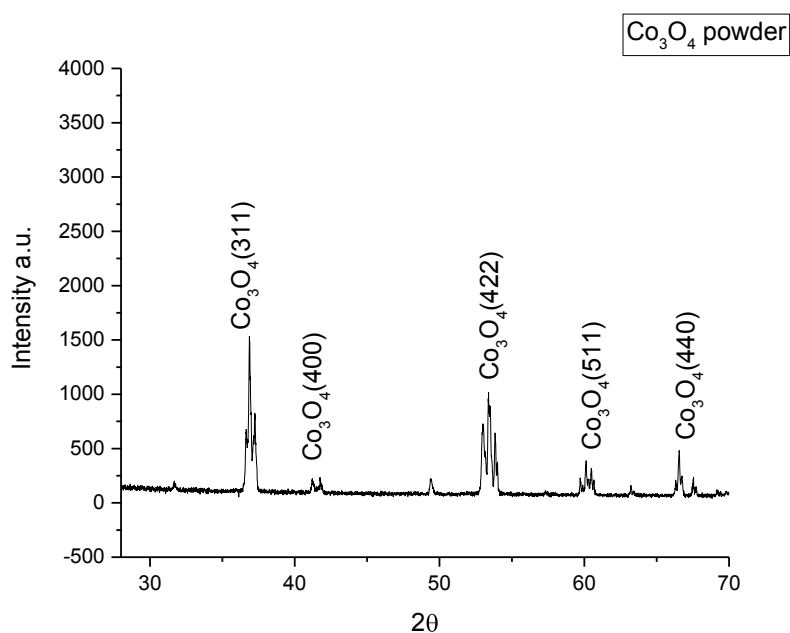
СЭМ суреттерінен үлгілерден беткі қабаты біртектілігі байқалды. Сонымен қатар, 50% кеуек құраушы агентті құрайтын үлгілердің кеуекті құрылымындағы орташа кеуек өлшемі 90 мкм-ге жетіп, кеуек құраушы агенттің 15% үлгісінде 113.14 нм дейін азайды. Сондай-ақ, кеуектер өлшемі CoTiO_3 ұнтағына қосылған кеуек құраушы агент санына тікелей байланысты екені байқалды.

Үлгілердің кристалдық құрылымы Дрон-6 рентгендік дифрактометрінде зерттелді. Салыстыру ретінде TiO_2 және Co_2O_3 бастапқы ұнтақтарының дифрактограммалары алынды. 10-суретте TiO_2 нанөлшемді ұнтағының $2\theta=25-70^\circ$ диапазонындағы дифрактограммасы көрсетілген. Ұнтақтың дифрактограммасы титан диоксидіне тән әр түрлі кристалды шыңдармен белгіленген. Брэггтың өткір шыңдары материалдың жоғары кристалдылығын көрсетеді. Брэгг дифракция шыңы (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (204), (216) және (220) индекстері тетрагональды байланысы бар TiO_2 анатазды фазасына сәйкес келеді.

11-суретте кубтық фазалық құрылымды көрсете отырып, Co_2O_3 кобальт оксидінің нанөлшемді ұнтағының дифрактограммасы көрсетілген. $2\theta = 27-70^\circ$ диапазонында және No: 073-1701 JCPDS мәліметтер базасымен сәйкес келетін салыстырмалы қарқындылығы бар, оны Co_3O_4 ретінде Fd-3m (227) кеңістіктік тобының кубтық құрылымымен және $a = 8.08 \text{ \AA}$ тұрақты тормен сәйкестендіреді.

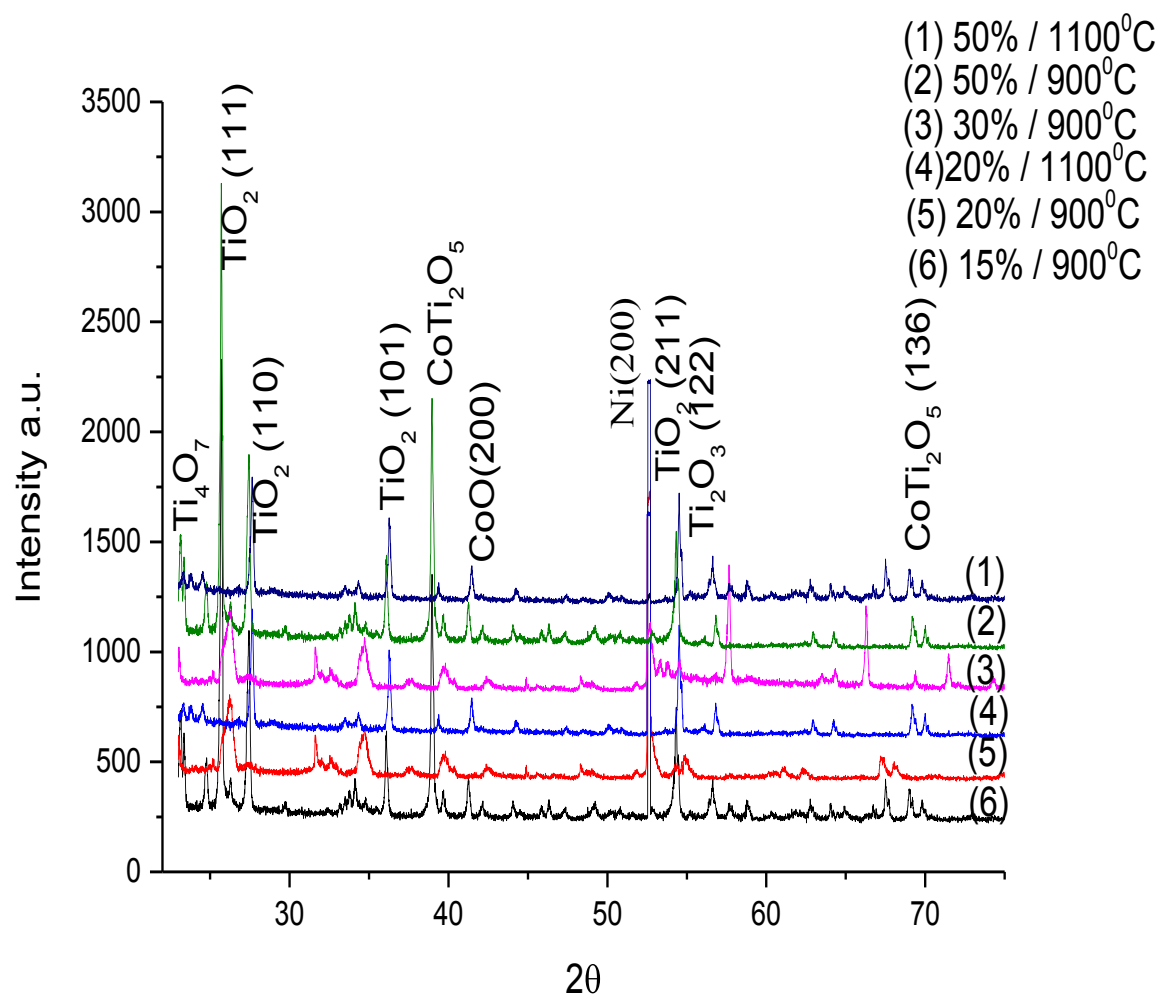


10 Сурет – TiO_2 нанөлшемді ұнтағының диффрактограммасы



11 Сурет – Co_2O_3 нанөлшемді ұнтағының диффрактограммасы

12-суретте әр түрлі пісіру температурасы мен кеуек құраушы мөлшері бар кобальт титанатының нанөлшемді ұнтақтарының диффрактограммалары көрсетілген. Наноұнтақтар CoTiO_3 ромбоэдрінің жұқа кристалды фазасын көрсететін өткір және қарқынды шыңдарды көрсетті. Ромбоэдрдің фазасына сәйкес келетіндердің барлығы JCPDS (файл нөмірі 77-1373) деректер базасымен жақсы үйлеседі. Ең кіші квадраттар әдісі бойынша тордың есептелген параметрлері $a = b = 5,066 \text{ \AA}$, $c = 13,918 \text{ \AA}$ құрайды.



12 Сурет – Спиртті ерітіндіде әртүрлі пісіру температурада және әртүрлі мөлшердегі кеуек құраушы агенті бар фото-анод материалының рентгенқұрылымдық талдауы

ҚОРЫТЫНДЫ

Фотокаталитикалық материалдар мен фотокатализ процестеріне әдебиеттерге шолу және талдау жүргізілді. Жартылай өткізгіш құрылымдарды қолдану кезінде фотокатализ процесінің өзекті мәселелері анықталды. Фотокатализге арналған бірегей оптикалық сипаттамалары бар перспективті оксидті материалдар қарастырылды.

Кеуек құраушы агентті қосу арқылы бинарлы және күрделі оксидтерден жұқа қабықшалы кеуекті материалдарды алу әдістемесі әзірленді. Co_3O_4 және TiO_2 наноөлшемді ұнтақтарының қоспасынан тұратын кеуек құраушы агент қоспасының әртүрлі қатынасымен үлгілер дайындалды.

Никель фольгасында жұқа қабықшалы CoTiO_3 қабаттары қабаттап жағу және 900-1100°C температурада қыздыру арқылы дайындалды.

Алынған жұқа қабықшалы кеуекті CoTiO_3 микроқұрылымы сканерлеуші электронды микроскоптың көмегімен зерттелді. Кеуек өлшемін талдау CoTiO_3 үлгілерін төмен температуралық өңдеу кезінде тәуелділікті көрсетті.

30% кеуек құраушы агентті қосу кезінде және қыздыру температурасы 900°C болғанда өтпелі кеуектердің орташа мөлшері 0,5-1 мкм болатын ұсақ түйіршікті құрылым қалыптасатыны анықталды. 1100 °C температурасында қыздыру беткі кеуектерді қалыптастыра отырып, құрылымды толық пісуіне әкеледі.

«Дрон-6» дифрактометріндегі үш өлшемді жұқа қабықшалы кеуекті CoTiO_3 кристалды торды зерттеу JCPDS деректер базасымен (файл нөмірі 77-1373) жақсы келісілетін ромбоэдрдің жұқа кристалды фазаны көрсететін кескіш және қарқынды шыңдарды көрсетеді.

ҚАБЫЛДАНҒАН ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН ТЕРМИНДЕР ТІЗІМІ

ҚБА – құрылымдық бағыттаушы агент
ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромиді
ТЕА – Триэтаноламин
PVD –Физикалық булы фазалық тұндыру
CVD – химиялық булы фазалық тұндыру

Шикіқұрам — бұл өнім құрамындағы шикізат материалдарының мөлшерленген қоспасы.

Золь-гель әдісі — ең алдымен золь алып содан кейін гельге, яғни дисперсті фазаның қосылған бөлшектерінен құралған кеңістіктік желіге енетін сұйық дисперсиялық ортадан тұратын коллоидтық жүйеге қосылатын ерітінділерді өндіру технологиясы.

Катализатор— химиялық реакцияның жылдамдығын арттыратын зат.

Кеуекті материал — қуыстар, арналар немесе кеуектер түріндегі бос кеңістікті қамтитын қатты дене.

Термиялық өңдеу — материалдардың құрылымы мен қасиеттерінің өзгеруіне әкеп соғатын қыздыру, ұстау, салқындату операцияларының жиынтығы

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Carrettin S. et al. Nanocrystalline CeO₂ increases the activity of Au for CO oxidation by two orders of magnitude //Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – Т. 43. – №19. – С. 2538-2540.
- 2 Morterra C., Magnacca G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species //Catalysis Today. – 1996. – Т. 27. – №3-4. – С. 497-532.
- 3 Marquez- Alvarez C. et al. Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas //Catalysis reviews. – 2008. – Т. 50. – №2. – С. 222-286.
- 4 Zhang-Steenwinkel Y., Beckers J., Blik A. Surface properties and catalytic performance in CO oxidation of cerium substituted lanthanum–manganese oxides //Applied Catalysis A: General. – 2002. – Т. 235. – №1-2. – С. 79-92.
- 5 Popa M. et al. Synthesis and Characterization of Gel-Glasses in the SiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ System //Key Engineering Materials. – 2002. – Т. 206. – С. 1349-1352.
- 6 Mathur S., Shen H. Structural and physical properties of La 2/3 Ca 1/3 MnO₃ prepared via a modified sol-gel method //Journal of sol-gel science and technology. – 2002. – Т. 25. – №2. – С. 147-157.
- 7 Tanev P. T., Pinnavaia T. J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves //science. – 1995. – Т. 267. – №5199. – С. 865-867.
- 8 Acosta A. et al. Synthesis of alumina gels in amphiphilic media //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1997. – Т. 8. – №1-3. – С. 195-199.
- 9 Cabrera S. et al. Generalised syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route //Solid State Sciences. – 2000. – Т. 2. – №4. – С. 405-420.
- 10 Kim H. J. et al. Synthesis and characterization of mesoporous alumina molecular sieves using cationic surfactants //Studies in Surface Science and Catalysis. – Elsevier, 2003. – Т. 146. – С. 217-220.
- 11 Yue M. B. et al. CTAB-directed synthesis of mesoporous γ -alumina promoted by hydroxy carboxylate: The interplay of tartrate and CTAB //Solid State Sciences. – 2011. – Т. 13. – №2. – С. 409-416.
- 12 Jiao W. Q. et al. Catanionic-surfactant templated synthesis of organized mesoporous γ -alumina by double hydrolysis method //Journal of Porous Materials. – 2012. – Т. 19. – №1. – С. 61-70.
- 13 Yada M. et al. Synthesis of aluminum-based surfactant mesophases morphologically controlled through a layer to hexagonal transition //Inorganic Chemistry. – 1997. – Т. 36. – №24. – С. 5565-5569.
- 14 Sicard L. et al. Study of the mechanism of formation of a mesostructured hexagonal alumina by means of fluorescence probing techniques //Langmuir. – 2002. – Т. 18. – №1. – С. 74-82.
- 15 Bagshaw S. A., Pinnavaia T. J. Mesoporous alumina molecular sieves //Angewandte Chemie International Edition in English. – 1996. – Т. 35. – №10. – С. 1102-1105.

- 16 Hicks R. W., Pinnavaia T. J. Nanoparticle assembly of mesoporous AlOOH (boehmite) //Chemistry of materials. – 2003. – T. 15. – №1. – C. 78-82.
- 17 Deng D. et al. Using collagen fiber as a template to synthesize hierarchical mesoporous alumina fiber //Langmuir. – 2008. – T. 24. – №2. – C. 368-370.
- 18 Xu B. et al. Synthesis and characterization of mesoporous γ -alumina templated by saccharide molecules //Catalysis Today. – 2009. – T. 147. – C. S46-S50.
- 19 Pavese M., Biamino S. Mesoporous alumina obtained by combustion synthesis without template //Journal of Porous Materials. – 2009. – T. 16. – №1. – C. 59-64.
- 20 Shang X. et al. A template-free synthesis of mesoporous crystalline γ -alumina through partial hydrolysis of aluminum nitrate aqueous solution //Materials Letters. – 2012. – T. 83. – C. 91-93.
- 21 Zhang Z. et al. Direct continuous hydrothermal synthesis of high surface area nanosized titania //Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – T. 476. – №1-2. – C. 451-456.
- 22 Zhu J. et al. Nanocrystalline anatase TiO_2 photocatalysts prepared via a facile low temperature nonhydrolytic sol-gel reaction of TiCl_4 and benzyl alcohol //Applied Catalysis B: Environmental. – 2007. – T. 76. – №1-2. – C. 82-91.
- 23 Olsen R. E. et al. Synthesis and characterization of pure and stabilized mesoporous anatase titanias //Microporous and mesoporous materials. – 2014. – T. 184. – C. 7-14.
- 24 Gribb A. A., Banfield J. F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO_2 //American Mineralogist. – 1997. – T. 82. – №7-8. – C. 717-728.
- 25 Zhang H., Banfield J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2 //The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – T. 104. – №15. – C. 3481-3487.
- 26 Zhang P. et al. Surface enthalpies of nanophase ZnO with different morphologies //Chemistry of Materials. – 2007. – T. 19. – №23. – C. 5687-5693.