

СҮЗГІ ЖҮЙЕЛЕРІНДЕ ҚОЛДАНЫЛАТЫН АЛЮМИНИЙ ОКСИДІ НЕГІЗІНДЕГІ МЕМБРАНАЛАРДЫ СИНТЕЗДЕУ

Бағыты: «Салауатты табиғи орта – «Қазақстан – 2030» Стратегиясын жүзеге асырудың негізі»

Секция: химия

2025 – 2026 ж.ж.

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ.....	3
1 ӘДЕБИ ШОЛУ.....	5
1.1 Анодты алюминий оксидінің құрылымы және қасиеттері..	5
1.2 Al_2O_3 наноталшықтарын алу әдістері.....	8
1.3 Кеуекті анодты алюминий оксиді негізіндегі мембраналар	9
2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ.....	11
2.1 Материалдар мен химиялық реактивтер.....	11
2.2 Al_2O_3 негізіндегі мембраналарды электрохимиялық анодтау әдісімен алу.....	11
2.3 Өтпелі мембраналарды зерттеу әдістемелері.....	16
3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУЛАР.....	18
3.1 Электрохимиялық анодтау процесімен алынған мембраналарды оптикалық микроскопия әдісімен зерттеу.....	18
3.2 Электрохимиялық анодтау процесімен алынған мембраналарды сканерлеуші электрондық микроскопия әдісімен зерттеу.....	24
ҚОРЫТЫНДЫ.....	34
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ.....	36
ҚОСЫМШАЛАР.....	41

ЭССЕ

Соңғы кезде электрохимиялық анодтау әдісі арқылы алынған Al_2O_3 мембраналары зерттеушілердің қызығушылығын тудыруда. Бұл әдіс арқылы анодтау параметрлерін өзгертіп, қажетті морфологияға ие: нанокеуекті және наноталшықты мембраналарды алуға болады. Синтездеу процесінің қарапайымдылығы, меншікті беттің ауданын және гидрофильділік деңгейін айтарлықтай арттыру қабілеті, мұндай мембраналарды сүзгілеу жүйелерінде қолдануда өзекті болып табылады.

Сондықтан мен келесі зерттеу мақсатын қойдым: электрохимиялық анодтау процесі арқылы алюминий оксиді негізіндегі мембраналарды алу. Кеуекті Al_2O_3 негізіндегі наноталшықтардың құрылымын анодтау параметрлерін өзгерту арқылы дәл басқарып, олардың жоғары кеуектілігі мен гидрофильділігі сүзгілеу тиімділігін арттырады деген мен гипотеза ұсынамын. Зерттеу мақсатына жету үшін келесі әдістерді қолдандым: электрохимиялық анодтау, химиялық жеміру және өндеу.

Сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) және энергодисперсиялық рентгендік спектроскопия, атомдық – күштік (АКМ) және оптикалық микроскопия әдістері. Осы әдістердің арқасында мен жақсы беттік морфологиясы бар кеуекті-талшықты Al_2O_3 мембраналарын алуға мүмкіндік беретін анодтау процесінің оптималды параметрлерін анықтадым, олардың сүзгілеу мақсатында қолданылу әлеуетін айқындадым. Мен диаметрі 70–90 нм, қалыңдығын 23,3–35 мкм аралығында болатын кеуекті Al_2O_3 мембраналарын алдым, 57,4 нм қалыңдықпен және 900 нм ұзындықпен сипатталатын кеуекті-талшықты құрылымдарды синтездедім, алынған үлгілердің беттік морфологиясын, элементтік құрамын зерттедім.

Осылайша, зерттеу жұмысы – бірегейлігімен, заманауи мазмұнымен және өзектілігімен ерекшеленіп, ғылымның әртүрлі салаларында кеңінен қызығушылық тудырады.

АННОТАЦИЯ

Зерттеудің өзектілігі. Электрохимиялық анодтау сүзгілеуде қолдану үшін өзекті болып табылатын берілген морфологиясы бар нанокеуекті және наноталшықты мембраналарды алуға мүмкіндік береді.

Зерттеудің мақсаты: электрохимиялық анодтау процесі арқылы алюминий оксиді негізіндегі мембраналарды алу.

Гипотезасы. Al_2O_3 негізіндегі кеуекті наноталшықтардың жоғары кеуектілігі мен гидрофильділігі сүзгілеу тиімділігін арттырады.

Зерттеудің кезеңдері: әдеби шолу; мембраналарды синтездеу процесінің негізгі параметрлерін анықтау, қажетті құрал-жабдықтар мен реагенттерді таңдау; СЭМ және оптикалық микроскопияның көмегімен үлгілердің морфологиясын зерттеу; алынған нәтижелерді талдау.

Зерттеудің әдістері: электрохимиялық анодтау, химиялық жеміру және өңдеу. Сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) және энергодисперсиялық рентгендік спектроскопия, атомдық – күштік (АКМ) және оптикалық микроскопия әдістері.

Зерттеудің жаңалығы және дербестік дәрежесі: жақсы беттік морфологиясы бар кеуекті-талшықты Al_2O_3 мембраналарын алуға мүмкіндік беретін анодтау процесінің оптималды параметрлері анықталды, олардың сүзгілеу мақсатында қолданылу әлеуеті айқындалды.

Қорытынды: бөлме температурасында және электрохимиялық анодтау кернеуі 70 В қалыңдығы 23,3–35 мкм және кеуектердің диаметрі 70–90 нм, ал 90 В жоғары кернеуде ұзындығы шамамен 900 нм және қалыңдығы 57,4 нм мембраналар алынды. АКМ зерттеу әдісі көрсеткендей синтезделген үлгілерде кеуектердің көлденең қимасы бойынша таралуы 29–36 нм аралығын құрады. Спектр Al_2O_3 мембранасының негізінен Al және оттегі элементтерінен құралатынын көрсетті. Үлгілерде бөгде қоспалардың болмауы мембрананың жоғары химиялық тазалығын дәлелдейді.

ANNOTATION

Relevance of the study. Electrochemical anodization allows obtaining nanopores and nanofibrous membranes with a given morphology, which are relevant for use in filtration.

Purpose of the study: to obtain membranes based on aluminum oxide by the electrochemical anodization process.

Hypothesis. The high porosity and hydrophilicity of porous nanofibers based on Al_2O_3 increase the filtration efficiency.

Stages of the study: literature review; determination of the main parameters of the process of membrane synthesis, selection of necessary equipment and reagents; study of the morphology of samples using SEM and optical microscopy; analysis of the results obtained.

Research methods. Electrochemical anodization, chemical etching and processing. Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and optical microscopy methods.

Novelty and degree of independence of the research: the optimal parameters of the anodization process were determined, allowing to obtain porous-fibrous Al_2O_3 membranes with good surface morphology, and their potential for use for filtration purposes was determined.

Conclusion: at room temperature and an electrochemical anodization voltage of 70 V, membranes with a thickness of 23.3-35 μm and a pore diameter of 70-90 nm were obtained, and at a voltage higher than 90 V, membranes with a length of about 900 nm and a thickness of 57.4 nm were obtained. As shown by the AKM study method, the distribution of pores in the cross-section of the synthesized samples was in the range of 29-36 nm. The spectrum showed that the Al_2O_3 membrane consists mainly of Al and oxygen elements. The absence of foreign impurities in the samples proves the high chemical purity of the membrane.

КІРІСПЕ

Мембраналар – нано - және микродеңгейдегі техника элементтерінде ерекше маңызды материалдар класы. Мембраналар кеуекті, талшықты құрылымға ие, селективті қасиет көрсететін жұқа қабықшалар ретінде сипатталады. Бүгінгі таңда полимер негізіндегі мембраналардың түрлі коммерциялық үлгілері қолжетімді. Алайда, мұндай мембраналардың басты кемшілігі – олардың термиялық тұрақтылығының төмендігі.

Соңғы уақытта ғылыми қызығушылық туғызып отырған материалдардың бірі – электрохимиялық анодтау процесімен синтезделген кеуекті алюминий оксидіне (КАО) негізделген мембраналар. Кеуекті алюминий оксиді алюминий бетіне тік бағытталған, тығыз орналасқан гексагоналды ұяшықтармен сипатталатын наноқұрылымды қабықша. КАО химиялық тұрақтылығы, жылуға төзімділігі, биологиялық үйлесімділігі және қаттылығы сияқты ерекше механикалық, оптикалық, химиялық қасиеттерімен ерекшеленеді.

Мұндай қасиеттерге ие құрылымдарды электрохимиялық анодтау процесінің шарттарын, атап айтқанда кернеу мәні, электролит концентрациясы, процесс уақыты, температурасын өзгерте отырып қол жеткізуге болады. Аталған параметрлердің өзгерісі кеуектердің диаметрлерін, мембрананың қалыңдығы сияқты морфологияларды өзгертуге мүмкіндік береді.

Синтезделген кеуекті-талшықты құрылымдардың физика-химиялық сипаттамалары оларды сүзу технологияларында қолдануға перспективті материалдар ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Осы бағыттағы тереңдетілген зерттеулер болашақта өзекті ғылыми әрі қолданбалы маңызға ие болуы мүмкін.

Зерттеудің мақсаты: электрохимиялық анодтау процесі арқылы алюминий оксиді негізіндегі мембраналарды алу.

Зерттеудің нысаны: кеуекті алюминий оксидің морфологиясы, диаметрі, мембрана қалыңдығы, КАО негізіндегі кеуекті-талшықты мембраналардың механикалық және химиялық қасиеттері мен параметрлері, сондай-ақ олардың сүзгілеу, адсорбция, биомедициналық және наноэлектрондық жүйелерде қолданылуы.

Зерттеудің пәні: электрохимиялық анодтау арқылы синтезделген кеуекті алюминий оксидіне негізделген мембраналар, сондай-ақ олардың құрылымдық, физика-химиялық және қолданылу сипаттамалары.

Зерттеудің міндеттері:

1. Al_2O_3 негізіндегі реттелген кеуекті құрылымы бар мембраналарды электрохимиялық анодтау әдісімен алу.

2. Анодтау процесінің негізгі параметрлерінің - кернеудің, температураның және уақыттың синтезделген Al_2O_3 мембраналарының морфологиясына мен қалыңдығына әсерін зерттеу.

3. Алынған мембраналардың бетінің морфологиясын, қалыңдығын және элементтік құрамын сканерлеуші электронды микроскопияны, атомдық күшті және оптикалық микроскопияны, сондай-ақ энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектроскопияны қолдану арқылы зерттеу.

Зерттеудің әдістері. Электрохимиялық анодтау, химиялық жеміру және өңдеу. Сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) және энергодисперсиялық рентгендік спектроскопия, атомдық - күштік (АКМ) және оптикалық микроскопия әдістері.

Барлық үлгілердің синтезі, әдістемелерді меңгеру және анодтау параметрлерін таңдау жұмыстары автор тарапынан дербес орындалды. Синтезделген мембраналардың морфологиясы және элементтік құрамына талдау Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ жанындағы Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертханада ғылыми қызметкерлерден құралған зерттеу тобымен бірлесе жүзеге асырылды.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Анодты алюминий оксидінің құрылымы және қасиеттері

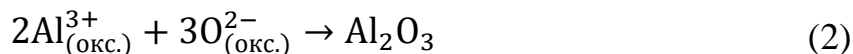
Кеуекті оксидті құрылымдар алу үшін перспективті материал ретінде алюминий кеңінен қолданылады. Анодты алюминий оксидінің құрылымы алюминий бетіне перпендикуляр бағытталған тығыз гексагоналды ұяшықтардан тұрады. Электролиттің құрамына қарай анодты алюминий оксиді барьерлі және кеуекті түрлерге бөлінеді [1, 2].

Бейтарап электролиттер, мысалы, бор, оксалат, цитрат (pH 5-7) қолданылғанда, алюминий оксидінің барьерлі типін алуға мүмкіндік береді. Барьерлі қабықшаларды қалыптастыру процесі келесі реакциялар жиынтығымен сипатталады:

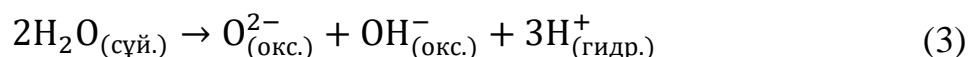
алюминий/оксид шекарасында:



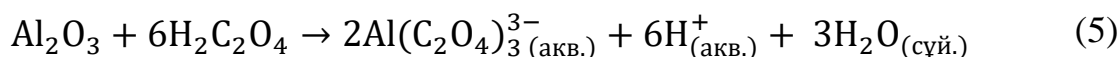
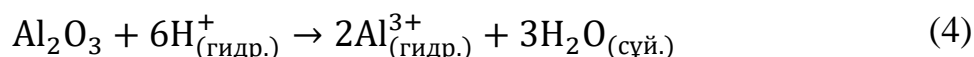
қалың оксид қабатында:



оксид/электролит шекарасында:

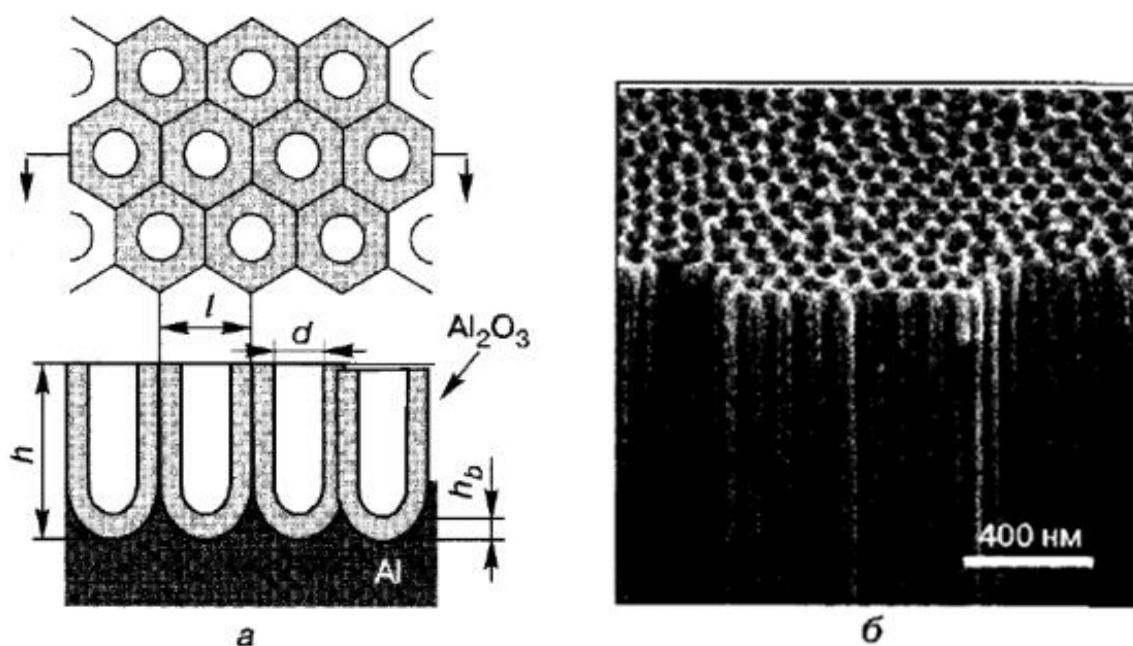


Баяу еритін фосфор, қымыздық және күкірт қышқылдары электролиттерінде анодтау кезінде кеуекті оксид құрылымы түзіледі [2]. Қымыздық қышқыл электролитінде (1)-(3) теңдеулеріне сәйкес Al_2O_3 түзілуі мен оның еруі, алдыңғы гидратация немесе комплекстеу арқылы Al^{3+} иондарын су молекулаларымен және қышқыл аниондарымен байланысуы жүреді:



Кеуекті Al_2O_3 - бұл анодтау кезінде пайда болатын ортасында нанокеуектері бар бірнеше гексагоналды бірлік ұяшықтардан тұратын өздігінен ұйымдастырылатын құрылым. Өздігінен ұйымдастырылатын

кеуекті құрылымдарды қолайлы электрохимиялық жағдайларда сәйкес қышқыл электролит ерітінділерін қолдану арқылы оңай алуға болады [2].



1-сурет. Әрбір ұяшықтың ортасында кеуектері бар тығыз орналасқан гексагоналды ұяшықтардан тұратын кеуекті анодты Al_2O_3 беткі (а) және көлденең қимасы (б) СЭМ кескіндері

[3] авторлары пирофосфор қышқылымен анодтау кезінде алюминий төсенішінде шамамен 10^{14} м^{-2} аса жоғары тығыздықтағы алюминий оксидінің наноталшықтары түзілетіндігін анықтады. [4] авторлары қымыздық қышқыл электролитін қолдана отырып диаметрі 70 нм болатын 3 мкм ұзындықтағы наноталшықтар алды.

Анодты алюминий оксидінің қасиеттері

Al_2O_3 жоғары беріктік, жылу өткізгіштік, электрохимиялық тұрақтылық, оптикалық сезімталдық және жоғары термиялық тұрақтылық сияқты қасиеттерге ие [5-7]. 7,0 - 9,5 эВ диапазондағы және сыну көрсеткіші шамамен 1,7 болатын мөлдір диэлектрик, бұл оны фотонды кристалдар үшін перспективті етеді [8, 9].

Көрінетін және жақын инфрақызыл аймақтарда жарықтың төмен жұтылуын көрсетеді [10].

Электр кедергілік қасиеттері: диэлектрлік шығындар мен өткізгіштік нанокеуекті оксидтің кеуектілігіне және қолданылатын айнымалы ток жиілігіне кері пропорционал [11].

Фотолюминесцентті қасиеттерінің кеуекті алюминий оксидінде пайда болуы, оттегі ақауларымен және рекомбинация орталықтарымен байланысты [12-13].

Механикалық қасиеттері: қаттылық шамамен 7 ГПа (сапфирден 3 есе төмен), Янг модулі 120-140 ГПа, бұл кристалды алюминий оксидінен (350-390 ГПа) шамамен үш есе төмен [14]. Механикалық қасиеттері кеуектілік пен морфологияға байланысты: 700°C температурада термиялық өңдеу механикалық тұрақтылықты арттырады, әсіресе иілу кезінде [14].

Беттік қасиеттері: иерархиялық наноқұрылымдар (кеуекті қабаттар, наножіптер, наноталшықтар) супергидрофобты және супергидрофильді қасиеттерге ие болуы мүмкін. Мысалы, наноталшықты құрылымдардың сумен жанасу бұрышы шамамен 0° болатын супергидрофильділікті қамтамасыз етеді [15-17].

Магниттік сезімтал нанотүтікшелер: алғаш рет 2020 жылы сипатталған (Домагальский және т.б.) - магниттік нанобөлшектерге негізделген магниттік сезімтал нанотүтікшелер, олардың қозғалысын магнит өрісінің әсерінен басқаруға және функционализациялауға мүмкіндік береді [18].

Биологиялық үйлесімділік және микробқа қарсы қасиеттері: зерттеулер жақсы биоинерттілікті және биоүйлесімділікті көрсетеді. Алюминий оксидінің металдармен модификациясы, мысалы, Ag_3PO_4 жабыны жоғары адгезиямен 15 минут ішінде көрінетін жарықта *Escherichia coli* қарсы 100% бактерияға қарсы тиімділікті қамтамасыз етеді [19-21].

1.2 Al_2O_3 наноталшықтарын алу әдістері

Алюминий оксиді (Al_2O_3) наноталшықтарын алу әдістері әртүрлі, олардың ішінде негізгі: электроспиннинг [22], золь-гель әдісі [23], химиялық жеміру [24, 25], және электрохимиялық анодтау [3, 26].

Химиялық жеміру: қышқыл немесе сілтілі ерітінділердегі кеуекті алюминий оксидінің қабықшаларын жеміру арқылы алынады. Кемшілігі: процестің ұзақтығы және наноталшықтарының өлшемі мен пішінін бақылауда қиындықтардың болуы [27].

Электроспиннинг: электр өрісінің әсерінен полимер ерітінділерінен немесе ерітілген полимерлерден наноталшықтар алынады [28]. Мысалы: Al_2O_3 негізіндегі наноталшықтар алюминий гидроксиді мен поливинилпирролидон қолдану арқылы синтезделген, орташа диаметрі 100-200 нм, кернеу 17,5 В, полимер концентрациясы 10 мас. % Концентрация мен ағын жылдамдығы төмендеген сайын диаметр кішірейеді.

[29] зерттеуде алюминий изопропоксиді мен электроспиннинг + золь-гель әдісімен 30-90 нм диаметрлі наноталшықтар алынды. Наноталшықтар 1000°C -да термиялық өңдеу нәтижесінде $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ және $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ фазаларынан тұрды.

Золь-гель әдісі: алюминийдің бастапқы қосылысы немесе ұнтақтарды гидролиздеу арқылы жүзеге асады. Мысалы, бет ауданы $> 300\text{м}^2\text{г}^{-1}$ және жоғары созылу бар наноталшықтар алынды [30]. Өңдеу температурасын арттырғанда морфология мен беттік ауданы айтарлықтай өзгермейді, бірақ беттік ауданы кішірейеді.

Электрохимиялық анодтау: аморфты таза алюминий оксиді наноталшықтарын синтездегенде, құрылымы мен өлшемін бақылауға мүмкіндік береді [31]. Әдістің артықшылығы: қарапайым, үнемді, қол жетімділігі. Мысалы [32] жұмысында: пирофосфор қышқылында 240 минутта, 40 В тұрақты кернеуде, 283 К температурада, орташа диаметрі 7,1 нм наноталшықтар алынған. Чернякованың еңбегінде [33] кеуекті

алюминий оксидін модификациялау үшін жылдам және ыңғайлы бір сатылы әдіс ұсынылған, бетті едәуір ұлғайту үшін қолдану арқылы.

Алюминий оксидінің наноталшықтары қалыңдығы 60 және 100 мкм алюминий фольгасын 0,3 М қымыздық қышқылының сулы ерітіндісінде жоғары өрісте анодтау арқылы түзілді. Үлгі бетіндегі наноталшықтардың түзілуі 90 В анодтау кернеуінде және 13,5-31,5 Вт/см² қуат диапазонында болатыны көрсетілді. Электрохимиялық анодтау процесі қысқа уақыт ішінде пішіні мен өлшемі бақыланатын алюминий оксидінің наноталшықтарын синтездеуге мүмкіндік береді.

Жалпы, әр әдістің өз артықшылықтары мен кемшіліктері бар, олардың таңдалуы синтездің мақсатына, қажетті құрылым мен қасиеттеріне байланысты.

1.3 Кеукті анодты алюминий оксиді негізіндегі мембраналар

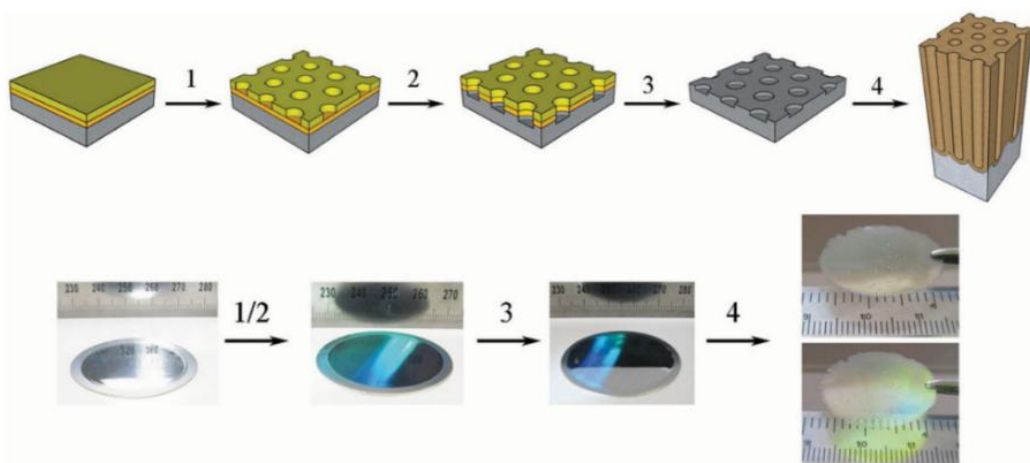
Мембрана түсінігі мен түрлері: мембрана - селективті өткізгіштік қасиеті бар кеукті жұқа қабықша. Түрлері: ионды тректі, полимерлі және кеукті анодты металл оксидті мембраналар. Анодты алюминий оксиді негізіндегі мембраналар: электрохимиялық анодтау арқылы алынады. Жоғары реттелген, өздігінен ұйымдастырылған кеукті құрылымға ие.

Қолдану салалары: наносүзгілеу, бөлу, сақтау, функционалды нанокомпозиттер жасау [34-35]. Ерекше қасиеттері: жоғары механикалық, химиялық, биологиялық тұрақтылық; кеук диаметрін (6-400 нм), ұзындығын (100 мкм дейін), кеук тығыздығы (10^{11} см⁻²) басқару мүмкіндігі [36-37].

Тұрақтылығы: жоғары термиялық тұрақтылығы және органикалық химиялық заттарға жоғары тұрақтылық қасиеті оларды органикалық және бейорганикалық материалдар үшін үлгі ретінде пайдалануға мүмкіндік береді [38]. Нанокомпозиттер мен олардың сипаттамалары: әдетте

анизотропты құрылымда болады [39]. Дисперсті толтырғыштың кластерленуі қасиеттеріне әсер етеді.

Модификациялау арқылы бетінің, химиялық құрамының өзгеруі, беттік заряд пен энергиясы, ылғалдану қасиеттері жақсарады. Жана технологиялар мен үлгілер: алюминийден гексагоналды кеуектер бар мембраналар алуға үш әдіс біріктіріледі: интерференциялық литография, электролитті анодтау [40]. Процесс мысалдары: резист қабатын литографиямен жасау, алюминий төсенішіне ауыстыру, резистті жою, анодтау. Мұндай мембраналар біркелкі пішінге және реттелетін өлшем мен арақатынастығы (500-ге дейін) ие.



2-сурет. Алюминийді интерференциялық литографияны және электрохимиялық анодтауды қолдана отырып, идеалды реттелген мембраналарды дайындау сұлбасы [40]

Шектеулер мен қиындықтар: ыстыққа төмен төзімділігі (200 - 300°C) практикалық қолданылуын шектейді. Жалпы алғанда, кеуекті анодты алюминий оксиді негізіндегі мембраналар олардың құрылымдық ерекшеліктері мен тұрақтылығы арқасында нанотехнология, сүзгілеу және басқа салаларда қолдануда перспективті. Сонымен қатар, олардың үлгілерін алу тәсілдері мен модификациялау әдістері арқылы қасиеттерін әртүрлі қажеттіліктерге бейімдеу мүмкіндігі бар.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ

2.1 Материалдар мен химиялық реактивтер

Зерттеу жобасы аясында тәжірибелік жұмыста қолданылған негізгі материалдар, химиялық реагенттер және құрылғылар төмендегі 1-ші кестеде келтірілген.

1 кесте - Негізгі материалдар, химиялық қышқылдар және құрылғылар

№	<i>Материалдар</i>
1	Алюминий (Al) фольгасы, Sigma-Aldrich, тазалығы - 99,99%, d=40 мкм
2	Вольфрам (W) фольгасы, Sigma-Aldrich, тазалығы - 99,9%, d=50 мкм
№	<i>Химиялық реактивтер</i>
1	Қымыздық қышқыл (COOH) ₂
2	Ортофосфор қышқылы (H ₃ PO ₄)
3	Тұз қышқылы (HCl)
№	<i>Құрылғылар</i>
1	АКТАКОМ АТН – 1301 қорек көзі (аспап қателігі 0,5% U _{кон})
2	UNI-T UT58A сандық мультиметр
3	Магнитті араластырғыш
4	Аналитикалық таразы
5	Электрохимиялық ұяшық
6	Agium 611 DI ультратаза суды дайындау жүйесі

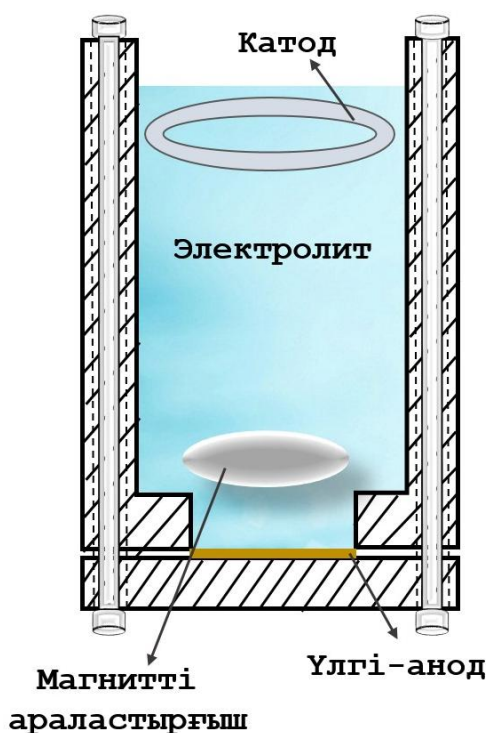
2.2 Al₂O₃ негізіндегі мембраналарды электрохимиялық анодтау әдісімен алу

Тәжірибелік жұмыс барысында алюминий оксиді негізіндегі мембраналар бір сатылы электрохимиялық анодтау әдісі арқылы синтезделді. Электролит ретінде 0,4 М концентрациядағы қымыздық қышқыл (COOH)₂ қолданылды.

Өлшемі 15×15 мм, қалыңдығы 40 микрометр, тазалығы 99,99% алюминий фольгасынан жасалған үлгі - анод ретінде, ал вольфрам фольгасы катод ретінде пайдаланылды. Вольфрам элементінің катод ретінде

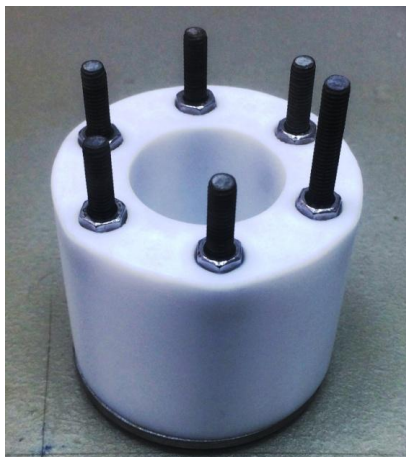
қолданылуының басты артықшылығы – ол анодтау процесі барысында электролитпен химиялық реакцияға түспейді.

Процесті жүргізу үшін фторопласт материалынан жасалған диаметрі 8 мм болатын электрохимиялық ұяшық пайдаланылды. Электрохимиялық ұяшық сыртқы диаметрі 45 мм, ал ішкі диаметрі 20 мм құрайтын стакан формасына ие құрылымнан тұрады. Ұяшықтағы электролиттің көлемі 10 см³-қа тең болды.



3 - сурет. Анодтау процесіне арналған фторопласт ұяшығының схемалық көрінісі

Стакан тәрізді электрохимиялық ұяшықтардың төменгі бөлігінде диаметрі 10 мм және 5 мм өлшемдегі саңылаулар жасалған. Алюминий фольгасы ұяшық түбіне шамамен 5 мм қалыңдықтағы дюралюминий пластинасы арқылы бекітілді және құрылым 6 болтпен жинақталды. 3-ші суретте электрохимиялық анодтау процесінде қолданылатын электрохимиялық ұяшықтың схемалық көрінісі берілген.



а) сыртқы бейнесі



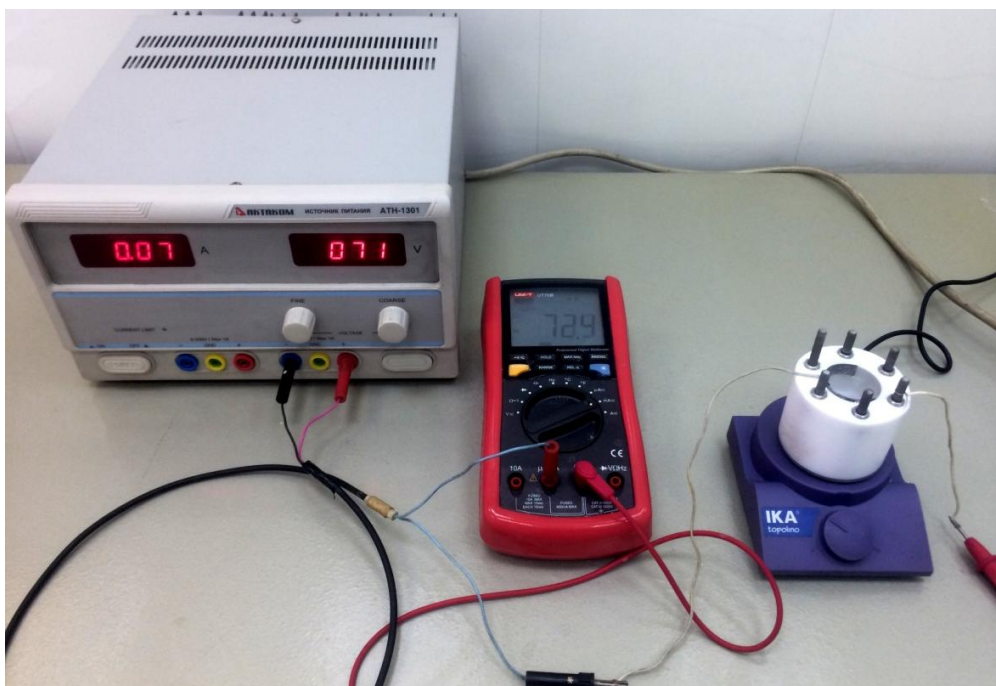
б) ішкі бейнесі

4 - сурет. Фторопласт ұяшығының құрастырылған бейнесі

Анодтау процесіне дейін алдын ала үлгіні дайындау мақсатында алюминий фольгасы термиялық өңдеуден өткізілді. Үлгі муфельді пеште 500°C температурада 3 сағат бойы күйдірілді. Бұл термоөңдеу алюминийдің дәндік құрылымын тұрақтандыру және кейінгі электрохимиялық процестерге қажетті беттік қасиеттерді қалыптастыру үшін жүргізілді. Термиялық өңдеуден кейін фольганың бетінде болуы мүмкін органикалық, майлы және басқа да ластануларды жою үшін үлгі ацетон ерітіндісінде ультрадыбыстық ваннада тазартылды. Ультрадыбыстық тазарту әдісі беттік ластануларды жоғары тиімділікпен жоюға мүмкіндік беріп, алюминий бетінің электрохимиялық белсенділігін арттыруда маңызды рөл атқарды.

Электрохимиялық анодтау процесі 24°C бөлме температурасында, 10, 30, 40 минут уақыт аралығында, 70 В және 90 В тұрақты кернеу режимінде жүзеге асырылды, яғни кернеу мәндері процесс бойында өзгеріссіз сақталды. Процесс барысында ток тығыздығының шамасы UNI-T UT58A сандық мультиметрдің көмегімен үздіксіз бақылауда болды, бұл анодтау жағдайының тұрақтылығын қамтамасыз етуге мүмкіндік берді. Процестің тиімді және біркелкі жүруін қамтамасыз ету мақсатында электролиттік ерітінді магниттік айналдырғыштың көмегімен араластырылып отырылды.

Электрохимиялық анодтау процесі аяқталған соң, синтезделген кеуекті-талшықты алюминий оксиді негізіндегі үлгілер электролиттік ерітіндіден шығарылып, дистилденген сумен тазартылып жуылды. 0,4 М $(\text{COOH})_2$ қышқылда қалыптастырылған қабықшалардың түсі сарғыш, алтын түстес болатыны анықталды. 5 - ші суретте электрохимиялық анодтау процесінің жүру барысы көрсетілген.

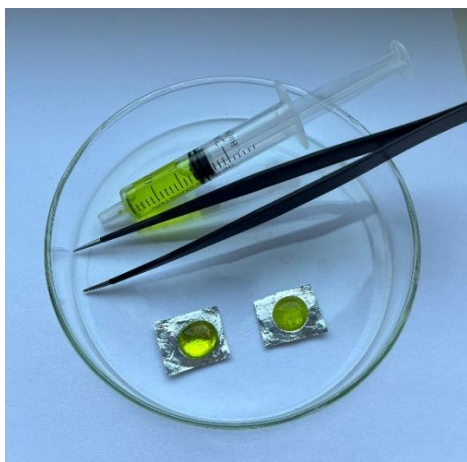


5 - сурет. Электрохимиялық анодтау процесінің жүру барысы

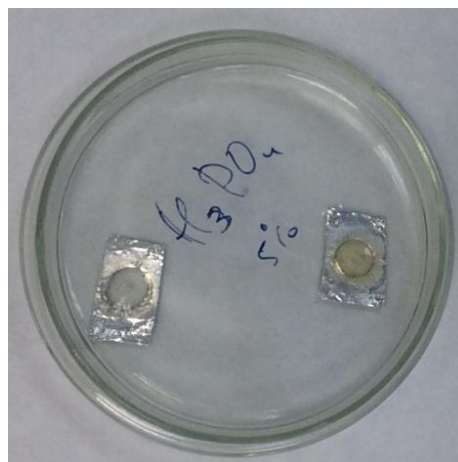
Al_2O_3 негізіндегі өтпелі мембраналарды алу үшін электрохимиялық анодтау әдісінен кейін бірнеше сатымен химиялық өңдеу процестері жүргізілді. Төменде 6 - шы суретте кеуекті-талшықты құрылымға ие Al_2O_3 негізіндегі өтпелі мембраналарды алу сатыларының бейнелері көрсетілген.

1 - ші сатысы: синтезделген кеуекті-талшықты Al_2O_3 негізіндегі үлгінің артқы жағындағы алюминий қабатын HCl сулы ерітіндісінің көмегімен химиялық жеміру арқылы толықтай жою жүзеге асырылды (6 а сурет); 2 - ші сатысы: мембрананың артқы жағындағы кеуектерді ашу

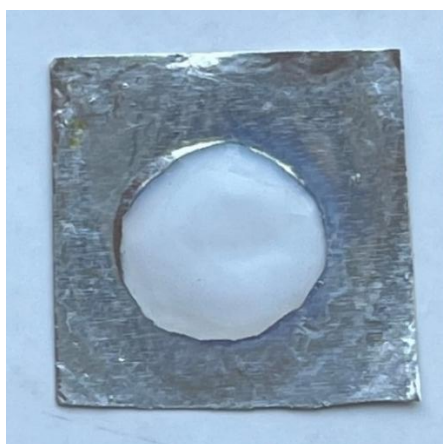
процесі бөлме температурасында 5% концентрациядағы H_3PO_4 қышқылының сулы ерітіндісін қолдана отырып жүргізілді (6 ә сурет).



а)



ә)



б)

6 - сурет. Al_2O_3 негізіндегі өтпелі мембраналарды алу кезеңдері:

а) Al фольгасын жою; ә) кеуектерді ашу процесі; б) өтпелі дайын мембрана бейнесі

Аталған екі сатылы өңдеу процестері толық орындалғаннан кейін нәтижесінде өтпелі мембрана алынды (6 б - сурет). Кеуектерді ашу уақыты қабықшаның құрылымдық ерекшеліктеріне, атап айтқанда, барьерлік оксидті қабаттың қалыңдығына тікелей тәуелді. Бұл қалыңдық анодтау процесінде қолданылған кернеу шамасымен анықталады: кернеу мәні

артқан сайын барьерлік қабат та қалыңдайды, сәйкесінше, оны ерітіп кеуектерді толық ашуға көбірек уақыт қажет болады. Сондықтан, кеуектерді тиімді және толық ашу үшін анодтау режимінің параметрлерін ескеру маңызды. Өтпелі мембраналарды алу барысында орындалған әрбір технологиялық кезеңнен кейін үлгілер дистилденген сумен мұқият шайылып, кейін артық ылғалды жою үшін арнайы сіңіргіш қағазбен кептірілді.

2.3 Өтпелі мембраналарды зерттеу әдістемелері

DM 6000m оптикалық микроскоп (Leica, Германия) - бұл жоғары дәлдікті металлографиялық зерттеулерге арналған заманауи автоматтандырылған микроскоп. Ол материалдардың беткі құрылымын зерттеуге мүмкіндік береді. Микроскоптың автоматты фокусталуы, жарық көздерін басқару жүйесі және бағдарламалық қамтамасыз ету арқылы алынған бейнелерді жоғары сапада жазып алуға болады. Оның модульдік құрылысы пайдаланушының қажеттіліктеріне қарай әртүрлі конфигурацияларды таңдауға мүмкіндік береді. 7-ші суретте DM 6000 m оптикалық микроскоптың бейнесі көрсетілген.

DM 6000m (Leica, Германия) оптикалық микроскопының көмегімен кеуекті-талшықты Al_2O_3 негізіндегі мембрананың әрбір технологиялық сатысынан кейінгі қалыңдығы анықталып, сәйкес оптикалық микросуреттер алынды. Микроскоп құрамында 5x, 10x, 20x, 50x, 100x және 150x есе үлкейту мүмкіндігі бар алты объектив бар, бұл зерттелетін үлгіні кең масштабта бақылауға жағдай жасайды. Шектік рұқсат ету қабілеті 200 нм-ге дейін жетеді. Осындай жоғары оптикалық сипаттамалар алюминий оксиді негізіндегі мембраналардың қалыптасу процесін әр кезеңде жан-жақты талдауға мүмкіндік берді.

Quanta 200i 3D (FEI) сканерлеуші электрондық микроскоп - үлгінің бетін электрондық сәуле арқылы сканерлеп, наномөлшердегі өте ұсақ

құрылымдарды ажыратымдылықпен зерттеуге мүмкіндік беретін жоғары дәлдікті зертханалық құрылғы. Микроскоптың көмегімен үлгінің беткі морфологиясын 3–5 нм деңгейінде зерттеуге болады. Құрылғы 5х-1 000 000х аралығында үлкейту мүмкіндігіне ие.



7 - сурет. DM 6000m оптикалық микроскоптың бейнесі



8 - сурет. Quanta 200i 3D (FEI) сканерлеуші электрондық микроскоп бейнесі

Тәжірибелік жұмыс нәтижесінде алынған кеуекті-талшықты Al_2O_3 негізіндегі мембраналардың құрылымдық ерекшеліктері Quanta 200i 3D (FEI) сканерлеуші электронды микроскоптың көмегімен зерттелді. СЭМ әдісі арқылы мембрананың беткі морфологиясы мен көлденең қимасы

зерттелді. Зерттеу барысында мембранаың кеуектердің және талшықтардың үлгі бойымен қалай қалыптасқанын көруге болады.

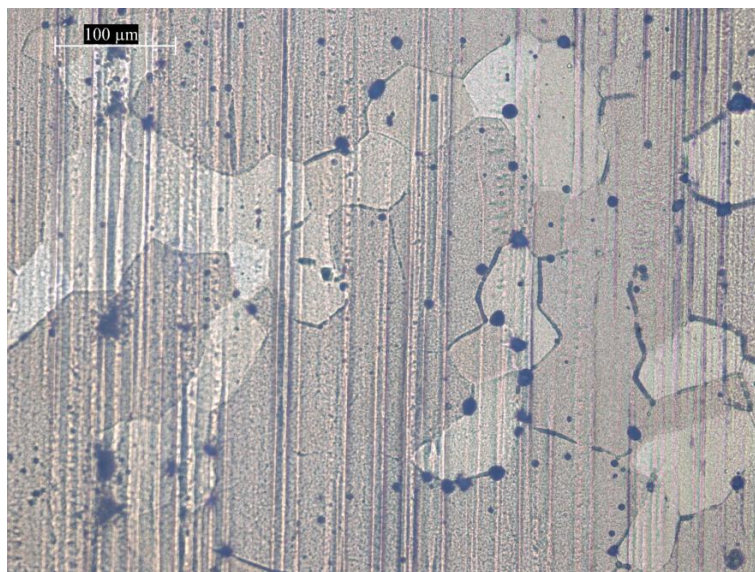
3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУЛАР

3.1 Электрохимиялық анодтау процесімен алынған мембраналарды оптикалық микроскопия әдісімен зерттеу

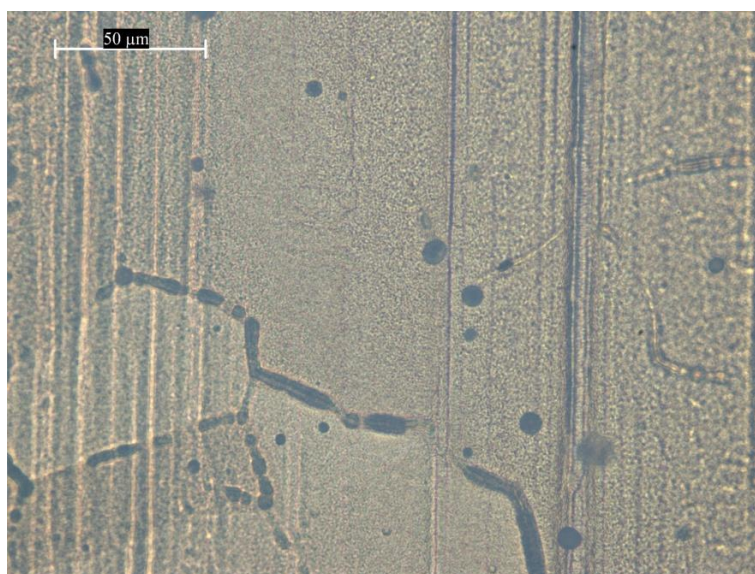
Кеуекті алюминий оксиді қабықшаларының түзілу процесі мен олардың құрылымы ең алдымен бастапқы материалдың, яғни алюминий фольгасының беткі жағдайына тәуелді. Кеуекті қабықша құрылымына сондай-ақ бастапқы алюминийдің дән шекаралары да айтарлықтай әсер етеді. Алюминий фольгасындағы дәндердің өлшемін ұлғайту үшін ол алдын ала 500 °C температурада 2–3 сағат бойы термиялық өңдеуден өткізілді. Кеуекті қабықша түзілгеннен кейін бастапқы материалдың микрокристалдық құрылымын бақылауға болады (9 а, ә - сурет).

Бұл құбылыс әрбір монокристалдық дән шекарасында кеуекті құрылымның өсуі біркелкі жүретіндігімен байланысты, ал әртүрлі дәндердегі кеуекті алюминий оксиді параметрлері, яғни кеуек диаметрі мен кеуектер арасындағы қашықтық біршама айырмашылықтарға ие. Алайда бұл айырмашылықтар бастапқы материалдың микрокристалдық құрылымын визуализациялау үшін жеткілікті.

9 - суретте үлгінің 20х (а) және 50х (ә) үлкейтілген оптикалық бейнесі келтірілген. Суреттегі көкшіл дақтар және сызықтар – алюминийді химиялық өңдеуден немесе анодтау кезінде пайда болған ерекшеліктер болуы мүмкін (қолданылған электролитке байланысты). Металдық қабаттың бар екенін ашық-сұр түсті, жылтыр құрылымдардан көруге болады. Сонымен қатар, суретте алюминийдің дәндер шекаралары айқын көрінеді. Бұл - металдың поликристалдық табиғатын көрсететін маңызды құрылымдық ерекшелік. Дәндер әртүрлі пішін мен өлшемге ие, ал олардың шекаралары жарықтың шағылуына байланысты өзгеше көрінеді.



а) (20х)



ә) (50х)

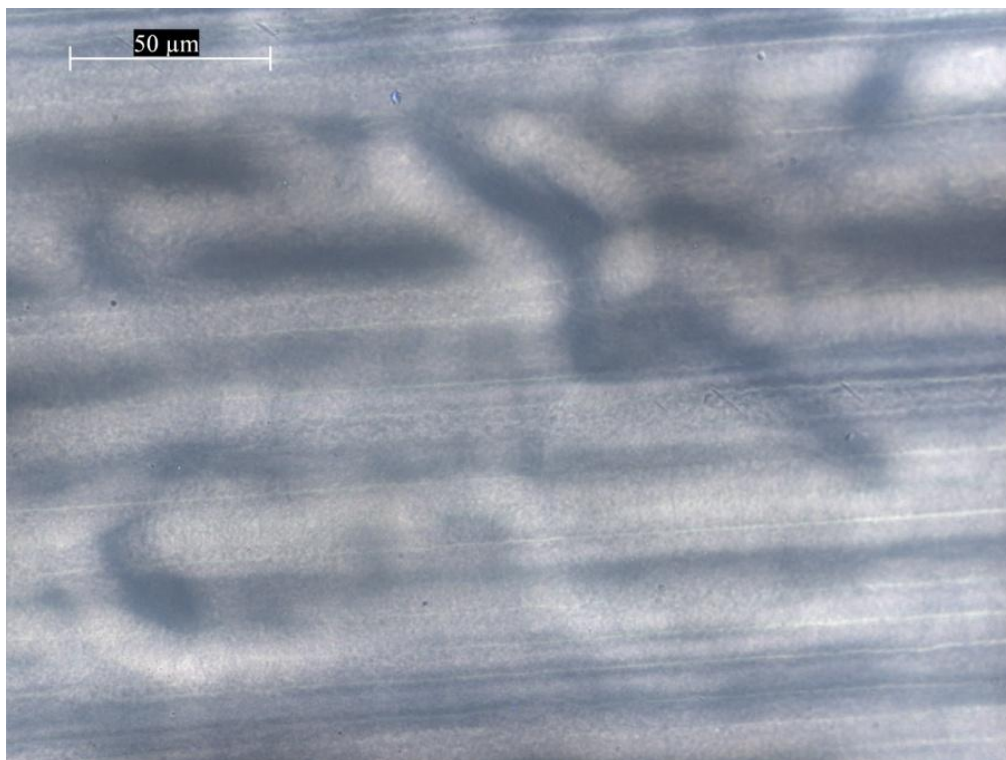
9 - сурет. КАО қабықшасының дәндер шекарасының
оптикалық микрофотографиясы

Мұндай шекаралар кеуекті қабықша түзілу процесіне тікелей әсер етеді, себебі кеуек құрылымының біртектілігі мен бағыттылығы дәннің ішіндегі аймақтарда тұрақты болса, дән шекараларында бұл параметрлер өзгеріске ұшырауы мүмкін. Сондықтан бастапқы алюминийдің дән құрылымын зерттеу - алынатын мембраналардың морфологиясын сипаттауда маңызды қадам болып табылады.

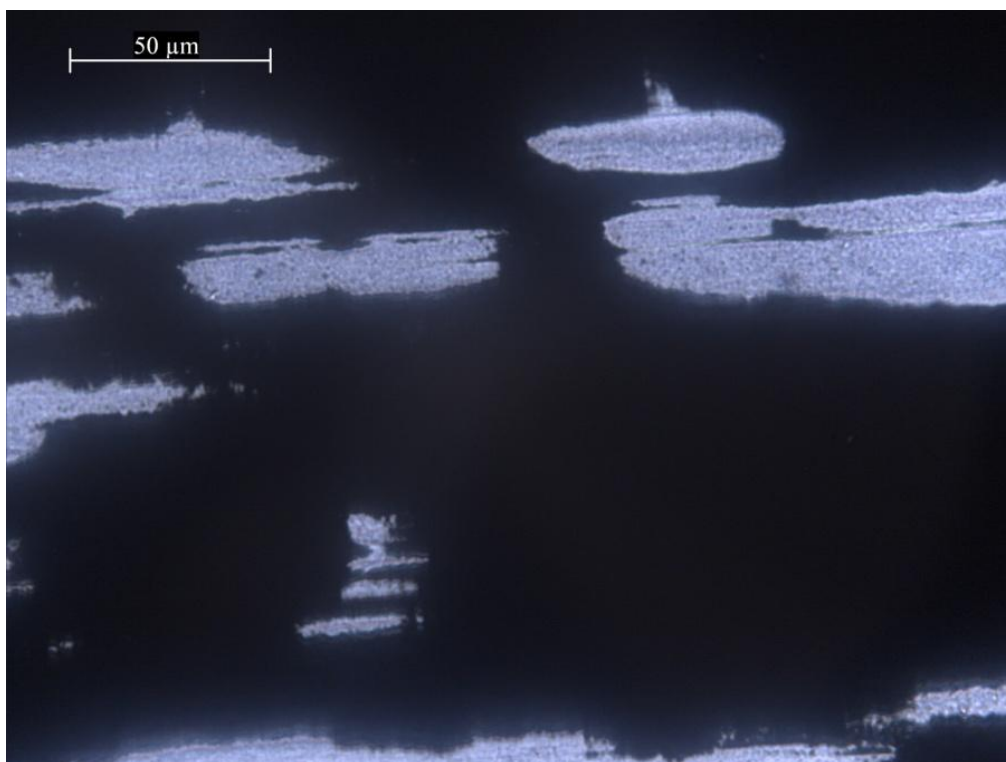
Төменде 10 а, ә - суретте 0,4М қымыздық қышқыл электролитінде $U = 90\text{В}$, $T = 24^{\circ}\text{C}$ бөлме температурасында, $t = 10$ минут уақытта синтезделген кеукті мембрананың оптикалық микрофотографиялары келтірілген. 10 а суретте 50х масштабта алынған анодтау процесінен кейінгі мембрананың беткі морфологиясы көрсетілген. Суреттен көріп тұрғанымыздай, микроқұрылымның оптикалық микроскоп деңгейінде үлгінің беткі қабатының біркелкілігі байқалады, бұл – анодтау процесі біркелкі және бақылаулы түрде жүргізілгенін көрсетеді. Алайда, кеукті құрылымы туралы нақты ақпарат алу үшін рұқсаттылығы жоғары электрондық микроскопиялық әдістер қолдану қажет.

10 ә - суретте үлгінің оптикалық микроскопия әдісінің жарықтандыру арқылы алынған бейнесі ұсынылған, масштабтық өлшемі 50 мкм-ді құрайды. Оптикалық микроскопияның жарықтандыру әдісі анодталған алюминийдің кеукті құрылымын визуалды түрде бақылауға мүмкіндік береді. Бұл әдісте жарық зерттелетін үлгінің ішінен өтіп, әртүрлі тығыздықтағы аймақтарда әрқалай жұтылып немесе сынуға ұшырайды, нәтижесінде кеуктер жарық өткізбейтін қараңғы аймақтар ретінде көрінеді. Жарық аймақтар алюминийдің тығыз құрылымды бөліктерін немесе анодтық оксид қабатын білдіреді. Жарық және қараңғы аймақтардың арасында айқын контрасттың болуы анодтау процесі кезінде материал құрылымының бағытталған өзгеріске ұшырағанын, ал қабаттың микроморфологиясының әртекті екенін көрсетеді.

Мұндай контраст анодталған қабықшаның микрокеукті табиғатын және оның ішкі құрылымының бағытталғандығын жанама түрде көрсетеді. Аталған әдістің көмегімен кеуктердің орналасуы мен құрылымдық біркелкілігі жөнінде ақпарат алуға мүмкіндік береді. Алюминий негізіндегі мембраналарда оптикалық микроскопия әдісі анодтау процесінен кейінгі құрылымдық өзгерістерді бастапқы деңгейде бағалау үшін тиімді құрал болып табылады.

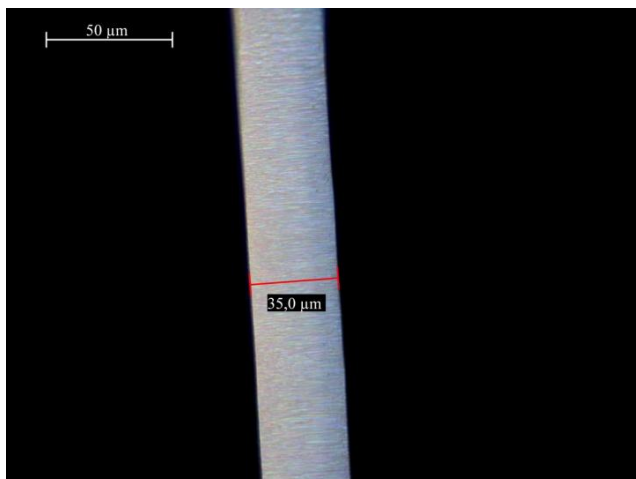


а) анодтау процесінен кейін

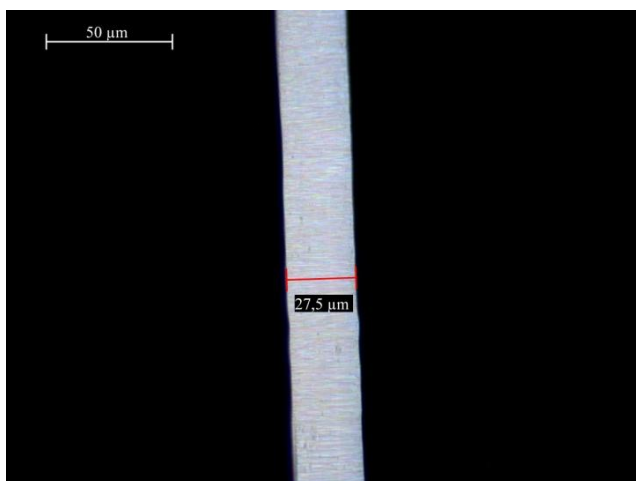


б) жарықтандыру арқылы алынған

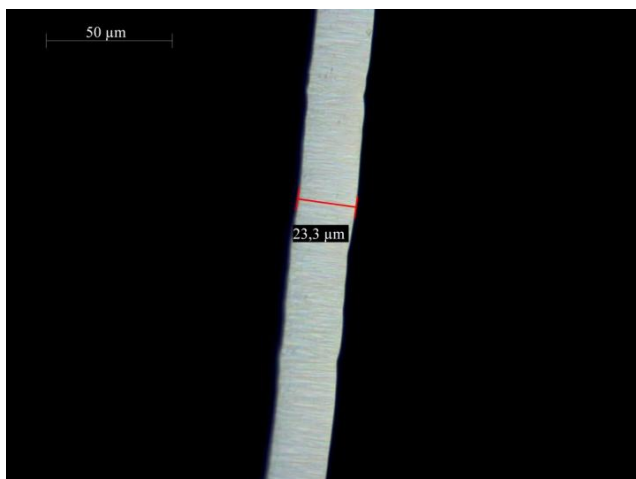
10 - сурет. Кеуекті алюминий оксиді қабықшасының
оптикалық микрофотографиясы (50х)



а) $U=70$ В, $T=24^{\circ}\text{C}$, $t=40$ минут



ә) $U=70$ В, $T=24^{\circ}\text{C}$, $t=30$ минут



б) $U=90$ В, $T=24^{\circ}\text{C}$, $t=10$ минут

11 - сурет. Al_2O_3 негізіндегі мембрананың көлденең қимасының
оптикалық бейнесі

11 а, ә, б - суретте электрохимиялық анодтау процесінің түрлі шарттарында алынған кеуекті анодты алюминий оксиді мембраналарының көлденең қимасының оптикалық микрофотографиясы көрсетілген. 11 а - суретте 0,4 М концентрациядағы қымыздық қышқыл ерітіндісінде, кернеу мәні -70 В, температурасы - 24°C және 40 минут уақыт аралығында жүргізілген үлгілердің көлденең қимасының оптикалық бейнесі. Суреттен анодталған оксид қабықшасының, яғни мембрананың қалыңдығы шамамен 35 мкм. Бұл мән - берілген электролиттік ортада және анодтау параметрлерінде мембрана қалыптасуының тиімді жүргенін көрсетеді.

11 ә - суретте жоғары аталған анодтау шарттарында, бірақ анодтау уақыты 30 минут болған жағдайда алынған мембрананың көлденең қимасы көрсетілген. Мұнда алынған мембрана қалыңдығы 27,5 мкм шамамен. Уақыт айырмашылығының нәтижесінде қалыңдықтың азаюы - анодтау барысында алюминийдің тотығу жылдамдығы уақытқа тәуелді екенін көрсетеді. Демек, анодтық қабықшаның өсу қарқыны уақытқа пропорционалды түрде жүретінін, және процестің бастапқы кезеңінде өсу жылдамдығы жоғары болатынын байқауға болады. Салыстыру мақсатында, үшінші жағдайда анодтау параметрлері, яғни жоғары кернеу мәнінде $U = 90$ В және $T = 24^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ минут шарттарында жүргізілген үлгілердің көлденең қимасы да зерттелді. Нәтижесі 11 б - суретте көрсетілген. Суреттен көріп тұрғанымыздай, мембрананың қалыңдығы 23,3 мкм шамасында болды.

Аталған нәтижелер, электрохимиялық анодтау параметрлерінің, атап айтқанда, кернеу мәні, электролит типі мен концентрациясы, температура және процесс уақыты қалыптасатын мембрана қалыңдығына тікелей әсер ететінін және бұл өзгерістерді оптикалық микроскопия әдісі арқылы бақылауға болатынын айғақтайды. Мұндай салыстырулар анодтау процесін оңтайландыру және қажетті қалыңдықтағы оксид қабықшаларды, яғни мембраналарды алу үшін маңызды практикалық мәнге ие.

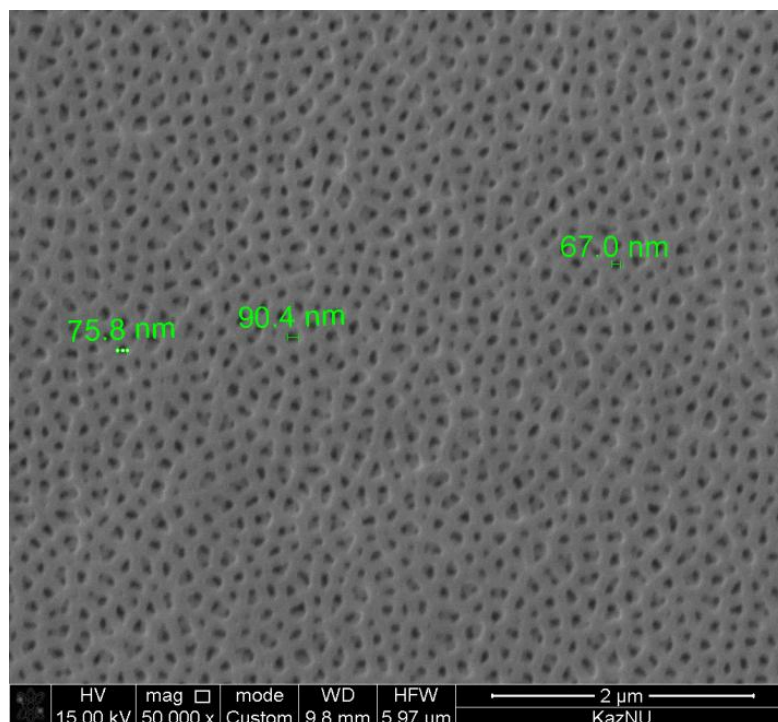
3.2 Электрохимиялық анодтау процесімен алынған мембраналарды сканерлеуші электрондық микроскопия әдісімен зерттеу

Зерттеу жобасының мақсатына сәйкес, электрохимиялық анодтау әдісі арқылы алюминий оксиді негізіндегі кеуекті-талшықты құрылымға ие мембраналар қымыздық қышқыл электролитінде синтезделді және олардың құрылымдық сипаттамалары Quanta 200i 3D (FEI) сканерлеуші электрондық микроскоптың көмегімен зерттелді. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде электролиттің құрамы мен сапасының қалыптасатын кеуекті құрылымның ерекшеліктеріне тікелей ықпал ететіні анықталды.

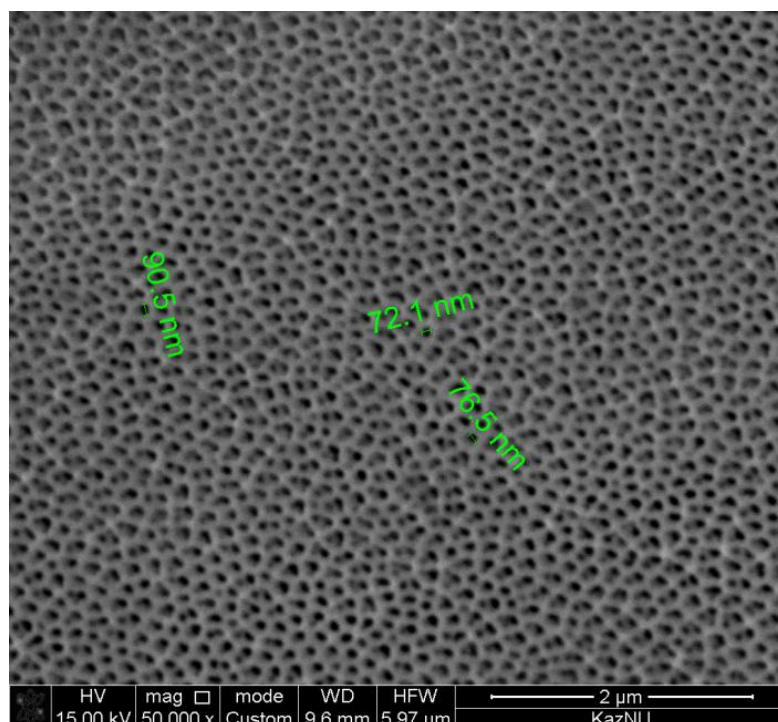
0,4 М $(\text{COOH})_2$ электролитінде анодтау процесінің 70 В электр кернеу, 24°C бөлме температурасында, 40 минут (а) және 30 минут (ә) уақыт аралығында алынған кеуекті қабықшалардың СЭМ бейнесі 12 - суретте көрсетілген. СЭМ бейнелерінен көріп тұрғанымыздай, синтезделген алюминий оксиді қабықшалары реттілігі жоғары нанокеуекті құрылымдардан тұрады. Кеуектердің пішіні гексагональді реттілікке жақын орналасқан, бұл – анодтау процесінің біркелкі және тұрақты жүргенін көрсетеді.

12 а - суретте кеуектердің өлшемдері шамамен 67,0-90,4 нм аралығын құрайды, ал 12 ә - суреттегі өлшемдер де осы мәндерге жуық – 72,1-90,5 нм шамасында. Екі зерттелген жағдайда да кеуек диаметрлерінің жақын мәндерде болуы анодтау электр кернеуінің тұрақты - 70 В деңгейінде сақталуымен байланысты.

Бұл - анодтау уақыты өзгергенімен, кернеудің тұрақты болуы кеуек диаметріне айтарлықтай әсер етпейтінін көрсетеді. Демек, кеуек өлшемдерін басқаруда кернеу негізгі параметрлердің бірі болып табылғанымен. СЭМ талдау нәтижелері алынған мембрананың реттелген наноқұрылымды бетінің бар екенін сенімді түрде дәлелдейді.



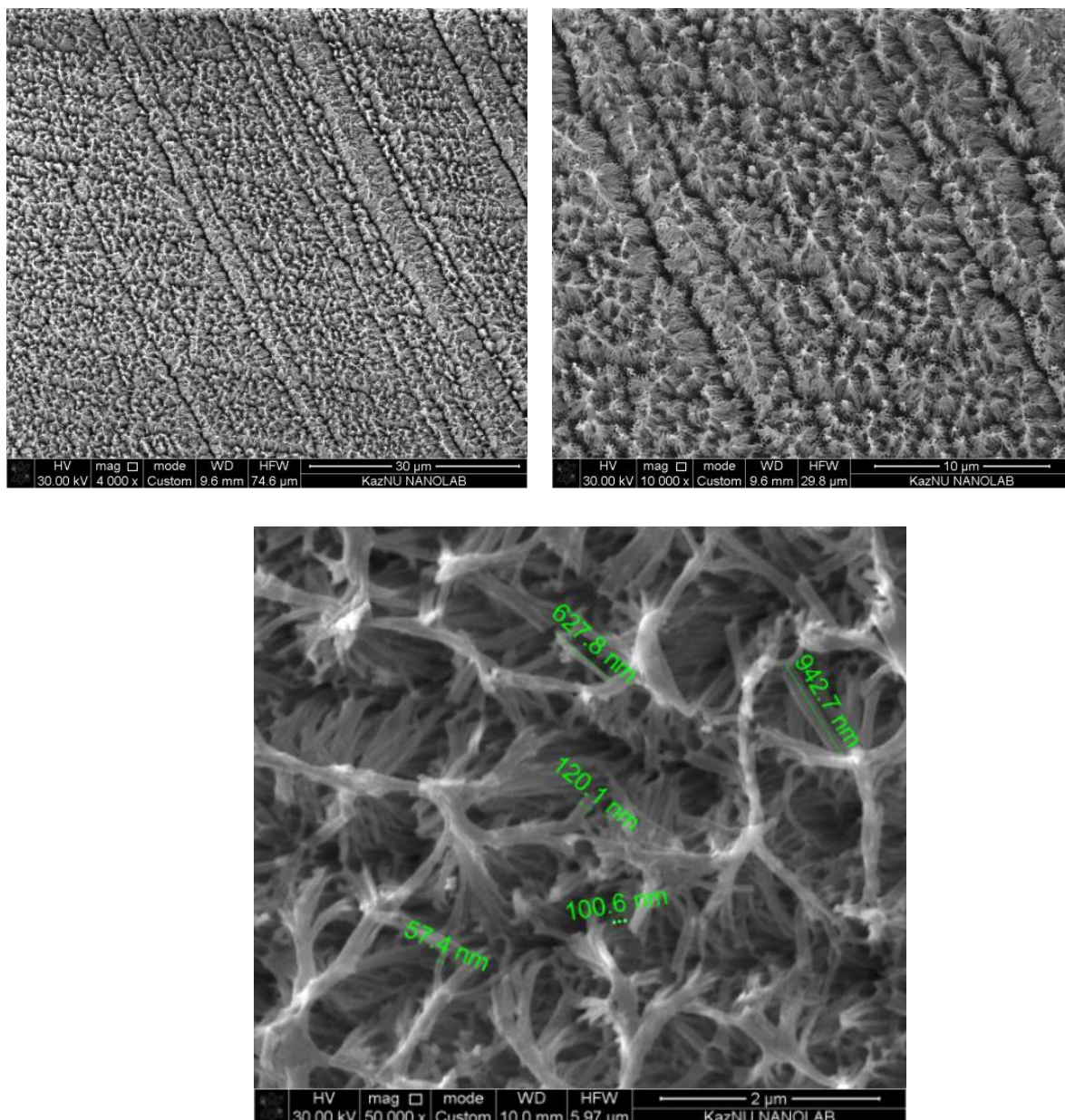
а) $U = 70 \text{ В}$, $T = 24^\circ\text{C}$, $t = 40 \text{ мин}$



ә) $U = 70 \text{ В}$, $T = 24^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ мин}$

12 - сурет. Өртүрлі анодтау параметрлерінде синтезделген кеуекті қабықшалардың сканерлеуші электрондық микроскоп арқылы алынған бейнелері

Электрохимиялық анодтау процесінің электр кернеу $U = 90$ В, температура $T = 24^{\circ}\text{C}$, уақыт $t = 10$ минут шарттарында синтезделген үлгілерінің құрылымдық ерекшеліктері де СЭМ көмегімен зерттелді. Алюминий оксиді Al_2O_3 негізіндегі наноталшықты құрылымдардың СЭМ нәтижелері 13 - суретте келтірілген.



13 - сурет. Al_2O_3 негізіндегі наноталшықты құрылымдардың СЭМ бейнелері: $U = 90$ В, $T = 24^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ минут

Тәжірибелік зерттеулер нәтижесінде, жоғары кернеу режимінде анодтау жүргізу алюминий оксиді негізіндегі наноталшықты құрылымдардың түзілуіне алып келетіні анықталды.

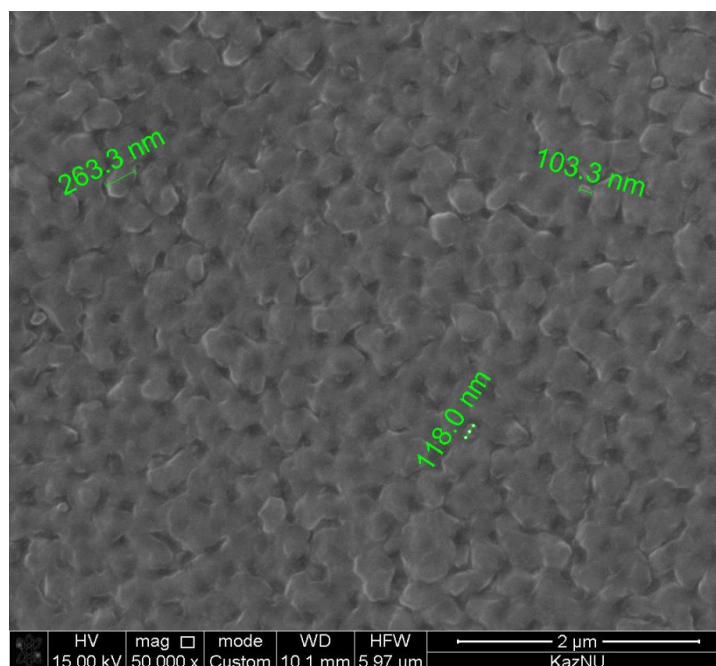
СЭМ бейнелерінен кеуектердің жоғарғы бетінде түзілген және кеуектермен өзара байланысқан талшықтәрізді құрылымдарды байқауға болады. Аталған құрылымда кеуектердің өлшемдері белгілі бір диапозонда тұрақты сақталғаны байқалады, ал наноталшықтардың қалыңдығы шамамен 57,4 нм, ұзындығы 900 нм-ге дейін жетеді. Бұл құрылымның жартылай кеукті, бірақ айқын талшықты сипаты бар екенін көрсетеді. Кеукті-талшықты құрылымдар жоғары кернеу режимінде және қымыздық қышқылы негізіндегі электролиттің әсерінен қалыптасқандығын көрсетеді.

Мұндай құрылымдардың түзілуі анодтау кезінде электролиттегі иондардың белсенді миграциясымен және жедел кеук қалыптасу механизмімен байланысты. Кеукті-талшықты құрылымдар көбінесе беткі ауданның үлкеюін қамтамасыз етеді. СЭМ кескіні анодтық оксид қабатында кеук пен талшықтардың күрделі және көп бағытты таралуын дәлелдейді, бұл құрылымның жоғары беттік белсенділігін көрсетеді.

Al_2O_3 негізіндегі кеукті наноталшықты құрылымдар жоғары кеуктілігі, үлкен меншікті беткі ауданы және термиялық- химиялық тұрақтылығының арқасында сүзгілеу процестерінде кеңінен қолданылады. Бұл материалдар наномөлшердегі бөлшектерді тиімді ұстап қалуға қабілетті, сондықтан олар су сүзгілеу, медицинада стерильді сүзгілер жасау және катализатор тірегі ретінде пайдалануға қолайлы. Кеук өлшемдерінің реттелуі мен құрылымының механикалық беріктігі олардың жоғары өнімді және қайта пайдалануға болатын сүзгілік жүйелерге айналуына мүмкіндік береді.

14 - суретте электрохимиялық анодтау процесінен кейінгі алынған мембрананың артқы бетінің СЭМ нәтижесі келтірілген. СЭМ бейнесінен, кеуектердің жартылай жабық екенін байқауға болады. Мембрананың артқы

бетінің жабық кеуекті құрылымға ие болуы, оның газ немесе сұйық өткізгіштік қасиеттерін төмендетуі мүмкін, бұл сүзгілеу тиімділігіне кері әсер етеді. Сүзгілеудің тиімділігін арттыру үшін тәжірибелік бөлімде айтып кеткендей, мембрананың артқы жағындағы кеуектерді ашу процесі жүргізіледі.



14 - сурет. Al_2O_3 мембрананың артқы бетінің СЭМ бейнесі

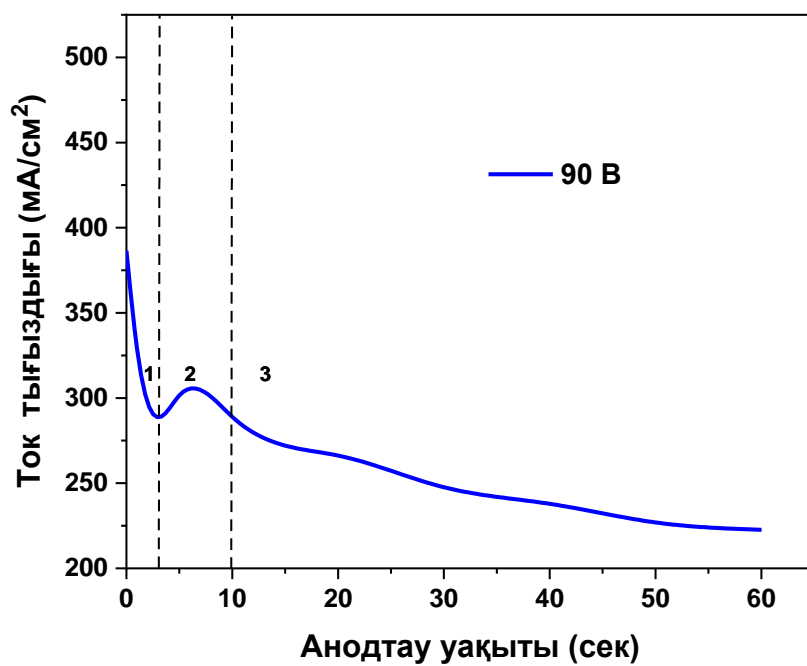
Төменде екінші кестеде анодтау процесінің түрлі шарттарында алынған мембраналардың қалыңдығы келтірілген.

2 кесте - Анодтау процесін жүргізудің негізгі параметрлері

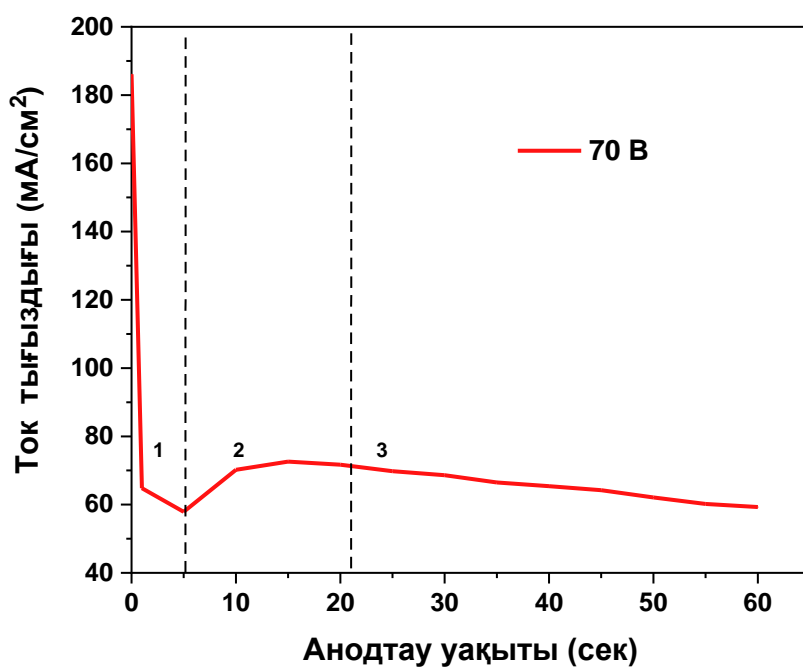
Электролит	Кернеу (U , В)	Температура, T , °С	Анодтау уақыты, (t , минут)	Мембрананың қалыңдығы, (d , мкм)
Қымыздық қышқыл 0,4 М (COOH) ₂	70В	24°С	30 мин	35 мкм
	70В	24°С	40 мин	27,5 мкм
	90В	24°С	10 мин	23,3 мкм

Алюминий оксиді Al_2O_3 негізінде алынған наноталшықты құрылымдардың қалыптасуын ток тығыздығының анодтау уақытына

тәуелділік графигімен (бұл график 15-суретте көрсетілген) анық ғылыми тұрғыдан түсіндіруге болады.



а)



ә)

15 - сурет. Анодтау ток тығыздығының уақыттан тәуелділік графигі:

а) $U = 90 \text{ V}$, ә) $U = 70 \text{ V}$

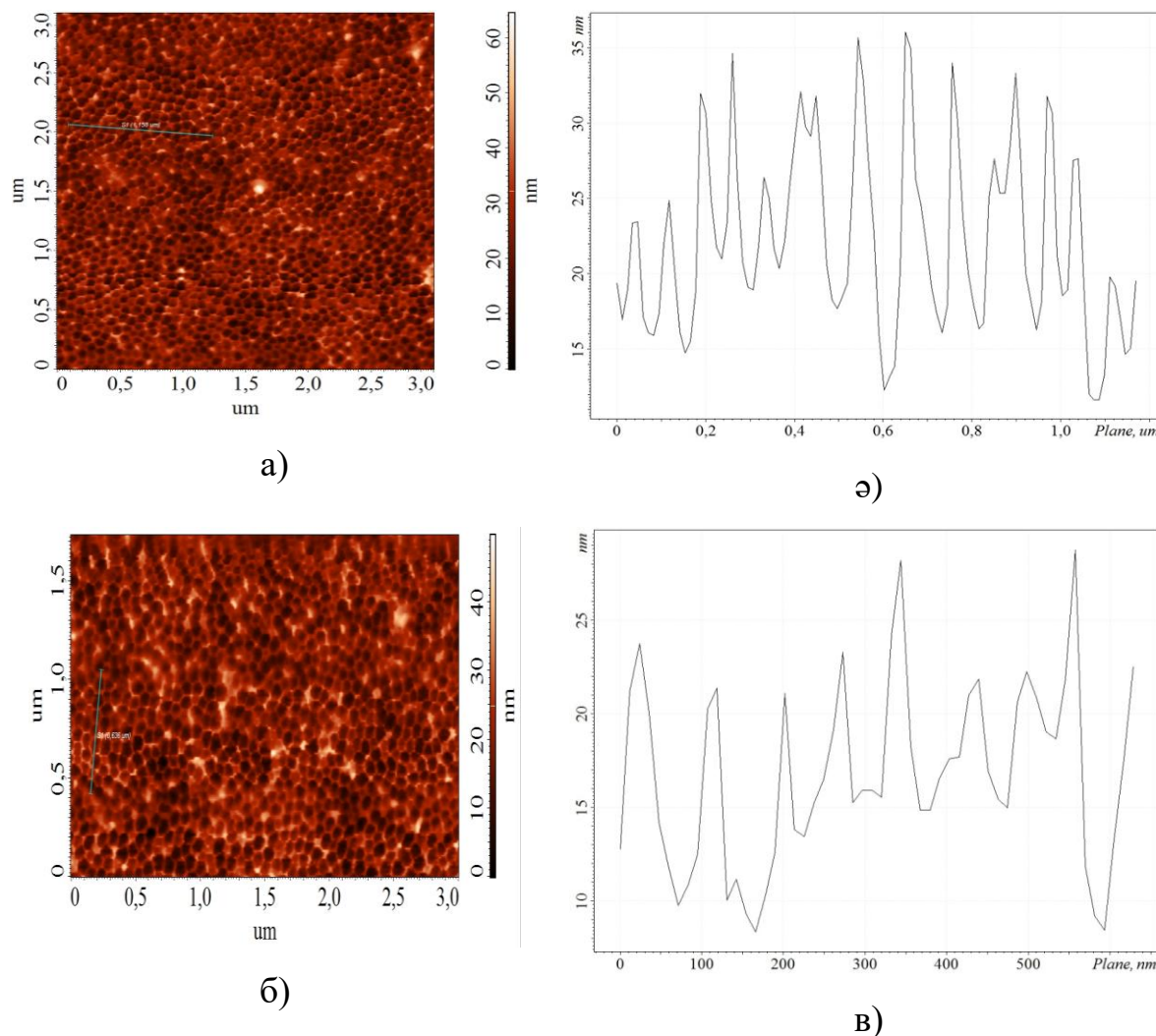
15 а - суретте кеуекті-талшықты құрылымдарды қалыптастыру кезіндегі анодтау процесінің ток мәнінің өзгерісі көрсетілген. Тәуелділік, анодтау процесінің бастапқы кезеңінде алюминий бетінде жұқа барьерлік қабат түзіле бастайды. Бұл қабаттың қалыптасуына байланысты алюминий оксиді негізіндегі қабықшаның қалыңдығы артып, ток тығыздығы 0-3 секунд аралығында біртіндеп төмендейді.

Шамамен 3-5 секунд аралығында, алюминий оксидінің кеуекті құрылымы қалыптаса бастайды, нәтижесінде ток мәні біртіндеп жоғарылайды. Бұл анодтау кезінде белсенді бет ауданының ұлғаюын білдіреді. Ал 10 секундтан кейін ток біртіндеп азая бастайды, бұл процестің тұрақталғанын және кеуекті құрылымның тереңдеп қалыптаса бастағанын көрсетеді.

15 ә - суретте 70 В кернеуде синтезделген үлгілердің ток тығыздығының уақыттан тәуелділік графигі келтірілген. Графиктен ток тығыздығы 0-5 секунд аралығында біртіндеп төмендеп, 5-15 секунд аралығында ток мәнінің қайта жоғарылап, 20 секундтан кейін төмендегені байқалады.

Төменде 0,4 М (COOH)₂ қымыздық қышқыл электролитінде анодтау процесінің электр кернеуі $U = 70$ В, температура $T = 24^{\circ}\text{C}$, уақыт $t = 30$ минут (16 а, ә - сурет) және 40 минут (16 б, в - сурет) шартында алынған, кеуекті қабықшаның атомдық күштік микроскопта (АКМ) нанометр және одан жоғары рұқсатпен беттік рельефті анықтауға қабілетті жоғары ажыратымдылық алынған бейнесі көрсетілген.

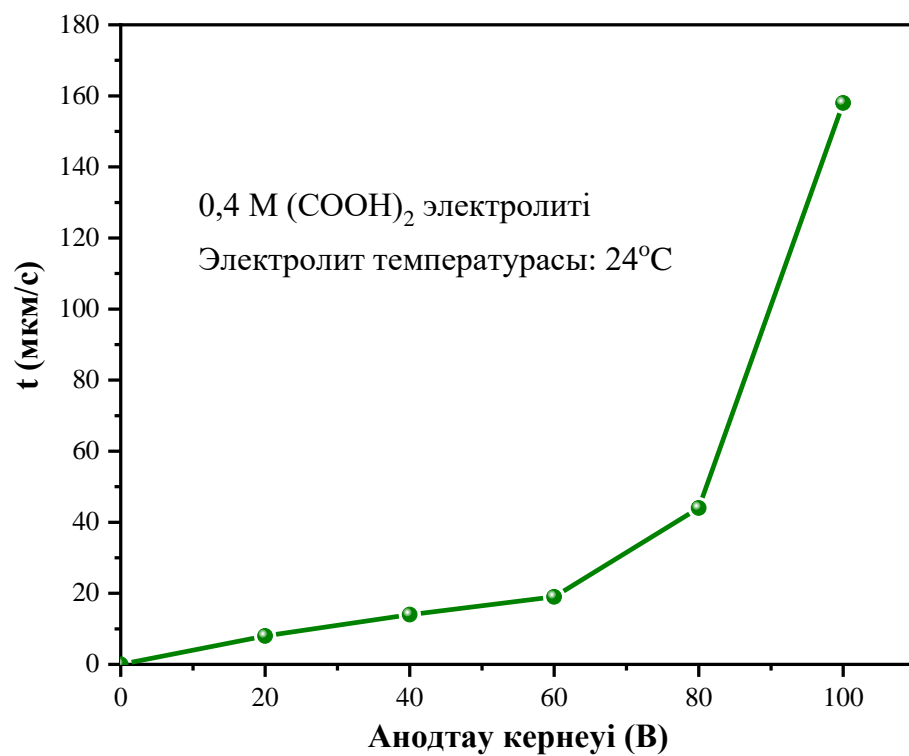
АКМ нәтижелерінен, кеуектердің таралуын сипаттайтын көлденең қимасының гистограммасы 16 ә - суретте келтірілген. Мұнда кеуектердің көлденең таралу өлшемі 36 нм аспайды. 40 минут синтезделген үлгілерде кеуектердің көлденең қимасы бойынша таралуы 29 нм дейінгі өлшемде екені 16 в - суретте анық көрінеді.



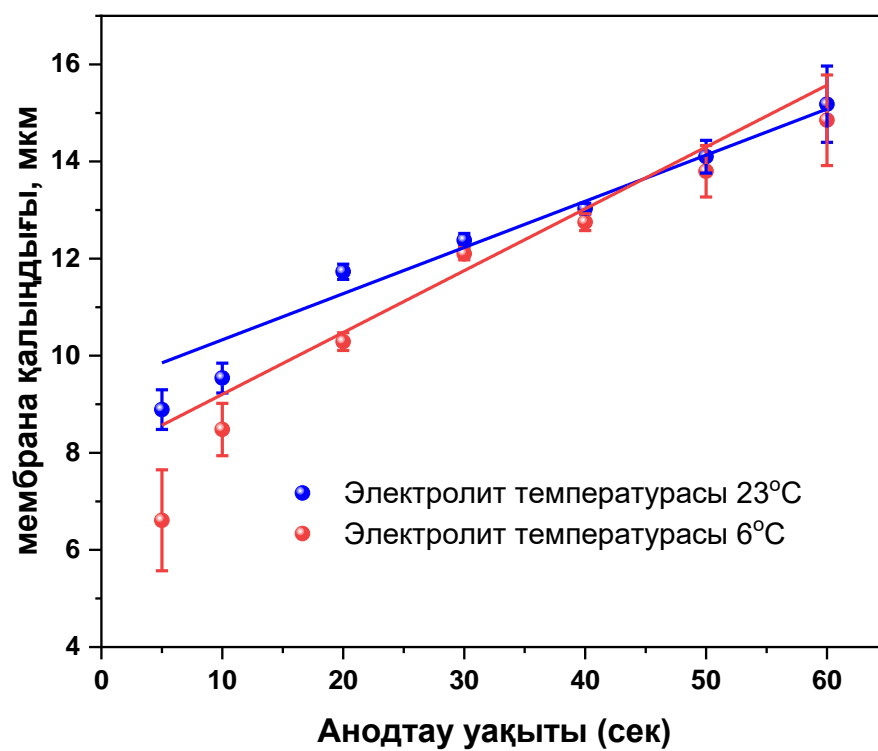
16 - сурет. Кеукті алюминий оксиді қабықшасының атомдық күштік микроскопта алынған бейнесі: а) $t=30$ минут б) $t=40$ минут

Түрлі электр кернеу мәндерінің кеукті қабықшалардың өсу жылдамдығына тәуелділігі зерттелді. 17 - суреттен электр кернеу мәнінің артуымен кеукті қабықшалардың өсу жылдамдығының артқаны байқалады.

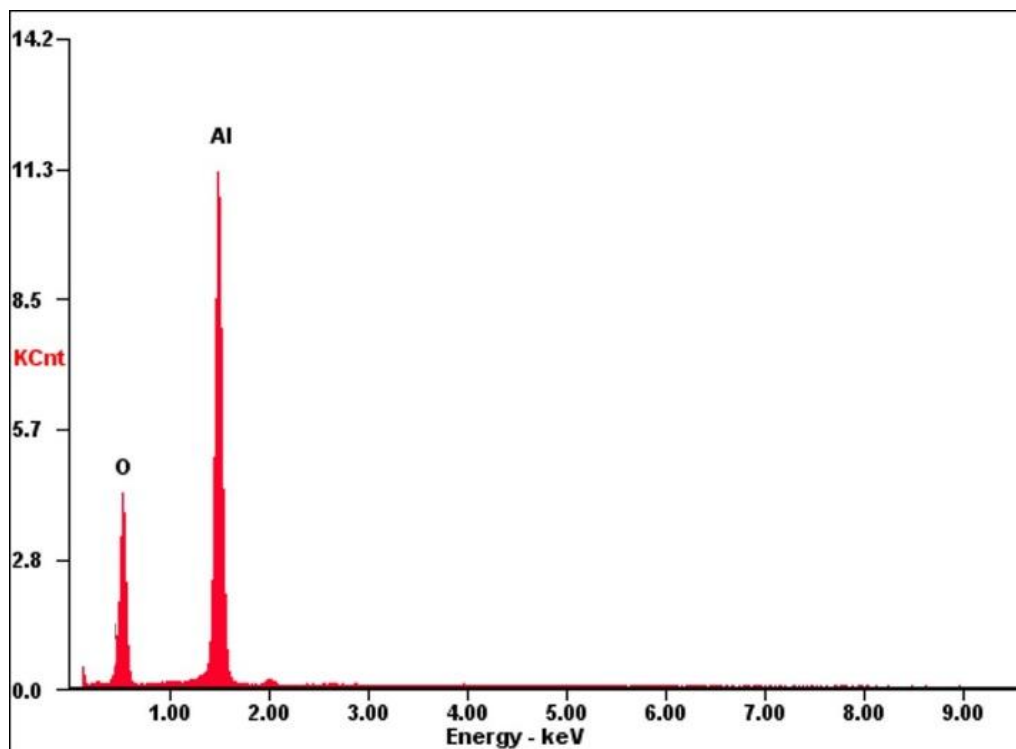
Сонымен қатар, екі электролит температурасы 6°C және 23°C үшін жоғарыда аталған мембрананың қалыңдығы анодтау уақытына тәуелділігі зерттелді (18 - сурет). 18 - суретке сәйкес, процесс уақытының артуымен, мембрана қалыңдығының шамамен 16 мкм дейін артты. Және бұл заңдылық 6°C және 23°C температурада синтезделген үлгілер үшін орындалды.



17 - сурет. Кернеу мәнінің кеуекті қабықшаның өсу жылдамдығына тәуелділік графигі



18 - сурет. Мембрана қалыңдығының процесс уақытына тәуелділік графигі



19 - сурет. Al_2O_3 негізіндегі нанокұрылымдардың элементтік құрамы

3 кесте - Al_2O_3 негізіндегі нанокұрылымдардың элементтік құрамы

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	42,11	53,89
<i>AlK</i>	57,89	46,11
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Алюминий оксиді нанокұрылымдарының элементтік құрамы энергодисперсиялық рентгендік спектроскопия әдісі көмегімен зерттелді. Нәтижелері 19 - суретте келтірілген. Элементтік құрамын зерттеу үлгі үшін 5 нүктеде жүргізілді және орташа мәндері есепке алынды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Ғылыми жоба аясында келесідей қорытындылар жасалды:

- Кеуекті алюминий оксиді мембраналарының құрылымы негізінен бастапқы алюминий фольгасының беткі жағдайына тәуелді екені анықталды.

- Қарапайым, қолжетімді электрохимиялық анодтау процесі арқылы бөлме температурасында 70 В кернеу мәнінде ретті құрылымға ие кеуекті алюминий оксидінің мембранасын алуға болатыны көрсетілді. СЭМ нәтижелері көрсеткендей, кеуектердің диаметрі 70-90 нм аралығында болатыны анықталды.

- Анодтау процесінің уақытын өзгерте отырып қажетті қалыңдықтағы кеуекті мембраналарды синтездеу мүмкіндігі расталды.

- Оптикалық микроскопия нәтижелері көрсеткендей, анодтау параметрлеріне байланысты мембраналардың қалыңдығы 23,3-35 мкм аралығын құрады.

- Анодтау шартының 90 В жоғары кернеу режимінде, қысқа уақыт аралығында 0,4 М (COOH)₂ электролитінде кеуекті-талшықты құрылымдар қалыптасатыны тәжірибе нәтижелерінен расталды.

- Алынған наноталшықтардың қалыңдығы шамамен 57,4 нм, ұзындығы 900 нм-ге дейін жететіні сканерлеуші электронды микроскопия әдісі арқылы сипатталды.

- Al₂O₃ негізіндегі мембраналардың құрылымына кернеу, процесс температурасы, анодтау процесінің уақыты әсер ететіні анықталды.

- Анодтау процесінің негізгі параметрлері – кернеу, температура және уақыт синтезделген Al₂O₃ мембраналарының морфологиясына айтарлықтай әсер ететіні дәлелденді.

- Алынған мембраналардың беттік морфологиясы, қалыңдығы және элементтік құрамы сканирлеуші электронды микроскопия, атомдық- күштік

және оптикалық микроскопия, энергодисперсиялық рентгендік спектроскопия әдістері арқылы зерттелді.

- Атомдық - күштік микроскопия зерттеу әдісі көрсеткендей синтезделген үлгілерде кеуектердің көлденең қимасы бойынша таралуы 29 - 36 нм аралығын құрады.

- Элементтік талдау нәтижесінде алынған спектр кеуекті алюминий оксиді мембранасының негізінен Al және оттегі элементтерінен құралатынын көрсетті. Үлгі құрамында бөгде қоспалардың болмауы синтезделген мембрананың жоғары химиялық тазалығын дәлелдейді.

Осылайша, жүргізілген зерттеу нәтижелері бойынша Al_2O_3 негізіндегі кеуекті наноталшықтар жоғары кеуектілігі, тұрақтылығы және өлшемдерін дәл реттеу мүмкіндігінің арқасында сүзгілеу процестерінде қолдануға тиімді материалдар болып табылады.

Пайдаланылган әдебиеттер тізімі

1. Lee W., Park S.J. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures // Chem. Rev. – 2014. – Vol.114. – P.7487–7556.
2. Sulka G.D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing // Nanostructured Materials in Electrochemistry. – 2008. – Vol.1. – P.1–116.
3. Kikuchi T., Nishinaga O., Nakajima D., Kawashima J., Natsui Sh., Sakaguchi N., Suzuki R.O. Ultra-high density single nanometer-scale anodic alumina nanofibers fabricated by pyrophosphoric acid anodizing // Sci. Rep. – 2014. – Vol.4. – P.1–6.
4. Kim M.R. et al. Electrochemical fabrication of arrayed alumina nanowires showing strong blue emission // Eur. Phys. J. D. –2007. – Vol.43. – P.279–282.
5. Ruiz-Clavijo A., Caballero-Calero O., et al. Revisiting anodic alumina templates: From fabrication to applications // Nanoscale. – 2021. – Vol.13. – P.2227.
6. Vorobjova A.I., Tishkevich D., Shimanovich D., Zdorovets M. Electrochemical Behaviour of Ti/Al₂O₃/Ni Nanocomposite Material in Artificial Physiological Solution: Prospects for Biomedical Application // Nanomater. – 2020. – Vol.10. – P.173.
7. Vorobjova A.I., Shimanovich D.L., Sycheva O.A., Ezovitova T.I., Tishkevich D.I., Trykhanov A.V. Studying the Thermodynamic Properties of Composite Magnetic Material Based on Anodic Alumina // Russ. Microelectr. – 2019. – Vol.48. – P.107–118.
8. Santos A. Nanoporous anodic alumina photonic crystals: Fundamentals, developments and perspectives // J. Mater. Chem. C. – 2017. – Vol.5. – P. 5581–5599.

9. Ferre-Borrull J., Xifre-Perez E., Pallares J., Marsal L.F. Nanoporous Alumina // Springer Series in Materials Science. – 2015. – Vol. 219. – P.185–217.
10. Kure-Chu S.Z., Osaka K., Yashiro H., Wada K., Segawa H., Inoue S. Facile Fabrication of Ordered Multi-Tiered Hierarchical Porous Alumina Nanostructures with Multiple and Fractional Ratios of Pore Interval toward Multifunctional Nanomaterials // ECS J. Solid State Sci. Technol. – 2016. – Vol.5. – P. 285–292.
11. Mir M.A., Shah M.A., Ganai P.A. Dielectric study of nanoporous alumina fabricated by two-step anodization technique // Chem. Pap. – 2020. – Vol.75. –P. 0123456789.
12. Li Y.B., Zheng M.J., Ma L. High-speed growth and photoluminescence of porous anodic alumina films with controllable inter pore distances over a large range // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol.91. – P.8–11.
13. Cantelli L., Santos J.S., Silva T.F., Tabacniks M.H., Delgado-Silva A.O. Unveiling the origin of photoluminescence in nanoporous anodic alumina (NAA) obtained by constant current regime // J. Lumin. – 2019. – Vol.207. –P.63–69.
14. Bankova A., Videkov V., Tzaneva B., Mitov M. Mechanical stability of heat-treated nanoporous anodic alumina subjected to repetitive mechanical deformation // Micromachines. – 2017. – Vol.992. – P.012055.
15. Milles S., Soldera M., Voisiat B., Lasagni A.F. Fabrication of superhydrophobic and ice-repellent surfaces on pure aluminium using single and multiscaled periodic textures // Sci. Rep. – 2019. – Vol.9. – P.13944.
16. Peng H., Luo Z., Li L., Xia Z., Du J., Zheng B. Facile fabrication of superhydrophobic aluminum surfaces by chemical etching and its anti-icing/self-cleaning performances // Mater. Res. Express – 2019. – Vol.6. – P.096586.
17. Peng R., Yang W., Fu L., Zhu J., Li D. and Zhou L. Superhydrophilicity of novel anodic alumina nanofibers 2 films and their formation mechanism // Mater. Res. Express. – 2017. – Vol.4. – P.065007.

18. Domagalski J.T., Xifre-Perez E., Tabrizi M.A., Ferre-Borrull J., Marsal L.F. Magnetic Nanoparticle Decorated Anodic Alumina Nanotubes for Fluorescent Detection of Cathepsin B // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2020. – Vol. 584. – P.236–245.
19. Kiradzhyska D., Milcheva N., Mancheva R., Batsalova T., Dzhambazov B., Zahariev N. Preparation and Preliminary Evaluation of Silver-Modified Anodic Alumina for Biomedical Applications // *Metals*. – 2022. – Vol.12. – P.51.
20. Calovi M., Furlan B., Coroneo V., Massidda O., Rossi S. Facile Route to Effective Antimicrobial Aluminum Oxide Layer Realized by Co-Deposition with Silver Nitrate // *Coatings*. – 2022. – Vol. 12. – P. 1–17.
21. Agbe H., Sarkar D.K., Chen X.G. Electrochemically synthesized silver phosphate coating on anodized aluminum with superior antibacterial properties // *Surface and Coatings Technology*. – 2021. – Vol.428. – P. 1–266.
22. Ni Y., Gupta A., Verma G., Gupta S., Weidler P.G., Mager D., Korvink J.G. and Islam M. Preparation of Electrospun Porous Alumina Nanofibers for Origami-Inspired Manufacturing // *Adv. Eng. Mater.* – 2022. – Vol.24. – P.1–10.
23. Krivoshapkina E., Krivoshapkin P., Vedyagin A. Sol-Gel Synthesis of Nanostructured Alumina Supports for CO Oxidation Catalysts // *Materials Science Forum*. – 2018. – Vol.917. – P.152–156.
24. Mei Y.F., Siu G.G., Fu R.K.Y., Chen P., Wu X.L., Hung T.F., Chu P.K. Formation mechanism of alumina nanotubes and nanowires from highly ordered porous anodic alumina template // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol.97. – P.034305.
25. Kim J., Choi Y.C., Chang K.S., Bu S.D. Direct observation of alumina nanowire formation from porous anodic alumina membrane via the droplet etching method // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol.17. – P. 355–359.
26. Kikuchi T., Kunimoto K., Ikeda H., Nakajima D., Suzuki R.O., Natsui Sh. Fabrication of anodic porous alumina via galvanostatic anodizing in alkaline

sodium tetraborate solution and their morphology // J. Electroanalyt. Chem. – 2019. – Vol.846. –P.113152.

27. Zhang L., Cheng B., Shi W., Samulski E.T. In-situ electrochemical synthesis of 1-dimensional alumina nanostructures // J. Mater. Chem. – 2005. – Vol.15. – P. 4889–4893.

28. Abdillah U., Yazid H., Ahmad S., Makhtar N., Zaubidah S., Chen S. R., Syafiqaz N. The effect of various electrospinning parameter on preparation of alumina nanofibers // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol.1106. – P.012019.

29. Tang X., Yu Y. Electrospinning preparation and characterization of alumina nanofibers with High aspect ratio // Ceramics International. – 2015. – Vol.41. – P.9232 –9238.

30. Teoh G. L., Liew K. Y., Mahmood W. A. K. Synthesis and characterization of sol–gel alumina nanofibers // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2007. – Vol.44. – P.177.

31. Nakajima D., Kikuchi T., Natsui Sh., Sakaguchi N., Suzuki R.O. Fabrication of a novel aluminum surface covered by numerous high-aspect-ratio anodic alumina nanofibers // Appl. Surf. Sci. – 2015. – Vol.356. – P.54–62.

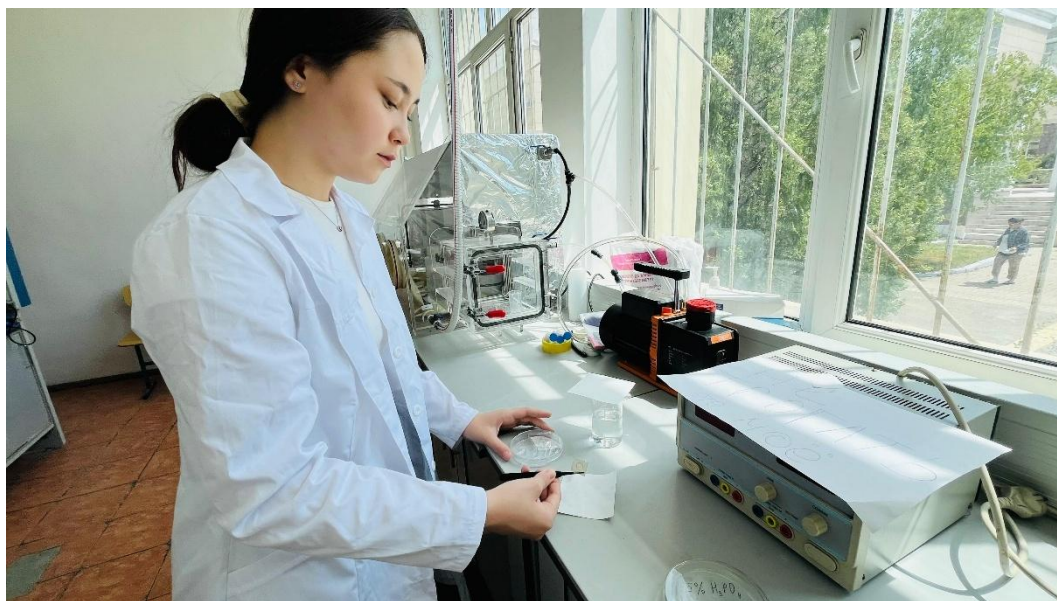
32. Kikuchi T., Onoda F., Iwai M., Suzuki R.O. Influence of sub-10 nm anodic alumina nanowire morphology formed by two-step anodizing aluminum on water wettability and slipping behavior // Applied Surface Science. – 2021. – Vol.546. – P. 149090.

33. Chernyakova K., Ispas A., Karpicz R., Ecke G., Vrublevsky I., Bund A. Formation of ordered anodic alumina nanofibers during aluminum anodizing in oxalic acid at high voltage and electrical power // Surface & Coatings Technology. – 2020. – Vol. 394. – P.125813.

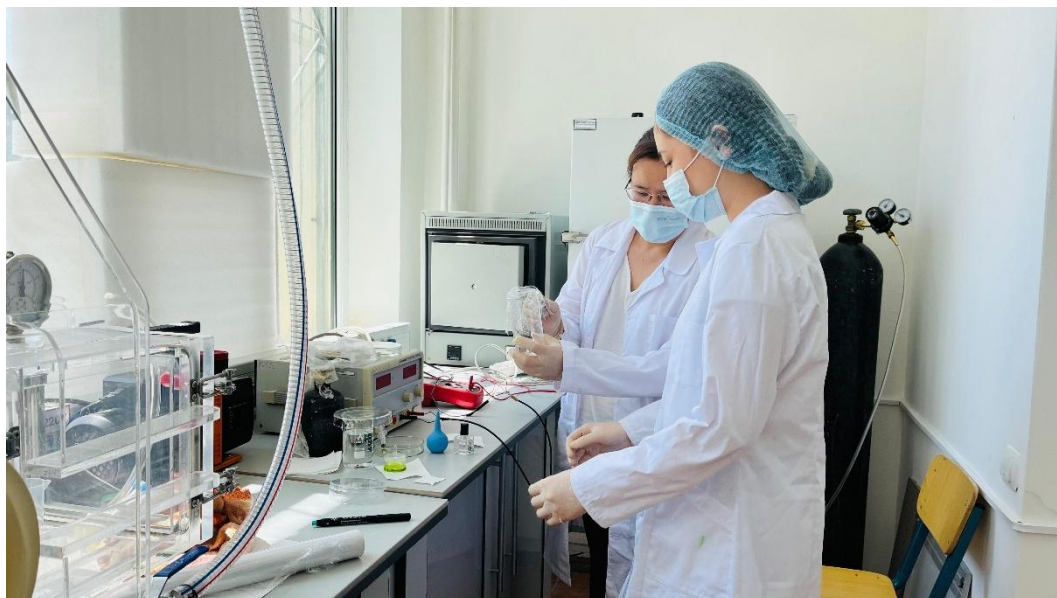
34. Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials // Curr Opin Solid State Mater Sci. – 2008. – Vol.12. – P.44–50.

35. Lee W., Ji R., Sele U.G., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization // *Nature materials*. – 2006. – Vol.5. – P. 741–747.
36. Mijangos C., Hernández R., Martín J. A review on the progress of polymer nanostructures with modulated morphologies and properties, using nanoporous AAO templates // *Prog Polym Sci*. – 2016. – Vol. 55. – P.148–182.
37. Zhang F., Liu X., Pan C., Zhu J. Nano-porous anodic aluminium oxide membranes with 6-19 nm pore diameters formed by a low-potential anodizing process // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol.18. – P.345302.
38. Huang X., Mutlu H., Theato P. A bioinspired hierarchical underwater superoleophobic surface with reversible pH response // *Adv Mater Interfaces*. – 2020. – Vol.7. – P.2000101.
39. Sato A., Pennec Y., Shingne N., Thurn-Albrecht T., Knoll W., Steinhart M., Djafari-Rouhani B., Fytas G. Tuning and switching the hypersonic phononic properties of elastic impedance contrast nanocomposites // *ACS Nano*. – 2010. – Vol.4. – P. 3471–3481.
40. Josep M. Moreno M., Waleczek M., Martens S., Zierold R., Görlitz D. and et.al., Constrained Order in Nanoporous Alumina with High Aspect Ratio: Smart Combination of Interference Lithography and Hard Anodization // *Adv. Funct. Mater*. – 2014. – Vol.24. – P.1857–1863.

ҚОСЫМШАЛАР



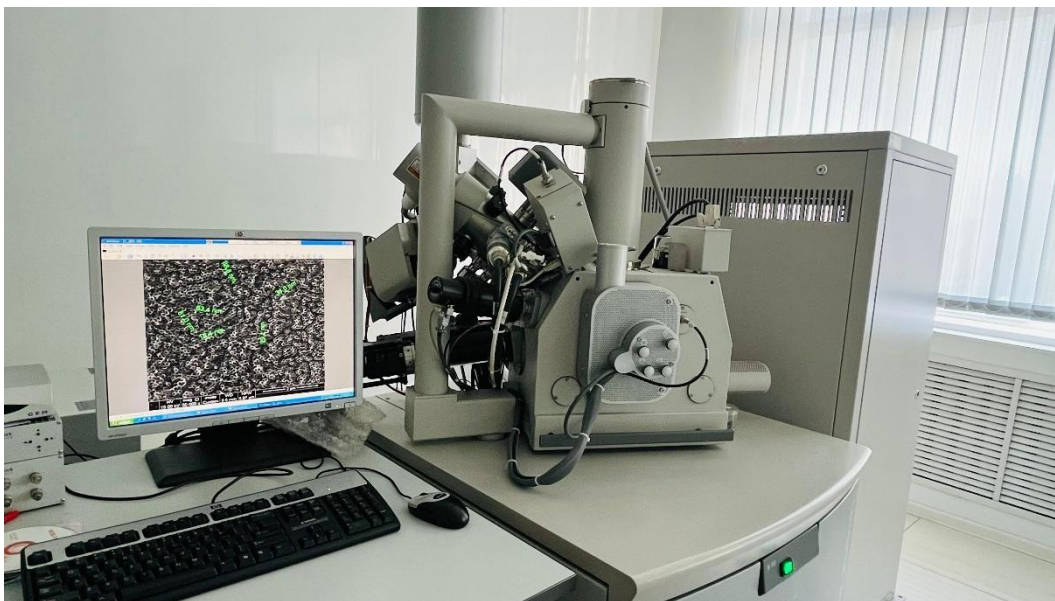
20 - сурет. Алынған мөлдір мембрана



21 - сурет. Электрохимиялық анодтау процесіне қажетті ерітінділерді
әзірлеуде



22 - сурет. Оптикалық микроскоппен жұмыс



23 - сурет. Сканерлеуші электрондық микроскоп