

МЕТАЛЛ ОКСИДТЕРІНІҢ БИОГЕНДІ НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Китжан А.А.¹, Алдамбергенов М.Т.², Айманова Н.А.³

azamat1997kitzhan@gmail.com

¹Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Физика-техникалық факультеті, ядролық физика, жаңа материалдар және технологиялар мамандығының докторанты, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

²Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Физика-техникалық факультеті, ядролық физика, жаңа материалдар және технологиялар мамандығының магистранты, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

³Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Физика-техникалық факультеті, ядролық физика, жаңа материалдар және технологиялар кафедрасының 4 курс студенті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Ғылыми жетекші – Машенцева А.А

Соңғы жүзжылдықта металл нанобөлшектері мен олардың оксидтерін жасыл химия әдістерімен синтездеу олардың уыттылығы төмен, биожетімділігі жоғары және практикалық қолданудың шексіз ауқымына байланысты зерттеушілердің назарын көбірек аударды. Осы жұмыста тәжді түймебас *Serratula coronata* L. өсімдік сығындысын пайдалана отырып, металл оксидтерінің MeO (Me=Cu, Ni, Zn) биогендік нанобөлшектерін алу процесі зерттелді [1].

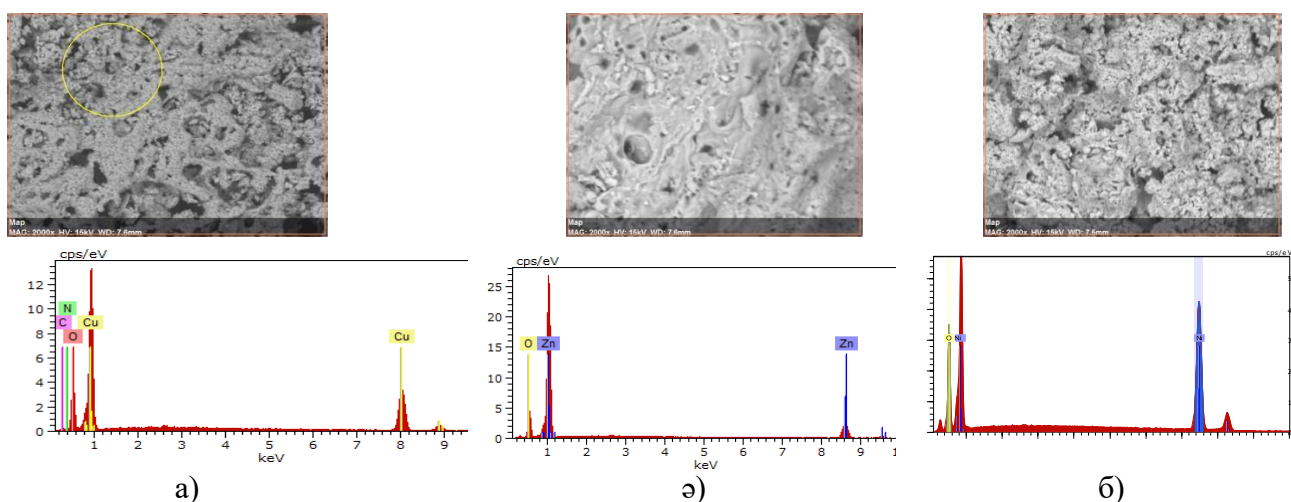
Өсімдік шикізаты 2021 жылдың маусым айының бірінші онкүндігінде бүршік жару кезеңінде жиналды. 0,5 кг құрғақ жапырақтарды алу 70% этил спиртімен 80°C температурада 3 сағат қайнату арқылы экстракция алынды, процесс 3 рет қайталанды. Алынған сұйық сығынды вакуум астында 40°C температурада Buchi Rotavapor R-3 роторлы буландырғышында айдалды. Гидрофобты компоненттерді жою үшін алынған қою сығынды петролеин эфирімен өңделді, содан кейін полифенолды және экдистероидты компоненттерді алу үшін тұнба изобутилді спиртпен экстракцияланды. Нәтижесінде алынған сироп тәріздес масса кейіннен нанобөлшектерді алу үшін пайдаланылды.

Білгалды күйдіру әдісімен оксидтердің нанобөлшектері келесі әдіс бойынша алынды: сығынды мен прекурсордың қажетті мөлшері (1-кесте) 25 мл этанолда 5 минут бойы үздіксіз араластыра отырып ерітілді, содан кейін керамикалық тигельде 200°C дейін алдын ала қыздырылған муфель пешіне 3 минутқа орналастырылды [2]. Алынған қоспа өсімдік сығындыларының құрамындағы қалдық заттарды кетіру үшін сүзіліп, бірнеше рет ионсыздандырылған сумен мұқият жуылды. Осыдан кейін ретентат муфель пешінде 2 сағат бойы белгіленген температурада күйдірілді, нәтижесінде алынған ұсақ дисперсті ұнтақтар герметикалық контейнерде сақталды.

1-кесте – Білгалды күйдіру әдісімен металл оксидтерінің биогенді НБ-ін синтездеу шарттары

№	НБ Құрамы	<i>Serratula coronata</i> L. өсімдік сығындысының массасы, г	Прекурсор		Күйдіру температурасы, °C
			Химиялық формуласы	Массасы, г	
1	CuO	1,0	Cu(NO ₃) ₂ ×5H ₂ O	2,6	500
2	ZnO	1,0	Zn(NO ₃) ₂ ×6H ₂ O	4,02	600
3	NiO	1,0	Ni(NO ₃) ₂ ×6H ₂ O	4,04	800

НБ-дің элементтік құрамы энергодисперсиялық талдау (ЭДТ) әдісімен зерттелді. CuO НБ спектрінде мыс пен оттегінің шыңдарынан басқа азот пен көміртектің іздері табылды, сәйкесінше, 0,67% және 2,7% (1-сурет). Бұл НБ құрамындағы өсімдік сығындысының қалдықтарына байланысты деп болжаймыз. Мырыш және никель оксидтерінің ЭДТ спектрінде (1-сурет) тек тиісті металдар мен оттегінің шыңдары табылған.



1-сурет - CuO (а), ZnO (э), NiO (б) НБ-нің электрондық микрофотографиялары және ЭДТ спектрлері

Алынған НБ-дің химиялық құрамы 10 нм дейінгі тереңдіктегі бетінің сандық және сапалық сипаттамалары үшін кеңінен қолданылатын рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (РФЭС) әдісімен зерттелді [3]. РФЭС спектрлерінен алынған сандық мәлімет байланыс энергиясының элементарлық ерекшелігіне және фотоэлектрондық сигналдардың қарқындылығы мен атом концентрациясы арасындағы сызықтық байланысқа негізделген, ал белгілі бір элемент пен функционалды топтар туралы сапалық мәлімет әртүрлі химиялық ортаның әсерінен байланыс энергиясының химиялық ауысуы нәтижесінде пайда болады [4].

НБ үлгілерінің кең диапазонындағы рентгендік сканерлеу олардың химиялық құрамы екі негізгі элементтен, яғни оттегі және тиісті металл атомынан (Cu, Ni немесе Zn) тұратындығын көрсетеді. Осы күтілетін компоненттерден басқа, К және С1 элементтері салыстырмалы түрде 5% - ға жетеді, әсіресе CuO құрамында қоспа ретінде назар аудартады. Бұл екі элемент аз мөлшерде болса да, ZnO спектрінде де бар. Барлық үш CuO, NiO және ZnO НБ құрамындағы ортақ элемент ретінде көміртектің мөлшері, сәйкесінше 9,1%, 8,5% және 8,2% анықталды. Сонымен қатар, синтезделген CuO, NiO және ZnO НБ-нің жоғары ажыратымдылықтағы C1s спектрлері 284,5 эВ негізгі шыңның және шамамен 288,1 эВ жоғары энергиялы басқа шыңның болуын растайды. C1s спектрінің екі шыңы да биогенді НБбетінің ластануына байланысты барлық дерлік үлгілердің бетіндегі РФЭС спектрлерінде байқалады және жанама көміртек ретінде белгілі [5–7]. 284,5 эВ байланыс энергиясы бар C1s шыңы компоненті C–C байланысы бар қосымша көміртекке сәйкес келеді, ал 288,1 эВ компоненті O=C=O байланысы бар қосымша көміртекке жатады [7]. Нанобөлшектердің РФЭС спектрлерінде өсімдік сығындыларының органикалық қалдықтарына жатады деп саналатын C элементін анықтау күтілетін нәтиже болып табылады.

Cu2p ядро деңгейіндегі РФЭС спектрі Cu₂O стандартты және Cu металдық мыс спектрлерінен Cu2p_{3/2} және Cu 2p_{1/2} энергиясынан үлкен саттелиттердің (Shake-up satellite) болуымен ерекшеленеді, бұл Cu3d⁹ толтырылмаған қабықшасының болуын көрсетеді. Cu3d⁹ толтырылмаған қабықшасының болуы CuO үлгісінде Cu²⁺ болуын қосымша растайды [8,9]. Бұдан басқа, Cu2p негізгі деңгейлерінің спектрінде 953,9 эВ және 933,4 эВ кезіндегі шыңдар тиісінше Cu²⁺ 2p_{1/2} және Cu²⁺2p_{3/2} CuO-ға жатқызылуы мүмкін [9]. O1s асимметриялық спектрі шамамен 529,1, 531,0 эВ болатын екі компонентті нақты көрсетеді. 529,1 эВ кезіндегі қарқынды шың CuO торындағы оттегі торының байланыс энергиясына жатқызылуы мүмкін және металл оксиді түйіндерінде (Cu²⁺ - O²⁻) O²⁻ ионының байланыс энергиясына жақсы сәйкес келеді. 530,78 эВ кезіндегі екінші шың CuO матрицасындағы оттегі ақауларының/бос орындардың байланыс энергиясына жатқызылуы мүмкін [9]. Алынған нәтижелер алдыңғы жұмыстармен жақсы байланысты [10,11] және CuO құрылымын нақты растайды.

NiO үшін Ni2p_{3/2} шыңы – бұл екі есе құрылым: ең биік шыңы – шамамен 853,4 эВ және оның 855,2 эВ бүйірлік шыңы. Ni2p_{3/2} шыңының қосарланған құрылымын Ni3d металының валенттілік аймағындағы O2p лиганд деңгейінің өзара әрекеттесуімен түсіндіруге болады [12]. Ni2p_{3/2} шыңының қосарланған құрылымы NiO-ға өте тән және металл Ni және Ni(OH)₂ сияқты басқа бөлшектерден айтарлықтай ерекшеленеді [12,13]. O1s спектрінің пайдаболуы NiO үшін алдыңғы деректермен өте жақсы үйлеседі [12,14]. ZnO нанобөлшектерінің Zn2p-нің орталық деңгейі Zn2p_{1/2} және Zn2p_{3/2}-ге сәйкес келетін шамамен 1043,6 және 1020,5 эВ аралығында орналасқан екі жуық шыңға ие. Сонымен қатар, ZnO нанобөлшектерінің O1s аймағының РФЭС спектрі шамамен 529,6 эВ болатын асимметриялық шыңды көрсетеді. Ядро деңгейіндегі Zn2p және O1s спектрлерінің нәтижелері алдыңғы мәліметтермен өте жақсы үйлеседі және ZnO құрылымын растайды [15,16].

Биогенді НБ ұнтақтарына жүргізілген кешенді талдау осы міндет шеңберінде синтезделген барлық НБ кристалдық құрылымға ие екендігін, тазалықтың жоғары дәрежесімен сипатталатынын, жекелеген НБ өлшемділігі нанометр диапазонында жататынын растайды.

Зерттеу жұмысы ҚР БҒМ қаржыландыратын ГҚ АР09057856 жобасы аясында орындалды.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1. Mashentseva A.A. et al. Photocatalytic Activity of Copper(II) Oxide Nanoparticles Synthesized Using Serratula Coronata L. Extract // *Pet. Chem.* 2020. Vol. 60, № 10. P. 1141–1147.
2. Khan S.A. et al. Green synthesis of ZnO and Cu-doped ZnO nanoparticles from leaf extracts of *Abutilon indicum*, *Clerodendrum infortunatum*, *Clerodendrum inerme* and investigation of their biological and photocatalytic activities // *Mater. Sci. Eng. C.* 2018. Vol. 82. P. 46–59.
3. Mashentseva A.A. et al. Cu/CuO Composite Track-Etched Membranes for Catalytic Decomposition of Nitrophenols and Removal of As(III) // *Nanomaterials.* 2020. Vol. 10, №8. P. 1552.
4. Venezia A.M. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization // *Catal.Today.* 2003. Vol. 77, № 4. P. 359–370.
5. Greczynski G., Hultman L. C 1s Peak of Adventitious Carbon Aligns to the Vacuum Level: Dire Consequences for Material's Bonding Assignment by Photoelectron Spectroscopy // *ChemPhysChem.* 2017. Vol. 18, № 12. P. 1507–1512.
6. Evans S. Correction for the effects of adventitious carbon overlayers in quantitative XPS analysis // *Surf. Interface Anal.* 1997. Vol. 25, № 12. P. 924–930.
7. Barr T.L., Seal S. Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard // *J.Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 1995. Vol. 13, № 3. P. 1239–1246.
8. Shinde S.K. et al. Hierarchical 3D-flower-like CuO nanostructure on copper foil for supercapacitors // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, № 6. P. 4443–4447.
9. Khan M.A. et al. Surface Study of CuO Nanopetals by Advanced Nanocharacterization Techniques with Enhanced Optical and Catalytic Properties // *Nanomaterials.* 2020. Vol. 10, № 7. P. 1298.
10. Vasquez R.P. CuO by XPS // *Surf. Sci. Spectra.* 1998. Vol. 5, № 4. P. 262–266.