АҢДАТПА
философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін
«6D074000 – Наноматериалдар және нанотехнологиялар»
білім беру бағдарламасы бойынша
Бакболат Баглан
«Суды ыдырату арқылы H_2 алуға арналған фотокаталитикалық материалдарды синтездеу» тақырыбына

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертация судың фотокаталитикалық ыдырауы нәтижесінде сутегін алу үшін жақсартылған фотокаталитикалық қасиеттері бар $SrTiO_3$ негізіндегі материалдарды синтездеу және зерттеуге арналған.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Мұнай, көмір, табиғи газ сияқты қайта қалпына келмейтін энергия көздері миллиондаған жылдар бойы жер қойнауында қалыптасқан және оларды қарқынды пайдалануы олардың аз уақыт ішінде тез сарқылуына алып келеді. Осылайша, өндірістік тұрақты даму күн, жел және су энергиясы сияқты жаңартылатын ресурстар негізінде баламалы энергия көздерін пайдалануды талап ететіні анық. Сонымен қатар, жаңартылмайтын энергия көздерін пайдалану қоршаған ортаның ластануына, парниктік газдар бөлінуіне және жаһандық климаттың өзгеруіне әкеледі.

Табиғи күн сәулесі жер бетіне орасан зор сәулелік энергияны тасымалдап, сарқылмайтын және ең ауқымды жаңартылатын энергия көзі болып табылады. Дегенмен, салыстырмалы түрде төмен тығыздықтағы күн сәулесі энергиясын химиялық байланыстарда сақтауға болатын және қажеттілігі бойынша әртүрлі практикалық мақсаттарда пайдалануға болатын энергияға тиімді жинау және түрлендіру бойынша әлі де шешілмеген мәселе бар. Өз кезегінде сутекті байланыстар таза энергияны түрлендіру циклінде потенциалды энергия тасымалдаушы ретінде кеңінен зерттелді. Фотогенерацияланған электрондар мен саңылаулар арқылы судың фотокаталитикалық ыдырауы арқылы табиғи фотосинтезді имитациялау өндіріс пен жүйенің салыстырмалы түрде төмен шығындарымен сутегі өндіру процесінде жарық энергиясын қолдануға мүмкіндік береді.

Бұл мәселелерді шешу үшін диссертациялық жұмыста $SrTiO_3$ негізіндегі перовскит қосылысын фотокатализатор ретінде пайдалану мүмкіншіліктері көрсетілген. Фотокаталитикалық сутегіні алу процесінде $SrTiO_3$ пайдалану бірнеше артықшылықтарға ие. Біріншіден, бұл материал өте белсенді, ультракүлгін сәулемен сәулеленгенде суды сутегі мен оттегіге тиімді бөлуге мүмкіндік береді. Екіншіден, $SrTiO_3$ - арзан және оңай қол жетімді материал, бұл оны өнеркәсіптік деңгейде пайдалану үшін тартымды етеді. Сонымен қатар, бұл материал тұрақты және ұзақ уақыт бойы сутегі өндіру процестерінде пайдалануға мүмкіндік береді. Осылайша, фотокаталитикалық сутегі өндірісінде $SrTiO_3$ пайдалану сутегі алудың жаңа технологияларын жасаудың тиімді және перспективалы бағыты болып табылады.

Композиттік фотокатализаторларды алу процесі сутегінің фотокаталитикалық өндірісі үшін қолданылатын материалдың құрамына басқа

компоненттердің белгілі бір мөлшерін қосуды қамтиды. Бұл процесс судың сутегі мен оттегіге ыдырауының тиімділігі мен жылдамдығын айтарлықтай жақсарта алады. Композиттік фотокатализаторлардың артықшылықтарының бірі материалдың жарыққа сезімталдығының жоғарылауы болып табылады, бұл фотокаталитикалық реакция үшін жарықтың кең спектрін пайдалануға мүмкіндік береді. Бұл суды сутегі мен оттегіге бөлу үшін қол жетімді энергия мөлшерін арттырып, өз кезегінде реакция кинетикасын айтарлықтай жылдамдатады. Сонымен қатар, әртүрлі қосылыстарды қосу материалдың химиялық және физикалық қасиеттерін өзгертуі мүмкін, бұл өз кезегінде оның тұрақтылығы мен қолдану мерзімін арттырады, материалды сутегі өндіру процестерінде тиімдірек және үнемді пайдалануға мүмкіндік береді. Осылайша, фотокатализаторларды модификациялау сутегін алудың жаңа технологияларын игерудегі ең перспективалы бағыттардың бірі болып табылады.

Жұмыстың мақсаты – оптикалық қасиеттері жақсартылған $SrTiO_3$/C негізінде жаңа бір өлшемді фотокатализаторларды жасау, олардың фотокаталитикалық қасиеттерін зерттеу және сутегі өндірісінде қолдану тиімділігін анықтау.

Жұмыстың мақсаттары. Диссертациялық жұмыстың мақсатына жету үшін келесі міндеттер қойылды:

1. $SrTiO_3$/C негізіндегі талшықтарды электроспиндеу әдісімен дайындау, олардың химиялық құрамын, қасиеттерін және сутегі алу үшін фотокаталитикалық белсенділігін зерттеу;
2. Металл оксидінің бөлшектерін (Fe_2O_3, Cr_2O_3 және CuO) қосу арқылы $SrTiO_3$/C негізінде композиттерді жасау және кейін олардың химиялық құрамын, физика-химиялық қасиеттерін және сутегі алу үшін фотокаталитикалық белсенділігін зерттеу;
3. Графен тәрізді кеуекті көміртекті қосу арқылы $SrTiO_3$/C негізінде композиттік талшықтарды алу, кеуекті көміртектің композит физика-химиялық қасиеттеріне және фотокаталитикалық белсенділігіне әсерін зерттеу;
4. Ультракүлгін сәулелену кезінде сулы қоспаның фотокаталитикалық ыдырауы кезінде бөлінетін сутегінің мөлшерін анықтау арқылы алынған материалдардың тиімділігін зерттеу.

Қорғауға ұсынылатын негізгі ережелер:

1. Ауыспалы металл оксидтерінің (Fe_2O_3, Cr_2O_3 және CuO) бөлшектерін қосу $SrTiO_3$/C негізіндегі бір өлшемді фотокатализатордың оптикалық қасиеттерін жақсартуға және тыйым салынған аймақ енін тиісінше 3,12 эВ-тен 3,11, 2,89 және 2,84 эВ-ке дейін азайта алады;
2. Металл оксиді бөлшектерін қосу $SrTiO_3$/C фотокатализаторының тыйым салынған аймақ енін азайтып, Fe_2O_3, Cr_2O_3 және CuO бөлшектерін қосу барысында фотокаталитикалық белсенділігі және сутегі өнімділігін сәйкесінше 833±25,2, 845±24,6 және 996±27,4 μмоль $г^{-1}$ $сағ^{-1}$-ге дейін артады.
3. $SrTiO_3$/C негізіндегі бір өлшемді фотокатализаторды графен тәрізді кеуекті көміртегімен модификациялау $SrTiO_3$/C фотокатализаторының тыйым салынған аймақ енін 2,72 эВ-қа дейін азайтады;

4. $SrTiO_3$/C фотокатализаторын графен тәрізді кеуекті көміртегімен модификациялау оның оптикалық қасиеттеріне және сулы қоспаның фотокаталитикалық ыдырату белсенділігіне жақсы әсер етіп, сутегі бөлінуінің фотокаталитикалық жылдамдығы 129±3,6 ммоль $г^{-1}$ $сағ^{-1}$ дейін артады.

Зерттеу объектісі: металл оксидтерінің (Fe_2O_3, Cr_2O_3 және CuO) және графен тәрізді кеуекті көміртекті бөлшектерімен модификацияланған $SrTiO_3$/C негізіндегі фотокатализаторлар.

Зерттеу аймағы: әр түрлі қоспалардың (металл оксидтерінің және графен тәрізді кеуекті көміртегінің бөлшектері) $SrTiO_3$/C фотокаталитикалық белсенділігіне әсері, олардың сулы қоспаны фотокаталитикалық ыдырату арқылы сутегін алу үшін қолдану тиімділігін зерттеу.

Зерттеу әдістері

Жұмыста алынған үлгілерді зерттеу үшін рентгендік фазалық талдау (XRD), сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ), жарықтың өтуі мен жұтылуын өлшеуге негізделген спектрофотометрия, Раман спектроскопиясы, трансмиссиялық электронды микроскопия (ТЭМ) және термогравиметриялық анализ (ТГА) пайдаланылды. Фотокаталитикалық реакция кезінде бөлінетін газдар қоспасының сандық және сапалық талдауы газ хроматографында жүргізілді.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы

Жұмыс барысында келесі нәтижелер алынды:

1. Электроспиннинг әдісімен ауыспалы металл оксидтері бөлшектерін қосу есебінен оптикалық қасиеттері оңтайландырылған $SrTiO_3$/C негізіндегі композиттік фотокатализаторлар алынды. Металл оксидтерін қосу (Fe_2O_3, Cr_2O_3 және CuO) $SrTiO_3$/C фотокатализаторының тыйым салынған аймақ енін тиісінше 3,12 эВ-тен 3,11, 2,89 және 2,84 эВ-қа дейін азайтуға оң әсер етті;

2. Fe_2O_3, Cr_2O_3 және CuO қосылған $SrTiO_3$/C негізіндегі композиттік бір өлшемді фотокатализаторлар су/метанол қоспасын фотокаталитикалық ыдырату арқылы сутегі бөлінуінің 833±25,2, 845±24,6 және 996±27,4 μмоль $г^{-1}$ $сағ^{-1}$-ға дейін сәйкесінше жоғарылауын көрсетті;

3. Бірөлшемді $SrTiO_3$/C фотокатализаторға графен тәрізді кеуекті көміртекті қосу кезінде $SrTiO_3$/C/х-ГКК негізіндегі композиттік фотокатализаторларда заряд тасымалдаушыларының бөлінуін күшейетіні, олардың рекомбинациясының пайда болу ықтималдығын төмендейтіні анықталды. Онымен қоса, графен тәрізді кеуекті көміртекті қосу тыйым салынған аймақ енінің 3,12 эВ-тен ($SrTiO_3$/C) 2,7 эВ-ге дейін төмендеуіне әкеледі;

4. $SrTiO_3$/C/х-ГКК негізіндегі композиттік бір өлшемді фотокатализаторлар су-метанол қоспасын фотокаталитикалық бөлу кезінде сутегінің орташа бөліну жылдамдығы 129±3,6 ммоль $г^{-1}$ $сағ^{-1}$ дейін жоғары тиімділігін көрсетті.

Теориялық маңызы. Жұмыстың теориялық маңыздылығы $SrTiO_3$/C негізіндегі перовскиттік бір өлшемді фотокатализатордың оптикалық қасиеттеріне әртүрлі қоспалардың (металл оксидтері, графен тәрізді кеуекті көміртегі) әсерін зерттеуде жатыр. Атап айтқанда, $SrTiO_3$/C фотокатализаторының металл оксидінің нанобөлшектері және графен тәрізді

кеуекті көміртегімен композит түзу кезінде тыйым салынған аймақ жолағынын азайып, сулы қоспадан фотокаталитикалық ыдырату арқылы сутегін алудағы белсенділігіне әсерін зерттеу.

Практикалық маңызы. Диссертациялық зерттеудің бір бөлігі ретінде алынған нәтижелерді жаңартылатын көздерден «жасыл» сутегін алу саласында, атап айтқанда, күн сәулесінің көмегімен сулы қоспаларды тиімді бөлу арқылы қолдануға болады. Бұл әзірлемелер Қазақстан Республикасында сутегі энергетикасының даму процесін күшейте алады.

Ғылыми-зерттеу қызметімен және мемлекеттік бағдарламалармен байланыс. Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің бағдарламалық мақсатты қаржыландыру BR05236795 «Қазақстан Республикасында сутегі энергетикалық технологиясын дамыту» ғылыми-техникалық бағдарламасы аясында жүзеге асырылды (2018 – 2020 жж.).

Жарияланымдар. Диссертация тақырыбы бойынша жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде 18 ғылыми жұмыс, оның ішінде халықаралық Chemical Physics Letters журналында 1 мақала (Q2, 67 процентиль), Nanomaterials халықаралық журналында 2 мақала (Q1, 81 процентиль), International Journal of Hydrogen Energy журналында 1 мақала (Q1, процентиль 95%), Applied Surface Science журналында 1 мақала (Q1, процентиль 95%), Science of The Total Environment (Q1, процентиль 95%) журналында 1 мақала , пайыздық көрсеткіші 95%), ҚР Білім және ғылым министрлігі білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдар тізіміне енгізілген «Горение и плазмохимия» журналындағы 2 мақала, сонымен қатар 10 халықаралық ғылыми конференциялардағы материалдар мен тезистер бар.

Докторанттың әрбір басылымды дайындауға қосқан үлесін сипаттау

«Aligned composite $SrTiO_3$/PAN fibers as 1D photocatalyst obtained by electrospinning method» мақаласында автор тәжірибелік жұмыстарды орындауға, нәтижелерді түсіндіруге және мақала жазуға қатысты.

«Influence of metal oxide particles on bandgap of 1D photocatalysts based on $SrTiO_3$/PAN fibers» мақаласында автор тәжірибелік деректерді алу, нәтижелерді түсіндіру және мақала жазу бойынша жұмыстарды орындады.

«Bio-waste-derived few-layered graphene/$SrTiO_3$/PAN as efficient photocatalytic system for water splitting» мақаласында автор тәжірибелік деректерді алуға, оларды талқылауға және мақаланы жазуға қатысты.

«Recent developments of TiO_2-based photocatalysis in the hydrogen evolution and photodegradation: A review», «0D, 1D AND 2D nanomaterials for visible photoelectrochemical water splitting. A review» және «Photocatalysts for a sustainable future: Innovations in large-scale environmental and energy applications» мақалаларында автор кіріспе бөліктерін жазуға қатысты, сонымен қатар мақаланы журнал талаптарына сәйкес дайындады.

«Получение нано-размерных волокон на основе $SrTiO_3$ методом электроспиннинга для фотокаталитических покрытий» (БҒСБК) және «Термодинамика и кинетика фотокатализа для получения водорода при

расщеплении воды» (БҒСБК) мақалаларында автор мақаланың бірінші түпнұсқасын жазуға қатысты.

Жұмыс құрылымының көлемі. Диссертациялық жұмыс 98 (қосымшаны қоспағанда) бетте толтырылған және 40 сурет пен 1 кестеден тұрады. Жұмыс кіріспеден, әдебиеттерге шолудан, эксперименттік бөлімнен, нәтижелер мен талқылаулардан, қорытындыдан және 223 атауды қамтитын пайдаланылған дереккөздер тізімінен тұрады.