АННОТАЦИЯ
к диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по образовательной программе
«6D074000 – Наноматериалы и нанотехнологии».
Бакболат Баглан
на тему «Синтез фотокаталитических материалов для расщепления воды с образованием H_2»

Общая характеристика работы. Диссертация посвящена синтезу и исследованию материалов на основе $SrTiO_3$ с улучшенными фотокаталитическими свойствами для получения водорода в результате фотокаталитического расщепления воды.

Актуальность темы исследования. Невозобновляемые источники энергии такие как нефть, уголь и природный газ, формировались в недрах Земли на протяжении миллионов лет, а их интенсивная разработка приводит к их быстрому исчерпанию в течение короткого времени. Тем самым, становится очивидным, что для устойчивого развития необходимо использование альтернативных источников энергии основанных на возобновляемых ресурсах, таких как: солнечная, ветровая и гидроэнергия. Кроме того, использование невозобновляемых источников энергии, приводит к загрязнению окружающей среды, выбросам парниковых газов и глобальному изменению климата.

Будучи неиссякаемым и самым обширным возобновляемым источником энергии, естественное солнечное излучение переносит огромное количество лучистой энергии на поверхность Земли. Однако до сих пор остается нерешенной проблема эффективного сбора и преобразования прерывистой энергии солнечного излучения с относительно низкой плотностью в энергию, которая может храниться в химических связях и использоваться по требованию для различных практических целей. В свою очередь, водородные связи были тщательно исследованы в качестве потенциального энергоносителя в цикле преобразования чистой энергии. Имитация естественного фотосинтеза через фотокаталитическое расщепление воды с использованием фотогенерированных электронов и дырок может обеспечить применение световой энергии в процессе получения водорода с относительно более низкими производственными и системными затратами.

Для решения данных проблем в диссертационной работе показана перспективность использования перовскитного соединения на основе $SrTiO_3$ в качестве фотокатализатора. Использование $SrTiO_3$ в процессе фотокаталитического получения водорода имеет несколько плюсов. Во-первых, этот материал обладает высокой активностью, что позволяет эффективно расщеплять воду на водород и кислород при облучении ультрафиолетовым светом. Во-вторых, $SrTiO_3$ является недорогим и доступным материалом, что делает его привлекательным для использования в промышленности. Кроме того, этот материал обладает стабильностью и долговечностью, что позволяет использовать его в процессах производства

водорода на протяжении длительного времени. Таким образом, применение $SrTiO_3$ в фотокаталитическом получении водорода является эффективным и перспективным направлением в развитии новых технологий производства водорода.

Процесс получения композитных фотокатализаторов заключается в добавлении определенного количества других компонентов в состав материала, который используется для фотокаталитического получения водорода. Этот процесс способен существенно улучшить эффективность и скорость разложения воды на водород и кислород. Одним из преимуществ композитных фотокатализаторов является повышение чувствительности к свету материала, что позволяет использовать более широкий спектр света для фотокаталитической реакции. Это увеличивает количество энергии, доступной для расщепления воды на водород и кислород, что в свою очередь значительно ускоряет кинетику реакции. Кроме того, добавление разных соединении могут изменять химические и физические свойства материала, что в свою очередь может повысить его стабильность и долговечность, что позволяет использовать материал более эффективно и экономически целесообразно в процессах производства водорода. Таким образом, модификация фотокатализаторов является одним из наиболее перспективных направлений в развитии новых технологий производства водорода.

Цель работы – разработка новых одномерных фотокатализаторов на основе $SrTiO_3$/C с улучшенными оптическими свойствами, исследование их фотокаталитических свойств и определение эффективности их применения в производстве водорода.

Задачи работы. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Получение волокон на основе $SrTiO_3$/C методом электроспиннинга с дальнейшим изучением их химического состава, свойств и фотокаталитической активности для получения водорода;
2. Разработка композитов на основе $SrTiO_3$/C с добавлением частиц оксидов металлов (Fe_2O_3, Cr_2O_3 и CuO) и последующее исследование их химического состава, физико-химических свойств и фотокаталитической активности для производства водорода;
3. Получение композитных волокон на основе $SrTiO_3$/C с добавлением графеноподобного пористого углерода с изучением влияния пористого углерода на физико-химические свойства и фотокаталитическую активность композита;
4. Исследование эффективности полученных материалов путем определения количества выделенного водорода в процессе фотокаталитического расщепления водной смеси при УФ облучении.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Добавление частиц оксидов переходных металов (Fe_2O_3, Cr_2O_3 и CuO) способно улучшить оптические свойства и снизить значение ширины запрещенной зоны одномерного фотокатализатора на основе $SrTiO_3$/C с 3,12 эВ до 3,11, 2,89 и 2,84 эВ, соответственно;

2. Снижение ширины запрещенной зоны фотокатализатора $SrTiO_3$/C путем добавления частиц оксидов металлов усиливает его фотокаталитическую активность и производительность водорода путем расщепления водной смеси до 833±25,2, 845±24,6 и 996±27,4 μмоль $г^{-1}$ $ч^{-1}$ при добавлении частиц Fe_2O_3, Cr_2O_3 и CuO, соответственно;

3. Модификация одномерного фотокатализатора на основе $SrTiO_3$/C графеноподобным пористым углеродом снижает ширину запрещенной фотокатализатора $SrTiO_3$/C до 2,72 эВ;

4. Модифицирование фотокатализатора $SrTiO_3$/C графеноподобным пористым углеродом благоприятно влияет на его оптические свойства и фотокаталитическую активность для выделения водорода до 129±3,6 ммоль $г^{-1}$ $ч^{-1}$при фотокаталитическом расщеплении водной смеси.

Объект исследования: фотокатализаторы на основе $SrTiO_3$/C модифицированные частицами оксидов металлов (Fe_2O_3, Cr_2O_3 и CuO) и графеноподобным пористым углеродом.

Предмет исследования: влияние различных добавок (частиц оксидов металлов и графеноподобного пористого углерода) на фотокаталитическую активность $SrTiO_3$/C с последующим изучением эффективности их применения для производства водорода фотокаталитическим расщеплением водной смеси.

Методы исследования

В работе применялись следующие методы исследования: для исследования полученных образцов были использованы рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), спектрофотометрия основанная на измерении пропускания и поглощения света, Раман-спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и термогравиметрический анализ (ТГА). Количественный и качественный анализ смеси газов выделенных во время прохождения фотокаталитической реакции были проведены на газовом хроматографе.

Научная новизна работы

В работе были получены следующие результаты:

1. Методом электроспиннинга были получены композитные фотокатализаторы на основе $SrTiO_3$/C с оптимизированными оптическими свойствами за счет добавления частиц оксидов переходных металлов. Добавление оксидов металлов (Fe_2O_3, Cr_2O_3 и CuO) положительно повлияло на снижение ширины запрещенной зоны фотокатализатора $SrTiO_3$/C с 3,12 эВ до 3,11, 2,89 и 2,84 эВ, соответственно;

2. Композитные одномерные фотокатализаторы на основе $SrTiO_3$/C с добавлением Fe_2O_3, Cr_2O_3 и CuO показали увеличение производительности водорода фотокаталитическим расщеплением смеси «вода/метанол»: 833±25,2, 845±24,6 и 996±27,4 μмоль $г^{-1}$ $ч^{-1}$ при добавлении частиц Fe_2O_3, Cr_2O_3 и CuO, соответственно;

3. Установлено, что добавление графеноподобного пористого углерода к одномерному фотокатализатору $SrTiO_3$/C усиливает эффективное разделение

фотоиндуцированных носителей зарядов композитных фотокатализаторов на основе $SrTiO_3$/C/x-ГПУ, благодаря чему уменьшается вероятность их рекомбинации. Более того, введение графеноподобного пористого углерода приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны от 3,12 эВ ($SrTiO_3$/C) до 2,7 эВ;

4. Композитные одномерные фотокатализаторы на основе $SrTiO_3$/C/x-ГПУ продемонстрировали высокую эффективность генерации водорода при фотокаталитическом расщеплении водной смеси со средним выходом водорода до 129±3,6 ммоль $г^{-1}$ $ч^{-1}$.

Теоретическая значимость.

Теоретическая значимость работы заключается в исследовании влияния различных добавок (оксиды металлов, графеноподобный углерод) на оптические характеристики перовскитного одномерного фотокатализатора на основе $SrTiO_3$/C. В частности, исследование влияния степени сужение ширины запрещенной зоны фотокатализатора $SrTiO_3$/C путем формирования композита с наночастицами оксидов металлов и углеродом на его активность при производстве водорода фотокаталитическим расщеплением водной смеси.

Практическая значимость

Полученные в рамках диссертационного исследования результаты могут быть применены в области производства «зеленого» водорода из возобновляемых источников, в частности, путем эффективного расщепления водных смесей за счет солнечного света. Данные разработки могут интенсифицировать процесс развития водородной энергетики в Республике Казахстан.

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами. Работа выполнялась в рамках научно-технической программы ПЦФ BR05236795 «Развитие технологии водородной энергетики в Республике Казахстан», финансируемого Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан (2018 – 2020 гг.).

Публикации. В результате исследований по теме диссертационной работы было опубликовано в соавторстве 18 научных работ, в том числе 1 статья в международном журнале Chemical Physics Letters (Q2, процентиль 67%), 2 статьи в международном журнале Nanomaterials (Q1, процентиль 81%), 1 статья в международном журнале International Journal of Hydrogen Energy (Q1, процентиль 95%), 1 статья в международном журнале Applied Surface Science (Q1, процентиль 95%), 1 статья в международном журнале Science of The Total Environment (Q1, процентиль 95%), 2 статьи в журнале Горение и Плазмохимия входящих в перечень журналов, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, а также 10 материалов и тезисов на международных научных конференциях.

Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации

В статье «Aligned composite $SrTiO_3$/PAN fibers as 1D photocatalyst obtained by electrospinning method» автор участвовал в выполнении экспериментальных работ, интерпретации результатов и написании статьи.

В статье «Influence of metal oxide particles on bandgap of 1D photocatalysts based on $SrTiO_3$/PAN fibers» автор выполнял работы по получению экспериментальных данных, интерпретации результатов и написании статьи.

В статье «Bio-waste-derived few-layered graphene/$SrTiO_3$/PAN as efficient photocatalytic system for water splitting» автор участвовал в получении и обсуждении экспериментальных данных, написании статьи.

В статьях «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» и «Photocatalysts for a sustainable future: Innovations in large-scale environmental and energy applications» автор участвовал в написании обзорных частей статей, а также занимался оформлением статьи в соответствии с требованиями журнала.

В статьях «Получение нано-размерных волокон на основе $SrTiO_3$ методом электроспиннинга для фотокаталитических покрытий» (ККСОН) и «Термодинамика и кинетика фотокатализа для получения водорода при расщеплении воды» (ККСОН) автор принимал участие в написании первого варианта текста статьи.

Объем структура работы. Диссертационная работа выполнена на 98 (не включая приложении) страницах и содержит в себе 40 рисунков и 1 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и обсуждений, заключения и списка использованных источников, включающих 223 наименований.