

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К. И. Сатбаева

Горно-металлургический институт им. О. А. Байконурова  
Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

УДК 541.145

На правах рукописи

КЕНЖЕБАЕВА АДЕЛЯ АКМАРАЛОВНА

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации: «Получение эффективных фотокаталитических систем методом электроформования и их использование для разложения воды»  
Направление подготовки: 7М05301 – Прикладная и инженерная физика

Научный руководитель

Доктор PhD, зав. кафедры «Общая физика»  
(ученая степень, звание)

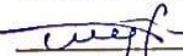
 Лесбаев А. Б.

подпись Ф.И.О.

" 06 " 06 2022 г.

Рецензент

Доктор PhD, зав. лаб. ЭПР-спектроскопии  
им. Ю. В. Горелкинского ТОО «Физико -  
технический институт»  
(ученая степень, звание)

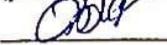
 Мурзалинов Д. О.

подпись Ф.И.О.

" 06 " 06 2022 г.

Нормоконтроль

Доктор PhD, лектор  
(ученая степень, звание)

 Телешева А. Б.

подпись Ф.И.О.

" 07 " 06 2022 г.

ДОПУЩЕНА К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

«Материаловедение,  
нанотехнологии и инженерная  
физика»

(наименование кафедры)

Кандидат технических наук  
(ученая степень, звание)

 Какимов У. К.

подпись Ф.И.О.

" 07 " 06 2022 г.

Алматы 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К. И. Сатбаева

Горно-металлургический институт им. О. А. Байконурова  
Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»  
7M05301 – Прикладная и инженерная физика

**УТВЕРЖДАЮ**

Заведующий кафедрой

«Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

(наименование кафедры)

Кандидат технических наук

(учебная степень, звание)



Какимов У. К.

подпись

Ф.И.О.

« 07 »

06

2022 г.

**ЗАДАНИЕ**

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Кенжебасовой Аделе Акмараловне

Тема: «Получение эффективных фотокаталитических систем методом электроформования и их использование для разложения воды».

Утверждена приказом Ректора Университета №1813-м от 09.11.2021 г.

Срок сдачи законченной диссертации " " \_\_\_\_\_ 2022 г.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- изучение свойств полупроводникового наноматериала на основе титаната стронция, полученного методом электроформования
- использование электроформованных волокон в качестве фотокатализатора в двух типах фотореактора на установке для фотокатализа;
- исследование зависимости скорости выделения водорода при фотокаталитическом разложении воды от типа фотореактора.

Рекомендуемая основная литература:

- G. Colón. Towards the hydrogen production by photocatalysis // Applied Catalysis A: General. –Vol. 518. –2016. –P. 48-59
- T. Mazoochi, M. Hamadianian, M. Ahmadi, et al. Investigation on the morphological characteristics of nanofibrous membrane as electrospun in the

different processing parameters // International Journal of Industrial Chemistry. – Vol.3. –№1. –2012. –P.7-15

3) С. Daulbayev, F. Sultanov, B. Bakbolat, O. Daulbayev. 0D, 1D and 2D nanomaterials for visible photoelectrochemical water splitting. A Review // International Journal of Hydrogen Energy. –Vol. 45. –№58. –2020. –P. 33325-33342

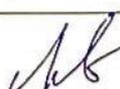
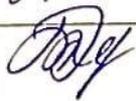
### ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Сбор и изучение научной литературы по теме	03.12.2020	
Постановка и анализ экспериментов	18.01.2022	
Систематизация и обработка результатов исследования	11.05.2022	

### Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Обзор литературы	Лесбаев А. Б., зав. каф. «Общая физика», доктор PhD	05.01.22	
Экспериментальная часть	Лесбаев А. Б., зав. каф. «Общая физика», доктор PhD	18.01.22.	
Результаты и обсуждение	Лесбаев А. Б., зав. каф. «Общая физика», доктор PhD	11.05.22	
Нормоконтролер	Телешева А. Б., лектор, доктор PhD	07.06.22.	

Научный руководитель:  Лесбаев А. Б.  
(подпись) (Ф.И.О.)

Задание приняла к исполнению обучающаяся  Кенжебаева А. А.  
(подпись) (Ф.И.О.)

Дата " 7 " 04 20 22 г.

## АННОТАЦИЯ

Касательно проблемы водородной энергетики много аспектов подлежат рассмотрению, но, в первую очередь, это вопрос о приемлемых путях получения водорода. В пример можно привести один из таких подходов, как фотокатализ в соответствующих системах в присутствии полупроводников нанометровых размеров. В диссертационной работе рассматривается эффективный метод получения наноструктурных волокон для фотокаталитических систем разложения воды с получением водорода. Пользуясь большими перспективами улучшения процесса генерации водорода с помощью этого метода, цель данной диссертационной работы заключается в получении фотокаталитической системы для выделения водорода с использованием нановолокон с добавлением  $\text{SrTiO}_3$ .

Предмет исследования –  $\text{SrTiO}_3$ , синтезированный методом осаждения из водного раствора и модифицированный методом электроформования для использования в качестве фотокатализатора. В работе анализируются свойства синтезированных фотокатализаторов, в особенности поиск способов управления изменением их важнейших характеристик, и их роль в процессе расщепления воды. Следует ожидать, что полученные данными методами материалы покажут высокую степень эффективности в расщеплении воды.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать  $\text{SrTiO}_3$  методом осаждения из водного раствора;
2. Изучить физико-химические свойства синтезированного порошка с  $\text{SrTiO}_3$ ;
3. Сборка установки для фотокатализа воды на основе материала, полученного методом электроформования;
4. Исследование фотокаталитического выделения водорода при разложении воды на водород и кислород.

В процессе решения поставленных задач были сделаны следующие выводы:

1. Синтезированный порошок  $\text{SrTiO}_3$  высокой чистоты, со средними размерами частиц до 100 нм и полиакрилонитрил (ПАН) могут быть использованы для получения наноразмерных волокон на их основе методом электроформования.
2. Качественная тепловая обработка нановолокон на основе  $\text{SrTiO}_3$ /ПАН снижает размер, способствуя улучшению их фотокаталитических свойств.
3. Пленки из наноразмерных волокон на основе  $\text{SrTiO}_3$ /ПАН могут быть использованы в качестве фотокатализаторов для получения водорода расщеплением смеси «вода – органический спирт».

Новизна работы заключается в том, что определены оптимальные соотношения растворов для электроформования нановолокон на основе  $\text{SrTiO}_3$ /ПАН.

## АҢДАТПА

Сутегі энергиясы мәселесі көптеген аспектілерді қамтиды, алайда ең алдымен сутекті өндірудің оңтайлы жолдарын тапқан жөн. Олардың бірі наноөлшемді жартылай өткізгіштер арқылы сәйкес жүйелердегі фотокатализ болып табылады. Диссертациялық жұмыста сутек бөлу мақсатымен суды ыдырататын фотокаталитикалық жүйелерде пайдаланылатын нанокұрылымды талшықтарды алу әдістерінің тиімділігі қарастырылады. Бұл жолмен сутек бөлу процесін жетілдіру келешегін ескере отырып, диссертациялық жұмыстың мақсаты – сутек бөлетін фотокаталитикалық жүйелерді алу үшін стронций титанаты ( $\text{SrTiO}_3$ ) қосылған наноталшықтарды қолдану.

Зерттеу пәні – сулы ерітіндіден тұндыру әдісімен синтезделген және фотокатализатор ретінде қолдану үшін электроиіру жолымен модификацияланған  $\text{SrTiO}_3$ . Жұмыста синтезделген фотокатализаторлардың қасиеттері, әсіресе маңызды сипаттамаларының өзгеруіне ықпал ету тәсілдерін іздеу және олардың судың ыдырау процесіндегі рөлі талданады. Осы әдістермен алынған материалдар суды бөлу тиімділігі жоғары дәрежесін күтілуде.

Мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылған:

1. Сулы ерітіндіден тұндыру әдісімен  $\text{SrTiO}_3$  синтездеу;
2. Құрамында  $\text{SrTiO}_3$  бар синтезделген ұнтақтың физикалық-химиялық қасиеттерін зерттеу;
3. Электроиіру әдісімен алынған материал негізінде су фотокатализі қондырғысын жинау;
4. Судың сутегі мен оттегіне ажырағандағы сутектің фотокаталитикалық бөлінуін зерттеу.

Қойылған міндеттерді шешу барысында жасалған тұжырымдар келесідей:

1. Бөлшектердің орташа өлшемдері 100 нм-ге дейін жететін, тазалығы жоғары  $\text{SrTiO}_3$  синтезделген ұнтағы және полиакрилонитрил (ПАН) олардың негізінде наноөлшемді талшықтарды электроиіру әдісімен алу үшін қолданыла алады.

2.  $\text{SrTiO}_3$ /ПАН негізіндегі наноталшықтарды сапалы жылулық өңдеуден өткізу олардың мөлшерін азайта отырып, фотокаталитикалық қасиеттері жақсаруына септігін тигізеді.

3.  $\text{SrTiO}_3$ /ПАН негізіндегі наноөлшемді талшықтардан жасалған қабықтар "су – органикалық спирт" қоспасын ыдырату арқылы сутекті алу үшін фотокатализатор ретінде пайдаланыла алады.

$\text{SrTiO}_3$ /ПАН негізіндегі наноталшықтарды электроиіруге арналған ерітінділердің оңтайлы қатынасы анықталуы жұмыс жаңалығы боп табылады.

## ABSTRACT

In terms of the hydrogen energy problem, many factors come into play, but, first and foremost, it concerns the issue of hydrogen generation methods. For instance, photocatalysis in appropriate systems in the presence of nanoscale semiconductors is one such approach. The dissertation examines the effectiveness of methods for obtaining nanostructured fibers for photocatalytic water splitting systems of hydrogen production. Taking advantage of the strong prospects of improving hydrogen extraction by using this method, this dissertation focuses on obtaining a photocatalytic system for hydrogen extraction using nanofibers with the addition of SrTiO<sub>3</sub>.

The subject of the study is SrTiO<sub>3</sub>, synthesized by precipitation from an aqueous solution and modified by the electroforming method to be used as a photocatalyst. The properties of synthesized photocatalysts are analyzed, in particular, the means to control changes of their most important characteristics, and their role in the process of water splitting. A high degree of the process efficiency shown by materials obtained by these methods is expected.

To attain the aim, the following tasks were set:

1. Synthesis of SrTiO<sub>3</sub> by precipitation from an aqueous solution;
2. Studying the physical-chemical properties of the synthesized powder with SrTiO<sub>3</sub>;
3. Assembling the installation for water photocatalysis based on the material obtained by electroforming;
4. Investigation of photocatalytic hydrogen evolution during the decomposition of water into hydrogen and oxygen.

In the process of resolving the tasks, the following conclusions were made:

1. Synthesized SrTiO<sub>3</sub> powder of high purity with average particle sizes up to 100 nm and polyacrylonitrile (PAN) can be used to produce nanosized fibers based on them by the electroforming method.
2. High-quality thermal treatment of nanofibers based on SrTiO<sub>3</sub>/PAN reduces the size, contributing to the improvement of their photocatalytic properties.
3. Films made of nanoscale fibers based on SrTiO<sub>3</sub>/PAN can be used as photocatalysts to produce hydrogen by the «water – organic alcohol» mixture splitting.

The novelty of the work is that the optimal ratios of solutions for electroforming nanofibers based on SrTiO<sub>3</sub>/PAN have been determined.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>1</b>	<b>ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>8</b>
1.1	Альтернативная энергетика	8
1.2	Методы получения водорода	11
1.3	Фотокаталитическое расщепление воды	14
1.4	Основные принципы процесса фотокаталитического разложения воды	16
1.5	Методы получения фотокаталитических систем	19
1.6	Электроформование нано размерных волокон	21
	Постановка задач исследований	22
<b>2</b>	<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	<b>24</b>
2.1	Синтез SrTiO <sub>3</sub>	24
2.2	Рентгенофазовый анализ	24
2.3	Получение нановолокон на основе SrTiO <sub>3</sub> /ПАН	25
2.4	Метод сканирующей электронной микроскопии	25
2.5	Исследование фотокаталитического расщепления смеси «вода – органический спирт» на кислород и водород	25
<b>3</b>	<b>РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ</b>	<b>27</b>
3.1	Синтез и исследование свойств порошка с SrTiO <sub>3</sub>	27
3.2	Получение и исследование свойств нановолокон на основе SrTiO <sub>3</sub> /ПАН	28
3.3	Разработка и применение фотокаталитических ячеек с фотокатализатором на основе SrTiO <sub>3</sub>	30
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	<b>35</b>
	<b>ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ</b>	<b>37</b>
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>38</b>

# 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Альтернативная энергетика

Республика Казахстан со своей устаревшей энергетической инфраструктурой при низком уровне густонаселённости – яркий пример экономики, которая напрямую зависит от невозобновляемых ресурсов, поскольку построена на их экспорте и энергозатратном производстве. Энергобаланс произведённых 108.1 миллиард кВт/час энергии в 2020 году выглядел следующим образом: 80,2% – уголь и мазут, 8,8% – водные ресурсы, 8,8% – природный газ, 1,0% – ветер, 1,2% – солнечная энергия [1]. Необходимость в обновлении сектора энергетики и, что представляет первостепенную важность, экологическая ситуация являются причинами для создания новой, устойчивой системы, которая будет специализироваться на возобновляемых источниках. Развитие альтернативной энергетики не только позволит решить глобальные энергетические проблемы, но и существенно снизить опасные выбросы в окружающую среду.

В настоящее время человечеству доступны множество видов возобновляемых источников энергии, и некоторые из них, как солнечная и ветряная энергетика, уже довольно широко применяются. В то же время другие виды находятся на стадии исследования и разработки для применения в крупных масштабах в будущем. К таким прежде всего относятся геотермальные станции в силу своей локальности, а также применение биотоплива. Остановимся на каждом по отдельности.

Солнце является истоком большинства источников альтернативной энергетики (АЭ), поскольку причастно ко всем циклам энергии в природе: стимулирует фундаментальные для образования биомасс процессы, выступает первопричиной гидрологического цикла, температурный градиент и положение относительно Земли порождают течения и волны, перепады температур в атмосфере вызывают потоки ветров.

Фотоэлектрическая система – тип установки для прямого преобразования солнечной энергии в электричество. Принцип работы фотоэлементов основан на фотоэлектрическом эффекте полупроводниковых материалов. Когда солнечное излучение падает на эффективную площадь поверхности фотоэлемента, фотон, уровень энергии которого равен или больше энергии запрещенной зоны полупроводникового материала, поглощается, и создаётся неравновесная электронно-дырочная пара. Возбуждённый электрон из p-слоя выносится в n-слой, аналогично избыточная дырка n-слоя частично переходит в p-слой. Таким образом, разность потенциалов между слоями снижается, вызывая напряжение [2].

Количество солнечной энергии во многом зависит от географической широты и климатических условий регионов. Следовательно, территории вблизи экватора получают максимум годовой солнечной энергии, тогда как регионы за полярными кругами – минимум.

Второй весьма распространённый способ получения энергии – ветряная энергетика, которая основана на преобразовании кинетической энергии воздушных масс. Энергия производится с помощью ветрогенераторов, мощность которых зависит от их высоты и охватываемой лопастями площади, а также от скорости потоков ветра [3]. Вращение лопастей приводит к движению турбины, при этом если конструкция включает мультипликатор, передаваемая ему энергия увеличивает ускорение оси. В установках без мультипликатора дополнительная энергия не генерируется, следовательно, не тратится [4].

Глобальный совет по ветроэнергетике сообщает, что в 2019 году установленная по всему миру совокупная мощность превысила 651 ГВт [5]. Однако даже страны с развитым сектором АЭ сталкиваются со значительными трудностями при работе ветряных энергостанций, которые в первую очередь связаны с отсутствием ветра, что в свою очередь приводит к тому, что после возобновления работы ветрогенератора во избежание перегрузки системы и потери энергии возникает необходимость в целенаправленном снижении мощностных показателей. Все это приводит к ухудшению качества генерируемой энергии [6].

Следующая отрасль энергетики – гидроэнергетика – является одновременно традиционным и экологичным источником энергии. Энергия воды сосредоточена в русловых водотоках, приливных движениях, волнах, температурном градиенте океанов [7]. По данным Международной ассоциации гидроэнергетики, после реализации обновлений существующих гидроэлектростанций в 50 регионах Земли в 2019 году совокупная мощность гидроэнергии достигла 1308 ГВт, большую долю занимает Восточная Азия [8].

Зачастую, в целях добычи гидроэнергии на реках строят дамбы, но также используются деривационные сооружения, то есть направление воды от русла реки изменяют системы каналов или водоводов. Иногда оба метода используются совместно [9]. Обеспеченный цепью гидротехнических сооружений водный поток направляется на гидроагрегаты. Вращение закреплённых по окружности ротора лопастей гидравлической турбины приводит к генерации электрического тока, который затем передаётся на трансформатор [10].

Другим возможным решением проблемы парникового эффекта с обширными источниками является геотермальная энергетика, в которой используется тепло недр планеты. Её ресурсы – это геотермальные воды и горные породы. Тепловой поток образуется в трёх видах: горячая вода, влажный и сухой пары. Геотермальное поле горячих вод – резервуары воды в температурном диапазоне 60 – 100°C, лежащие в пределах 2 км от земной поверхности и по большей части подходящие для отопления помещений сельского хозяйства. Геотермальное поле влажных паров – вода под высоким давлением, температура которой ориентировочно 100°C. Обычно после транспортировки через трубы одна часть воды превращается в пар и запускает турбины. Отличие геотермального поля сухих паров от влажных состоит в

относительной редкости и в том, что перегретый пар удаляется из водоносного горизонта [7].

Установки для получения геотермальной энергии приводят к серьёзным изменениям температуры и давления используемого резервуара. После экспертизы 67 накопителей тепловой энергии водоносного горизонта нидерландские инженеры IF Technology выяснили, что ни в одном из них не сохранялось термодинамическое равновесие [11]. Это прежде всего приводит к сейсмической опасности местности из-за реактивации разломов, деформации почвы и оседания грунта.

У ещё одной отрасли альтернативной энергетики как биоэнергетика происхождение ресурсов разнообразно: от древесины и сельскохозяйственных культур до производственных отходов. Самый распространённый и простой путь переработки биомассы – сжигание: полученное тепло преобразуется в электричество при помощи тепловых двигателей. При газификации биомассы получают газообразное топливо (генераторный газ), а при сжижении и этерификации – жидкое [12]. К биохимической переработке энергии относятся ферментирование и фотосинтез [13]. Анаэробное или аэробное брожение даёт биогаз, спирт, а также водород, который равным образом является и продуктом фотосинтеза фототрофных организмов [14,15].

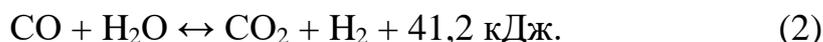
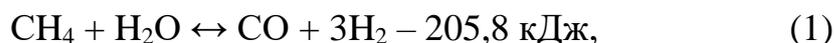
Водородные технологии успели показать эффективность использования водорода и водородсодержащего топлива при разработке энергетических систем, в том числе тех, которые используют АЭ. Водород может храниться в течение длительного периода без потери каких-либо свойств и подходит для продуктивного использования в работе топливных элементов, кроме того при его прямом сгорании выделяется меньше загрязнителей, в сравнении с аналогичным процессом с другими видами топлива, в особенности сернистыми [16]. Водород является многообещающей альтернативой углеводородному моторному топливу в судоходстве и авиации, в железнодорожном и автомобильном транспорте, например, при использовании техники Power-to-Gas [17]. В отдаленных регионах гибридные солнечно-ветровые электростанции на водородных топливных элементах могут максимизировать конвертацию солнечной и ветровой энергии в электричество [18].

Учитывая, что, в отличие от ископаемых или ядерного топлива, водород не находится в месторождениях на Земле и производится в энергоёмких процессах, его прежде всего рассматривают как энергоноситель. Так как при нормальных условиях водород – это газ плотностью 0,08987 г/л, появляется необходимость увеличения его плотности, что осуществляется физическими подходами, как сжатие и ожижение, или хранением в химически связанном виде [19].

Проблема водородной энергетики очень обширна и требует решения таких задач как хранение и транспортировка топлива, однако прежде всего на повестке должен стоять вопрос о приемлемых методах получения водорода.

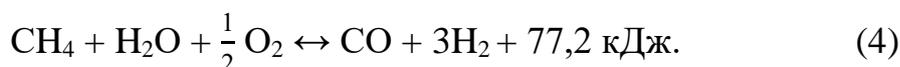
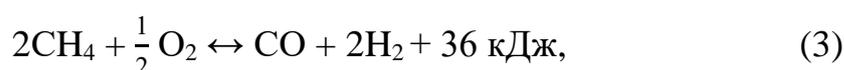
## 1.2 Методы получения водорода

С момента своего открытия в 30-х годах прошлого века паровая каталитическая конверсия углеводородов является основным методом получения водорода высокой степени чистоты. В качестве исходного сырья используются сухие газы нефтепереработки, бензин, водяной пар и природный газ, обычно состоящий из метана, потому как он является более предпочтительным сырьем из-за лучшего образования побочных продуктов. Полная конверсия протекает в две стадии: (1) – конверсия в метан его гомологов; (2) – конверсия метана с выделением водорода [20].



Так как процесс эндотермический, требуется высокая рабочая температура (700 – 900°C) для обеспечения последовательного преобразования. Полученный водород поступает на блок короткоцикловой адсорбции, где на специальных угольных фильтрах происходит его очистка [20].

К достоинствам другого метода получения водорода – парокислородной конверсии – относят отсутствие дымовых газов и автотермичность. Состав вступающих в реакцию газов подбирают с целью получения нулевого теплового эффекта, и сквозь реакторы нет необходимости осуществлять передачу тепла. Таким образом реакции парокислородной конверсии могут проходить под повышенным давлением и при высоких температурах [20]:



Два вышеописанных метода с экономической точки зрения несомненно выгодны в богатых на ископаемое топливо районах, при этом стоит принять во внимание сопутствующее им большое количество опасных выбросов. Так при паровой конверсии, учитывая потери природного газа на магистральном транспорте и в процессе выработки электроэнергии в энергосистеме, на 1 кг произведённого водорода соответствуют 9,5 кг CO<sub>2</sub> [21]. Выделение водорода парокислородной конверсией – сам по себе энергоёмкий процесс, в частности, существенным недостатком считается необходимость в кислороде, так как его получение требует больших затрат электроэнергии. Новые установки

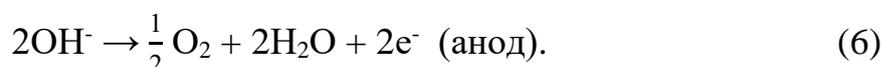
«улавливания» CO<sub>2</sub> рассматриваются с целью обезопасить подобные технологии [22].

По статистике 96% мирового производства водорода использует ископаемые сырьё: 48% – природный газ, 30% – нефтепродукты, 18% – уголь; следовательно, только 4% произведено с помощью «зелёных» технологий [23]. Экологичность можно рассматривать как преимущество последних, если весь процесс и, в частности, производство первичной энергии не загрязняет атмосферу.

Первый метод получения такого водорода – газификация биомассы, чей принцип схож с газификацией угля. В частности, она так же протекает при высоких температурах, что в значительной степени обусловлено целью уменьшения образования смол. Органические отходы сельского хозяйства и промышленности в процессе газификации или пиролиза превращаются в синтез-газ – «звено» в получении водорода [24]. В то время как газификация биомассы обычно направлена на получение газофаз, пиролиз вдобавок нацелен на получение био-масел и био-угля, и все полученные продукты проходят через процесс конверсии водяным паром с образованием водорода [25]. Основной проблемой, связанными с этими технологиями, является низкий выход водорода в продукте. Побочные продукты, такие как смола, зола и сернистый ангидрид, с течением времени концентрируются на деталях и блоках и нарушают режим работы установки, не говоря уже об их канцерогенном воздействии на организм.

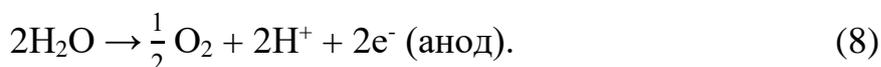
В случае стандартного электролиза, вода разлагается на составляющие при пропускании электрического тока. Точнее проходящий между двумя полюсами заряд разрывает химическую связь между водородом и кислородом, расщепляя на противоположно заряженные частицы. Положительный полюс притягивает отрицательно заряженные молекулы кислорода, а катод положительно заряженные молекулы водорода, и газообразные H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> «собираются» раздельно. Технологии электролиза воды включают: щелочной электролиз, электролиз протонообменной мембраны и электролиз твердых оксидов [25].

В процессе щелочного электролиза погруженные в жидкий электролит электроды разделены диафрагмой. Электролит, обычно представляющий собой 25 – 30%-ный водный раствор гидроксида калия KOH, хранится в двух отдельных цилиндрах для каждого газообразного продукта H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, которые одновременно служат в качестве газожидкостного сепаратора. К электродам прилагается электрический потенциал, вызывающий постоянный ток. Реакции на электродах [27]:



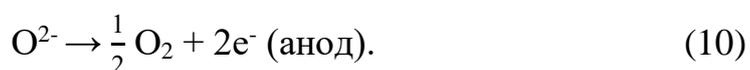
Качество получаемого водорода после просушки как правило находится в диапазоне 99,5 – 99,9%, которое может быть повышено путём каталитической очистки газа [26].

Электролиз с использованием технологии протонообменной мембраны работает аналогично щелочному электролизу, однако вместо жидкого электролита используется твердая полимерная мембрана. Электроды обычно устанавливаются непосредственно на ней, образуя мембранный электродный узел. Вода подается на анод и частично транспортируется на катодную сторону за счет электроосмотического эффекта. Коррозионно-кислотный режим процесса требует использования катализаторов из благородных металлов, таких как иридий для анода и платина для катода [27]. Реакции на электродах [27]:



Мембрана обеспечивает высокую протонной проводимость, низкий газовый переход, работу при высоком давлении и компактность конструкции. Благодаря низкой перекрестной проницаемости, получается продукт высокой чистоты – более 99% после просушки [26].

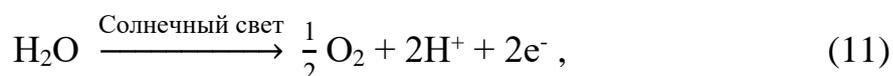
В процессе электролиза твердых оксидов используемые вода или пар предварительно нагреваются в рекуператоре. Кроме того, необходимо интегрировать низкотемпературное нагревание для учёта тепла испарений. Пар и рециркулированный водород подаются на катод и частично превращаются в водород. Пар и водород разделяется путем охлаждения и конденсации воды. Из-за эксергетических потерь (потери от неравновесности процессов в системе) в теплообменнике и разницы в теплоёмкостях подпиточного пара и получаемого газа требуется дополнительный прогрев [28]. Реакции на электродах [27]:



Технология электролиза твердых оксидов привлекательна в связи с прогрессом в области твердооксидных топливных элементов [29]. Работа при высоких температурах 700 – 900°C приводит к большей эффективности, по сравнению с щелочным электролизом или с электролизом протонообменной мембраны, но представляет собой серьёзную проблему стабильности материала, и поэтому технология находится на стадии исследования [26].

Наконец, из технологий генерирования нужного электричества или тепла из альтернативных источников энергии наиболее перспективным по

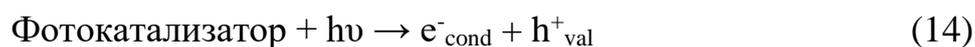
праву считается солнечная энергия. Для всестороннего рассмотрения фотолиза прежде всего необходимо разобрать аналогичные процессы в природе ввиду того, что процесс распада молекул воды под действием солнечного света давно известен в науке как стадия световой фазы фотосинтеза. Как видно из самого названия (греч. «фотос» – свет), в процессе ведущая роль отведена светооблучению, ведь сама причина фотолиза состоит в том, что фотоны поглощаются зелёным пигментом растений, который переходит в возбуждённое состояние. Поэтому окислённый хлорофилл путём фотолиза восстанавливает выбитые электроны: расщеплённый водород накапливается в мембране тилакоида, куда ранее перешли электроны, и создаёт  $H^+$ -резервуар, тем самым положительно заряжая её [13]. Вследствие достижения определённого значения разности потенциалов, эти катионы присоединяют электроны хлорофилла, образуя атомарный водород [14]:



Искусственное моделирование подобных реакций с помощью биореакторов, где вода расщепляется выращенными в лабораторных условиях микробиологическими системами, также является путём получения так называемого биоводорода, которое активно изучается биоинженерией [14]. «Солнечный» водород возможно выделить путём фотокатализа (ФК) воды который проходит в присутствии фотокатализаторов, сорбирующих фотоны и не входящих в конечный состав продуктов химических реакций [30]. Так фотокаталитические реакции распада воды – это своего рода фотосинтез, где в роли катализатора выступает хлорофилл.

### 1.3 Фотокаталитическое расщепление воды

Квант света с энергией больше или равной запрещенной зоне фотокатализатора из полупроводникового материала индуцирует его фотопроводимость, после чего валентный электрон преодолевает запрещённую зону, переходя в зону проводимости. Для ФК воды требуется изменение свободной энергии Гиббса в  $2,37 \cdot 10^5$  Дж/моль, [30]. По причине того, что энергия кванта должна преодолеть значение накопленной энергии Гиббса, запрещенная зона используемого материала должна быть выше 1,23 эВ (1000 нм) и ниже 3 эВ (420 нм). Нижняя часть зоны проводимости должна иметь более отрицательный потенциал, чем потенциал восстановления  $H^+$  до  $H_2$  (0,41 В), в то время как потолок валентной зоны должен превышать потенциал окисления  $H_2O$  до  $O_2$  (0,82 В) [37]. Механизм фотовозбуждения [38]:



Комбинация электрона с дыркой приводит к реакциям окисления и восстановления [36]. Дырка в валентной зоне производит гидроксильные радикалы, тогда как электрон в зоне проводимости реагирует с растворенными формами кислорода и образует супероксидные радикалы [39].

Первые работы, в которых термин «фотокатализ» был использован в современном его значении были опубликованы в 1964 году Вольфгангом Доффлером и Карлом Хауффе [31], ранее в научных публикациях этот термин связывали с явлениями, в которых реакцию ускоряет только свет [32]. В 70-х годах Акира Фуджишима и Кенити Хонда стали пионерами реализации расщепления воды на водород и кислород путём ФК на поверхности водной суспензии диоксида титана при облучении ультрафиолетовыми лучами [33]. Это событие послужило импульсом для дальнейших научных исследований по этой теме, которые становятся обширнее с каждым годом. В 2011 году Сильвия Брославская и другие составили глоссарий по этой теме, где фотокатализу была дана следующая дефиниция: «возбуждение реакции при облучении ультрафиолетовым, видимым, инфракрасным светом с использованием фотокатализатора – вещества, что поглощает свет и участвует в преобразовании реагирующих субстанций» [34].

В зависимости от физического состояния реагентов и фотокатализаторов фотокаталитический процесс классифицируют на два типа. Его называют гомогенным, если и реагенты, и фотокатализатор (озон, оксиды переходных металлов) находятся в одной фазе. Если же они пребывают в разных фазах, процесс ФК называется гетерогенным. Фотокаталитическое разложение воды является гетерогенным процессом, так как все используемые фотокатализаторы являются твёрдыми телами. Чаще всего это полупроводники, ввиду подходящей электронной структуры, что помогает преодолеть проблему, связанную с быстрой рекомбинацией зарядов [35].

Рекомендации Международного союза теоретической и прикладной химии в виде вышеупомянутого глоссария также включают в себя параметры для корректного описания процесса ФК. Остановимся на некоторых из них.

Число оборотов – TON от англ. turnover number – количество повторения фотокаталитических циклов всей реакции превращения. Может в равной степени применяться к гомогенным и гетерогенным системам. В случае гомогенного ФК это отношение количества фотоиндуцированных преобразований  $N$  за определённый период к количеству объектов фотокатализатора в основном состоянии. В гетерогенном ФК это отношение количества фотоиндуцированных преобразований в течение заданного периода времени к количеству активных участков или ФК-центров в их основном состоянии [34]:

$$\text{TON} = \frac{N}{N_{\text{ФК-центры}}} \quad (15)$$

ФК-центром называют поверхностный дефект в возбужденном состоянии, в котором происходит химическое превращение, и поскольку их число почти никогда неизвестно, в знаменателе используется общее количество молекул ФК [34].

Эффективность преобразования подложки характеризуется в фотохимии квантовым выходом  $\Phi$ , что предполагает знание количества поглощенных фотонов одной длины волны. При гетерогенном ФК возможно узнать только количество тех, что падают на поверхность фотокатализатора. Это верхний предел для фактического количества поглощенных фотонов, потому что рассеяние в целом уменьшает количество активных фотонов, которое почти не определяются точно. Квантовый выход может быть строго определен для непористых материалов или прозрачных наночастиц, однако для общего ФК удобно использовать фотонный выход – отношение скорости реакции, измеренной за какой-либо интервал времени (как правило, начальные условия), к скорости падающих фотонов монохроматического света.

Математическая дефиниция фотонного выхода  $-\frac{dn/dt}{q_{n,p,\lambda}^0}$  при использовании величины  $q_{n,p,\lambda}^0$  падающего спектрального потока фотонов на основе химического количества, где  $n$  (моль) есть количество произведенного продукта. Верхний индекс подчеркивает тот факт, что используется число падающих фотонов до поглощения [34].

Спектр действия – показатель спектральной эффективности – иногда называют спектральной чувствительностью или спектром чувствительности. Этот параметр показывает зависимость количество падающих фотонов при фотоотклике (это означает использование фотонных выходов) от длины волны, энергии излучения, частоты или волнового числа [34].

#### **1.4 Основные принципы процесса фотокаталитического разложения воды**

Выделение водорода с помощью ФК достигается тремя основными путями [36]:

- общее расщепление воды:



- частичное расщепление воды:



- промежуточное расщепление воды:



Общее фотокаталитическое расщепление воды является самым старым из трёх способов, так как начал изучаться со времён вышеупомянутой публикации Фудзисимы и Хонды, также наиболее привлекательным за счёт стехиометрической реакции. Фотокатализатор, основанный на реакции общего ФК и содержащий La, Rh-легированный SrTiO<sub>3</sub>, Mo-легированный BiVO<sub>4</sub>, был предложен как экономически осуществимая система. Отношение свободной энергии Гиббса образовавшихся молекул водорода к энергии падающих фотонов составило 1,1% при 419 нм. Впечатляющая производительность частично объясняется эффективным переносом электронов и подавлением нежелательных реакций на границе разделов. Сопротивление между полупроводниками и металлическим слоем уменьшается за счет отжига [37]. Несмотря на это, общее фотокаталитическое расщепление считается чрезвычайно сложным способом из-за нежелательных обратных реакций, медленные скорости поверхностных реакций, затратного разделения зарядов.

Частичное фотокаталитическое расщепление воды наиболее часто исследуемо, поскольку его относительно легко воспроизвести с высокой скоростью. В этом методе вводятся «поглотители» дырок для выборочного удаления фотовозбужденных дырок и повышения эффективности разделения заряда [38–40]. Филип Калисман и другие в 2016 году сообщили о рекордной 100% эффективности производства водорода при фотокаталитической полуреакции расщепления воды при видимом свете с использованием наночастиц из стержней CdSe/CdS с платиновыми наконечниками. Окислительно-восстановительная пара гидроксил-анион-радикал работала как «челнок» для ретрансляции дырок [40]. Но реакция частичного ФК требует дорогостоящих расходуемых реагентов (метанол, этанол, сульфат натрия, т.п.), хотя недавние исследования органических отходов для использования в качестве жертвенных реагентов открывают многообещающие перспективы [41].

Промежуточное фотокаталитическое расщепление воды является новейшим подходом, который наряду с водородом даёт ещё один ценный продукт – перекись водорода; при чём гидроксильные радикалы, обычно встречающиеся при расщеплении воды, образуют их без дальнейшего разложения на O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O и не требуют высококонцентрированных электролитов (например, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Однако только одна молекула водорода образуется из каждых двух молекул воды (половина от этой молекулы в случаях общего и частичного ФК) [36].

Система, в которой проходит ФК, состоит не только из ограниченного пространства, в котором происходит реакция, но и из подсистемы облучения. Многие уже известные фотокаталитические системы работают с ультрафиолетовым светом: с фотокатализатором NaTaO<sub>3</sub>/NiO, Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>,

$\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}/\text{NiO}_x$  и т.д. [42]. Самым изученным однофазным полупроводником является  $\text{TiO}_2$ , и несмотря на чувствительность только к УФ-излучению, он обладает большим потенциалом благодаря сильной окислительно-восстановительной способности, стабильности и низкой токсичности. Однако всё же маловероятно, что водород из УФ-чувствительных систем, которые могут поглощать всего 5% спектра, сможет конкурировать с более дешёвым «серым» водородом. Именно поэтому длинноволновые фотокатализаторы становятся важным шагом в процессе перехода к «зелёному» водороду [43]. Помимо этого, восстановительные реакции важнее окислительных, то есть выделение  $\text{O}_2$  так же считается критическим аспектом. Чтобы сократить его количество, используется эффективное связывание дырок при использовании спиртов и красителей [44].

Фотокаталитические системы можно разделить на 2 типа: однофотонные и Z-схемы. К примерам однофотонных систем, которые достигли успехов ФК при видимом свете, относятся  $(\text{Ga}_{0,82}\text{Zn}_{0,18})(\text{N}_{0,82}\text{O}_{0,18})$  при  $\text{Rh}_{2x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  и наноструктурированное  $\text{CoO}$  [42]. Существуют различные термодинамические проблемы, связанные с использованием таких фотокаталитических материалов при расщеплении воды в видимом свете с одноступенчатым возбуждением. Во-первых, фотокатализаторы с узкой запрещенной зоной обычно демонстрируют недостаточную стабильность из-за уменьшенной разности потенциалов между максимумом валентной зоны по отношению к потенциалу окисления воды и между минимумом зоны проводимости по отношению к потенциалу восстановления воды. Это, в свою очередь, повысит вероятность фотокоррозии по причине накопления фотовозбужденных носителей. Во-вторых, зоны проводимости и валентности фотокатализаторов с узкой запрещенной зоной часто не совпадают с окислительно-восстановительными потенциалами воды. В-третьих, положения фотокатализаторы с узкой запрещенной зоной обычно содержат анионы  $\text{N}^{3-}$  и  $\text{S}^{2-}$ , которые склонны к окислению во время реакции окисления воды в присутствии кислорода. По всем этим причинам мало фотокатализаторов до сих пор применялось в общем ФК воды с одноступенчатым возбуждением, управляемой видимым светом. Вместо этого большинство исследований было сосредоточено на применении частичного ФК в присутствии жертвенных доноров электронов [43].

Из-за значительных преимуществ двухступенчатой системы разделения воды по сравнению с традиционной одноступенчатой системой, значительные усилия были затрачены на создание такой системы Z-схемы путем изучения эффективных челночных окислительно-восстановительных пар, которые могут обеспечивать перенос электронов между двумя полупроводниковыми фотокатализаторами. Z-схема относится к системе, обычно содержащей два полупроводника, где положением зоны проводимости или валентной зоны одного полупроводника расположена в середине запрещенной зоны другого полупроводника [42]. В системах этого типа водород и кислород генерируются с помощью фотокатализатора выделения водорода и

фотокатализатора выделения кислорода соответственно, а дырки и электроны, оставшиеся в этих соответствующих фотокатализаторах, гасятся электронными посредниками. Это приводит к образованию разделенных участков реакций восстановления и окисления в двух разных фотокатализаторах, что позволяет эффективно избежать возникновения обратной реакции на поверхности [43]. Окислительно-восстановительные медиаторы должны быть тщательно выбраны на основе положений зон и реактивности фотокатализаторов. Ионные медиаторы могут поглощать часть видимого света, но также и вызывать коррозию. Чтобы избежать проблем, связанных с ионными электронными медиаторами, были использованы твердотельные электронные медиаторы, и было показано, что восстановленный оксид графена эффективно переносит фотовозбужденные заряды между фотокатализаторами. Исходя из этого, создана система водоразделения путем объединения сульфида металла в качестве водородного фотокатализатора и  $\text{CoO}_x/\text{BiVO}_4$  в качестве кислородного на листах оксида графена. При облучении этой системы наблюдалось устойчивое выделение  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  при стехиометрическом соотношении [45]. ОФК воды также было достигнуто с использованием полимерного нитрида углерода в качестве фотокатализатора  $\text{H}_2$  в сочетании с  $\text{BiVO}_4$  для  $\text{O}_2$  и оксида графена в качестве электронного медиатора при облучении видимым светом [46]. Сообщалось также, что другие сопряженные полимеры способствуют общему расщеплению воды в сочетании с таким электронным медиатором [47].

### 1.5 Методы получения фотокаталитических систем

Спекание и отжиг при высоких температурах являются наиболее часто используемыми методами синтеза нанометровых материалов, хотя были проведены исследования по снижению температуры процесса получения. Остановимся на некоторых из них.

Важные достоинства с технологической точки зрения твердофазного метода, который также называют керамическим, – доступные исходные вещества и чистые конечные продукты реакции, воссоздаваемость в производстве. Здесь для получения материала  $\text{ABO}_3$ , содержащие А- и В-прекурсоры в близких к стехиометрическому соотношению, их спекают в тигле при температурах выше эвтектической точки бинарной системы. На диффузию атомов во время твердотельной реакции влияют параметры, как размер частиц, морфология, чистота и химический состав прекурсоров [48].

Последующие четыре метода наиболее часто используются для получения полимеров-проводников с включенными наночастицами оксида металла.

Первый метод – золь-гель синтез – гидролиз прекурсора (например, алкоксидов металлов) с образованием раствора гидроксида металла и последующей немедленной конденсацией, при которой образуется гель. Полученный гель сушат и прокалывают при высокой температуре с

получением наночастиц [49]. Их свойства зависят от условий приготовления, таких как молярное отношение прекурсора к растворителю, температура, перемешивание. Если в качестве реакционной среды используется вода, метод называют водным золь-гель синтезом [4]. Процесс золь-осаждения аналогичен золь-гель процессу, различия заключаются лишь в том, что сильнощелочные условия и контроль температуры реакции приводят к образованию кристаллических наноматериалов при довольно низких температурах [50].

Следующие методы – гидротермический и сольвотермический, которые иногда называют автоклавными, потому как в начале реагенты помещают в автоклав для проведения реакции в условиях высокой температуры и давления. При гидротермическом синтезе автоклав заполнен водой, тогда как раствор для сольвотермического метода представляет собой органическую среду. Воспроизводится гидролиз с последующим ростом кристаллов в самом растворе. Синергетические эффекты от растворителя, температуры и давления позволяют обеспечить стабильность продуктов и предотвратить образование нежелательных соединений [51]. По температуре реакции гидротермальный и сольвотермический синтезы можно разделить на докритические и сверхкритические реакции. Температура в диапазоне 100 – 240°C соответствует реакции докритического синтеза, которая применима для промышленных и лабораторных операций. В сверхкритическом синтезе температура может достигать 1000°C, а давление – 0,3 ГПа [52].

Четвёртый метод называется бесшаблонным: он прост, экономичен, и как следует из самого названия, не требует шаблона для синтеза. Типичными примерами этого метода являются самостоятельная сборка и электроформование. Если говорить о первом подходе, то здесь важную роль играют различные нековалентные взаимодействия, такие как  $\pi$ - $\pi$ , Ван-дер-Ваальсовы и водородные связи. Приведём некоторые из наиболее часто используемых методов самосборки.

Ионизирующее излучение высокой энергии для реакции с молекулами воды при комнатной температуре и атмосферном давлении требует радиолитический метод получения фотокаталитических систем. Такой  $\gamma$ -радиолиз водного раствора создаёт *in situ* окислительные радикалы, непосредственно иницируя синтез [53]. Радиолитический синтез наночастиц можно назвать одним из успешных подходов «зелёной» химии, поскольку здесь используются нетоксичные химикаты, безвредные растворители и возобновляемые материалы. Восстановители, особенно сольватированные электроны и водородный радикал, ответственные за зарождение частиц, являются химически активными частицами, генерируемыми радиолизом самого растворителя (воды, ацетона или спиртов). Монодисперсность полученных наночастиц гарантируется мощностью дозы облучения, а также контролирующими размеры полимерными агентами [54].

Следующий метод называется сонохимическим: он основан на обработке водной среды ультразвуковыми волнами при высоких температурах и давлении внутри кавитационного пузыря. Это так же приводит к

образованию радикальных частиц-инициаторов [55]. Если в качестве прекурсоров используются летучие соединения, процесс называется первичной сонохимической реакцией, а в случае использования нелетучих соединений – вторичной. В первичной сонохимической реакции свободные атомы металлов образуются из летучих металлоорганических соединений посредством диссоциации связей, чему способствует высокая температура, возникающая во время схлопывания пузырей. Полученные атомы вводятся в жидкую фазу, и последующая нуклеация дает различные материалы. Вторичные сонохимические реакции могут протекать даже вне пузыря, который вступает в реакцию с радикалами. В результате диффузии радикалов в жидкости образуются наноматериалы с широким разнообразием морфологии [51].

Наконец, в методе межфазной полимеризации, как следует из самого названия метода, процесс происходит на границе органической и водной фаз двухфазной системы [53]. Межфазная полимеризация должна включать начальную быструю стадию формирования плотного барьерного слоя, за которой следует стадия медленного роста, ограниченная диффузией мономера. Образованный во время быстрой реакции на границе раздела слой значительно тоньше, чем расширенный рыхлый слой, образующийся позже при диффузии [56]. Неполный список параметров, влияющих на процесс, включает коэффициенты распределения, скорость диффузии растворителя, абсолютные и реактивные концентрации реагентов, скорость роста и проницаемость полимерной пленки, скорость гидролиза, межфазное натяжение растворителя, тип акцептора и тип поверхностно-активного вещества, также как и время задержки (определяемое как время, затрачиваемое на удаление избыточного водного раствора с поверхности поддерживающего слоя до его погружения в органический раствор) [57].

## 1.6 Электроформование наноразмерных волокон

Движущей силой для инициирования процесса электроформования (ЭФ) являются электростатические силы. Установка для ЭФ как правило состоит из источника высокого напряжения, игольчатой фильеры и коллектора [58]. С увеличением напряженности электростатического поля индукционные заряды на поверхности отталкиваются друг от друга и в противоположном поверхностному натяжению направлении, создавая напряжения сдвига. Капля прекурсора постепенно деформируется в конус для поддержания равновесия. Когда достигается критическое напряжение  $V_c$ , равновесие сил прерывается.  $V_c$  можно определить на основе расчётов Джеффри Тейлора, впервые описавшего упомянутую форму конуса [59]:

$$V_c^2 = 4 \frac{L^2}{l^2} \left( \ln 2 \frac{l}{R} - 1,5 \right) (1,3\pi R\gamma)(0,09), \quad (19)$$

где  $L$  – расстояние от наконечника до коллектора;  
 $l$  – длина столба жидкости;  
 $R$  – внутренний радиус фильеры;  
 $\gamma$  – поверхностное натяжение раствора;  
(0,09) – коэффициент прогнозирования напряжения.

Расстояние между наконечником и коллектором влияет на траекторию и время полёта струи. Оно составляет от 10 – 15 см, что обычно обеспечивает достаточное время для испарения [59].

При прикладывании потенциала между целью и трубкой «выстреливает» струя прекурсора, и на поверхности проводящей подложки происходит осаждение слоя из тонких нановолокон [60].

Методом ЭФ синтезируют твёрдые волокна диаметром до 10 мкм, которые имеют высокую пористость, гибкость и отношение площади поверхности к объёму. По данным Тахеры Мазучи и других, увеличение  $L$  может уменьшить диаметр волокна, так как увеличивается расстояние растяжения, однако в таком случае можно уменьшить напряженность электростатического поля – это приводит к меньшему растяжению полученных волокон [61].

Затрудняет процесс и плохо сказывается на результате образование пор и шариков вследствие отсутствия равновесия между электростатическими силами и поверхностным натяжением. В свою очередь, к таким дефектам приводит чрезвычайная вязкость используемого прекурсора. Для наиболее тонких волокон требуется небольшая скорость потока струи – так будет достаточно времени для её растяжения и поляризации [62].

Вдобавок тому, что кристаллические фотоаноды сложно устроены, они проигрывают полупроводникам из наноматериалов в компактности, площади поверхности и фотостойкости, что наиболее важно для процесса ФК. К тому же, ширина запрещенной зоны зависит от размера и формы материалов [63]. Пористость же электроформованных наноструктур обуславливает активные центры на поверхности материала и фотоэлектрическое преобразование, а удельная площадь поверхности и кристалличность – быстроту поглощения фотонов [64,65].

### **Постановка задач исследований**

Титанат стронция ( $\text{SrTiO}_3$ ) – перовскит кубической структуры с прямой (3,75 эВ) и непрямой (3,30 эВ) запрещёнными зонами [50]. Значения постоянной решетки –  $3,9053 \cdot 10^8$  м, плотности –  $5180 \text{ кг/м}^3$  [66,67].  $\text{SrTiO}_3$  ведёт себя как сегнетоэлектрик в параэлектрической фазе – это свойство называется зарождающимся сегнетоэлектричеством. Температура Кюри находится чуть ниже температуры абсолютного нуля, в результате чего диэлектрическая проницаемость зависима от температуры и увеличивается в 10 раз при охлаждении образца от комнатной температуры до температуры жидкого гелия [67].

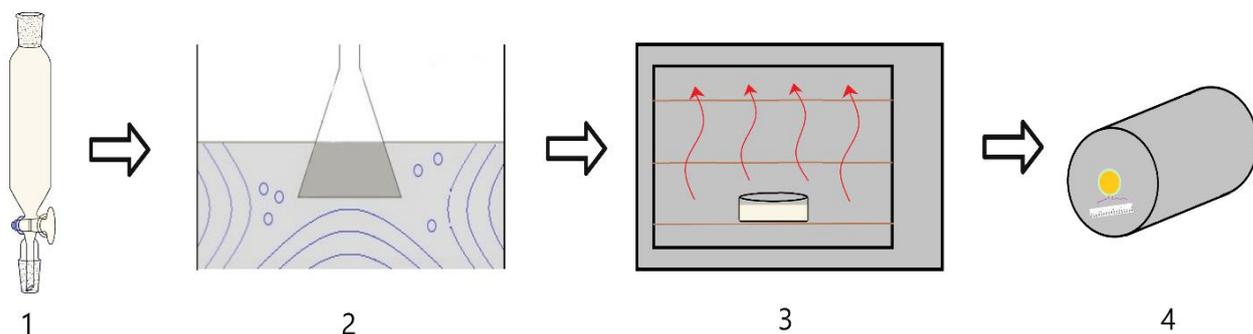
$\text{SrTiO}_3$  по праву считается перспективным фотокатализатором по нескольким причинам: стабильность в водной среде, фотокоррозийная прочность, изотропные оптические свойства, положение зоны проводимости. Цель данной диссертационной работы заключается в использовании  $\text{SrTiO}_3$  для получения фотокаталитических систем для разложения воды. Для достижения цели будут решаться следующие задачи:

1. Синтезировать  $\text{SrTiO}_3$  методом осаждения из водного раствора;
2. Изучить физико-химические свойства синтезированного порошка с  $\text{SrTiO}_3$ ;
3. Сборка установки для фотокатализа воды на основе материала, полученного методом электроформования;
4. Исследование фотокаталитического выделения водорода при разложении воды на водород и кислород.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Синтез SrTiO<sub>3</sub>

Исходные материалы для получения SrTiO<sub>3</sub> осаждением из водного раствора: нитрат стронция (Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sigma Aldrich), диоксид титана (TiO<sub>2</sub>, Sigma Aldrich) и щавелевая кислота ((COOH)<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich). Согласно описанной Прадипом Роем и другие методике [68], TiO<sub>2</sub> добавляли в водный раствор Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в соотношении Sr/Ti = 1:1 при постоянном перемешивании. Полученная суспензия подвергалась воздействию ультразвука 30 минут. При постоянном перемешивании на магнитной мешалке со скоростью вращений 120 об/мин капельно вводили водный раствор (COOH)<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O. По окончании повторной 30-минутной обработки в ультразвуковой ванне агломераты TiO<sub>2</sub> должны диспергироваться. Показатель pH смеси необходимо довести от 3 до 6 – 7, что достигалось при помощи добавления водного раствора гидроксида аммония NH<sub>4</sub>OH. С целью удаления примесей образованный осадок поочерёдно подвергался многократной промывке дистиллированной водой, сушке при температуре 40°C с последующим обжигом в муфельной печи до температуры 1100°C.



1 – капельная воронка, 2 – ультразвуковая ванна, 3 – сушильный шкаф, 4 – муфельная печь.

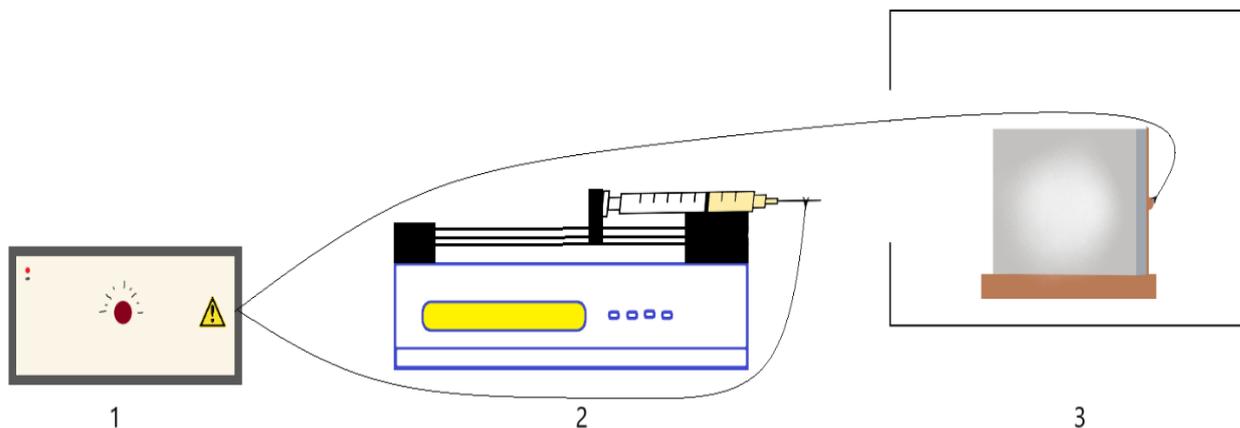
Рисунок 1 – Схема процесса синтеза SrTiO<sub>3</sub>

### 2.2 Рентгенофазовый анализ

Дифрактограмма образца измельчённого порошка с SrTiO<sub>3</sub> была получена на универсальном дифрактометре Дрон-4 (Россия). Аппарат состоит из гониометра на основе привода с транспортной скоростью 820°/мин, источника монохроматного излучения и блока измерительно-регистрирующей и управляющей аппаратуры. Диапазон углов перемещения блока детектора находится в интервале от -100° до 168°, минимальный шаг перемещения в автоматическом режиме – 0,001°, допустимое соединение блока от заданного угла сканирования – ±0,015°. Погрешность измерения счета импульсов не превышает 0,4%.

### 2.3 Получение нановолокон на основе SrTiO<sub>3</sub>

Установка для ЭФ состоит из высоковольтного источника высокого напряжения, шприцевый насос и заземлённого токопроводящего коллектора в виде алюминиевой фольги (рисунок 2). Для приготовления полимерного раствора синтезированный порошок с SrTiO<sub>3</sub> добавляется в диметилформамидный раствор ПАН. После 30 минут равномерного перемешивания на магнитной мешалке им наполнили медицинский шприц (объёмом в 2 мл, с иглой 0,6\*30 мм), который затем поместили в инфузионный насос. Скорость подачи устанавливается на 1,5 мл/час, напряжение – 16 кВ. Под действием электростатических сил при комнатной температуре капля раствора на кончике иглы деформируется в конус Тейлора, вслед за этим происходит вытягивание и непрерывное удлинение потока струи. На расстоянии 15 см от иглы заряженные наноразмерные волокна медленно осаждаются на коллекторе, образуя волокнистый слой, который в последующем подвергнется кальцинации.



1 – источник питания, 2 – насос, 3 – коллектор.

Рисунок 2 – Установка для ЭФ

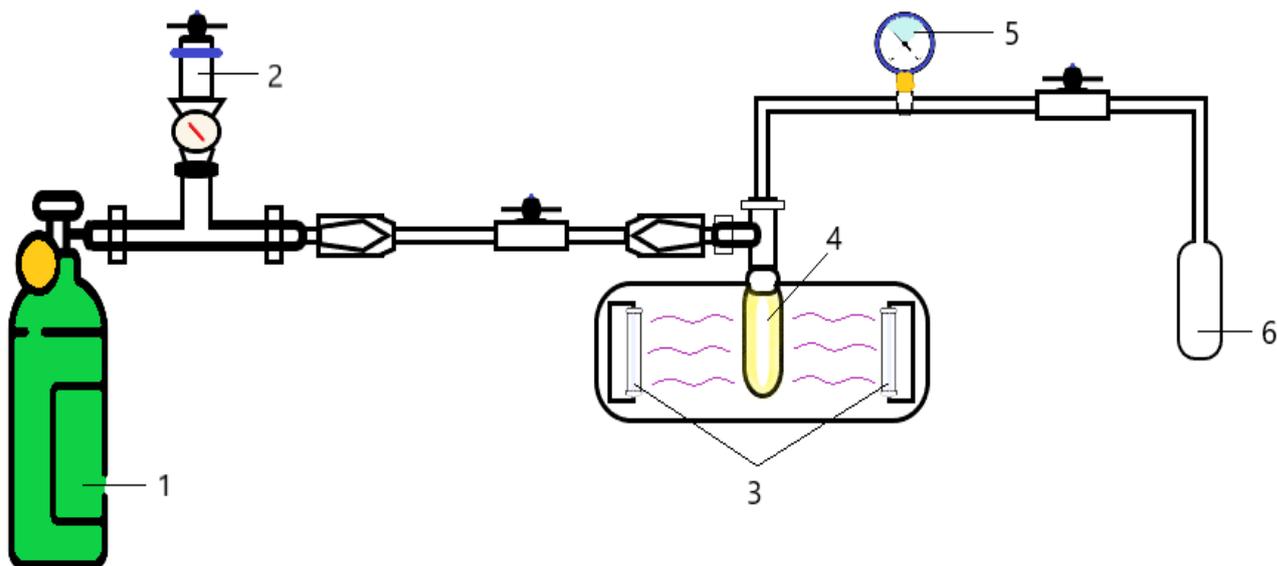
### 2.4 Метод сканирующей электронной микроскопии

Увеличенные изображения поверхностной морфологии образцов наноразмерных волокон получены в результате исследования на микроскопе QUANTA 3D 200i (США). При 30 кВ электроннолучевое разрешение микроскопа – 3,5 нм, ионнолучевое разрешение – 10 нм.

### 2.5 Исследование фотокаталитического расщепления смеси «вода – органический спирт» на кислород и водород

Полученные методом ЭФ волокна на основе SrTiO<sub>3</sub>/ПАН используются в качестве фотокатализатора для получения водорода расщеплением смеси «вода – органический спирт» на экспериментальной установке, в основе своей

состоящей из источника излучения в виде ультрафиолетовых ламп, фотореактора из кварца, пробоотборника и баллона с инертным газом. Смесь из воды, органического спирта и непосредственно фотокатализатора загружается в реактор. Толщина его стенок составляет 3 мм, высота – 120 мм, диаметр – 15 мм. В следствии облучения при фотокатализе воды образуется  $H_2$ , который накапливается в пробоотборнике, и  $O_2$ , который в ходе реакции с органическим спиртом формирует  $CO_2$ . Для вытеснения кислорода и влаги воздуха используется аргон  $Ar$ , так как у него полностью отсутствует взаимодействие с другими элементами.



1 – газовый баллон, 2 – газовый редуктор, 3 – УФ-лампы, 4 – кварцевый реактор, 5 – манометр, 6 – пробоотборник.

Рисунок 3 – Схема установки для фотокаталитического расщепления смеси «вода – органический спирт»

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

#### 3.1 Синтез и исследование свойств порошка с $\text{SrTiO}_3$

Порошок  $\text{SrTiO}_3$  был синтезирован вышеописанным путём химического осаждения водного раствора с  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{TiO}_2$ . После добавления раствора аммиака рН-показатель этой смеси достиг значения 7. В ходе процесса оксалат стронция осаждался на поверхности затравочных частиц  $\text{TiO}_2$ .

На рисунке 4 и таблице 1 представлены результаты идентификации фаз составе синтезированного порошка титаната стронция, полученные на дифрактометре типа Дрон-4 при комнатной температуре. Порошковый состав белого цвета предварительно подвергался сушке при температуре  $40^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу, обжигу при  $1100^\circ\text{C}$  в муфельной печи и измельчению в агатовой ступке. Дифрактограмма (рисунок 4) записывалась в диапазоне углов от  $20^\circ$  до  $60^\circ$ . Видны выраженные рефлексы, соответствующие двум химическим соединениям  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Выраженность относительных интенсивностей дифракционных пиков остаточной фазы рутилов  $\text{TiO}_2$  при  $27,456^\circ$ ,  $36,128^\circ$  и  $54,357^\circ$  (таблица 1) может быть связана с неполнотой протекания всех химических реакций. Согласно результатам полуколичественного анализа, после обжига до температуры  $1100^\circ\text{C}$  в течении 1 часа процентное содержание  $\text{SrTiO}_3$  в образце составляет 94,9%, что считается достаточным для проведения экспериментов по получению на его основе наноразмерных волокон.

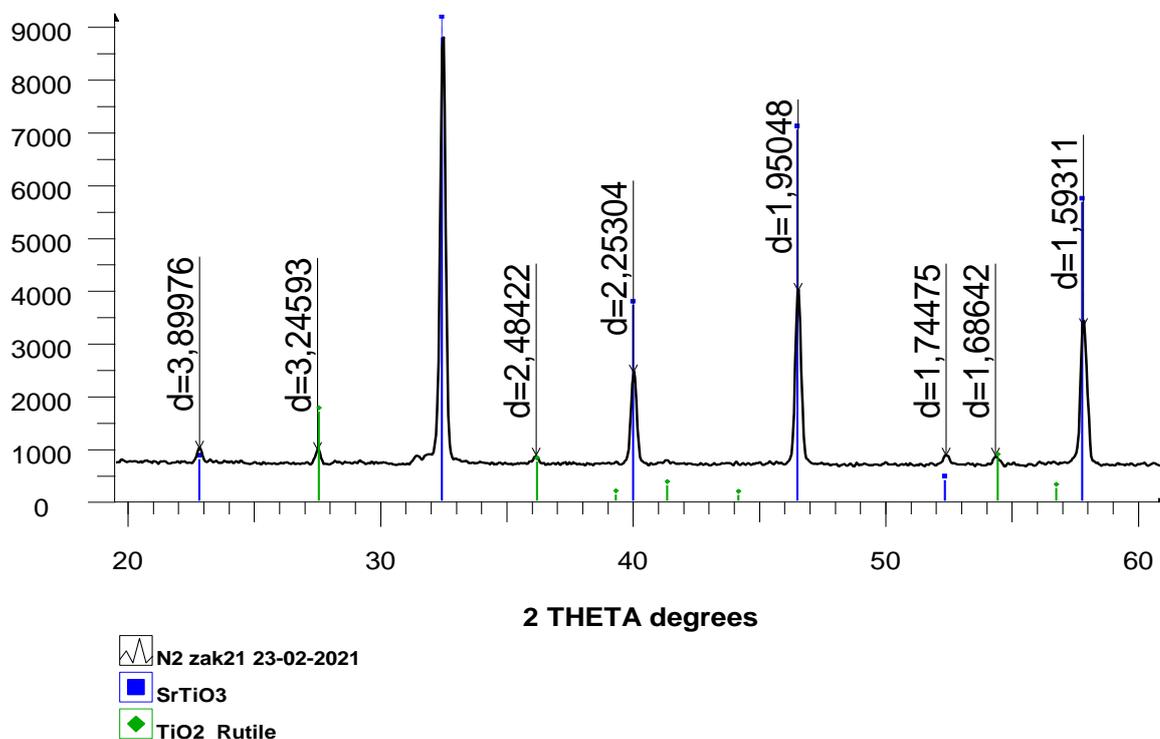


Рисунок 4 – Дифрактограмма образца  $\text{SrTiO}_3$

Таблица 1 – Вид информационной карты образца

Угол $2\theta$ , град.	Расстояние $d$ , ангстрем	Интенсивность $I$
22,785	3,89976	996
27,456	3,24593	974
36,128	2,48422	866
39,985	2,25304	2446
46,523	1,95048	4005
52,399	1,74475	866
54,357	1,68642	866
57,831	1,59311	3334

Морфология поверхности полученного порошка с  $\text{SrTiO}_3$  также исследовалась с помощью двулучевой системы QUANTA 3D 200i (США) с диапазоном увеличения от  $\times 170$  до  $\times 12000$ . При электрическом напряжении в 30 кВ электроннолучевое разрешение данного микроскопа составляет 3,5 нм, ионнолучевое разрешение – 10 нм. Полученные снимки представлены на рисунке 5 и свидетельствуют о наличии сфероидальных кристаллов нанометровых размеров, и при этом образец имеет пористую структуру.

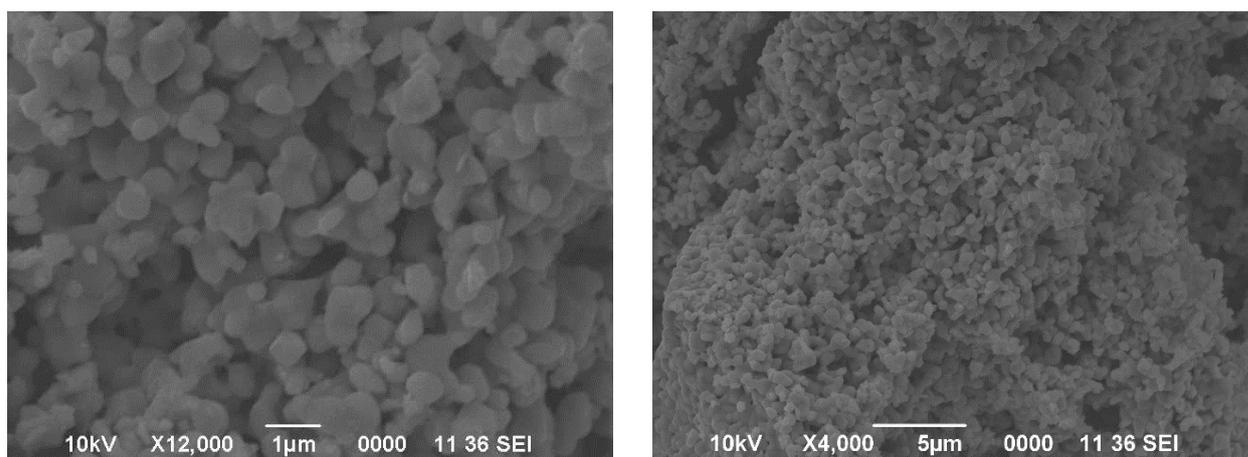


Рисунок 5 – СЭМ изображения образца синтезированного  $\text{SrTiO}_3$

Таким образом, данные результаты РФ и СЭМ анализов показывают, что, как результат описанного выше синтеза данного образца путём осаждения из водного раствора, происходит полная трансформация всех начальных реагентов в  $\text{SrTiO}_3$ .

### 3.2 Получение и исследование свойств нановолокон на основе $\text{SrTiO}_3$ /ПАН

Наноразмерные волокна на основе  $\text{SrTiO}_3$ /ПАН были получены методом ЭФ с помощью экспериментальной установки, описанной во 2-главе, при

комнатной температуре. На иглу и коллектор подавалось высокое электрическое напряжение в 16 кВ блоком питания на 30 кВт, расстояние между ними составляло 15 см. Полимерный раствор подавался постепенно со скоростью 1,5 мл/час с помощью шприцевого насоса. В состав прекурсорного раствора входит синтезированный методом химического осаждения  $\text{SrTiO}_3$ , а также ПАН (Sigma Aldrich) в качестве стандартного полимера и ДМФА в качестве растворителя. Поскольку в шприце образуется осадок порошкового состава, что может привести к закупориванию иглы, его необходимо было периодически взбалтывать. Таким образом полимерный раствор объёмом 2,5 мл расходуется примерно за 2 часа работы. Описанные параметры процесса электроформования были предварительно оптимизированы на полимерных растворах без  $\text{SrTiO}_3$  в составе. В результате работы на проводящей подложке для сбора заряженных волокон диаметром 20 см, которую необходимо периодически заменять в течение всего процесса, осаждается волокнистый слой. Он отделяется от фольги с помощью обыкновенного лабораторного шпателя сильно электризующейся тонкой плёнкой белого цвета.

Морфология поверхности образованного слоя из наноразмерных волокон на основе  $\text{SrTiO}_3$  и ПАН так же изучалась методом СЭМ. Снимки на рисунке 6 получены на микроскопе QUANTA 3D 200i с диапазоном увеличения от  $\times 80$  до  $\times 23000$ . Результаты показывают ветвистую структуру материала со скоплением кристаллов  $\text{SrTiO}_3$  равномерно вдоль волокон. Полученные образцы затем подвергались тепловой обработке в муфельной печи, что только повышает степень их кристалличности. Это должно в последующем улучшить фотокаталитические свойства полупроводниковых покрытий на основе этих нановолокон за счёт квантоворазмерных эффектов, главным условием для наблюдения которых являются малые размеры структур. Более того, достигается большая площадь поверхности после дегидрирования и окисления с образованием межмолекулярных связей, но повышение температуры является фактором разрушения полимерных структур нановолокон.

Обжиг проходит в два этапа: термостабилизация при температуре  $180^\circ\text{C}$  и карбонизация при  $500^\circ\text{C}$  в инертной среде. Для подтверждения перовскитной фазы в волокнах использовались стандартные данные JCPD 38-0734. На рисунке 7 представлена рентгенограмма образца. Рефлексы на ней соответствуют стандартным данным, что в свою очередь соответствует кристаллической фазе чистого  $\text{SrTiO}_3$ .

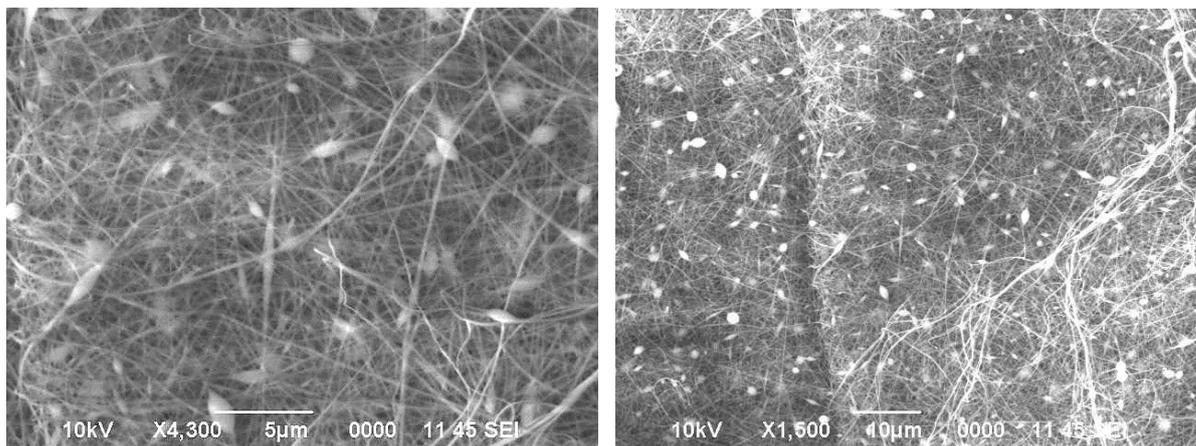


Рисунок 6 – СЭМ изображение наноразмерных волокон на основе  $\text{SrTiO}_3/\text{ПАН}$

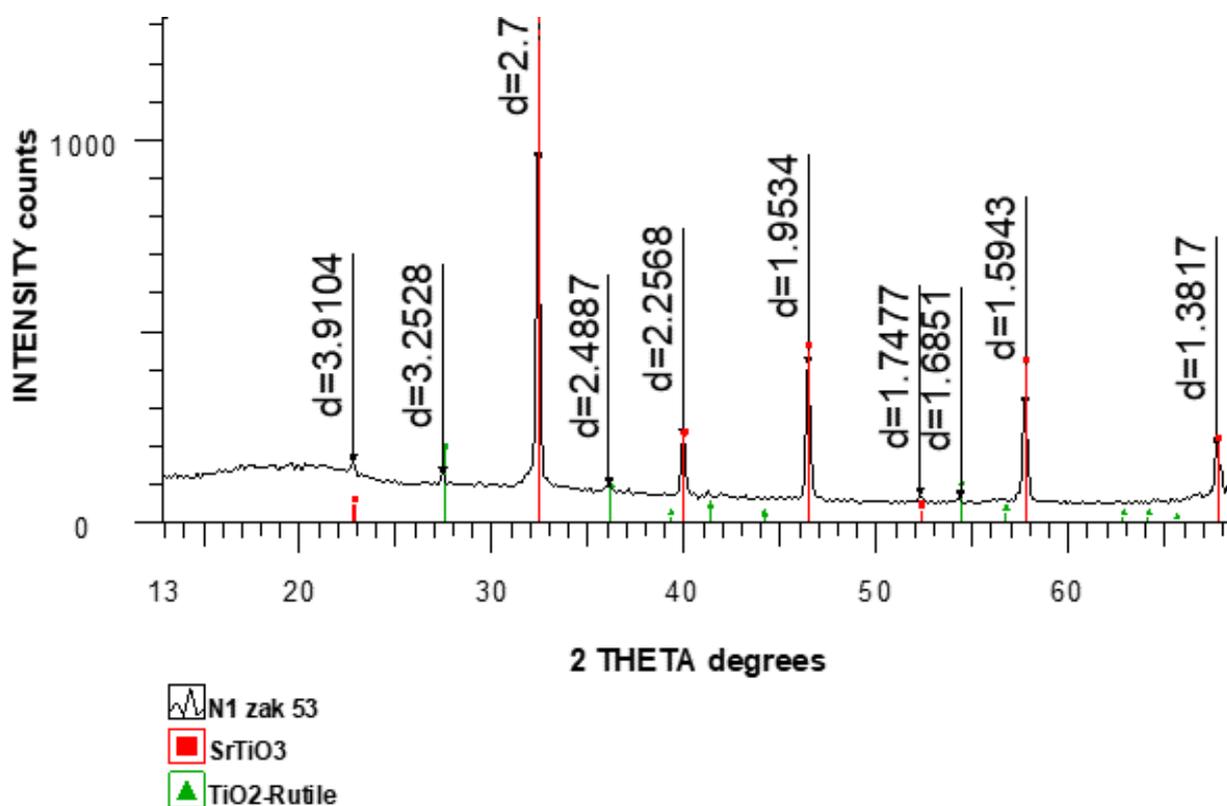


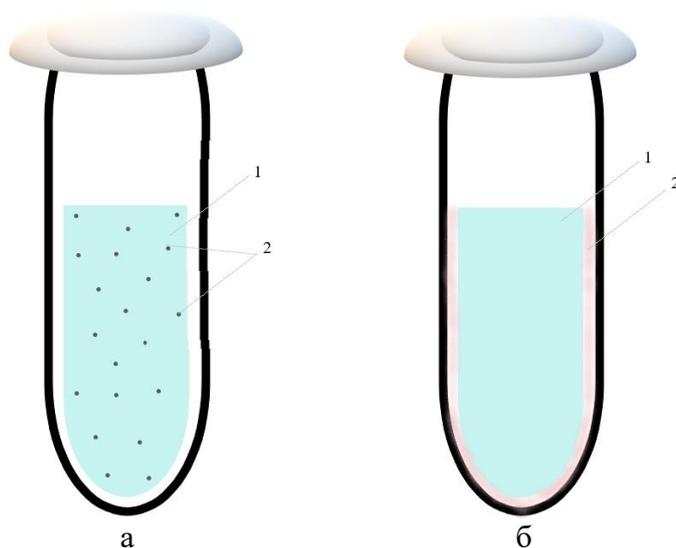
Рисунок 7 – Дифрактограмма пленки из наноразмерных волокон на основе  $\text{SrTiO}_3/\text{ПАН}$

### 3.3 Разработка и применение фотокаталитических ячеек с фотокатализатором на основе $\text{SrTiO}_3$

Подвергнутые термообработке наноразмерные волокна на основе  $\text{SrTiO}_3$  и ПАН применяются в качестве фотокатализатора на экспериментальной

установке для расщепления на кислород и водород смеси «вода – органический спирт». В фотокаталитическую ячейку в виде кварцевого реактора необходимо загрузить смесь «вода – органический спирт» и нановолокон. В роли органической жидкости в данной суспензии выступает метанол  $\text{CH}_3\text{OH}$ , образующий углекислый газ  $\text{CO}_2$  с выделенным в процессе  $\text{O}_2$ . Важно также отметить, что для инертности во всех узлах система продувается безопасным в плане пожарной активности газом  $\text{Ar}$ . Это обуславливает тот факт, что в результате всего процесса фотокатализа на данной установке в составе газовых проб помимо ожидаемого водорода будут также присутствовать  $\text{Ar}$  и  $\text{CO}_2$ .

Отличительная особенность фотокаталитической ячейки с суспендированным фотокатализатором является относительная простота сборки: фотокаталитический материал в виде порошка диспергируется в водно-метанольной смеси путём получасовой ультразвуковой обработки при частоте 32 кГц. Для подготовки фотокаталитической ячейки с иммобилизованным фотокатализатором прежде всего растворённый в дистиллированной воде фотокатализатор на основе  $\text{SrTiO}_3$  так же подвергался обработке в ультразвуковой ванне в течении 30 минут. После этого ввод раствора капельным путём производился во вращающийся фотореактор, который в процессе нагревается до температуры  $80^\circ\text{C}$ , а в последствии дополнительно подвергается получасовой термообработке при  $600^\circ\text{C}$  в воздушной среде для равномерного распределения всего фотокатализатора по внутренней поверхности кварцевого реактора.



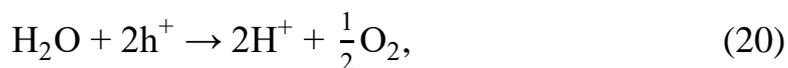
1 – смесь «вода – органический спирт», 2 – фотокатализатор

Рисунок 8 – Фотокаталитические ячейки с суспендированным (а) и с иммобилизованным (б) фотокатализаторами

С помощью ультрафиолетовых ламп мощностью в 40 Вт дно фотоячейки подвергается облучению, длина волны которого составляет 320 нм. При попадании на внутреннюю поверхность слоя из полупроводникового фотокатализатора на основе SrTiO<sub>3</sub> и ПАН падающий на ячейку свет разделяется и отражается.

Под воздействием кванта света с энергией больше или эквивалентной запрещенной зоне полупроводникового материала запускается переход электрона с валентной зоны в зону проводимости, вследствие возбуждения, пока дырки остаются в валентной зоне. Электроны имеют свойство окислять органические вещества в водной системе. Возбуждённые дырки тоже являются мощными оксидантами, способными окислять и воду, и органический спирт.

Электроны и дырки мигрируют к поверхности полупроводника и участвуют в реакциях восстановления и окисления с водой. Если окислительно-восстановительный уровень фотокаталитического покрытия превышает зону валентности, запускается химическая реакция окисления, которая включает в себя разложение воды на H<sup>+</sup>, как показано в уравнении (20). Как видно из уравнения (21), H<sup>+</sup> получает электрон для образования H<sub>2</sub> в ходе реакции восстановления на поверхности, когда этот уровень ниже зоны проводимости [39,69].



Генерируемая экспериментальной фотокаталитической установкой газовая смесь накапливалась в пробоотборнике. Анализ, проведённый на газовом хроматографическом комплексе «Хромос ГХ-1000» для определения газового состава образцов, подтвердил выделение ожидаемых H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> из смеси в результате реакций фотокаталитического разложения. Остальные газы определены как Ar и CO<sub>2</sub>, которые присутствуют в пробах по вышеназванным закономерным причинам.

Исследование максимальных скоростей фотокаталитического выделения водорода после разложения воды на H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> при облучении фотоячеек ультрафиолетовым светом показало, что максимальная скорость выделения H<sub>2</sub> из смеси «вода – органический спирт» суспендированным фотокатализатором составило 310 μмоль/час. Для ячейки с иммобилизованным фотокаталитическим покрытием на основе SrTiO<sub>3</sub> и ПАН данный показатель намного больше – 560 μмоль/час, что указывает на влияние типа выбранной ячейки на скорость выделения H<sub>2</sub>. У реактора с иммобилизованным фотокатализатором высоки площадь поглощающей зоны и взаимодействие ультрафиолетового света с поверхностью фотокаталитического слоя.

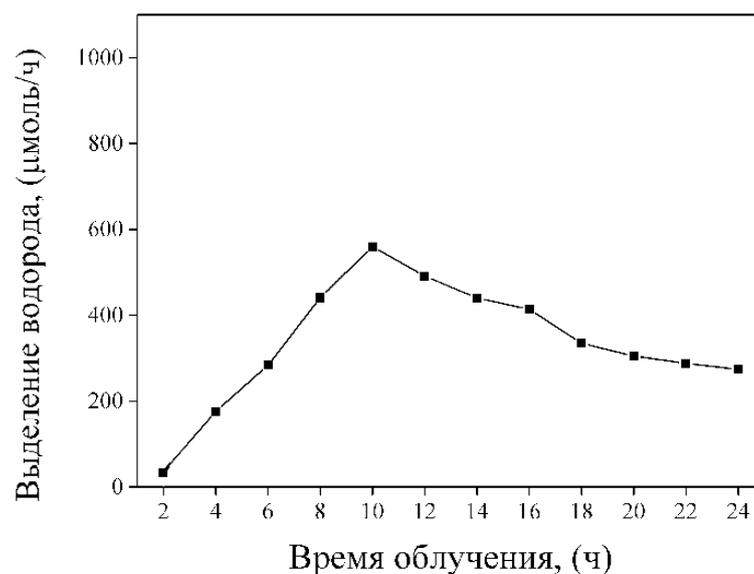


Рисунок 9 – График зависимости скорости выделения водорода от времени облучения нанесённых на стенки реактора для фотокатализаторов

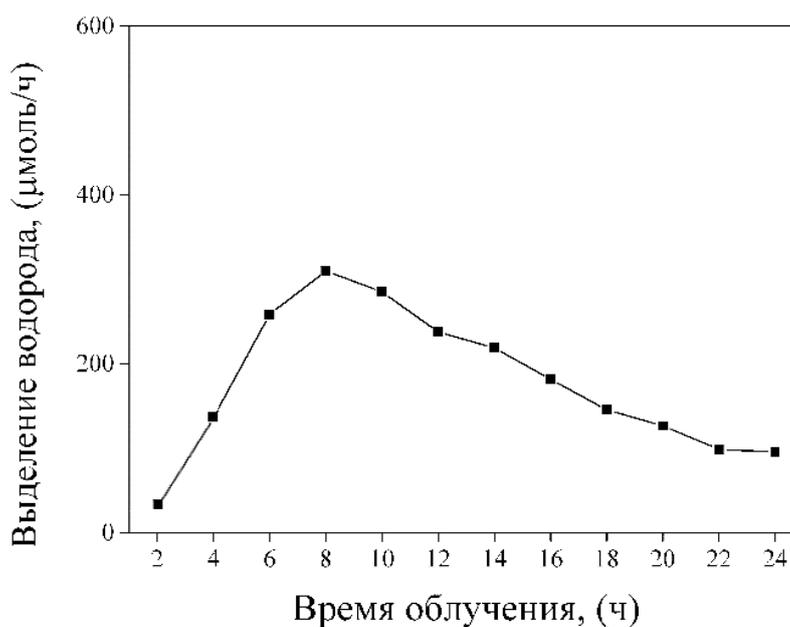


Рисунок 10 – График зависимости скорости выделения водорода от времени облучения для суспендированных в реакторе фотокатализаторов

Кроме того, следует обратить внимание на тот факт, что в производстве выгоднее было бы использовать фотореакторы с иммобилизованным фотокатализатором. При том, что в силу неравномерного распределения ультрафиолетовый свет и без того многократно рассеивается и поглощается в ячейке при использовании суспендированного типа фотокатализатора, также нет возможности его повторного применения: отделение частиц материала,

который играет роль фотокатализатора, от водно-спиртовой суспензии требовалось бы после каждого цикла экстракции водорода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных экспериментальных данных сделаны следующие выводы:

1. Методом химического осаждения водного раствора с начальными реагентами (нитрат стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и диоксид титана  $\text{TiO}_2$ ) синтезирован титанат стронция. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что процентное содержание  $\text{SrTiO}_3$  в полученном названным методом белом порошковом составе после тепловой обработки образца в муфельной печи составляет 94,9%, средний размер частиц – не более 100 нм.

2. Были определены оптимальные параметры получения наноразмерных полимерных волокон на основе синтезированного титаната стронция и полиакрилонитрила методом электроформования: электрическое напряжение блока питания в 16 кВ, расстояние между иглой и коллектором – 15 см, скорость подачи полимерного раствора-прекурсора с помощью инфузионного насоса – 1,5 мл/час. Установлено, что структура волокон ветвистая, с равномерным распределением агломератов титаната стронция. Их дальнейшая кальцинация в печи с целью перекристаллизации полупроводникового материала способствовала улучшению его свойств в качестве фотокатализатора в реакциях расщепления смеси «вода – органический спирт».

3. Собраны и использованы фотокаталитические ячейки двух типов: с иммобилизированным (нанесённым слоем на стенки кварцевого реактора) и суспендированным (диспергированным непосредственно в водно-спиртовом растворе) фотокатализаторами. В качестве фотокатализаторов использовались полученные нановолокна на основе титаната стронция. Выявлены скорости выделения водорода в результате суточного воздействия ультрафиолетовых ламп мощностью 40 Вт на фотоячейки обоих типов – 560  $\mu\text{моль/час}$  и 310  $\mu\text{моль/час}$ , соответственно. Такая разность значений обуславливается высокой плотностью тока при ультрафиолетовом облучении реактора с иммобилизированным фотокатализатором за счёт большей площади светопоглощающей зоны.

Поставленные в диссертационной работе задачи были выполнены в полном объёме: сделан обзор источников по теме диссертации, на основе которого определены общие закономерности процесса фотокатализа воды, получен исходный материал высокой частоты и нанометрового размера, что было выявлено исследованиями его физико-химических свойств, в ходе реакций фотокаталитического разложения смеси «вода – органический спирт» на экспериментальной установке получена газовая смесь с водородом в составе, определён показывающий наибольшую эффективность тип фотокаталитических ячеек.

В результате проведенных экспериментальных работ продемонстрированы возможности получения водорода путём фотокаталитического разложения смеси «вода – органический спирт» с

применением нановолокон на основе стронция титаната и полиакрилонитрила в качестве фотокатализатора. Такой метод возможно использовать в производстве экологически чистого химического топлива для преобразования энергии. Его главным преимуществом по сравнению с традиционными источниками энергии является отсутствие образования загрязнителей воздуха в ходе всех реакций, что делает его безопасным для окружающей среды. Усовершенствование технологического процесса в перспективе даст возможность как повысить продуктивность за счёт увеличения активности и стабильности фотокаталитических покрытий, так и сыграть роль в увеличении рентабельности массового производства «зелёного» водорода и создания соответствующей инфраструктуры.

## **ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ**

АЭ – альтернативная энергия

ФК – фотокатализ

ЭФ – электроформование

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПАН – полиакрилонитрил

ДМФА – диметилформамид

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Annual Report 2020. Kazakhstan Electricity Grid Operating Company JSC // Annu. Rep. –2020. –P. 54.
- 2 Sakthivadivel D. et al. Solar energy technologies: principles and applications // Renewable-Energy-Driven Future. –Elsevier, 2021. –P. 3–42.
- 3 Fan Z., Zhu C. The optimization and the application for the wind turbine power-wind speed curve // Renew. Energy. –Vol. 140.–2019. –P. 52–61.
- 4 Zhou D., Song Y., Blaabjerg F. Control of Wind Turbine System // Control of Power Electronic Converters and Systems. –Elsevier, 2018. –P. 269–298.
- 5 Global Wind Report 2019. Global Wind Energy Council // Annu. Rep. – 2019. –P. 78.
- 6 Kucukali S. Risk scorecard concept in wind energy projects: An integrated approach // Renew. Sustain. –Energy Rev. –Vol. 56. –2016. –P. 975–987.
- 7 Dincer I., Bicer Y. Integration of renewable energy systems for multigeneration // Integrated Energy Systems for Multigeneration. –Elsevier, 2020. –P. 287–402.
- 8 2020 hydropower status report. Sector trends and insights. The International Hydropower Association // Annu. Rep. –2020. –P. 54.
- 9 Brandt M.J. et al. Dams and Reservoirs // Twort's Water Supply. –Elsevier, 2017. –P. 159–204.
- 10 Killingtveit Å. Hydroelectric Power // Future Energy. –Elsevier, 2020. –P. 315–330.
- 11 Chen S. et al. Quantitative assessment of the environmental risks of geothermal energy: A review // J. Environ. –Manage. –Vol. 276. –2020. –P. 111287.
- 12 Bajpai P. Biomass conversion processes // Biomass to Energy Conversion Technologies. –Elsevier, 2020. –P. 41–151.
- 13 Yahia E.M. et al. Photosynthesis // Postharvest Physiology and Biochemistry of Fruits and Vegetables. –Elsevier, 2019. –P. 47–72.
- 14 Akhlaghi N., Najafpour-Darzi G. A comprehensive review on biological hydrogen production // Int. J. Hydrog. Energy. –Vol. 45 –№ 43. –2020. –P. 22492–22512.
- 15 Alrefai R., Ky B., J S. Integration Approach of Anaerobic Digestion and Fermentation Process Towards Producing Biogas and Bioethanol with Zero Waste: Technical // J. Fundam. Renew. Energy Appl. –Vol. 07 –№ 06. –2017.
- 16 Sundén B. Hydrogen // Hydrogen, Batteries and Fuel Cells. –Elsevier, 2019. –P. 37–55.
- 17 Emonts B. et al. Re-energizing energy supply: Electrolytically-produced hydrogen as a flexible energy storage medium and fuel for road transport // J. Power Sources. –Vol. 342. –2017. –P. 320–326.
- 18 Fathabadi H. Novel standalone hybrid solar/wind/fuel cell power generation system for remote areas // Sol. Energy. –Vol. 146.–2017. –P. 30–43.
- 19 McCay M.H., Shafiee S. Hydrogen // Future Energy. –Elsevier, 2020. –P. 475–493.

20 Carapellucci R., Giordano L. Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis // *J. Power Sources*. –Vol. 469. –2020. –P. 228391.

21 Ю.В. Синяк, В.Ю. Петров. Прогнозные оценки стоимости водорода в условиях его централизованного производства // *Проблемы прогнозирования*. –2018. –С. 12.

22 Lee S., Lim H. Utilization of CO<sub>2</sub> arising from methane steam reforming reaction: Use of CO<sub>2</sub> membrane and heterotic reactors // *J. Ind. Eng. Chem.* –Vol. 91. –2020. –P. 201–212.

23 Tlili O. et al. Hydrogen market penetration feasibility assessment: Mobility and natural gas markets in the US, Europe, China and Japan // *Int. J. Hydrog. Energy*. –Vol. 44 –№ 31. –2019. –P. 16048–16068.

24 Thomson R. et al. Clean syngas from small commercial biomass gasifiers; a review of gasifier development, recent advances and performance evaluation // *Int. J. Hydrog. Energy*. –Vol. 45 –№ 41. –2020. –P. 21087–21111.

25 Burton N.A. et al. Increasing the efficiency of hydrogen production from solar powered water electrolysis // *Renew. Sustain. Energy Rev.* –Vol. 135. –2021. –P. 110255.

26 Buttler A., Spliethoff H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* –Vol. 82. –2018. –P. 2440–2454.

27 Carmo M. et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis // *Int. J. Hydrog. Energy*. –Vol. 38 –№ 12. –2013. –P. 4901–4934.

28 Petipas F., Brisse A., Bouallou C. Model-based behaviour of a high temperature electrolyser system operated at various loads // *J. Power Sources*. –Vol. 239. –2013. –P. 584–595.

29 Tucker M.C. Progress in metal-supported solid oxide electrolysis cells: A review // *Int. J. Hydrog. Energy*. –Vol. 45 –№ 46. –2020. –P. 24203–24218.

30 Colón G. Towards the hydrogen production by photocatalysis // *Appl. Catal. Gen.* –Vol. 518. –2016. –P. 48–59.

31 Doerffler W. Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces // *J. Catal.* –Vol. 3 –№ 2. –1964. –P. 156–170.

32 Baly E.C.C., Heilbron I.M., Barker W.F. CX.—Photocatalysis. Part I. The synthesis of formaldehyde and carbohydrates from carbon dioxide and water // *J Chem Soc Trans.* –Vol. 119. –1921. –P. 1025–1035.

33 Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature*. –Vol. 238 –№ 5358. –1972. –P. 37–38.

34 Braslavsky S.E. et al. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011) // *Pure Appl. Chem.* –Vol. 83 –№ 4. –2011. –P. 931–1014.

35 Ameta R. et al. Photocatalysis // *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*. –Elsevier, 2018. –P. 135–175.

- 36 Cao S., Piao L., Chen X. Emerging Photocatalysts for Hydrogen Evolution // Trends Chem.–Vol. 2 –№ 1. –2020. –P. 57–70.
- 37 Wang Q. et al. Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1% // Nat. Mater. –Vol. 15 –№ 6. –2016. –P. 611–615.
- 38 Hong Y. et al. A visible-light-driven heterojunction for enhanced photocatalytic water splitting over Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst // Int. J. Hydrog. Energy. –Vol. 42 –№ 10. –2017. –P. 6738–6745.
- 39 Cai X. et al. Ultrafast Charge Separation for Full Solar Spectrum-Activated Photocatalytic H<sub>2</sub> Generation in a Black Phosphorus–Au–CdS Heterostructure // ACS Energy Lett. –Vol. 3 –№ 4. –2018. –P. 932–939.
- 40 Kalisman P., Nakibli Y., Amirav L. Perfect Photon-to-Hydrogen Conversion Efficiency // Nano Lett. –Vol. 16 –№ 3. –2016. –P. 1776–1781.
- 41 Uekert T. et al. Plastic waste as a feedstock for solar-driven H<sub>2</sub> generation // Energy Environ. Sci.–Vol. 11 –№ 10. –2018. –P. 2853–2857.
- 42 Li X. et al. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting // J. Mater. Chem. A.–Vol. 3 –№ 6. –2015. –P. 2485–2534.
- 43 Lin L. et al. Visible-Light-Driven Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Challenges // Trends Chem. –Vol. 2 –№ 9. –2020. –P. 813–824.
- 44 Jing D. et al. Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration // Int. J. Hydrog. Energy. –Vol. 35 –№ 13. –2010. –P. 7087–7097.
- 45 Iwase A. et al. Water Splitting and CO<sub>2</sub> Reduction under Visible Light Irradiation Using Z-Scheme Systems Consisting of Metal Sulfides, CoOx-Loaded BiVO<sub>4</sub>, and a Reduced Graphene Oxide Electron Mediator // J. Am. Chem. Soc. –Vol. 138 –№ 32. –2016. –P. 10260–10264.
- 46 Pan Z., Zhang G., Wang X. Polymeric Carbon Nitride/Reduced Graphene Oxide/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: All-Solid-State Z-Scheme System for Photocatalytic Overall Water Splitting // Angew. Chem. Int. Ed. –Vol. 58 –№ 21. –2019. –P. 7102–7106.
- 47 Wang L. et al. Van der Waals Heterostructures Comprised of Ultrathin Polymer Nanosheets for Efficient Z-Scheme Overall Water Splitting // Angew. Chem. Int. Ed. –Vol. 57 –№ 13. –2018. –P. 3454–3458.
- 48 Nuraje N., Su K. Perovskite ferroelectric nanomaterials // Nanoscale. –Vol. 5 –№ 19. –2013. –P. 8752.
- 49 Noman M.T., Ashraf M.A., Ali A. Synthesis and applications of nano-TiO<sub>2</sub>: a review // Environ. Sci. Pollut. Res.–Vol. 26 –№ 4. –2019. –P. 3262–3291.
- 50 Sharma A. et al. Multicomponent equiatomic lead strontium calcium titanate (Pb Sr Ca) Ti O<sub>3</sub> prepared by reverse co-precipitation // Materialia. –2020. –Vol. 9. –P. 100571.
- 51 Rao B.G., Mukherjee D., Reddy B.M. Novel approaches for preparation of nanoparticles // Nanostructures for Novel Therapy. –Elsevier, 2017. –P. 1–36.
- 52 Feng S.-H., Li G.-H. Hydrothermal and Solvothermal Syntheses // Modern Inorganic Synthetic Chemistry. –Elsevier, 2017. –P. 73–104.

- 53 Kumar R. Conducting polymers-based photocatalysis for treatment of organic contaminants in water. –Elsevier, 2020. –P. 19.
- 54 Freitas L.F. de et al. Comparison between gold nanoparticles synthesized by radiolysis and by EGCG-driven gold reduction // *Radiat. Phys. Chem.* –Vol. 174. –2020. –P. 108959.
- 55 Zhuiykov S. Structural Chemical Modification of Semiconductor Nano-Crystals // *Nanostructured Semiconductors.* –Elsevier, 2018. –P. 1–52.
- 56 Zhang F., Fan J., Wang S. Interfacial Polymerization: From Chemistry to Functional Materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* –Vol. 59 –№ 49. –2020. –P. 21840–21856.
- 57 Urper G.M. et al. Hollow fiber nanofiltration membranes: A comparative review of interfacial polymerization and phase inversion fabrication methods // *Sep. Sci. Technol.* –Vol. 52 –№ 13. –2017. –P. 2120–2136.
- 58 Khajavi R., Abbasipour M. Controlling nanofiber morphology by the electrospinning process // *Electrospun Nanofibers.* –Elsevier, 2017. –P. 109–123.
- 59 Long Y.-Z. et al. Electrospinning // *Electrospinning: Nanofabrication and Applications.* –Elsevier, 2019. –P. 21–52.
- 60 Kumar R. Conducting polymers-based photocatalysis for treatment of organic contaminants in water. –Elsevier, 2017. P. 19.
- 61 Mazoochi T. et al. Investigation on the morphological characteristics of nanofiberous membrane as electrospun in the different processing parameters // *Int. J. Ind. Chem.* –Vol. 3 –№ 1. –2012. –P. 2.
- 62 Asmatulu R., Khan W.S. Historical background of the electrospinning process // *Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers.* –Elsevier, 2019. –P. 17–39.
- 63 Singh M., Goyal M., Devlal K. Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials // *J. Taibah Univ. Sci.* –Vol. 12 –№ 4. –2018. P. 470–475.
- 64 Asmatulu R., Khan W.S. Electrospun nanofibers for catalyst applications // *Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers.* –Elsevier, 2019. –P. 153–173.
- 65 Macaraig L., Chuangchote S., Sagawa T. Electrospun SrTiO<sub>3</sub> nanofibers for photocatalytic hydrogen generation // *J. Mater. Res.* –Vol. 29 –№ 1. –2014. –P. 123–130.
- 66 Phoon B.L. et al. Recent developments of strontium titanate for photocatalytic water splitting application // *Int. J. Hydrog. Energy.* –Vol. 44 –№ 28. –2019. –P. 14316–14340.
- 67 Collignon C. et al. Metallicity and Superconductivity in Doped Strontium Titanate // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* –2019. –Vol. 10 –№ 1. –P. 25–44.
- 68 Roy P.K., Bera J. Formation of SrTiO<sub>3</sub> from Sr-oxalate and TiO<sub>2</sub> // *Mater. Res. Bull.* –Vol. 40 –№ 4. –2005. –P. 599–604.
- 69 Fajrina N., Tahir M. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production // *Int. J. Hydrog. Energy.* –Vol. 44 –№ 2. –2019. –P. 540–577.