

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

К.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоныров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы



Әбдікәрімова Үлжан Әмірқызы

«Электроспиннинг әдісімен алынған PAN/SrTiO₃ композиттік
фотокатализатор наноталшықтарының физика-химиялық
қасиеттерін зерттеу»

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

7M07103 – «Материалтану және жана материалдар технологиясы»
білім беру бағдарламасы

Алматы 2025

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ФЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРФЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

К.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

ӘОЖ 54.057 қолжазба құқығында

Әбдікәрімова Ұлжан Әмірқызы

Магистрлік диссертация

«Электроспиннинг әдісімен алынған PAN/SrTiO₃ композиттік фотокатализатор
наноталшықтарының физика-химиялық қасиеттерін зерттеу»

7M07103 - «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы»
білім беру бағдарламасы

Фылыми жетекші

т.ғ.д., профессор



Смагұлов Д.У

«02» 06 2025 ж.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНИТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

Рецензент

Нанобиотехнология

зерт.менгерушісі, PhD



Досжанов Е.О.

«29» 05 2025 ж.

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ
«МНЖИФ» кафедра менгерушісі,
техникалық ғылымдар кандидаты



Какимов У.К.

«02» 06 2025 ж.

Нормабақылау

Техникалық ғылымдар магистрі



Етиш Т.Е.

«02» 06 2025 ж.

Алматы 2025

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ФЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ
МИНИСТРЛІГІ

К.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ә.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

БЕКІТЕМІН

«МНЖИФ» кафедра менгерушісі,
техникалық ғылымдар кандидаты

 Кәкимов У.К.

«02 » 06 2025ж.

Магистрлік диссертацияны орындауға

ТАПСЫРМА

Білім алушы: Әбдікәрімова Ұлжан Эмірқызы

Тақырыбы: «Электроспиннинг әдісімен алынған PAN/SrTiO₃ композиттік фотокатализатор наноталшықтарының физика-химиялық қасиеттерін зерттеу»

Университет ректорының "4" желтоқсан 2023 жылғы №548-П/Ө бүйрүғымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі "5" маусым 2025 ж.

Магистрлік диссертацияның бастапқы берілістері:

1) PAN/SrTiO₃ композиттік фотокатализатор наноталшықтарының екі түрлі әдіспен синтезделуі;

2) Синтезделген композиттердің сипаттамаларын алу,

Магистрлік диссертацияда қарастырылған мәселелер:

1) Суды органикалық ластаушылардан, осның ішінде тетрациклин антибиотигінен фотокатализикалық жолмен тазарту;

2) Екі түрлі әдіспен алынған фотокатализатор наноталшықтардың фотокatalитикалық қасиеттерін тексеру.

Ұсынылған негізгі әдебиет 9 атаудан тұрады.

- Visible Light-Driven Photocatalysis of Al-Doped SrTiO₃: Experimental and DFT Study // by Ulzhan Abdikarimova, Madina Bissenova, Nikita Matsko, Aidos Issadykov, Igor Khromushin, Tatyana Aksanova, Karlygash Munasbayeva, Erasyl Slyamzhan, Aigerim Serik // Molecules 2024, 29(22), 5326; <https://doi.org/10.3390/molecules29225326>

1. Investigating and correlating the photocatalytic activity of synthesised strontium titanate nanopowder with calcination temperature // Zhenisbek Kuspanov, Aigerim Serik, Alisher Tattibay, Aibol Baratov, Ulzhan Abdikarimova, Madina Bissenova, Mukhtar Yeleyev, Sayabek Sakhiev, Chingis Daulbayev // *Environmental Technology & Innovation*, Volume 36, November 2024, 103852, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103852>

2. Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution via Cocatalyst Loaded Al-doped SrTiO₃ // Zh. Kuspanov, A. Serik, A. Baratov, U. Abdikarimova, N. Idrissov, M. Bissenova, Ch. Daulbayev // Eurasian Chemico-Technological Journal, 26(3), 133-140, 22-10-2024, <https://doi.org/10.18321/ectj1636>

3. Серик, А., Куспанов, З., Биссенова, М., Идрисов, Н., Елеуов, М., Умирзаков, А. и Даулбаев, Ч. (2024). Эффективная фотокаталитическая деградация сульфаметоксазола с использованием нановолокон PAN/SrTiO₃. Журнал по инжинирингу водных процессов , 66 , <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106052>

4. Серик, А., Идрисов, Н., Баратов, А., Диков, А., Кислицин, С., Даулбаев, Ч. и Куспанов, З. (2024). Недавний прогресс в фотокаталитическом применении электропряденных нановолокон: обзор. *Молекулы* , 29 (20), 4824. <https://doi.org/10.3390/molecules29204824>

5. Куспанов, З., Серик, А., Баратов, А., Абдикирович, У., Идрисов, Н., Биссенова, М. и Даулбаев, Ч. (2024). Эффективное фотокаталитическое выделение водорода с помощью сокатализатора, загруженного Al-легированным SrTiO₃. Евразийский химико-технологический журнал , 26 (3), 133-140. <https://doi.org/10.18321/ectj1636>

6. Д. Папаяннаки, М. х. Белай, Гонсалвес ЖЗК, Э. Роботти, А. Бианко-Превост, Р. Бинетти , П. Кальца\ Мониторингтен тазартуға дейін: судың сапасын қалай жақсартуға болады: фармацевтика өнеркәсібінің мысалы\ хим. ағылш. Дж. ADV. , 10 (2022) , <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100245>

7. Г. Ерғазиева, З. Құспанов, М. Мамбетова, Н. Құдайбергенов, Н. Мақаева, Ш. Дауылбаев\ CO₂ конверсиясының каталитикалық, фотокаталитикалық және электрокаталитикалық процестеріндегі жетістіктер: қазіргі тенденциялар мен Болашақтың болашағы\ J. CO₂ Util. , 80 (2024) , <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102682>

8. Б. Бақболат , Ш. Дауылбаев , Ф. Сұлтанов , Р. Бейсенов , А. Өмірзаков , А. Мереке, А. Бекбаев, И. Чупраков\ Сутекті оқшаулау және фотодеградация процестеріндегі TiO₂ негізіндегі фотокатализдегі соңғы әзірлемелер: шолу\ Наноматериалдар, 10 (2020), Б. 1790, <https://doi.org/10.3390/nano10091790>

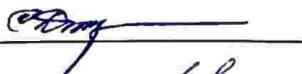
**Магистрлік диссертацияны дайындау
КЕСТЕСІ**

Бөлім атаулары, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Әдеби шолу	15.07.2024- 25.09.2024	Әдебиеттерді зерттеу
Тәжірибелік бөлім	25.09.2024- 12.04.2025	Зерттеу, нәтиже шығару
Магистрлік диссертацияны алдын-ала қорғау	29.04.2025	Корытынды талдау

Магистрлік диссертация бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған диссертацияға қойған қолтанбалары (жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлімдер атауы	Ғылыми жетекші, кеңесшілер (аты-жөні, тегі, ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолтанба қойылған мерзімі	Қолы
Әдеби шолу	Смағұлов Д.У т.ғ.д., профессор	02.06.2025	
Тәжірибелік жұмыстар	Смағұлов Д.У т.ғ.д., профессор	02.06.2025	
Норма бақылау	Етіш Талшын т.ғ.м., оқытушы	02.06.2025	

Ғылыми жетекшісі



Смағұлов Д.У.

Тапсырманы орындауға алған студент



Әбдікәрімова Ұ.Ә.

Күні «02» 06 2025 жыл

АННОТАЦИЯ

Бүгінгі таңда су қорының тазалануы және қайта өнделуі жаһандық маңызды экологиялық мәселелердің бірі болып табылады. Осыған байланысты ұсынылып отырған магистрлік диссертацияда жоғары фотокатализаторлық қасиетке ие сокатализаторды әзірлеп, олардың көмегімен суды органикалық ластаушы заттардан, атап айтқанда тетрациклин антибиотигінен тазарту шаралары қолға алынған. Магистрлік диссертацияда $PAN/SrTiO_3$ композиттік фотокатализатор наноталшықтарын электроспиннинг әдісі арқылы алу және алынған композиттердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу әдістерін игеру және қолдану, нәтижелерге сай диаграммалар тұрғызу қарастырылған.

Жұмыста $PAN/SrTiO_3$ композиттік фотокатализатор наноталшықтарын гидротермиялық және электроспиннинг әдісі арқылы синтездеп, олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу, сондай-ақ зерттеу нәтижелерін дұрыс пайымдай білу жұмыстары жүргізілгені көрсетілді. Зерттеу жұмыстары РДТ, СЭМ, ТЭМ, УК-К ДРС әдістері арқылы зерттелді.

Сонымен қатар, зерттеу жұмыстарында $PAN/SrTiO_3$ композиттік фотокатализатор наноталшықтарының морфологиясының $RhCl_3$, K_2CrO_4 және $Co(NO_3)_2$ жүктемелері қосылғанда өзгеріске ұшырауы талданды. Композиттік фотокатализаторлардың фотокатализаторлық белсенділігі көрінетін жарықтың әсерінен тетрациклин антибиотигінің ыдырау тиімділігі арқылы бағаланып, фотодеградация процестерінің кинетикасы және тұрақтылығы зерттелді. Алынған нәтижелер негізінде деградация тиімділігі мен реакция жылдамдығы диаграммалар мен графиктер түрінде ұсынылды.

АННОТАЦИЯ

Сегодня проблема очистки и переработки водных ресурсов является одной из наиболее актуальных экологических задач во всем мире. В этой связи в представленной магистерской диссертации разработаны сокатализаторы с высокими фотокатализитическими свойствами, с использованием которых предпринимаются меры по удалению органических загрязнителей из воды, в частности антибиотика тетрациклина. В магистерской диссертации предусмотрен синтез композитных фотокатализаторных нанотрубок PAN/SrTiO₃ методом электроспиннинга, освоение и применение методов исследования физико-химических свойств полученных композитов, а также построение диаграмм на основе полученных результатов.

В работе показано, что были проведены исследования по синтезу композитных фотокатализаторных нанотрубок PAN/SrTiO₃ с использованием гидротермального и электроспиннингового методов, изучению их физико-химических характеристик, а также корректной интерпретации результатов исследования. Исследования выполнялись с применением методов РСА, СЭМ, ПЭМ и УФ-В ДРС.

Кроме того, в ходе исследовательской работы было проанализировано, изменяется ли морфология композитных фотокатализаторных нанотрубок PAN/SrTiO₃ при добавлении нагрузок RhCl₃, K₂CrO₄ и Co(NO₃)₂. Фотокатализическая активность композитных фотокатализаторов оценивалась по эффективности разложения антибиотика тетрациклина под воздействием видимого света, исследовались кинетика и стабильность процессов фотодеградации. На основе полученных данных эффективность деградации и скорость реакции были представлены в виде диаграмм и графиков.

ABSTRACT

Today, the purification and treatment of water resources is one of the most pressing environmental challenges worldwide. In this regard, the presented master's thesis focuses on the development of cocatalysts with high photocatalytic properties, which are used to remove organic pollutants from water, particularly the antibiotic tetracycline. The thesis involves the synthesis of PAN/SrTiO₃ composite photocatalyst nanotubes using the electrospinning method, the application and mastery of methods for investigating the physicochemical properties of the obtained composites, as well as the construction of diagrams based on the results.

The study demonstrates that research was conducted on the synthesis of PAN/SrTiO₃ composite photocatalyst nanotubes using both hydrothermal and electrospinning methods, the investigation of their physicochemical characteristics, and the correct interpretation of the research results. The investigations were carried out using XRD, SEM, TEM, and UV-Vis DRS methods.

Furthermore, the research analyzed whether the morphology of the PAN/SrTiO₃ composite photocatalyst nanotubes changes upon the addition of RhCl₃, K₂CrO₄, and Co(NO₃)₂ loadings. The photocatalytic activity of the composite photocatalysts was evaluated based on the efficiency of tetracycline antibiotic degradation under visible light, and the kinetics and stability of the photodegradation processes were studied. Based on the obtained data, the degradation efficiency and reaction rate were presented in the form of diagrams and graphs.

**Университеттің жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаменті
директорының ұқсастық есебіне талдау хаттamasы**

Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры көрсетілген еңбекке қатысты дайындалған Плагиаттың алдын алу және анықтау жүйесінің толық ұқсастық есебімен танысқанын мәлімдейді:

Автор: Әбдікәрімова Ұлжан Әмірқызы

Тақырыбы: Электроспиннинг әдісімен алынған PAN/SrTiO₃ композиттік фотокатализатор наноталшықтарының физика-химиялық қасиеттерін зерттеу

Жетекшісі: Смагулов Д.У.

1-ұқсастық коэффициенті (30): 0,3

2-ұқсастық коэффициенті (5): 0

Дәйексөз (35): 0.1

Әріптерді аудыстыру: 4

Аралықтар: 0

Шагын кеңістіктер: 24

Ақ белгілер: 0

Ұқсастық есебін талдай отырып, Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры келесі шешімдерді мәлімдейді :

- Ғылыми еңбекте табылған ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді. Осыған байланысты жұмыс өз бетінше жазылған болып санала отырып, қорғауга жіберіледі.
- Осы жұмыстагы ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді, бірақ олардың шамадан тыс көптігі еңбектің құндылығына және автордың ғылыми жұмысты өзі жазғанына қатысты күмән тудырады. Осыған байланысты ұқсастықтарды шектеу мақсатында жұмыс қайта өндөуге жіберілсін.
- Еңбекте анықталған ұқсастықтар жосықсыз және плагиаттың белгілері болып саналады немесе мәтіндері қасақана бұрмаланып плагиат белгілері жасырылған. Осыған байланысты жұмыс қорғауга жіберілмейді.

Негіздеме:

Kүні

26.05.2025

Кафедра менгерушісі

Какимов У.К.

РЕЦЕНЗИЯ

магистрлік диссертациялық жұмысы бойынша

Әбдікәрімова Ұлжан Әмірқызы

7M07103 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» білім беру
бағдарламасы

Тақырыбы: «Электроспиннинг әдісімен алынған PAN/SrTiO₃ композиттік
фотокатализатор наноталшықтарының физика-химиялық қасиеттерін зерттеу»

Орындалды:

- а) Графикалық бөлім 16 парапттарда
б) түсіндірме жазба 60 беттерінде

ЖҰМЫСКА ЕСКЕРТУЛЕР

Магистрлік диссертациялық жұмыста PAN/STO@Al/Rh/Cr/Co негізіндегі композитті
наноталшықтардың әртүрлі синтез әдістері мен олардың фотокатализикалық белсенділігі
арасындағы өзара байланыс терең және жүйелі түрде зерттелген. Автор электроспиннинг
арқылы алынған үлгілер мен гидротермалды модификацияланған композиттерді
салыстырып, құрылымдық біртектілік, морфология, масса жоғалту, фотогенерацияланған
заряд тасымалдау процесі сияқты негізгі параметрлерді нақты сипаттаған.

Зерттеу нәтижелері гидротермалды әдістің фотокатализикалық белсенділікті
арттыруда тиімді екенін дәлелдеді. Өсіреле тетрациклин ыдырауындағы жоғары нәтиже
(85,42 %) бұл тәсілдің практикалық маңызын көрсетеді. Сонымен қатар, жұмыста
қолданылған аналитикалық әдістер (СЭМ бейнелеу және т.б.) сенімді нәтижелер беріп,
корытындылардың нақтылығын арттырган. Жалпы, диссертациялық зерттеу қазіргі су
тазарту саласының өзекті мәселелерін шешуге бағытталған және экологиялық жағынан
қауіпсіз, тиімді технологияларды дамытуға елеулі үлес қоса алады. Жұмыс ғылыми
талаптарға сай орындалған.

Жұмысты бағалау

Барлық койылған ғылыми міндеттер магистрант толық көлемде орындалды.
Жұмыстың басты артықшылықтарының қатарына келесілерді жатқызуға болады:

Шетелдік және отандық ғылыми әдебиеттерге терең және жан-жақты талдау
жүргізілген; алынған нәтижелердің тәжірибелі маңыздылығы, оларды болашақта
фотокатализдік құрылғыларда қолдану мүмкіндігі.

Жүргізілген талдау негізінде жұмысты 96%-ға дейін бағалаймын. Магистрант
Әбдікәрімова Ұлжан Әмірқызы 7M07103 - «Материалтану және жаңа материалдар
технологиясы» білім беру бағдарламасы бойынша магистр дәрежесін алуға лайық деп
есептеймін.

Рецензент

Нанобиотехнология

зерт.менгерушы, PhD

Досжанов Е. О.

«29» 05 2025 ж.



ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ ПІКІРІ

магистрлік диссертациялық жұмысы бойынша

Әбдікәрімова Ұлжан Әмірқызы

7M07103 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» білім беру
бағдарламасы

Тақырыбы: «Электроспиннинг әдісімен алынған PAN/SrTiO₃ композиттік
фотокатализатор наноталшықтарының физика-химиялық қасиеттерін зерттеу»

Магистранттың «PAN/STO@Al/Rh/Cr/Co негізіндегі композитті
наноталшықтардың синтез әдістерінің фотокатализикалық белсенділікке әсері»
тақырыбындағы диссертациялық жұмысы заманауи ғылымдағы өзекті бағыттардың бірі –
коршаған ортаны ластаушы тұрақты органикалық қосылыстарды, соның ішінде
антибиотиктерді ыдырату жолымен жою мәселесіне арналған.

Зерттеу барысында магистрант PAN негізіндегі талшықтарды түрлі тәсілдермен
синтездел, алынған композиттердің күрьылымын, морфологиясын және
фотокатализикалық белсенділігін салыстырмалы түрде талдады. Әсіресе, гидротермиялық
модификацияланған композиттердің тиімділігі жоғары екені дәлелденіп, алынған
нәтижелердің ғылыми жаңалығы мен практикалық маңызы анық көрсетілді.

Магистрант зерттеу жұмысын орындау кезінде өзін жауапты, ізденимпаз және
зерттеу жүргізуге қабілетті жас зерттеуші ретінде көрсетті. Жұмыс ғылыми талаптарға
толық сай келеді және қоргалуға ұсынылады. Жұмысқа деген ынталасын ескере отырыш,
магистрант жұмысын 97 % – «өткөн жағдай» деп бағалаймын.

Ғылыми жетекші

т.ғ.д., профессор

Смағұлов Д.У

«02» 06 2025 ж.

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	10
1	ӘДЕБИ ШОЛУ	11
1.1	Органикалық ластағыштармен байланысты экологиялық мәселелер	11
1.2	Органикалық ластағыштардың фотокаталитикалық ыдырауы	13
1.3	Фотокатализаторларды алу және олардың жұмыс принципі	17
1.4	Композиттік фотокаталитикалық жүйелерді алу	19
1.5	Электроспиннинг әдісінің физика-химиялық негіздері және қолданылуы	20
1.6	Электроспиннинг параметрлері	22
1.7	Зерттеу міндеттерін қою	25
2	ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕМЕЛЕРИ	28
2.1	Материалдар және реактивтер	28
2.2	SrTiO ₃ синтезі	28
2.3	SrTiO ₃ @Al синтезі	28
2.4	SrTiO ₃ @Al/Rh/Cr /Co синтезі	29
2.5	PAN/SrTiO ₃ @Al/Rh/Cr/Co синтезі	30
2.6	PAN/SrTiO ₃ @Al/Rh/Cr/Co наноталшықтарының гидротермиялық әдіспен синтезі	31
2.7	Алынған үлгілердің сипаттамасы	32
3	ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРИ	39
3.1	Көміртекті наноталшықтардың түзілуіне үлгіні күйдіру және бекіту температурасының әсері	39
3.2	Фотокаталитикалық ыдырау	40
3.3	Фотокаталитикалық эффективтілікке әсер ететін факторлар ҚОРЫТЫНДЫ	43
	БЕЛГІЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	50
	АНЫҚТАМАЛАР	51
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	52
		54

КІРІСПЕ

Бұғынгі таңда фотокатализ саласындағы зерттеулердің басым бағыттарының бірі - жарыққа сезімталдығы жоғары және заряд тасымалдаушылардың рекомбинациясын барынша тежейтін жаңа материалдарды әзірлеу болып табылады. SrTiO_3 негізіндегі фотокатализаторлар бұл талаптарға сай келетін перспективті материалдар қатарына жатады. Бұл материал кең тыйым салынбаған жолаққа ие және термиялық тұрақтылығы жоғары, сондықтан ол әртүрлі легирлеу әдістері арқылы оңай түрлендіріліп, көрінетін жарықта белсенділігін арттыруға болады. Әсіреке алюминий, родий, хром және кобальт сияқты элементтермен легирлеу арқылы SrTiO_3 фотокатализаторының спектралды сезімталдығын және электрон-кемтіктік жұптардың тиімді бөлінуін қамтамасыз етуге болады. Электроспиннинг әдісі арқылы алынған наноталшықтар жоғары беттік ауданға ие және олардың құрылымы жеңіл түрде модификацияланатын болғандықтан, фотокатализаторларды осы ортада орналастыру олардың белсенділігі мен тұрақтылығын арттыра алады. Сонымен қатар, бұл әдіс арқылы алынған материалдар механикалық беріктікке ие, оларды сұзгі немесе реактор жүйелерінде тиімді қолдануға болады. Электроспиннинг арқылы алынған композиттердегі фотокатализатор бөлшектері наноталшықтардың бетінде біркелкі таралуы тиіс, себебі бұл фактор фотокатализаторлық реакцияның тиімділігіне тікелей әсер етеді. Алайда бөлшектердің шоғырланып қалуы немесе неровномерлі таралуы материалдың белсенділігін төмендетуі мүмкін. Гидротермиялық әдіс болса, жоғары температура мен қысым жағдайында ерітіндіден кристалдық құрылымдарды өсіруге мүмкіндік береді. Бұл тәсілмен фотокатализатордың морфологиясын нақты бақылауға, сондай-ақ көп фазалы немесе көп компонентті жүйелерді біртұтас құрылымға біріктіруге болады. Гидротермиялық өндіріс нәтижесінде алынған наноқұрылымдар жақсы кристалдық қасиетке ие болып, олардың беткі ауданы да айтартықтай үлкен болады. Сонымен қатар бұл әдіс арқылы PAN негізіндегі талшықтардың бетіне фотокатализатор бөлшектерін біркелкі отырғызуға мүмкіндік туып, олардың ұзақ мерзімді жұмыс барысында еріп кетуін азайтуға септігін тигізеді. Осы жұмыс аясында алынған материалдардың морфологиялық және құрылымдық сипаттамалары электронды микроскопия, рентгендік дифракция және инфрақызыл спектроскопия әдістері арқылы зерттелді. Сонымен қатар олардың фотокатализаторлық белсенділігі модельді ластағыш ретінде таңдалған тетрациклин антибиотигінің ыдырау жылдамдығы арқылы бағаланды. Әртүрлі синтез әдістерінің әсерін салыстыру арқылы композиттің құрылымы мен қасиеттері арасындағы өзара байланысты анықтау мақсат етіліп, осы бағытта жұмыстар жүргізілді.

1. ЭДЕБИ ШОЛУ

1.1 Органикалық ластағыштармен байланысты экологиялық мәселелер

Органикалық ластағыштармен байланысты экологиялық мәселелер қазіргі таңда жаһандық деңгейде өзекті болып отыр. Атап айтқанда, тұрмыстық, ауыл шаруашылығы және өндірістік көздерден шығатын түрлі органикалық ластағыштар - мысалы, пестицидтер, дәрілік заттар, бояғыштар, фенолдар мен түрлі еріткіштер - табиғи ортаға түсіп, адам денсаулығы мен әкімшілікке зиян келтіреді. Бұл қосылыстардың көпшілігі биологиялық жолмен қын ыдырайды және суда, топырақта ұзақ уақыт сақталып, биожинақталу қасиетіне ие.

Мысалы, антибиотиктер сияқты фармацевтикалық қалдықтар су көздерінде микробиологиялық тепе-тендікті бұзып, антибиотиктерге төзімді бактериялардың пайда болуына ықпал етеді. Ауыл шаруашылығында қолданылатын гербицидтер мен пестицидтер де топырақ пен жер асты суларын ластап, ұзақ мерзімді әсер қалдырады. Сонымен қатар, өндірістік қалдықтардан шығатын бояғыштар, мұнай өнімдері мен органикалық еріткіштер фотосинтезі шектеп, суда тіршілік ететін организмдердің өмір сүруіне кедергі келтіреді [1, 2].

Бүгінгі таңда судың ластануы экология мен адам денсаулығына елеулі теріс әсер ететін негізгі мәселелердің бірі болып табылады. Судың ластануының негізгі себебі химия өнеркәсібінің қарқынды дамуына байланысты шығындылар деуге болады [4]. Біріккен Ұлттар Ұйымы 2021 жылы жүргізген зерттеулерге сәйкес, 89 елдегі зерттеушілер зерттеген 75 000-нан астам су айдындарының 40% - дан астамында ластаушы заттардың мөлшері жоғарылаған [5]. Егер ұлғаюын ескерсек су ресурстарының тұрмыстық қалдықтармен ластануы демографиялық өсу есебінен су тапшылығы жаһандық ауқымдағы мәселеге айналады [6]. Шығындылар мен ластаушы заттардың көп бөлігі фармацевтикалық препараттардан, пестицидтерден, бояғыштардан бастап кәдімгі өнеркәсіптік органикалық қалдықтарға дейін органикалық қосылыстардың кең ауқымы болып табылады. 2004 жылы қабылданған органикалық ластаушы заттардың шығындыларын азайту және тоқтату туралы Стокгольм конвенциясына қарамастан, 2030 жылға қарай химиялық заттардың әлемдік сатылымының 6,6 трлн евроға дейін өсуі және көптеген жаңа химиялық заттар мен материалдардың пайда болуы ағынды сулардың органикалық ластаушы заттармен ластану қаупінің артып келе жатқанын көрсетеді [7].

Мәселен, мысалы, қоршаған ортаның органикалық ластағыштармен ластануы олардың белсенді және кең қолданылуына байланысты маңызды экологиялық мәселеге айналады [8]. Олардың көпшілігі табиғи түрде ыдырамайтынын ескере отырып, оларды әртүрлі акваторияларда табу оларды жоюодың жаңа әдістерін әзірлеу қажеттілігіне әкеледі [9]. Мәселен, тетрациклин антибиотигі медицинада және ауыл шаруашылығында кеңінен

қолданылады, су экожүйелерінде 20 нг/л дейінгі концентрацияда кездеседі, бұл антибиотикке төзімділік мәселесін қүшейтеді [10]. Сонымен қатар, тіпті қоршаған ортадағы антибиотиктердің төмен мөлшері адам денсаулығы мен экологиялық қауіпсіздікке үлкен қауіп төндіруі мүмкін [11]. Дүниежүзілік Денсаулық Сақтау Ұйымының (ДДСҰ) және Экономикалық Үнтымақтастық және Даму Ұйымының (ЭЫДҰ) болжамдары да көңіл көншітпейді, оған сәйкес 2005 жылғы деңгеймен салыстырғанда 2035 жылға қарай соңғы сатыдағы антибиотиктерге төзімділіктің екі есе өсуі күтілуде, бұл болашақта антибиотиктердің тұтынудың айтарлықтай өсетінін көрсетеді [12]. Антибиотиктердің табиғи түрде жиналуы су қоймаларында олардың әсеріне төзімді микроорганизмдердің дамуына ықпал етеді, бұл қоғамдық денсаулыққа айтарлықтай қауіп төндіреді. Антибиотиктер қазіргі замандағы инфекциялық ауруларды емдеуде кеңінен қолданылатын тиімді дәрілік заттар болып табылады. Дегенмен, олардың шамадан тыс және бақылаусыз пайдаланылуы, сондай-ақ дұрыс кәдеге жаратылмауы қоршаған ортаға елеулі қауіп төндіреді. Антибиотиктердің едәуір бөлігі адам немесе жануар ағзасында толық ыдырамай, табиғи ортаға - атап айтқанда, су жүйелеріне, топыраққа және шөгінділерге - ағынды сулар арқылы түседі. Бұл жағдай микробиологиялық тепе-тендіктің бұзылуына, антибиотиктерге төзімді бактериялардың (АТБ) пайда болуына және таралуына ықпал етеді. Антибиотиктерге төзімділік қазіргі таңда жаһандық денсаулық сақтау жүйесіне үлкен қатер төндіруде, өйткені ол кейбір бактерияларға қарсы емдеуді тиімсіз етеді. Сонымен қатар, антибиотиктердің экожүйеге ұзак мерзімді әсері топырақтағы және судағы тірі ағзалардың метаболизміне, өсуіне және көбеюіне көрі әсерін тигізуі мүмкін. Ауыл шаруашылығында және мал шаруашылығында қолданылатын антибиотиктер де топыраққа тыңайтқыштар арқылы еніп, жерусті және жерасты суларын ластайды. Қазіргі кезде антибиотиктердің қоршаған ортадан толықтай жою қынға соғады, өйткені олар тұрақты химиялық құрылымға ие және дәстүрлі тазарту әдістеріне төзімді. Осыған байланысты ғылыми қауымдастық антибиотиктердің тиімді жою және олардың таралуын шектеу мақсатында заманауи әдістерді, соның ішінде фотокаталитикалық тазарту технологияларын зерттеуде. Бұл технологиялар антибиотик молекулаларын зиянсыз қосылыстарға дейін ыдыратуға мүмкіндік береді, осылайша қоршаған ортаны қорғауға және антибиотиктерге төзімділіктің таралуын азайтуға септігін тигізеді. Антибиотиктерге төзімділік медициналық терапияның тиімділігін едәуір төмендетеді, жүқпалы ауруларды емдеуді қынданатады және олардың таралу қаупін арттырады. Антибиотиктермен байланысты ең маңызды экологиялық мәселелердің бірі - оларға төзімді бактериялардың пайда болуы және таралуы. Суда антибиотиктердің болуы төзімді штамдардың өмір сүруіне және көбеюіне ықпал ететін селективті қысым жасайды, бұл олардың одан әрі таралуына әкеледі. Сонымен қатар, антибиотиктер су экожүйелеріне теріс әсер етіп, табиғи микробтың тепе-тендікті бұзыу мүмкін. Олардың пайдалы микроорганизмдерге әсері биогеохимиялық циклдердің бұзылуына, соның

ішінде органикалық заттардың ыдырау процестері мен қоректік заттардың айналымына әкелуі мүмкін. Кейбір антибиотиктер сулы ортада ұзақ уақыт сақталуы мүмкін, бұл экожүйелердің тұрақты ластануына әкеледі. Олар су ағзаларының тіндерінде биоаккумуляция процестері арқылы жиналып, антибиотиктердің қоректік тізбек арқылы берілу қаупін тудыруы мүмкін. Ауыз судағы антибиотиктердің мөлшері әдетте адамдар үшін қауіпті деңгейге жетпесе де, су қоймаларында төзімді бактериялардың болуы емдеу қын инфекцияларға шалдығу ықтималдығын арттырады [13, 14].

1.2 Органикалық ластағыштардың фотокатализикалық дамуы

Органикалық ластағыштарды (бояғыштар, пестицидтер, фармацевтикалық заттар, әсіресе антибиотиктер) қоршаған ортадан тиімді жою - қазіргі кездегі өзекті экологиялық және технологиялық мәселелердің бірі. Бұл мәселеге шешім ретінде фотокатализикалық технологиялар белсенді түрде зерттелуде. Фотокатализ - жарықтың әсерінен катализатор бетінде жүретін химиялық реакциялар арқылы органикалық заттарды зиянсыз өнімдерге (мысалы, CO_2 мен H_2O) дейін толық ыдыратуға мүмкіндік береді. Бұл процесс дәстүрлі тазарту әдістеріне қарағанда тиімді, себебі ол жоғары реакциялық қабілетке ие, екінші реттік ластану туындалатпайды және кең ауқымды органикалық қосылыстарды ыдырата алады.

Бұл мәселелерді шешу үшін қазіргі уақытта тиімді әрі экологиялық таза технологиялар қажет. Осындағы әдістердің бірі ретінде фотокатализ кеңінен зерттелуде, себебі ол зиянды органикалық заттарды қоршаған ортаға бейтарап қосылыстарға - мысалы, көмірқышқыл газы мен суға - дейін ыдыратуға қабілетті. Сонымен қатар, фотокатализ процестерінде күн сәулесін пайдалануға болады, бұл технологияны энергияны үнемдейтін әрі тұрақты етеді. Демек, органикалық ластағыштармен байланысты экологиялық қауіп-қатерлердің азайтуда жаңа буындағы фотокатализаторларды жасау мен қолдану стратегиялық маңызды бағыт болып саналады [3].

Фотокатализикалық процестердің тиімділігі көп жағдайда қолданылатын материалдың (фотокатализатордың) түріне, оның морфологиясына, кристалдық құрылымына, жарықты жұту қабілетіне және электронды-кемтік жұптардың рекомбинация жылдамдығына байланысты болады. Көп жағдайда TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , BiVO_4 және басқа жартылай өткізгіштер фотокатализатор ретінде қолданылады. Соңғы жылдары бұл материалдарды модификациялау (легирлеу, композиттер жасау, гетероқұрылымдар түзу, беткі функционалдыру) арқылы олардың көрінетін жарықтағы белсенділігі мен жалпы фотокатализикалық өнімділігі едәуір арттырылуда.

Фотокатализ - бұл жарық энергиясын пайдалана отырып, химиялық реакцияларды жеделдететін үдеріс. Бұл әдіс қоршаған ортаны ластаушы заттардан тазартуда, соның ішінде органикалық ластағыштар, ауыр металдар және антибиотиктерді жоюда кеңінен зерттелуде. Фотокатализ процесінде

жартылай өткізгіш материалдар, мысалы, титан диоксиді (TiO_2), цинк оксиді (ZnO), және стронций титанаты ($SrTiO_3$) сияқты катализаторлар жарықтың әсерінен қозып, электрондар мен кемтіктер генерациялайды. Бұл заряд тасымалдаушылар суды және оттегіні белсенді түрлерге (мысалы, гидроксил радикалдары мен супероксид иондарына) айналдырып, зиянды заттарды ыдыратады. Соңғы жылдары көрінетін жарық диапазонында белсенді фотокатализаторлар жасау үшін легирлеу, гетерокұрылымдар құру және бірөлшемді наноқұрылымдарды пайдалану сияқты әдістер қеңінен қолданыла бастады. Бұл тәсілдер арқылы фотокатализдің тиімділігі арттырылып, оның нақты қолданбаларда - мысалы, тұрмыстық және өнеркәсіптік ағынды суларды тазарту - қолданылу мүмкіндігі артуда. Демек, фотокатализ - экологиялық тұрақты технологияларды дамытудың маңызды бағыттарының бірі ретінде қарастырылады.

Фотокатализдің тиімді жұмыс істеуі үшін қолданылатын жартылай өткізгіш материалдардың кристалдық құрылымы, бетінің морфологиясы және электрондық қасиеттері аса маңызды. Мысалы, $SrTiO_3$ сияқты материалдар жоғары тұрақтылық пен кең жарық сініру қабілетімен ерекшеленеді, бұл олардың фотокатализитикалық белсенділігін арттырады. Сонымен қатар, 1D наноталшықтар мен нанобөлшектерді Электроспиннинг немесе химиялық бу фазасында тұндыру (ХБФТ) сияқты әдістер арқылы алу фотокатализаторлардың беткі ауданын ұлғайтып, жарық сәулесін тиімді пайдалану мүмкіндігін береді. Бұл наноқұрылымдар фотокатализ үдерісінде реакциялық ортаны жақсартып, ластағыш заттардың ыдырау жылдамдығын жоғарылатады. Қазіргі уақытта фотокатализаторларды онтайландыру үшін легирлеу элементтерін енгізу, гетерокұрылымдар жасау және беттік модификациялау әдістері қеңінен қолданылады, бұл материалдардың жарыққа сезімталдығын және заряд тасымалдау тиімділігін арттырады. Осылайша, фотокатализ экологияның қорғауда, сумен жабдықтау және ауаның тазалығы саласында перспективті әрі экологиялық қауіпсіз технология ретінде дамуда.

Фотокатализ технологиясының дамуы экологиялық мәселелерді шешуде маңызды рөл атқаруда, әсіресе сумен және ауамен ластануды азайту саласында. Қазіргі кезде фотокатализаторларды жетілдіру үшін жаңа материалдар мен композиттік жүйелер әзірленуде, олар жарықтың көрінетін спектрінде де тиімді жұмыс істей алады. Мысалы, TiO_2 және ZnO сияқты дәстүрлі фотокатализаторлар УК сәулесінің әсерінен ғана белсенді болса, легирлеу және гетерокұрылымдар арқылы олардың жарық сініру спектрін кеңейтуге болады. Бұл әдістер арқылы жарық энергиясын толығырақ пайдаланып, химиялық реакциялардың жылдамдығын арттыруға мүмкіндік туады. Сонымен қатар, фотокатализ үдерісінде пайда болатын белсенді оттегі және гидроксил радикалдары сияқты күшті тотығу агенттері органикалық және бейорганикалық ластағыштарды толық ыдыратуға септігін тигізеді. Бұл тәсілдер антибиотиктер, ауыр металдар және түрлі химиялық заттар сияқты күрделі ластағыштарды тиімді жоюға мүмкіндік береді. Осылай жетістіктер фотокатализдің экологиялық технологиялар саласындағы қолданылу аясын

кеңейтіп, өнеркәсіптік және тұрмыстық қалдық суларды тазарту үшін тиімді шешімдер ұсынады. Сонымен қатар, фотокатализ материалдарының микрокұрылымдарын және нанокұрылымдарын басқару арқылы олардың активтілігін арттыру, тұрақтылығын қамтамасыз ету және қайта қолдану мүмкіндігін жоғарылату - бұғаңға күннің өзекті ғылыми-тәжірибелік мәселелерінің бірі болып табылады. Осылайша, фотокатализ - экологияны сақтау мен тұрақты даму мақсатындағы инновациялық технологиялардың бірі ретінде кеңінен танылуда.

Фотокатализдің тиімділігі көбінесе қолданылатын жартылай өткізгіш материалдардың қасиеттеріне байланысты, сондықтан осы материалдардың құрылымы мен морфологиясын жетілдіру маңызды болып табылады. Бірөлшемді наноталшықтар және нанопластиналар сияқты нанокұрылымдар фотокатализ үдерісінде беткі ауданды арттырып, реакцияның жылдамдығын едәуір күштегідей. Сонымен қатар, материалдарды легирлеу арқылы олардың электрондық құрылымын өзгертіп, жарық сініру қасиетін кеңейтуге болады, бұл фотокатализаторлардың көрінетін жарықта да белсенді болуына ықпал етеді. Гетерокұрылымдарды құру, яғни екі немесе одан көп түрлі материалдарды біріктіру фотокатализ үдерісіндегі электрондардың және кемтіктердің тиімді бөлінуіне жол ашып, қайта рекомбинацияны төмендетеді, бұл фотокатализдің жалпы өнімділігін арттырады. Заманауи зерттеулерде SrTiO_3 негізіндегі композиттер кеңінен қолданылып, олардың фотокатализдік қасиеттері түрлі элементтермен легирлену және наноталшықтың формада синтездеу арқылы жақсартылуда. Осылайша, фотокатализдің жоғары өнімділігі мен тұрақтылығын қамтамасыз ету үшін материалдарды дизайндау және синтездеу әдістерін жетілдіру маңызды. Бұл технологиялар қазіргі заманғы экологиялық мәселелерді шешуде тиімді әрі экологиялық таза жолдарды ұсынады, сондықтан фотокатализ экология, медицина және өнеркәсіп салаларында кеңінен қолданылу әлеуетіне ие.

Органикалық ластағыштардың фотокаталитикалық тотығуы кезінде көбінесе гидроксил радикалдары (OH) мен супероксид анион-радикалдары (O_2^-) сияқты белсенді оттегі тұрларі негізгі рөл атқарады. Бұл активті бөлшектер фотогенерирленген электрондар мен кемтіктердің қатысуымен судан және оттегіден түзіледі. Жоғары реакциялық қабілетке ие бұл радикалдар органикалық молекулалардың байланыстарын үзіп, оларды тотыға ыдыратуға себепші болады.

Фотокаталитикалық әдістер экологиялық тұрғыдан қауіпсіз, энергияны аз қажет етеді және күн сәулесін пайдалануға мүмкіндік береді. Сол себепті олар жасыл химия және тұрақты технологиялар саласында маңызды орын алады. Қазіргі зерттеулер фотокатализдің тиімділігін арттырумен қатар, оны практикалық қолдану жолдарын да (мысалы, ағынды суларды тазарту, ауаны залалсыздандыру, энергия өндіру) дамытуға бағытталуда.

Ағынды сулардан органикалық ластаушы заттарды кетіру үшін адсорбция сияқты биологиялық және физика-химиялық тазарту әдістеріне негізделген әртүрлі технологиялар қолданылады [19], химиялық тотығу,

мембраналық бөліну және биодеградация. Алайда, бұл процестердің негізгі кемшіліктері тиімділіктің төмендігі, қымбаттығы, тазарту процесінің ұзақтығы және қосымша улы жанама өнімдердің пайда болуы болып табылады. Сонымен қатар, нақты өмірде ластанған ағынды суларда бір уақытта әртүрлі қасиеттері бар органикалық ластаушы заттардың әртүрлі түрлері болуы мүмкін. Осы тұрғыдан алғанда, гетерогенді фотокатализ тұрақтылық, әртүрлі органикалық ластаушы заттардың үйтты емес қайталама өнімдерге толық немесе ішінара ыдырауы, үй ішінде мол күн радиациясын немесе жасанды жарықты пайдалану және қосымша қымбат энергияны қамтамасыз етпеу сияқты артықшылықтарға байланысты үлкен назар аударады.

Фотокаталитикалық процеске сәйкес, энергиясы жолақ енінен үлкен фотондармен сәулеленген жартылай өткізгіштер органикалық ластаушы заттардың ыдырауына бағытталған жоғары реактивті радикалдарды жасауға қабілетті электронды кемтік жұптарын шығарады. Органикалық ластаушы заттардың фотодеградациясы үшін қолданылатын осындай жартылай өткізгіштердің арасында первоскит түріндегі стронций титанаты (SrTiO_3) үйттылық, термодинамикалық және химиялық тұрақтылық, фотокоррозияға төзімділік және тасымалдаушылардың жоғары қозғалғыштығы сияқты тартымды физика-химиялық қасиеттері бар перспективті мультифункционалды материал болып табылады. Алайда, SrTiO_3 (3,2 эВ) кең диапазоны және фотогенерацияланған тасымалдаушылардың жоғары рекомбинациясы күн сәулесінің тек 3-5% құрайтын ультракүлгін сініру спектрін ғана белсендіреді, органикалық ластаушы заттардың ыдырауындағы жалпы фотокаталитикалық тиімділікті айтарлықтай төмендетеді. Жоғарыда сипатталған шектеулерге қарамастан, SrTiO_3 гетеро өтпелі композициялық құрылымдарды құру арқылы фотокаталитикалық тиімділікті жақсартуға мүмкіндік беретін бірегей кристалдық құрылымға ие. Мәселен, жұмыста SrTiO_3 катиондарын валенттілігі төмен металдармен легирлеу туралы хабарланды, бұл жалпы фотокаталитикалық белсенділікке оң әсер етеді. Ti^{4+} -ті төмен валентті Al^{3+} немесе Ga^{3+} немесе Sr^{2+} ионымен алмастыру оттегінің пайда болуына ықпал етеді Бос орындар SrTiO_3 кристалдық торының ішінде, осылайша первоскиттің фотоактивтілігіне теріс әсер ететін жоғары температурада өндеу кезінде пайда болатын Ti^{3+} иондарына негізделген ақаулар санын азайтады. Атап айтқанда, SrTiO_3 зерттеуінде RhCrO_x судың жалпы фотокаталитикалық бөлінуінде тең катализатор ретінде жүктелген Al легирленген, 56% (365 нм) деңгейінде тамаша көрінетін кванттық шығынды (ККШ) көрсетті, ал $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$ және CoOOH тең катализаторларын Al-SrTiO_3 -ке бір уақытта жүктеу кезінде ККШ 350-360 нм-де 96% рекордтық деңгейге жетті. Осы зерттеу негізінде күн сутегін ауқымды өндіру үшін жалпы ауданы 100 m^2 панельді реакторлардан тұратын зауыт әзірленді, бұл фотокатализатордың осы түрінің жоғары тиімділігін көрсетеді.

Сонымен қатар, SrTiO_3 гетерогенді композиттердің құруда негіз бола алатын тұрақты құрылымға ие, бұл жоғарыда сипатталған кемшіліктерді

жоюға ықпал етуі мүмкін. Жағдайлары белгілі SrTiO_3 және көміртекті материалдардың тіркесі, бұл органикалық ластаушы заттардың адсорбциясын жақсартады және фотогенерацияланған зарядтардың тез рекомбинациясын болдырмайды, өйткені графен, графен оксиді, КНТ сияқты көміртекті материалдар бетінің меншікті ауданы жоғары және электр өткізгіштігі жоғары.

1.3 Фотокатализаторларды алу және олардың жұмыс принципі

Суды тазартудың дәстүрлі әдістерінің бірқатар кемшіліктері бар, мысалы, кейбір тазарту технологиялары әртүрлі қайталама аралық өнімдердің пайда болуына әкеледі, ал басқалары қымбат, баяу және органикалық антибиотиктерді жоюда тиімсіз. Дегенмен, тотығу процестері әрқашан суды тазартудың әмбебап әдістері болып саналды, бұл аралық өнімдерді де ыдыратуға мүмкіндік береді. Осы әдістердің ішінде күн энергиясын түрлендіру, тамаша тотығу-тотықсызданды қабілеті, төмен құны, төмен уыттылығы және қоршаған ортаның әртүрлі жағдайларында жұмыс істеу қабілеті арқылы фотокатализ процесі арқылы органикалық ластаушы заттардың ыдырауы перспективті болып табылады [15].

1972 жылы TiO_2 көмегімен ультракүлгін сәулеленудің әсерінен судың фотоэлектрохимиялық ыдырауы ашылғаннан бері [16], осы саладағы жетістіктер айтарлықтай жетістіктерге жетті. Бүгінгі таңда фотокатализаторлардың әртүрлі түрлері белгілі, соның ішінде TiO_2 , SrTiO_3 , NaTaO_3 , ZnO , Co_3O_4 , Fe_2O_3 және т.б. Сондай-ақ 0D, 1D және 3D наноматериалдары бар композиттік және гетерокұрылымдардың барлық түрлері [17]. 1980 жылы Домен алғаш рет титанат стронций (SrTiO_3) қосылысын фотокатализатор ретінде пайдаланудың болашағы зор екенін көрсеткеннен кейін бұл материал су молекуласын жарық арқылы ыдыратып, сутек өндіруде қолдану мақсатында кеңінен зерттелді. Соңғы жылдары SrTiO_3 негізіндегі фотокатализаторлар ірі көлемде қолданылып, мысалы, жалпы ауданы 100 м² болатын фотокаталикалық панельдік реактор жүйесінде пайдаланылды. Әсіресе, алюминиймен легирленген SrTiO_3 фотокатализаторы сутек пен оттекті бөліп шығаратын тиісті сокатализаторлармен селективті жүктелген кезде, жақын ультракүлгін (УК) сәулелер аясында 90%-дан астам кванттық тиімділікке қол жеткізді. Алайда, бұл материалдың айтарлықтай әлеуетіне қарамастан, оның коммерциялық деңгейде фотокатализдік процестерге кеңінен енгізілуіне кедергі келтіретін басты мәселе - фотогенерацияланған электрондар мен кемтіктердің беткі қабатта немесе тор ішінде жоғары жылдамдықпен қайта қосылып кетуі. Сондықтан SrTiO_3 -тің фотокаталитикалық белсенділігін арттыру қазіргі заманғы гетерогенді фотокатализдің негізгі міндеттерінің бірі болып табылады. Бұл мақсатта көптеген ғылыми зерттеулер жүргізіліп, ақаулар инженериясы, морфологияны басқару, сокатализаторларды тұндыру, сондай-ақ композиттік жартылай өткізгіштерді құрастыру сияқты түрлі стратегиялар қолданылды. Дегенмен, бұл жұмыстардың басым бөлігі синтезделмеген, дайын коммерциялық SrTiO_3

ұнтақтарын пайдаланумен шектеледі. Бұл өз кезегінде материалдың құрылымдық, физикалық және химиялық қасиеттеріне әсер ететін синтез әдістерін егжей-тегжейлі зерттеу қажеттілігін алға тартады. Қазіргі таңда SrTiO_3 нанобөлшектері негізінен гидротермиялық, сольвотермиялық, қатты фазалық, золь-гель және басқа да тәсілдер арқылы алынады. Бұл әдістердің әрқайсысының өзіндік артықшылықтары мен шектеулері бар. Мысалы, химиялық синтез әдістері арқылы тәмен температураларда біртекті және жоғары дисперсті ұнтақтар алуға болады, алайда олар ұзак уақыт пен курделі жабдықтарды қажет етеді және өнімнің шығыны аз болады. Қатты фазалық синтез қарапайымдылығымен, арзан болуымен және өндірістік масштабта қолдануға жарамдылығымен ерекшеленеді, бірақ ол жоғары температураларда қажет етеді, бұл өз кезегінде қажетсіз фаза түзілудеріне және материалдың ірі түйіршіктенуіне әкелуі мүмкін. Сонымен қатар, кальцинация температурасының жоғарылауы кристаллиттердің өсуіне себеп болып, олардың өлшемі мен фотокаталитикалық белсенділігі арасында тікелей байланыс қалыптастыратыны байқалды. Осылан орай, жоғары тазалықтағы, біркелкі құрылымды және наномөлшердегі SrTiO_3 бөлшектерін тәмен температурада көп көлемде синтездей алатын қарапайым әрі тиімді әдіс әзірлеу - қазіргі уақытта маңызды ғылыми әрі технологиялық міндеттердің бірі болып отыр. Сонымен қатар, барлық фотокатализаторлар үшін күн сәулесін түрлендірудің кванттық әсерлері әлі де тәмен және фотокаталитикалық жүйенің көрінетін спектрге сезімталдығына байланысты, ол шамамен 50% құрайды, ал ультракұлгін сәулелену күн сәулесінің шамамен 5% құрайды. Басқаша айтқанда, теориялық түрфыдан күн энергиясын сутегіге айналдыру тиімділігіне 600 нм-ден қысқа күн спектрін пайдаланған кезде мәндердің 15% дейін қол жеткізуге болады [18]. Фотокатализатор үшін жарықты электрохимиялық энергияға тиімді түрлендіру келесі параметрлерге байланысты:

- 1) спектрдің көрінетін аймағындағы фотондардың энергиясымен салыстыруға болатын тыйым салынған аймақ (2.0 - 2.4 эВ);
- 2) фотоиндукцияланған электрон-кемтік жұптарының рекомбинациялары санының тәмен мәні;
- 3) су ортасына тәзімділік, температура, қышқыл;
- 4) су молекулаларының еркін диффузиясының болмауы.

Соңғы жылдары фотокатализаторлар суды өндеу процестерінде, соның ішінде органикалық ластағыштардың ыдырауында кеңінен қолданылды. Фотокаталитикалық реакцияларды іске асыру үшін жарық энергиясы фотокатализатордың тыйым салынған аймағының еніне тең немесе одан асуы тиіс. Фотокаталитикалық зерттеу улы аралық бөлімшелер құрмай-ақ органикалық өзара әрекеттесудің толық дамуына әкеледі. Бұл әдіс тұрақты органикалық бояғыштардан ағынды суларды анықтауда тиімді. Мысалы, ультракұлгін сәуленің құрамында жоғары энергиялы фотондар бар, сондықтан кең жолақты катализаторларға жарамды (мысалы, TiO_2 , ZnO). Сонымен қатар, көрінетін жарықтың энергиясы аз, бірақ күн спектрінде көбірек (~45%), демек,

тар жолақты немесе модификацияланған катализаторлар, олар аз энергиямен белсендіріледі. Яғни, катализатор қанша толқын ұзындығын сініре алатынын анықтайды. Күн сәулесінің әсерінен фотокатализатордың өткізу аймағы мен валенттік аймағында электрон мен кемтіктер көбейеді. Алынған электрондар мен кемтіктердің жұптары су молекулаларының тотықсыздану және тотығу реакцияларын белсендіреді; дигидроген (H_2) су молекулаларымен (H_2O) немесе гидроксид иондарымен (OH^-) әрекеттесіп, жоғары тотығу қабілеті бар гидроксил радикалдарын ($OH\cdot$) тұзеді. Сонымен қатар, фотогенерацияланған кемтіктер валенттілік аймағынан тотығу сокатализаторына ауысып, адсорбцияланған органикалық ластаушы молекулалардың немесе H_2O тотығуына ықпал етеді. Яғни, энергиясы фотокатализатордың өткізу қабілеттілігінен асатын жарыққа ұшыраған кезде электрондар (e^-) валенттілік диапазонынан өткізгіштік диапазонына өтіп, валенттілік диапазонында кемтіктер қалдырады. Босатылған электрондар фотокатализатордың бетіндегі адсорбцияланған оттегі молекулаларымен (O_2) әрекеттеседі, нәтижесінде супероксидті радикалдар (O_2 -және $O_2\cdot$) пайда болады. Алынған супероксид пен гидроксил радикалдары шабуыл жасап, хромофорлық құрылымды бұзады. Тотығу-тотықсыздану реакциялары кезінде қарапайым қосылыстарға ыдырайды және бірте-бірте CO_2 , H_2O және басқа да қауіпсіз өнімдерге айналады.

1.4 Композиттік фотокаталитикалық жүйелерді алу

Композиттік фотокаталитикалық жүйелерді алу - қоршаған ортаны ластаушы заттарды тиімді жою және күн сәулесінің энергиясын тиімді пайдалану мақсатында қарқынды дамып келе жатқан бағыттардың бірі. Композиттік жүйелер - екі немесе одан да көп компоненттерден тұратын құрылымдар, олардың әрқайсысы белгілі бір функционалдық рөл атқарады. Бұл тәсіл фотокатализаторлардың жеке қасиеттерін біріктіріп, олардың кемшіліктерін жойып, фотокаталитикалық белсенділікті едәуір арттыруға мүмкіндік береді.

Мысалы, таза жартылай өткізгіш материалдар (TiO_2 , ZnO , $SrTiO_3$ және т.б.) кең тыйым диапазонына ие болғандықтан, олар тек ультракүлгін сәулелерде белсенді болады және электрон-кемтік жұптарының тез рекомбинациясына ұшырайды. Композиттік жүйелерде бір немесе бірнеше модификация әдістері (гетероқұрылым тұзу, легирлеу, наноқосылыстармен қаптау, көміртекті материалдармен біріктіру) арқылы бұл шектеулер еңсеріледі.

Көптеген зерттеулерде көміртекті наноматериалдар (мысалы, графен, көміртекті нанотүтікшелер), металл/металлоид нанобөлшектер (Ag , Au , Pt және т.б.) және полимерлермен қапталған жүйелер тиімді фотогенерация мен заряд тасымалдауды қамтамасыз етіп, радикалдардың түзілуін күшайтетіні дәлелденген. Сонымен қатар, әртүрлі жартылай өткізгіштерді біріктіру (мысалы, $g-C_3N_4/TiO_2$, $BiVO_4/SrTiO_3$ және т.б.) арқылы Z-схема немесе

гетероқұрылымды жүйелер құру электрон-кемтік жұптарының рекомбинациясын азайтып, көрінетін жарықта фотокаталитикалық процестің тиімділігін арттырады.

Осындай композиттік фотокатализаторлар тұрақты, химиялық инерttі, экологиялық таза және ұзақ мерзімді қолдануға бейім болады. Олар ағынды суларды тазарту, зиянды органикалық қосылыстарды ыдырату, сутек өндіру, CO₂-ні қайта өңдеу және басқа да экологиялық және энергетикалық қолданбалар үшін перспективті болып табылады. Осыған байланысты композиттік фотокаталитикалық жүйелерді жобалау және синтездеу қазіргі заманғы материалтану мен жасыл технологиялардың маңызды бағытына айналды.

SrTiO₃ материалының жоғарыда аталған артықшылықтары фотоиндуцирленген зарядтарды тиімді бөлу үшін күрделі гетероқұрылымдарды жасауға мүмкіндік береді. Перспективті тәсілдердің бірі - электроспиннинг әдісі арқылы алынған бірөлшемді (1D) наноқұрылымдарды қолдану [19]. Бірөлшемді наноқұрылымдар электрондардың тасымалдау қасиеттерін жақсартып, электрон-кемтік жұптарының тиімді бөлінуіне және олардың рекомбинация ықтималдығының төмендеуіне ықпал етеді, бұл материалдың фотокаталитикалық белсенділігін арттырады [20, 21, 22]. Сонымен қатар, наноталшық негізіндегі фотокатализаторлар нанобөлшек түріндегі аналогтарымен салыстырғанда жоғары тиімділік көрсетеді [23].

Электроспиннинг алғаш рет 1934 жылы үздіксіз талшықтар өндіруге арналған патент ретінде әзірленген. Әмбебап әдіс ретінде электроспиннинг полимерлерден, бейорганикалық материалдардан және композиттерден диаметрі ондаған нанометрден бірнеше микрометрге дейінгі бірөлшемді (1D) наноталшықтар алуға қолданылады. Әсіресе, басқа әдістермен синтезделген 1D материалдармен салыстырғанда, электроспиннинг арқылы алынған наноталшықтар үлестік бетінің үлкен ауданына, жоғары пішіндік қатынасына және жақсы кемтіктілігіне ие, бұл энергияны түрлендіру және сақтау процестеріне оң әсер етеді. Бұған қоса, электроспиннинг арқылы алынған наноталшықтар түрлі морфология мен құрылымда болуы мүмкін, мысалы, өзек-қабық, күйсты, жіп тәрізді және кемтікті құрылымдар, бұл қолданылатын кернеу, беру жылдамдығы, коллектор түрі, ине мен коллектор арақашықтығы, саптаманың құрылышы мен кальцинация сипаттары сияқты процестік параметрлерді өзгерту арқылы жүзеге асады.

1.5 Электроспиннинг әдісінің физика-химиялық негіздері және қолданылуы

Қазіргі заманғы нанотехнологиялар мен материалтану салаларындағы дамулар жаңа функционалдық қасиеттерге ие наноматериалдарды алушың тиімді әдістерін талап етеді. Электроспиннинг әдісі жоғары вольтты электр өрісінің әсерінен полимер ерітіндісінен немесе балқымасынан ультражіңішке талшықтар алу процесін қамтиды. Алынған наноталшықтар жоғары беткі ауданы, пористілігі және бағытталған морфологиясы арқасында кеңінен

қолданыс табады. Электроспиннинг процесі - бұл тек технологиялық тәсіл ғана емес, сонымен қатар күрделі физика-химиялық құбылыстардың жиынтығы, оның негізінде сұйықтық динамикасы, заряд тасымалдау, фазалық ауысу, молекулалық өзара әрекеттесу және құрылымдану процестері жатыр. Электроспиннинг кезінде полимер ерітіндісі немесе балқымасы электр өрісі арқылы механикалық күшке ұшырап, жіңішке талшықтарға созылады. Бұл процеске қатысатын негізгі физика-химиялық параметрлер: ерітіндінің тұтқырлығы, полимер молекулаларының концентрациясына және молекулалық массасына байланысты. Төмен тұтқырлық кезінде тамшылар немесе бөлшектер түзіледі, ал тым жоғары тұтқырлық талшықтың үзіліп кетуіне әкелуі мүмкін. Беттік керілу - ерітінді бетінде молекулалар арасындағы күштердің нәтижесі. Электроспиннинг үшін беттік керілу жеткілікті түрде төмен болуы тиіс, себебі бұл параметр Тейлор конусының түзілуіне және талшықтың созылуына тікелей әсер етеді. Электроткізгіштік - ерітіндідегі заряд тасымалдаушылардың концентрациясы. Жоғары электр өткізгіштік заряд тасымалдауды жеңілдетіп, талшықтардың түзілу процесін тұрақтандырады. Полимердің молекулалық массасы және архитектурасы - молекулалар арасындағы өзара байланыс талшық түзілуіне әсер етеді.

Электроспиннинг процесі жоғары вольтты электр өрісінің әсерінен жүреді (10-50 кВ). Бұл өріс капилляр ұшындағы сұйықтыққа күш түсіреді, нәтижесінде Тейлор конусы пайда болады. Электр өрісі сұйықтық ішіндегі зарядтарды бағыттайты; жоғары заряд концентрациясы бар аймақтарда Кулон күшін тудырып, сұйықтықты созады; ерітіндіден ұшатын талшық жолында бәсекелес күштер: электр өрісі, тұтқырлық, беткі керілу және ауырлық күші әсер етеді.

Электроспиннинг кезінде талшық ерітіндіден немесе балқымадан ұшқан соң, ұшып бара жатқанда еріткіш буланып, қатты талшық түзіледі. Бұл - фазалық ауысадының (сұйықтан қаттыға) нақты мысалы. Ағыстың жылдамдығы - ерітінді жеткізу жылдамдығы өте жоғары болса, талшықтар жеткілікті түрде созылмайды, тамшылар немесе қалың құрылымдар түзілуі мүмкін. Қашықтық - капилляр мен коллектор арасындағы арақашықтық еріткіштің булану уақытына, сонымен қатар электр өрісінің градиентіне әсер етеді. Қоршаған орта параметрлері - ылғалдылық, температура еріткіштің булану жылдамдығына, заряд тасымалдауға әсер етеді. Қарапайым жазық коллекторлардан бастап, айналмалы немесе роторлық құрылғылар қолданылуы мүмкін. Бұл құрылымдар талшықтардың бағыттылығына, тығыздығына әсер етеді. Яғни, бұл - материалдың кристалдылығы мен құрылымданын физикалық түрде бақылау мүмкіндігі. Талшықтардың диаметрі, беткі құрылымы, кемтіктілігі материалдың адсорбциялық, механикалық және жылу өткізгіштік қасиеттерін анықтайты. Құрғақ талшықтардың типтік диаметрі 50-1000 нм аралығында, бұл олардың үлкен беткі ауданына ие болуын қамтамасыз етеді. Электроспиннинг кезінде полимер тізбектері электр өрісімен бағытталып, белгілі бір дәрежеде

кристалдық құрылымға ие болуы мүмкін. Бұл - полимердің оптикалық, механикалық және жылу тұрақтылығына әсер ететін маңызды фактор.

1.6 Электроспиннинг параметрлері

Электроспиннинг - органикалық, бейорганикалық және гибридті материалдар мен композиттерден бір өлшемді (1D) бақыланатын өлшемді наноталшықтарды қалыптастырудың тиімді әдісі [24, 25, 26]. Электроспиннингдің теориялық тұрғыдан 1964-1969 жылдар аралығында Джейфри Тейлор сипаттаған, ол электр өрісінің әсерінен полимер ерітіндісінің немесе полимер тамшысының сфералық және конустық формаларын модельдеуді көрсететін бірқатар ізашарлық енбектер жариялады [27]. Әрі қарай 1980 жылдардың басында АҚШ-та Donaldson Co. Inc. электроспиннингталшықтарынан тұратын ауа сүзгілерін шығаруды және сатуды бастады [28]. Бірақ компания бәсекелестерінен артықшылықтар алу үшін өз өнімдерінің құрамын аша алмады. 1990 жылдардың басында бөлшектерді нанометрлік масштабқа дейін шешуге қабілетті электронды микроскоптарға қол жетімділіктің артуымен Даррелл Ренекер мен Григорий Рутледж бастаған зерттеу тобы техниканы қайта ойлап таба бастады. Бұл зерттеу топтары көптеген әртүрлі органикалық полимерлерді электроспиннинг арқылы наноталшыққа айналдыруға болатынын анықтады [29, 30, 31]. 2000 жылы электроспиннингке көбірек назар аударыла бастады, оның мүмкіндіктері жаңа материалдарға көшу және композициялық және керамикалық талшықтарды әзірлеу арқылы одан әрі кеңейді [32]. Электроспиннингтің жұмыс принципі электрогидродинамикалық процесті қамтиды, оның барысында сұйықтық тамшысы ағын жасау үшін электрленеді, содан кейін талшық алу үшін созылу және қатаю жүреді. Негізгі электр айналдыру қондырғысы өте қарапайым, оны кез - келген зертханада қолдануға болады. Электр айналдыру аппаратының негізгі элементтері - жоғары вольтты қуат көзі, полимер ерітіндісі берілетін ине және кіретін полимерді жинауға арналған өткізгіш коллектор. Бұл элементтер бір электр тізбегіне біріктірілген. Электроспиннингкезінде сұйықтық иіргіштен сығылып, беттік керілу нәтижесінде ілулі тамшылар түзеді. Электр кернеуі өскен сайын иненің соңында полимер ерітіндісінің беттік керілу күштері еңсеріледі, нәтижесінде Тейлор конусы пайда болады, одан зарядталған ағын шығарылады. Кернеу жеткілікті болғаннан кейін, полимер ағыны конустың жоғарғы жағынан коллектор бағытына қарай асығады, оның диаметрі көптеген жағдайларға байланысты. Ауда еріткіштің бір бөлігі буланып, ағын бөлінеді, нәтижесінде коллекторда таза полимер нано немесе микрометр диапазонында ретсіз немесе бағытты тұрде салынған талшықтар түрінде жиналады. Алынған материал жұқа, талшықты, кемтікті жұмсақ мата немесе жұқа серпімді жабын түрінде болады. Jia Xue және т. б. электроспиннингпроцесі төрт кезеңге бөлінді:

- 1) Тейлор конусы пайда болады, одан сұйықтық шығады;
- 2) зарядталған ағын түзу сызық бойымен кеңейеді;

3) өрістің электр кернеуінің өсуіне байланысты ағын жұқарады, электрлік иілу тұрақсыздығы артады;

4) жерге түйікталған коллектордағы қатты талшық (талшық) түріндегі ағын қатаяды [33].

Электр айналдыру процесіне келесі параметрлер әсер етеді:

1) Жұмыс параметрлері (Қолданылатын кернеу, ағын жылдамдығы, металл иненің ұшы мен коллектор арасындағы қашықтық, иненің диаметрі);

2) Материал параметрлері (полимер концентрациясы, тұтқырлық, беттік керілу, өткізгіштік, еріткіштік диэлектрлік өткізгіштік қасиеті;

3) Коршаған орта параметрлері [34].

Жоғарыда келтірілген жұмыс параметрлері аз өзгеріспен талшықтың морфологиясына әсер етеді. Бұл процесс төменде кеңейтілген нұсқада көрсетілген. Қолданылатын кернеу ағынмен тасымалданатын зарядтардың санын, зарядтар арасындағы электростатикалық итерілу дәрежесін және ағын мен сыртқы электр өрісі арасындағы өзара әрекеттесу күшін анықтайды. Егер кернеу жоғарыласа, онда жаңадан пайда болған талшықтар жұқа болады. Сонымен қатар, бұл процесс сұйықтықтың көбірек бөлінуіне әкелуі мүмкін, бұл қалың диаметрлі талшықтардың пайда болуына әкеледі [35]. Тейлор конусын электроспиннингкезінде тұрақты ұстасу үшін шекті сұйықтық ағынының жылдамдығы белгілі бір кернеуге сәйкес үнемі реттелуі керек. Тейлордың біртекті конусы электроспиннинг кезінде тар дисперсиясы бар біртекті талшықтарды алуға мүмкіндік береді. Ағын жылдамдығының жоғарылауы материалдың көбеюіне әкеледі. Ағынның өте жоғары жылдамдығы ауырлық күшінің әсерінен полимерлі реактивті тұрақтылықты жоғалтады және электр бұркуге қабілетті болады [36]. Наноталшықтардың диаметрі мен пішініне ұшы мен коллектор арасындағы қашықтық әсер етуі мүмкін, дегенмен бұл әсер басқа факторлардағыдан маңызды емес. Электроспиннингпроцесінде минималды қашықтық еріткіштің талшық коллекторға жеткенге дейін булануы үшін қажетті уақытты қамтамасыз етеді. Қашықтықтың ұлғаюы талшықтардың жұқа болуына әкеледі. Егер қашықтық тым ұлken немесе тым кішкентай болса, моншақ тәрізді жиырылған полимер пайда болады [37]. Кішкентай диаметрлі ине ұлken диаметрлі инеден алынған талшықтарға қарағанда жұқа және тегіс наноталшықтар шығарады. Жоғарыда айтылғандай, қолданылатын кернеудің жоғарылауы, коллектордың кіші диаметрі және ағынның аз жылдамдығы жұқа электроспинделген наноталшықтарға әкеледі [38, 39]. Материал параметрлері электроспиннингпроцесі мен талшық морфологиясына материалдың белгілі бір қасиеттері әсер етеді, соның ішінде: полимер концентрациясы, ерітіндінің тұтқырлығы, балқыманың/полимер ерітіндісінің беттік керілуі және еріткішпен, сондай-ақ полимердің өзімен байланысты басқа қасиеттер. Электроспинделген талшықтың диаметрі мен пішініне полимерлі ерітіндінің тұтқырлығы айтарлықтай әсер етеді. Ол полимердің қасиеттерімен, соның ішінде молекулалық салмақпен және полимер ерітіндісінің концентрациясымен бақыланады. Егер полимер концентрациясы жоғарыласа,

ерітіндінің тұтқырлығы артады. Тұтқырлығы тым жоғары болса, ерітіндін шприц сорғымен айдау қын болады, ерітінді электроспиннингбасталғанға дейін иненің ұшында кебуі мүмкін. Жоғары тұтқырлық талшық диаметрінің ұлғауына және тұндыру аймағының азауына әкеледі [40, 41]. Беттік керілу - бұл сұйықтықтағы молекулалар арасындағы тартылыс, ол молекулаарлық өзара әрекеттесуге байланысты. Электроспиннингкезінде ерітіндінің беттік керілуін жеңу үшін полимер ерітіндісіндегі зарядтар жеткілікті жоғары болуы керек. Жоғары кернеу қолданылатын және инелердің ұштарынан полимер ағыны пайда болатын, ұзарын және коллекторға тартылатын, ерітіндінің беттік керілуінің төмендеуіне байланысты ең кішкентай тамшыларға бөлінетін Процесс электр бұрку деп аталады. Полимердің төмен концентрациясында беттік керілу шарлар тұзеді. Егер беттік керілу төмен болса, ағынның пайда болуы төмен кернеуден басталады. Полимер ерітіндісінің беттік керілуін еріткіштерді өзгерту және беттік белсенді заттарды қосу арқылы өзгертуге болады [42, 43]. Электр айналдыру процесінде зарядталған сұйықтық (Балқыма/ерітінді) созылып, зарядтардың итерілуіне байланысты талшықтар тұзеді. Реактивті көп зарядпен қаныққан, өйткені ерітіндінің электр өткізгіштігі электр иірілген талшықтың диаметрін азайту арқылы артады. Талшықтағы моншактардың пайда болуын жою үшін полиэлектролиттің (тұздың) аз мөлшерін енгізуге болады, өйткені ол көп зарядты қөтереді және талшықтарды қалыптастыру үшін ағынды ұзартуға көмектеседі. Айта кету керек, ете жоғары кернеулерде полимер ерітіндісінің электроспиннингі қын, ал егер ерітіндінің өткізгіштігі болмаса, талшықтардың пайда болуы мүмкін емес [44, 45]. Еріткішті таңдауға ерекше назар аудару керек, өйткені электроспиннингкезінде бұл ете маңызды, өйткені бұл процеске еріткіштің булану жылдамдығы (еріткіштің бу қысымымен анықталады) және оның өткізгіштігі әсер етеді [46]. Еріткіштің Бу қысымы булану жылдамдығына және сәйкесінше ағынның қатаю жылдамдығына әсер ететін анықтаушы фактор болып табылады. Жоғары құбылмалылық талшықтарды иіруге жарамайды, өйткені иіргіштен шыққаннан кейін бірден реактивті ұшақ тез қатып қалуы мүмкін. Коллекторға төсөлген кезде құбылмалылық тым төмен болса, талшықтар ылғалды болады. Талшықтың беттік морфологиясы және наномембранның құрылымы еріткіштің құбылмалылығының әсерінен өзгереді. Электроспиннинг процесінде ерітіндіге жоғары электр кернеуі беріледі, нәтижесінде тамшы ішінде оң зарядталған бөлшектер пайда болады. Зарядталған бөлшектер арасындағы электростатикалық тебілу сұйықтықтың беттік керілуінен басым бола бастағанда, тамшы иненің ұшында Тейлор конусы деп аталатын конус тәрізді пішінге енеді. Электростатикалық күш осы конустың беттік керілуін жеңіп, полимер ерітіндісінің жіңішке зарядталған ағынның иненің ұшынан тартып шығарады. Электроспиннинг әдісінің қыншылықтары материалдарды нано және микроденгейде алу мүмкіндігіне қарамастан, бұл процестің бірқатар шектеулерін де айқын көрсетеді. Ең алдымен, алынатын талшықтардың морфологиясы мен диаметрі электроспиннинг параметрлеріне - кернеу, ерітінді тұтқырлығы, ағын

жылдамдығы, ине мен коллектор арасындағы қашықтық, сондай-ақ қоршаған ортасың температурасы мен ылғалдылығы секілді факторларға өте сезімтал. Бұл параметрлердің аз ғана ауытқуы нәтижесінде алынған талшықтар біртекті болмай, олардың сапасы мен функционалдық қасиеттері төмендеуі мүмкін. Сонымен қатар, өндірістік деңгейде бұл әдісті масштабтау қыындық тудырады, себебі бір мезетте үлкен көлемде, біркелкі және сапалы талшықтар алу - күрделі әрі жоғары технологиялық жабдықты қажет ететін міндет.

Зерттеулерге сәйкес [2], электроспиннинг негізіндегі фотокатализаторлар екі жолмен дайындалады. Бірінші тәсіл - полимер талшықтарын құрбандық үлгілер ретінде пайдалану арқылы 1D фотокатализаторларды алу. Мысалы, ZnO наножіптері поливинил спирті мен мырыш ацетатының қоспасынан синтезделіп, кейін полимерді жою және таза, жоғары фотоактивті ZnO түзу үшін құйдіріледі [47]. Бұл әдіс гибридтік жүйелерге де қолданылады, мысалы ZnO/көміртек/g-C₃N₄, мұнда көміртек қоспалары электрон-кемтік жұптарының бөлінуін жақсартады. Екінші тәсіл - электроспиннинг арқылы алынған талшықтарды фотокатализикалық бөлшектердің тасымалдаушылары ретінде қолдану, бұл олардың тұрақтылығын арттырады. Мысалы, электроспиннингпен синтезделген TiO₂ наножіптері несепнәрді термиялық конденсациялау арқылы g-C₃N₄-мен модификацияланып, гибридті фотокатализатор түзеді [48]. Сонымен қатар, гидротермиялық әдіс SnO₂ наноқталшықтарын TiO₂ талшықтары бетінде өсіру үшін қолданылады, бұл заряд тасымалдаушылардың бөлінуін және бояғыштарды ыдырату тиімділігін арттырады [49]. Осылайша, құрбандыққа арналған полимерлі шаблондар таза 1D құрылымдарды қамтамасыз етеді, бірақ жоғары температуралы күйдіруді талап етеді, бұл агломерацияға алып келуі мүмкін. Электроспиннинг арқылы алынған мембраналар механикалық тұрақты, бірақ бөлшектердің біркелкі таралмауы қаупін тудыруы мүмкін.

1.7 Зерттеу міндеттерін қою

Жоғарыда сипатталған SrTiO₃ артықшылықтары фотоиндукцияланған зарядтардың бөлінуін жақсарту үшін оның негізінде күрделі гетероқұрылымдар жасауға мүмкіндік береді. Перспективті тәсілдердің бірі электроспиннинг әдісімен алынған бір өлшемді (1D) наноқұрылымдарды қолдану болып табылады. Бір өлшемді наноқұрылымдар электронды портативті қасиеттерді жақсартады, бұл электронды кемтік жұптарының тиімді бөлінуіне ықпал етеді және олардың рекомбинация ықтималдығын төмендетеді, бұл материалдың фотокатализикалық белсенділігін арттырады. Сонымен қатар, нанобөлшектерге негізделген фотокатализаторлар нанобөлшектер түріндегі аналогтарымен салыстырғанда жоғары тиімділікті көрсетеді [50-55].

Электроспиннинг алғаш рет 1934 жылы үздіксіз талшық өндірісіне патент ретінде жасалды. Әмбебап әдіс ретінде электроспиннингті диаметри ондаған нанометрден бірнеше микрометрге дейінгі полимерлерден,

Бейорганикалық материалдардан және композиттерден бір өлшемді (1D) наноталшықтарды алуға қолдануға болады. Атап айтқанда, басқа әдістермен синтезделген 1D материалдармен салыстырғанда, электроспиннинг арқылы алынған нано-талшықтардың бетінің үлесі үлкен, арақатынасы жоғары және құрылымның кемтіктілігі жақсы, бұл энергияны түрлендіруге және сақтауға жағымды әсер етеді. Сонымен қатар, электроспиннинг арқылы алынған наноталшықтар әртүрлі морфологиялар мен құрылымдарға ие болуы мүмкін, мысалы, ядро-қабық, қуыс, жіптер және кемтікті құрылымдар, бұл процесс параметрлерін өзгерту арқылы қол жеткізіледі, соның ішінде қолданылатын кернеу, беру жылдамдығы, коллектор түрі, инеден коллекторға дейінгі қашықтық, саптаманың дизайны және кальцинация сипаттамалары өзгертиледі.

Электр айналдыру процесінде ерітінді жоғары электр кернеуіне ұшырайды, ал тамшыда оң зарядталған бөлшектер пайда болады. Зарядталған бөлшектер арасындағы электростатикалық итеру сұйықтықтың беттік керілуін жеңе бастағанда, тамшы Тейлор конусы деп аталатын иненің ұшындағы конустық тамшыға айналады. Электростатикалық күш конустық тамшының беттік керілуін жеңеді және иненің ұшынан полимер ерітіндісінің жұқа зарядталған ағыны тартылады. Бұл реактивті ағынның ұзын және жіңішке талшық түрінде ұздіксіз ұзаруына және ақырында коллекторға түсуіне әкеледі, нәтижесінде біртекті талшық пайда болады.

Зерттеуге сәйкес [56], электроспиннингке негізделген фотокатализаторлар екі жолмен жасалады. Олардың бірі полимер талшықтарын 1D фотокатализаторларын алу үшін құрбандық шаблондары ретінде пайдалануға негізделген. Мысалы, ZnO-наноталшықтар поливинил спирті және мырыш ацетаты қоспасынан синтезделеді, содан кейін полимерді кетіреді және жоғары фотоактивтілігі бар таза ZnO түзеді [57]. Бұл әдіс ZnO/көміртегі/g-C сияқты гибридті жүйелер үшін де қолданылады, мұнда көміртегі қоспалары электронды кемтік жұптарының бөлінуін жақсартады. Тағы бір тәсіл электр иірілген талшықтарды фотокатализаторлық бөлшектердің тасымалдаушысы ретінде пайдалануды, олардың тұрақтылығын арттыруды қамтиды. Мысалы, электроспиннинг арқылы синтезделген TiO₂-наноталшықтары гибридті фотокатализаторды қалыптастыру үшін несепнәрдің термиялық конденсациясы арқылы g-C₃N₄ модификациялайды. Мәселен, гидротермиялық әдіс TiO₂ талшықтарындағы заряд тасымалдаушылардың бөлінуін және бояғыштардың ыдырау тиімділігін жақсартады [58-61]. Осылайша, құрбандық полимер үлгілері таза 1D құрылымдарын жасауды қамтамасыз етеді, бірақ агломерацияны тудыратын Жоғары температуралы күйдіруді қажет етеді. Электрлік иірілген мембраннылар механикалық тұрақты, бірақ бөлшектердің біркелкі бөлінбеуіне әкелуі мүмкін. Қысқаша айтсақ, бұл зерттеуде фотокатализаторлық композиттік материалдарды синтездеудің екі түрлі әдісі салыстырылды:

1) электроспиннинг арқылы композит $\text{SrTiO}_3@\text{Al/Rh/Cr/Co}$ -мен бірге наноталшықтарды қалыптастыру және кейінгі термиялық өндөу арқылы фотокатализатор алу;

2) бастапқыда PAN-талшықтарды дайындалап, оларды $\text{SrTiO}_3@\text{Al/Rh/Cr/Co}$ композитімен күйдірген соң гидротермиялық әдіспен модификациялау.

Бұл жұмыста басты назар композиттің қалыптасу әдісінің оның фотокаталитикалық белсенділігіне, атап айтқанда тетрациклиниң имитацияланған күн сәулесімен фотодеградациясы процесіндегі тиімділігіне әсерін зерттеуге бағытталды.

2 ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕМЕЛЕРИ

2.1 Материалдар мен реактивтер

Стронций нитраты ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, тазалығы 98%-дан жоғары), титан диоксиді (TiO_2 , бөлшектер өлшемі 0,25 мкм, тазалығы 99,7%), қымыздық қышқылы ($(\text{COOH})_2$, тазалығы 99,5%-дан жоғары), N,N-диметилформамид (ДМФ, >99.8), полиакрилонитрил (PAN, орташа молекулалық массасы 1,300,000), тетрациклин ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 98-102%), натрий гидроксиді (NaOH , 98%), азот қышқылы (<90%), алюминий оксиді (Al_2O_3 , бөлшектер өлшемі <50 нм, тазалығы 99,8%), родий хлориді (III) гидраты ($\text{RhCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Rh мөлшері 38-40%), кобальт нитратының гексагидраты ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ≥98%), стронций хлориді гексагидраты ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,7%) және калий хроматы (K_2CrO_4 , 99,5%) Sigma-Aldrich (Германия) компаниясынан сатып алынды. Аммиак (аммоний гидроксиді) - ЛаборФарма (Ресей). Эксперименттерде дистилденген су қолданылды, сондай-ақ салыстыру үшін ағын суы және Сорбұлақ ағынды су жинағышынан алынған су (Іле ауданы, Алматы, Қазақстан, 43.667828, 76.568221) пайдаланылды.

2.2 SrTiO_3 синтезі

SrTiO_3 нанобөлшектері қарапайым әрі үнемді химиялық тұндырыу әдісімен синтезделді [62-68]. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ және TiO_2 ерітінділері (Sr/Ti мольдік қатынасы 1:1) 100 мл дистилденген суда араластырылып, 30 минут ультрадыбыстық өндеуден өткізілді. Қалпына келтіруші ретінде қымыздық қышқылы ерітіндісі (100 мл дистилденген суда ерітілген) тамшылатып қосылып, араластырылды. Сусpenзияның pH мәні 6-7-ге дейін 30%-дық аммиак ерітіндісімен реттелді [69-72]. Алынған ақ тұнба 5 рет центрифугаланып жуылды (1а сурет), 60 °C-та 16 сағат кептірілді, одан кейін 1100°C-та муфель пешінде ауада күйдірілді(1ә сурет). Алынған үлгі SrTiO_3 -1100 деп аталды.

2.3 $\text{SrTiO}_3@\text{Al}$ синтезі

Алюминиймен легирлеу флюстік әдіспен жүргізілді: $\text{SrTiO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SrCl}_2$ мольдік қатынасы 1:0,02:10. Барлық бастапқы заттар агат келіде ұнтақталып, біртекті қоспа алынды. Қоспа 1150°C-та муфель пешінде 600 минут бойы ауада өндөлді. Бұл кезде алюминий SrTiO_3 торына диффузияланып, құрылымы мен қасиеттері өзгерді. Өндеуден кейін үлгілер ультрадыбыстық ваннамен өнделіп, дистилденген ыстық сумен 5 рет жуылдып (2а-сурет). Ақырында кептіргіш шкафта кептірілді.



1 сурет - Синтез жасалған негізгі құрылғылар: а) центрифуга; ә) муфельді пеш

2.4 SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co синтезі

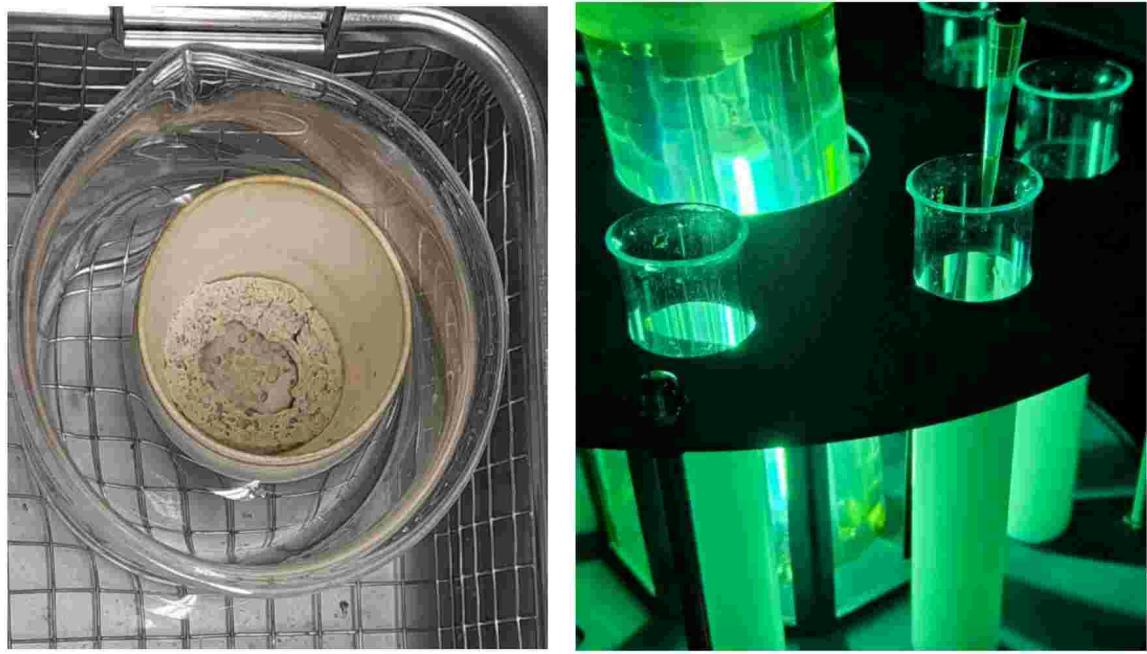
Сокатализатор ретінде родий негізіндегі (Rh) және хром оксиді (Cr₂O₃) қабатымен Rh/Cr₂O₃ қолданылып, фототұндыру әдісі арқылы енгізілді. SrTiO₃@Al ұнтағы (0,1 г) 50 мл суда ультрадыбыспен өнделіп, суспензия реакторға енгізіліп, 10 Вт УК-жарық шамы көмегімен сәулелендірілді. RhCl₃·6H₂O (50 мкл, 2 мг Rh/мл), кейін K₂CrO₄ (25 мкл, 2 мг Cr/мл) және Co(NO₃)₂ (25 мкл, 2 мг Co/мл) енгізілді, әрбір кезеңде УК сәулелендіру жалғасты (2ә-сурет). Суспензия кептіріліп, үлгілер SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co деп аталды.

Жүктемелердің дайындалу реакциялары:

- 1) 30,85 мг RhCl₃·6H₂O + 5 мл дистилденген су → 2 мг/мл
- 2) 37,3 мг K₂CrO₄ + 5 мл су → 2 мг/мл
- 3) 65,3 мг Co(NO₃)₂·6H₂O + 5 мл су → 2 мг/мл

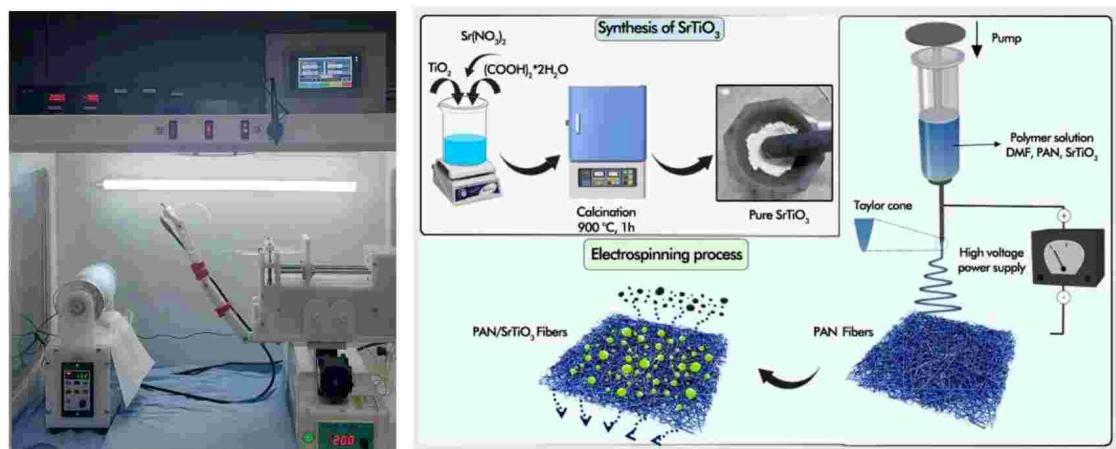
2.5 PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co композит наноталшықтарының синтездеу

0,5 г PAN 5 мл ДМФ ерітіндісінде 50 °C-та 60 минут араластырылды, кейін 1:0,05 массалық қатынаста SrTiO₃@Al енгізіліп, тағы 60 минут араластырылды, сосын электроспиннинг құрылғысына орнатылады. Яғни, сұйық полимер ерітіндісін электр өрісімен талшыққа айналдыру процесі жүргізіледі (За, ә-сурет).



2 сурет - SrTiO₃@Al алу кезеңі: а) ультрадыбыстық ваннада еріту; ә) жүктеме қосу кезеңі

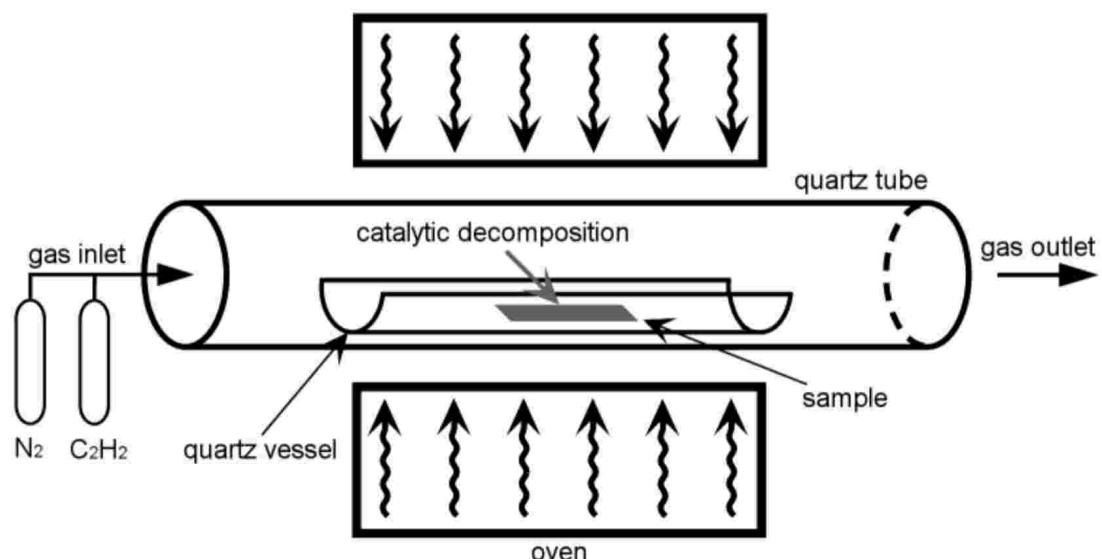
Электроспиннинг параметрлері: 18 кВ кернеу, 1 мл/сағ беру жылдамдығы, инемен коллектор арасындағы қашықтық - 15 см. Кептіру 60 °С-та 12 сағат жүргізілді, одан кейін 220 °С-та термотұрақтандыру (60 мин), кейін 800 °С-та аргон газы атмосферасында кальцинация жүргізіледі. ХБФТ пешінің жұмыс схемасы 4 - суретте көрсетілді. Алынған үлгі PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-ES деп белгіленді.



3 сурет - Электроспиннинг құрылғысы: а) жұмыс процесі; ә) электроспиннинг жұмыс принципінің сыйбасы [32]

2.6 PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co композитін гидротермиялық әдіспен синтездеу

80 мл тефлон төсемді автоклавта су: этанол = 70:30 ерітіндісіне 0,05 г PAN және 1 г SrTiO₃@Al/сокатализаторы қосылып, 30 мин ультрадыбыстық ваннада өнделді (5а-сурет). 180 °C-та 12 сағат гидротермиялық өнделді, кейін жузылып, 60 °C-та кептірілді (5ә, б-сурет). Алынған үлгі PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT деп аталды.



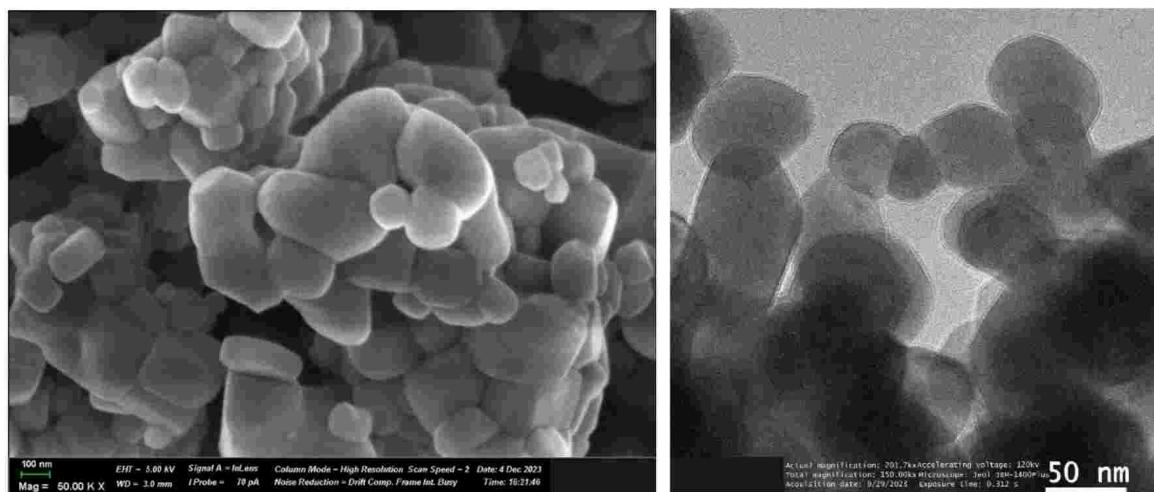
4 сурет - ХБФТ пешінің жұмыс схемасы [42]



5 сурет - Гидротермиялық әдістің негзі кезеңдері: а) дисперсиялау; ә) автоклавтағы сусpenзия; б) центрифугалау

2.7 Алынған ұлгілердің сипаттамасы

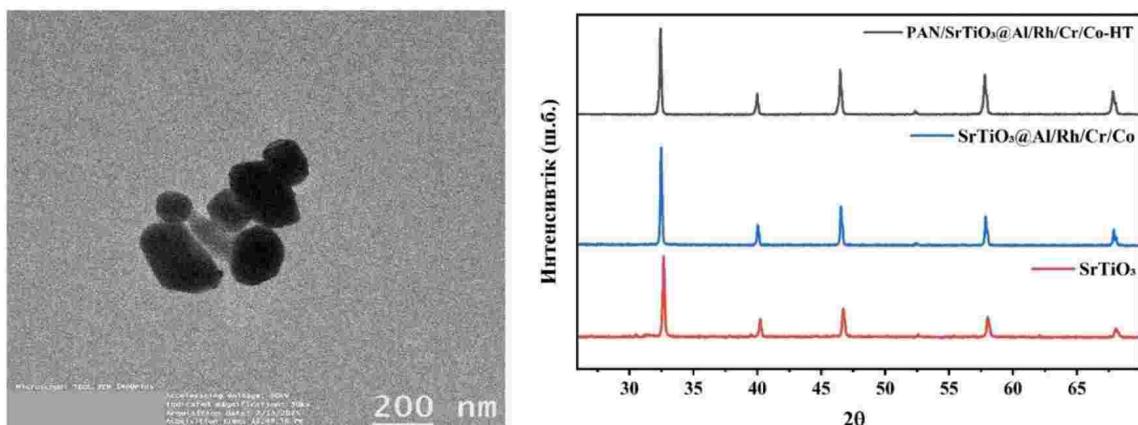
Фотокаталитикалық материалдардың морфологиялық ерекшеліктері фотохимиялық үдерістерде маңызды рөл атқарады, ал олардың дәндерінің өлшемін бақылау фотокаталитикалық қасиеттерін жақсартудың тиімді әдісі болып табылады. Синтезделген SrTiO_3 материалының морфологиясы мен элементтік құрамы 1100 °C температура өзгерістерін анықтау мақсатында СЭМ, ТЭМ әдістері арқылы зерттелді. 1100 °C температуралың анықталуы туралы толық анықтамалар, жоғарырақ күйдіру температураларында материалдағы атомдарға қолжетімді энергия артатындықтан, атомдық диффузия мен рекристаллизация күшейетіндігі, бұл кристаллиттердің өсуіне және бөлшек өлшемінің ұлғаюына алып келетіндігі зерттелді [2]. Синтезделген композиттің сипаттамалары бірнеше анализдер жасау арқылы алынды. СЭМ және ТЭМ нәтижелері синтезделген ұлгілерде Sr, Ti және O элементтерінің бар екенін, сондай-ақ бөтен қоспалардың жоқтығын көрсетті (бә-сурет). Сонымен қатар, ТЭМ арқылы алынған элементтік карта легирленген $\text{SrTiO}_3@\text{Al/Rh/Cr/Co}$ құрылымында алюминий элементінің бірkelкі тарағанын, жүктемелердің дұрыс орналасқанын нақты растиады (7-асурет). ЭДРС элементтік талдау нәтижелері бойынша $\text{PAN/SrTiO}_3@\text{Al/Rh/Cr/Co-HT}$ композитінің құрамындағы элементтердің массалық үлестері мен олардың тараулу бірkelкілігі бағаланды.



6 сурет - SrTiO_3 1100 °C материалының а) СЭМ және ә) ТЭМ суреттері

Алынған деректер 8-суретте, 1-кестеде келтірілген және олар көміртек (C), оттек (O), алюминий (Al), титан (Ti), хром (Cr), кобальт (Co), стронций (Sr) және родий (Rh) элементтерінің композит құрамында анықталғанын көрсетеді. Көміртектің орташа мөлшері 59,53 % болып, ол құрылымдық матрица ретінде PAN негізіндегі көміртекті талшықтардың басым болуын көрсетеді. Оттектің үлесі 18,28 % болса, бұл тотық түріндегі қоспалардың қатысуымен байланысты. Титаның (Ti) орташа мөлшері 7,68 %, ал стронцийдің (Sr) 12,86 % құрап, негізгі фотокаталитикалық фазаның - SrTiO_3

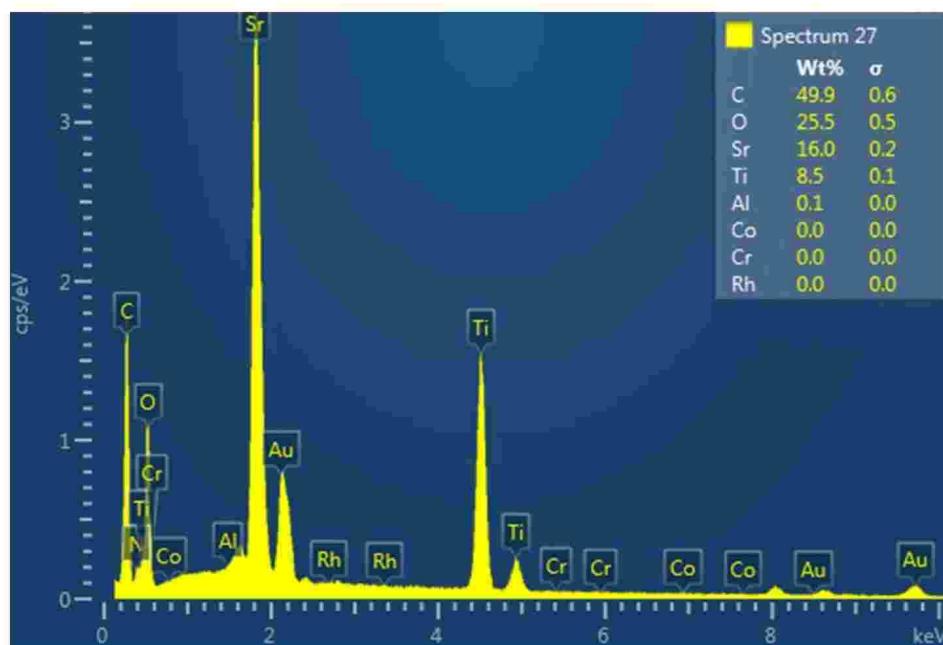
негізіндегі құрылымдардың - композиттегі айтарлықтай үлесін дәлелдейді. Алюминий (0,08 %), хром (0,01 %), кобальт (0,03 %) және родий (0,07 %) элементтері легирлеуші қоспалар ретінде аз мөлшерде болса да, олардың композиттің фотоэлектрлік қасиеттеріне әсері маңызды. Элементтердің таралуының стандартты ауытқулары алғынған үлгілерде салыстырмалы түрде төмен, бұл олардың композит бойымен біркелкі таратылғанын және синтез процесінің тиімді жүргізілгенін көрсетеді. Осылайша, ЭДРС талдауы фотокаталитикалық жүйенің көпкомпонентті табиғатын және легирлеуші элементтердің қатысуын растады, бұл алғынған материалдың жоғары тиімділігін түсіндіруге мүмкіндік береді. Бұл процесс легирленген SrTiO_3 нанокубтарының әртүрлі кристаллографиялық жазықтықтарында электрондар мен кемтіктердің селективті орналасуын қамтамасыз етті: атап айтқанда, $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$ нанобөлшектері негізінен {100} жазықтықтарында шоғырланса, CoOOH сокатализаторы {111} және {110} жазықтықтарында жиналған. Мұндай бағытталған бөліну фотокатализ механизмін жақсартып, заряд тасымалдау мен реакция жылдамдығын арттырады. Рентгендік дифракциялық талдау (РДТ) нәтижелері синтезделген үлгілердің SrTiO_3 -ке тән перовскиттік құрылымда екенін және бөтен фазалардың байқалмағанын көрсетті, бұл синтез процесінің жоғары тазалығын дәлелдейді (7-сурет).



7 сурет - ТЭМ және РДТ нәтижелері: а) $\text{SrTiO}_3@Al/Rh/Cr/Co$ -дің ТЭМ суреті; ә) PAN/ $\text{SrTiO}_3@Al/Rh/Cr/Co$ -HT, $\text{SrTiO}_3@Al/Rh/Cr/Co$ және SrTiO_3 РДТ-ы

SrTiO_3 -ты алюминиймен легирлеу нәтижесінде өлшемдері шамамен 200-400 нм аралығында болатын усечённый (кесілген) куб тәрізді нанобөлшектер түзіліп, кристалл құрылымының анизотропты морфологиясы пайда болды. Мұндай құрылым фотокатализ үдерісінде өте маңызды рөл атқарады, себебі ол фотогенерацияланған электрондар мен кемтіктердің (электрондық заряд тасымалдаушылардың) тиімді түрде бөлінуі мен тасымалдануын қамтамасыз етеді, нәтижесінде фотокаталитикалық белсенділік айтарлықтай артады. Әрі қарай жүргізілген $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$ және CoOOH сокатализаторларын фототұндыру тәсілі арқылы енгізу нәтижесінде фотогенерацияланған заряд

тасымалдаушыларының кеңістікте бөлінуі анық байқалды. Берілген РДТ үлгілерінің талдауы PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT композитінің құрылымдық ерекшеліктерін бағалауға мүмкіндік береді. Суретте таза SrTiO₃, көпэлементті SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co және PAN талшығына енгізілген SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT композитінің дифрактограммалары салыстырмалы түрде берілген. Барлық үлгілерде 2θ аймағында 30-65° аралығында орналасқан айқын дифракциялық шындар SrTiO₃ кристалдық фазасына сәйкес келеді, бұл материалдың первоскиттік құрылымының сақталғанын растайды. Легирлеуші элементтер (Al, Rh, Cr, Co) енгізілген SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co үлгісінің дифрактограммасында шындар елеулі ығысу немесе жаңа фазаларсыз сақталған, бұл элементтердің кристалдық торға енгізіліп, біртекті қатты ерітінді түзгенін көрсетеді. PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT композитінде шындардың аздап кеңеюі мен қарқындылығының төмендеуі байқалады, бұл наноқұрылымды талшықтардағы бөлшектердің кіші өлшемімен және аморфты көміртек матрицасының әсерімен байланысты болуы мүмкін. Жалпы алғанда, алынған нәтижелер синтезделген материалдардың жоғары кристалдылығын және көпэлементті модификацияның SrTiO₃ құрылымына кері әсер етпейтінін көрсетеді. Бұл композиттің фотокаталитикалық тиімділігін сақтауына және арттыруына ықпал етеді.



8 сурет - PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT ЭДРС арқылы талдауы

Сонымен қатар, алюминиймен легирлеу арқылы SrTiO₃ кристалдылығы едәуір жақсарып, дифракциялық шындардың қарқындылығы артты. Алайда, енгізілген қоспалар аз мөлшерде болғандықтан және олардың үлгілерде жоғары дисперсті түрде таралуы салдарынан олардың дифракциялық бейнесі рентгенограммаларда байқалмайды, бұл бастапқы кристалдық құрылымның сақталғанын көрсетеді.

1 кесте - PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-НТ ЭДРС арқылы талдауы

Статистика	C	O	Al	Ti	Cr	Co	Sr	Rh
Ең жоғары мән	66.61	25.47	0.09	8.51	0.02	0.06	15.98	0.15
Ең төменгі мән	49.94	11.87	0.06	6.99	0.01	0.02	10.53	0.01
Орташа мән	59.53	18.28	0.08	7.68	0.01	0.03	12.86	0.07
Стандартты ауытқу	8.61	6.83	0.01	0.77	0.01	0.02	2.81	0.08

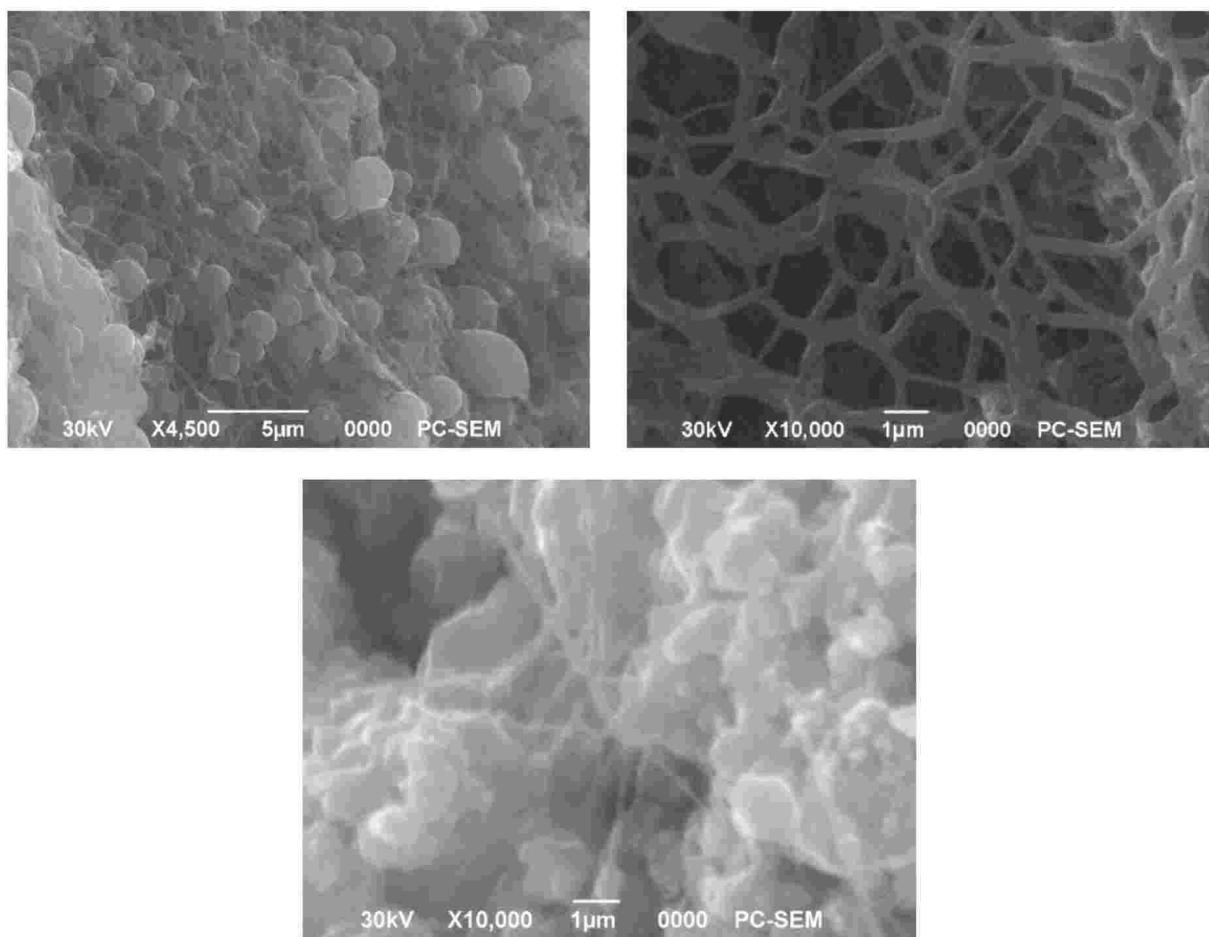
7б-суретінде термиялық өндеуге дейінгі және кейінгі PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-ES композиттік талшықтарының СЭМ кескіні келтірілген. Бұл талшықтар бастапқы бірөлшемді морфологиясын сақтап қалған, орташа диаметрі 170-230 нм аралығында. бв-суретте термиялық өндеуден кейінгі айқын морфологиялық өзгерістер байқалады: кейбір аймақтарда наноталшықтардың жабысып қалуы мен композиттік бөлшектердің агломераттary анық көрінеді. Бұл бөлшектердің бар болуы энергия-дисперсиялық рентген спектроскопиясы (ЭДРС) әдісі арқылы жүргізілген элементтік талдау нәтижелерімен расталды. Термиялық өндеу нәтижесінде талшықтардың орташа диаметрі 120 нм дейін төмендейді, бұл құрылымның тығыздалуы мен жоғары температура әсерінен көмірленуімен түсіндіріледі.

Материалдардың морфологиясы мен элементтік құрамы СЭМ (JEOL, JSM-6510LV, Грузия), (9а-сурет) сканерлейтін электрондық микроскопымен, алтын бүркігіш құрылғы (JEOL JEC-300FC, EC-30020RTS), (5-20 кВ, кері шашыранды электрондар және ЭДРС-INCA X-Sight детекторымен) зерттелді. Талданатын материалдың бетін электрөткізгіш ету үшін СЭМ талдауы кезінде алтынмен бүркүлік қолданылды (9ә-сурет). Бүркүсіз полимер тәрізді оқшаулағыш үлгілерде зарядтың жиналуы кескіннің бүрмалануына әкеледі. Алтынның жүқа қабаты бұл мәселені шешіп, электрондардың біркелкі таралуын қамтамасыз етеді. Сонымен қатар, алтын химиялық түрғыдан тұрақты және үлгінің морфологиясын өзгертпей, оның нақты құрылымын зерттеуге мүмкіндік береді. Ол жоғары атомдық номерге ие болғандықтан, электрон сәулелерімен жақсы әрекеттесіп, сапалы және айқын кескін алуға көмектеседі.



9 сурет - а) СЭМ; ә) алтын бүркігіш құрылғы

10а, ә және б суреттерінде сәйкесінше 180°C, 220°C және 270°C температураларда термотұрақтандырылған PAN наноталшықтарының термоөндөуден кейінгі СЭМ суреттері көрсетілген. Нәтижелерден термоөндөудегі термотұрақтандырудың маңызды рөл атқаратынын көруге болады. Қолданылатын кернеу, коллектор мен ине арақашықтығы, полимер сұйықтығының ағын жылдамдығы, тұтқырлық және сұйықтық концентрациясы наноталшықтың дұрыс түзілуіне тікелей әсер етеді. Электроспиннинг процесіне үш негізгі топтағы параметрлер әсер етеді: жұмыс параметрлері, материал параметрлері және қоршаған орта факторлары. Жұмыс параметрлеріне қолданылған кернеу немесе электр өрісі, полимер ерітіндісінің ағу жылдамдығы, анод пен иненің арақашықтығы жатады. Бұл параметрлер талшықтың диаметріне, бетінің тегістігіне және морфологиясына тікелей әсер етеді. Кернеу артқанда талшықтар жұқарады, бірақ өте жоғары кернеу капилляр ішіндегі ерітіндінің бітелуіне әкелуі мүмкін. Ағу жылдамдығы артқанда ерітіндінің көлемі көбейіп, диаметрі үлкейеді, ал тым жоғары жылдамдық талшық орнына тамшылардың түзілуіне себеп болады. Анод пен иненің арақашықтығы жеткілікті болмаған жағдайда еріткіш толық буланып үлгермей, талшықтың морфологиясы бұзылады.



10 сурет - а)180°C; ә)220°C және б)270°C температураларда термотұрақтандырылған PAN наноталшықтарының термоөндөуден кейінгі СЭМ суреттері

Материал параметрлеріне полимердің молекулалық массасы, ерітіндінің тұтқырлығы, концентрациясы, беттік керілуі, өткізгіштігі және еріткіштің ұшқыштығы жатады. Бұл қасиеттер ерітіндінің Тейлор конусын түзу қабілетіне және талшық диаметрінің біркелкілігіне әсер етеді. Мысалы, тұтқырлық тым жоғары болса, ерітінді инеден қын өтеді; ал тым төмен болса - тұрақсыз ағын түзіледі. Қоршаған орта факторларына температура, ылғалдылық және ауа ағысы жатады, олар еріткіштің булану жылдамдығын және талшықтың түзілу сипаттын реттейді. Алынған СЭМ суреттеріндегі морфологиялық айырмашылықтар материал синтезі әдістерімен және енгізілген компоненттердің табиғатымен түсіндіріледі. Электроспиннинг әдісімен алынған полимерлі талшықтар негізінен бірелешемді құрылым түзіп, үлкен беттік аудан мен жоғары кемтіктілікке ие болады. Бұл қасиеттер оларды түрлі наноқұрылымдарды бекітуге ынғайлы матрица ретінде қолдануға мүмкіндік береді. Мұндай талшықты құрылымдар заряд тасымалдаушылардың қозғалысын жеңілдетіп, фотокатализикалық белсенеді орталықтардың беткі экспозициясын арттырады.

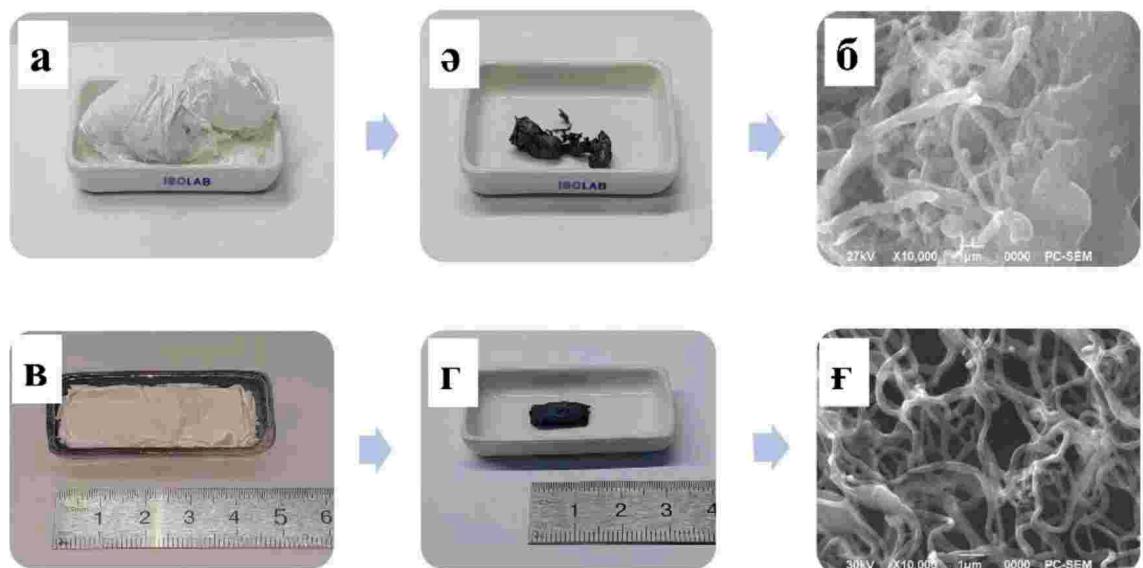
Гидротермиялық әдіспен алған құрылымдар көбінесе губка тәрізді немесе кемтікті морфологияға ие болады, бұл синтез кезінде температура мен қысымның әсерінен бөлшектердің өздігінен ұйымдасуына байланысты. Бұл кемтіктілік материалдың беттік ауданын арттырып, ерітіндідегі молекулалардың адсорбциясын және фотокаталитикалық реакциялардың жүру жылдамдығын жоғарылатады.

Сонымен қатар, көпэлементті қоспалар (мысалы, Al, Rh, Cr, Co) материалдың кристалдану процесін өзгерти, бұл құрылымның гетерогенділігін арттырып, әртүрлі белсенді орталықтардың пайда болуына ықпал етеді [42-72]. Мұндай құрылымдар рекомбинацияны тежеп, жарықпен қоздырылған заряд тасымалдаушылардың өмір сүру уақытын ұзартуға көмектеседі Жалпы алғанда, алған морфология синтез әдістерінің ерекшелігіне және қоспалардың фотокатализатор құрылымына әсеріне байланысты қалыптасады. Бұл морфологиялық сипаттамалар материалдың фотокаталитикалық тиімділігіне тікелей ықпал етеді.

3 ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРИ

3.1 Көміртекті наноталшықтардың түзілуіне үлгіні күйдіру және бекіту температурасының әсері

Талшықтың жалпы салмағы немесе қалындығы термиялық өндөудің дұрыс өтуіне үлкен әсер етеді. Егер талшық қалың болса, оның ішкі қабаттары сыртқы қабаттарға қарағанда баяу қыздады да, термиялық өндөу толық және біркелкі болмайды. Бұл кезде талшықта құрылымдық өзгерістер дұрыс жүрмей, сапасы төмендеуі мүмкін. Сонымен бірге, қалың талшықта газдардың өтуі қиындалып, жоғары температурада талшықтардың бір-біріне жабысып қалу ықтималдығы артады. Термиялық өндөу кезінде полимердің және басқа заттардың булануы керек, бірақ көлемі үлкен болса, бұл процесс баяулап, материал ішінде кемшіліктер пайда болуы мүмкін. Сондықтан үлкен көлемдегі талшықты өндегендеге қыздыру мен салқыннатуды баяулатып, температураны тұрақты ұстап, пеште газ айналымын жақсы ұйымдастыру маңызды. Бұл шаралар термиялық өндөудің сапасын арттырып, талшықтың біркелкі және мықты болуын қамтамасыз етеді. Бұл жұмыста бастапқыда қаралмаған параметрлер уақыт өте бақылауда алынды. Оның ішінде наноталшықтың термиялық өндөуден кейінгі масса жоғалтуы мен, өлшемінің кішіреюі де қаралды (11-сурет). 11а және 11ә-суреттерінде макромассамен термиялық өндөуге ұшыраған наноталшықтың СЭМ суреті 11б-суретте бейнеленген, яғни наноталшықтардың балқып кеткендігі, формасын жоғалтқандығы көрсетілген. Ал 11в және 11г-суреттерінде көрсетілгендей бекітілген күйде жиналған наноталшықтардың формасын және орнын сақтап қалғаны 11ғ-суретте көрсетілген.



11 сурет - а) макромасса; ә) күйдірілген макромасса; б) СЭМ суреті;
в) бекітілген күйде жинау; г) алынған көміртекті материал;
ғ) СЭМ суреті

3.2 Фотокаталитикалық ыдырау

Фотокаталитикалық ыдырауды зерттеу жұмысы фотохимиялық реакторда (HF-GHX-XE-300) жүргізілді, мұнда жарық көзі ретінде қуаты 120 Вт ксенон шамы қолданылып, тексерілді. Фотохимиялық реактор ксенон лампасы - жарық көзінің кең спектрлі және интенсивті сәулесін қолданатын құрылғы, ол фотокаталитикалық реакцияларды тиімді іске асыруға арналған. Ксенон лампасы ультракүлгіннен көрінетін жарық диапазонын қамтиды, бұл фотокатализатордың қозу энергиясын қамтамасыз етіп, реакция жылдамдығын арттырады. Мұндай реакторларда реакциялық камера дағы заттар жарықпен біркелкі жарықтандырылады, бұл реакция өнімділігін арттырады және зертханалық және өндірістік масштабта қолдануға ыңғайлы. Ксенон лампасының жоғары жарықтылығы және спектрлік кеңдігі фотокатализ процестерін оңтайландырып, күрделі органикалық заттарды тиімді жоюға мүмкіндік береді. 20 мг композит пен 50 мл тетрациклини антибиотигі көмегімен жүргізілді (12-сурет).

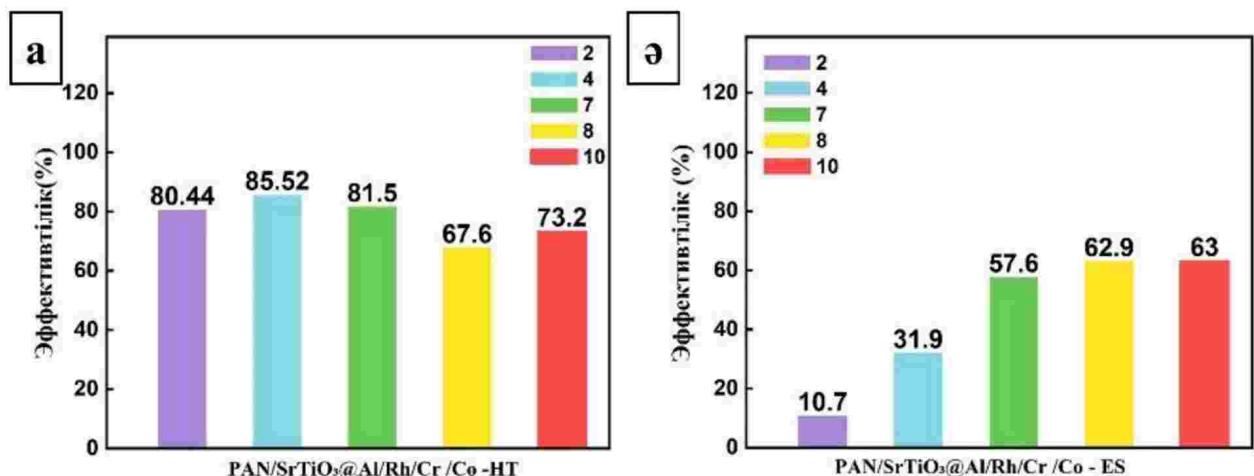


12 сурет - Ксенон жарығы арқылы фотокатализді текесру

Фотокатализ процестеріне рН орта айтарлықтай әсер етеді, өйткені ол фотокатализатордың бетінің зарядын, реагенттердің адсорбциясын және реакциядағы белсенді радикалдардың түзілуін өзгертеді. Әртүрлі рН мәндерінде фотокатализатор беті протондалады немесе депротондалады, бұл оның зарядын өзгертеді және сәйкесінше қышқыл немесе сілтілі ортада реагенттермен өзара әрекеттесуін өзгертеді. Мысалы, қышқыл ортада бет он зарядқа ие болып, теріс зарядталған молекулаларды жақсы тартады, ал сілтілі ортада керісінше болады. Сонымен қатар, рН активті радикалдардың (гидроксил ·OH және супероксид ·O₂⁻) түзілу қарқынына әсер етіп, фотокатализдің тиімділігін арттыра немесе төмендетуі мүмкін. Көптеген жағдайларда нейтральды немесе сәл қышқыл орта (рН 4-7) фотокатализ процесі үшін оңтайлы болып саналады, алайда нақты оңтайлы мән фотокатализатордың типіне және өндөлеттін заттың қасиеттеріне байланысты өзгеріп отырады.

Алынған PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT және PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-ES композиттері 2, 4 7, 8, 10 рН көрсеткіштерінде тексерілді (13-сурет). Берілген суретте әртүрлі синтез әдістері арқылы алынған фотокатализаторлардың (PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT және PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-ES) тетрациклинді ыдырату тиімділігі мен фотокatalитикалық реакция кинетикасы әртүрлі рН мәндерінде салыстырмалы түрде көрсетілген. Жоғарғы қатардағы 13а және 13ә графиктерінде екі композиттің де рН 2, 4, 7, 8 және 10 мәндеріндегі тиімділігі бейнеленген. Бұл нәтижелер көрсеткендей, гидротермиялық әдіспен алынған PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT композиті барлық зерттелген ортада ES әдісімен алынған композитпен салыстырғанда айтарлықтай жоғары фотокатализаторлардың белсенділік көрсетті. Мысалы, HT үлгісі үшін ең жоғарғы ыдырау дәрежесі рН 4 кезінде 85,52% болса, ал ES үлгісінде бұл мән бар болғаны 31,9% құрады. Сонымен қатар, HT композиті барлық рН мәндерінде 67%-дан жоғары нәтижелер көрсетіп, кең ауқымды ортада тұрақты белсенділік танытты. Бұл, өз кезегінде, гидротермиялық өндеудің көмегімен алынған композиттерде фотокатализатор бөлшектерінің көміртекті матрицаға біркелкі және мықты бекітілуімен, сондай-ақ тиімді заряд тасымалдануымен байланысты. Осылайша, алынған нәтижелер гидротермиялық синтез әдісі арқылы алынған композиттің құрылымдық және функционалдық артықшылықтарын дәлелдей, оның фотокатализаторлардың жүйелерді жобалауда перспективті материал екенін көрсетеді. Нәтижелерді салыстырсақ, гидротермиялық әдіспен алынған композит, яғни PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT жұмыс жасау эффективтілігі электроспиннинг әдісімен алынған PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-ES композиті эффективтілігінен жоғары әрі бірқалыпты екенін көрсетті (2-кесте). рН мәндерінің фотокатализаторлардың құрылымдық ерекшеліктері мен синтез әдісіне байланысты айтарлықтай айырмашылықтар бар екенін көрсетті. Қышқыл ортада, атап

айтқанда pH 2 кезінде, гидротермиялық әдіспен алынған НТ композиті 81 % деградация тиімділігін көрсетті, ал электроспиннинг әдісімен дайындалған ES композитінің тиімділігі бар болғаны 11 %-ды құрады.



13 сурет - а) PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-ES және ә) PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT фотокаталитикалық деградациясы
(50 мл, 10 ppm тетрациклин; 20 мг; 120 минут)

Бұл фотокаталитикалық белсенділіктің мұншалықты үлкен айырмашылығы НТ үлгісінің қышқыл ортада белсенді орталықтар мен заряд тасымалын сақтай алғын тұрақты құрылымымен түсіндіріледі. pH 4 мәнінде PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT ең жоғары тиімділікке (86 %) жетіп, бұл ортада катализатор құрылымы мен зарядтың бөліну/тасымал механизмдері үшін қолайлы жағдайлар қалыптасатынын көрсетті. Сол аралықта, ES үлгісі тек 32 % тиімділік көрсетті, бұл оның құрылымындағы фотокаталитикалық орталықтардың толық ашылмауы немесе біркелкі таралмауымен түсіндіріледі. Есептеулер Ленгмюр-Хиншельвуд модельіне негізделген, ол псевдобірінші рет тәртібімен сипатталады және келесі теңдеумен беріледі:

$$-\ln \frac{c_t}{c_0} = K_p t$$

мұндағы c_0 - тетрациклиннің бастапқы концентрациясы, c_t - уақыт мезетіндегі концентрациясы, ал K_p - псевдобірінші реттілік жылдамдық константасы.

Нейтралды ортада (pH 7) НТ және ES үлгілері салыстырмалы түрде жоғары белсенділік көрсетті - сәйкесінше 82 % және 58 %, дегенмен НТ үлгісі әлі де басым болып қала берді. Сілтілік ортаға ауысқанда, яғни pH 8 және 10 кезінде, екі композит те тиімділіктің төмендеуін көрсетті. Алайда НТ композиті бұл жағдайда да 76-78 % аралығында жоғары белсенділігін сақтады, ал ES композиті 53-55 % тиімділікті ғана көрсетті.

2 кесте - PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT ЭДРС арқылы талдауы

рН	Реакция эффективтілігі	Реакция эффективтілігі
	R(HT), %	R(ES), %
2	81	11
4	86	32
7	82	58
8	76	53
10	78	55

Бұл мәліметтер гидротермиялық өндеудің композит ішінде фотокаталитикалық бөлшектердің тиімді бірігуін қамтамасыз ететінін, ал электроспиннинг әдісімен алған құрылымдардың кейбір жағдайларда фотогенерирленген заряд тасымалдау жолдарын шектейтінін көрсетеді. Жалпы алғанда, алғанған деректер барлық зерттелген pH мәндерінде PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT композитінің тұрақты әрі жоғары фотокаталитикалық белсенділікке ие екенін дәлелдейді және оны түрлі pH ортада қолдану үшін қолайлы материал ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

3.3 Фотокаталитикалық эффективтілікке әсер ететін факторлар

Зерттеу барысында көрсеткендегі ең жоғары ыдырау деңгейі 90 минутта PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT фотокатализаторы үшін 86% құрады. Сонымен қатар, модификацияланбаған PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-ES үлгісімен салыстырғанда, термиялық өндеуден өткен PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT фотокатализаторының белсенділігі едәуір жоғары. Бұл нәтижелер тетрациклинді су ерітінділерінен тиімді ыдырату үшін ұсынылған композиттік материал синтезінің әдісін тиімді екенін дәлелдейді. Таңдалған PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT композиттің тетрациклине фотокаталитикалық деградациясы ішкі факторлардың әсеріне зерттелді (14-сурет). Origin графиктерінде PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT фотокаталитикалық композитінің тетрациклин антибиотигін жарық әсерінен ыдырату процесіне бастапқы концентрациясы мен фотокатализатор мөлшерінің әсері жан-жақты зерттелген. Атап айтқанда, 14а және 14ә графиктерінде фотодеградация барысындағы C_t/C₀ көрсеткішінің уақытқа тәуелді өзгерісі көрсетілген, мұнда алғашқы 30 минут қараңғы ортада жүргізіліп, жүйеде адсорбциялық тепе-тендікке жету қамтамасыз етілген, ал 30 минуттан кейінгі кезеңде жарық көзі қосылып, фотокаталитикалық реакция басталады. Бұл тәсіл арқылы адсорбция

мен нақты фотохимиялық процестерді бір-бірінен нақты ажыратуға мүмкіндік тудады.

14а суретінде тетрациклин антибиотигінің бастапқы концентрациясы 5, 10, 15 және 20 ppm аралығында өзгертулгенде, фотокатализатордың ыдырау қарқындылығының да өзгеретіні анық байқалады. Нақтырақ айтсақ, 15 ppm концентрациясы кезінде деградация ең тиімді жүріп, C_t/C_0 мәні 0.2-ге дейін төмендеген, бұл фотокатализатор бетінде жеткілікті мөлшерде адсорбцияланған тетрациклин молекулаларының тиімді ыдырауын білдіреді. Ал 5 ppm кезінде төмен концентрация әсерінен жеткіліксіз молекула саны, ал 20 ppm жағдайында фотокатализатор бетінде молекулалардың шамадан тыс жиналып, белсенді орталықтарды бөгеп қалуы реакция тиімділігін төмендететіні байқалады.

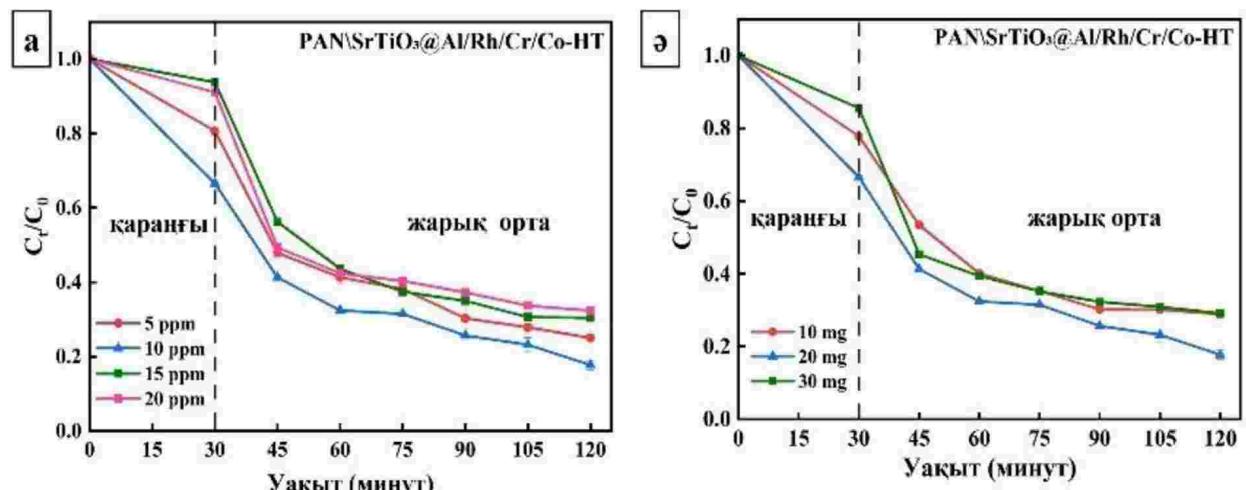
14ә суретінде фотокатализатордың мөлшері 10, 20 және 30 mg деңгейінде өзгертуліп, олардың әсері бағаланған. Нәтижесінде, катализатордың массасы артқан сайын деградация дәрежесі де біршама ұлғайып отырған. 30 mg катализатор жағдайында реакция жылдамдығы жоғары болғанымен, 20 mg және 30 mg арасындағы айырмашылық аз, бұл фотокатализатор бетінің белгілі бір шегінен кейін қанығуына байланысты болуы мүмкін. Катализатор концентрациясы артқан сайын ерітіндідегі жарықтың сіңірілу тереңдігі азаюы да мүмкін, бұл өз кезегінде ішкі диффузияға кедергі келтіріп, реакцияны тежайді.

Осылайша, алынған нәтижелер фотокатализатордың жүйеде бастапқы параметрлердің - ластаушылар концентрациясы мен фотокатализатор мөлшерінің процестің жалпы тиімділігіне айтарлықтай әсер ететінін көрсетті. Бұл параметрлердің оңтайлы таңдау фотокатализатордың практикалық қолданыстағы өнімділігін арттырып, экологиялық тұрғыдан тиімді тазарту жүйелерін әзірлеуде маңызды рөл атқарады. Сонымен қатар, мұндай зерттеулер алынған композиттердің қолдану шекарасын нақтыладап, олардың түрлі су орталарында тұрақты әрі жоғары белсенділік көрсете алатынын дәлелдейді.

Антибиотиктердің фотокатализатордың ыдырау үрдісін талдау кезінде теориялық негіздерге сүйену - зерттеудің ғылыми құндылығын арттырады. Төменде графиктерге сүйене отырып, кеңейтілген және теориямен толықтырылған түсіндірме ұсынылады: Берілген 15-суретте PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT фотокаталиптік композитінің үш түрлі су типіне (ағын су - АС, тазартылған су - ТС және Сорбулақ қоймасының суы - СС) қатысты фотокатализатордың белсенділігі зерттелген. Сорбулақ су қоймасы – Алматы облысындағы ірі жасанды су айдыны, ол бастапқыда қаланың тұрмыстық және өндірістік ағынды суларын жинау үшін салынған. Алайда уақыт өте келе бұл су қоймасы экологиялық тұрғыдан күрделі аймаққа айналды. Сорбулаққа түсетін сулар құрамында әртүрлі химиялық ластағыштар, ауыр металдар, тұрмыстық және фармацевтикалық қалдықтар, соның ішінде антибиотиктер де кездеседі. Мұндай заттардың жиналуды экожүйеге, адам денсаулығына және қоршаған ортаға елеулі қауіп төндіреді.

Су құрамының күрделі әрі тұрақсыз болуы оны тазарту технологияларын қолдануда үлкен қындықтар туғызады. Сондыктан Сорбулақ сүйн кешенді зерттеу және тиімді тазалау әдістерін, әсіресе заманауи фотокаталитикалық және адсорбциялық технологияларды қолдану қажеттілігі артуда. Бұл қойма қазіргі таңда ғылыми зерттеулер мен экологиялық жобалар үшін нақты тәжірибелік нысан ретінде қарастырылады, себебі оның жағдайы еліміздегі басқа да су ресурстарының ластану деңгейін болжауға және оларды қорғауға бағытталған шараларды жетілдіруге мүмкіндік береді.

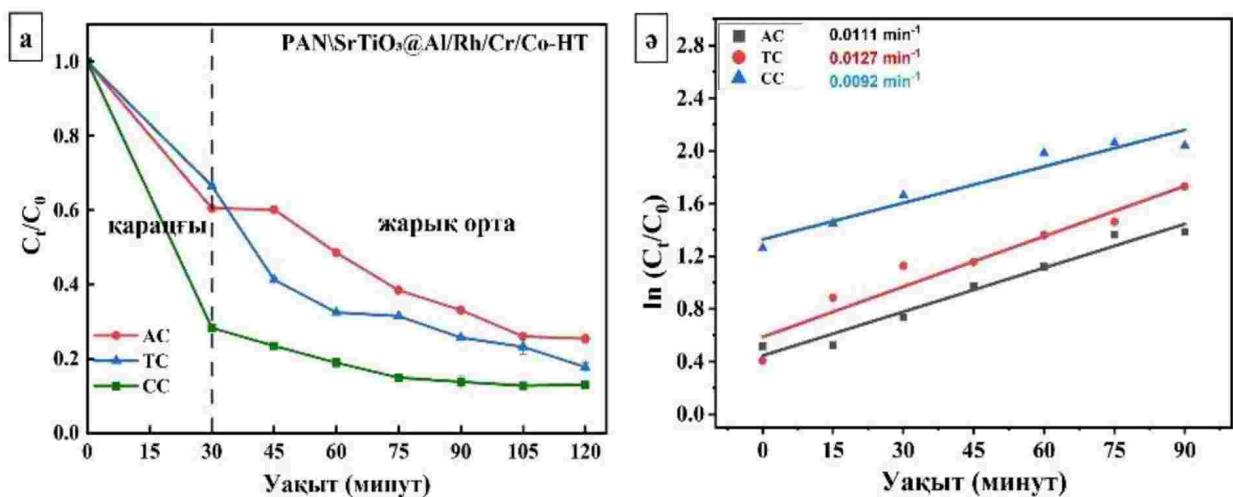
СС сүйн қолданар алдында ондағы ірі қоспаларды кетіру үшін 200-400 мкм тесігі бар дәке сүзгі арқылы сүзілді. АС сүйн алдын ала сүзілмей, тәжірибеле дейін үш тәулік бойы бөлме температурасында ұсталды. 15-а-суретте PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT композитінің әртүрлі су орталарындағы тетрациклини антибиотигін жою тиімділігі көрсетілген. Деградацияның ең жоғары дәрежесі СС сүйнде (86,18 %) байқалды, ал ТС сүйнде - 81,37 %, АС сүйнде - 75,65 %. Барлық жағдайда су матрицаларының pH мәні бейтарапқа жақын болды. Сонымен қатар, PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT композиті тетрациклинге қатысты жоғары адсорбциялық қабілет көрсетті: СС - 71,69 %, ТС - 33,13 %, АС - 40,29 %. Бұл әсер су құрамында тетрациклиномен комплекс түзіп, оның фотодеградацияға ұшырауын жеңілдететін кейбір иондардың болуымен түсіндіріледі. Сондай-ақ, судағы кейбір компоненттер •OH және •O₂⁻ сияқты белсенді радикалдардың тұрақтануына әсер етіп, олардың қатысуымен жүретін ыдырау процесін күштейтеді. Радикалдар тетрациклини молекуласының ыдырауында шешуші рөл атқарады.



14 сурет - а) PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT композиттің тетрациклинге фотокаталитикалық деградациясына антибиотиктің концентрациясының әсері (20 mg); ә) катализатор дозасының әсері (10 ppm)

Кейінгі тәжірибелер фотокатализатордың мөлшерінің әсерін зерттеуге арналды. 10, 20 және 30 мг композит қолданылғанда ең жоғары тиімділік 20 мг доза кезінде (81,37 %) байқалды. 10 және 30 мг үшін бұл көрсеткіш

сәйкесінше 71,33 % және 71,19 % болды. Катализатор мөлшерінің артуы беткі белсенді орталықтардың қанығуына және жарықтың өздігінен көлеңкеленуіне байланысты тиімділіктің төмендеуіне алыш келуі мүмкін. Сондай-ақ, жарықтың антибиотик молекулаларымен жұтылуы да әсер етуі ықтимал. Тетрациклиннің бастанқы концентрациясының (5, 10, 15, 20 мг/л) артуы фотокатализикалық деградация тиімділігінің төмендеуіне әкелетіні анықталды. Ең жоғары ыдырау 10 мг/л концентрациясында (81,37 %) байқалды. 5 және 15 мг/л кезінде - 77,50 %, ал 20 мг/л кезінде - 76,00 %.



15 сурет - а) PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT композиттің тетрациклинге фотокатализикалық деградациясына су ортасы түрінің әсері (ағын су (AC), тазартылған су (TC), Сорбұлақ су қоймасының суы (CC)); ә) сәйкесінше псевдо-бірінші ретті модельге негізделген кинетикалық модельдеу

Жоғары концентрация кезінде антибиотик молекулалары катализатордың белсенді беттерін жауып, радикалдардың ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$) түзілуіне кедергі келтіруі мүмкін. Сонымен қатар, тетрациклин молекулалары жарықты өздері жұтып, фотондардың катализатор бетіне жетуін тежейді.

30 минуттан кейін жүйе жарық көзімен сәулелендіріліп, фотокатализикалық деградация процесі басталады. Бұл фотохимиялық процесте негізгі механизм ретінде жартылай өткізгіш материалдардың (SrTiO₃ негізіндегі композит) валенттік және өткізгіштік зоналары арасындағы электрондық қозу үрдісі қарастырылады. Жарық түскен кезде электрондар валенттік зонадан өткізгіштік зонаға өтеді, нәтижесінде фотогенерацияланған электрон-кемтік жұптары пайда болады (e^-/h^+). Бұл заряд тасымалдаушылар фотокатализатор бетінде реактивті оттек түрлерін (мысалы, $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^- \cdot$) түзе отырып, антибиотик молекулаларын тотығу жолымен ыдыратады. Мұндай механизм Хоффман және басқа зерттеушілер ұсынған фотокатализикалық тотығу теориясымен сәйкес келеді.

16 суретте екі түрлі фотокатализатор композитінің – PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-ES және PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT – қайта

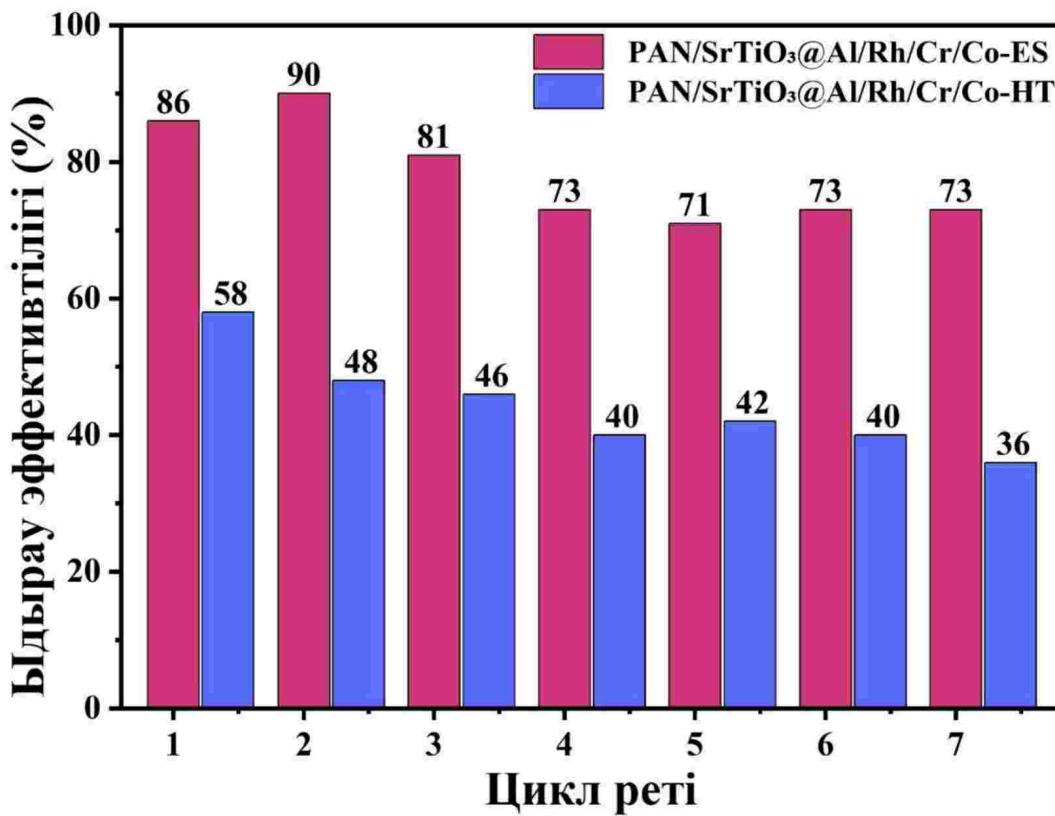
қолдану циклдары бойынша ыдырау тиімділігі (%) көрсетілген. Фотокатализ процесінде материалдың тиімділігі мен тұрақтылығы маңызды рөл аткарады. Жалпы теория бойынша, фотокатализатордың қайта қолдану циклдарындағы тиімділігі оның беткі морфологиясына, жарық сініру қабілетіне және рекомбинация жылдамдығына тікелей байланысты.

Циклдік тұрақтылықты тексеру – композициялық материалдың сапалық қасиеттерін бағалаудағы аса маңызды қадамдардың бірі болып табылады. Бұл көрсеткіш композиттің бірнеше рет қолданылғаннан кейін өз құрылымын, функционалдық тиімділігін және тұрақтылығын қаншалықты сақтай алатынын анықтайды. Әсіресе, фотокатализ, адсорбция, сенсорика, биомедицина және энергия сақтау сияқты салаларда бұл фактор шешуші рөл аткарады. Себебі, мұндай жағдайларда материал бір реттік емес, бірнеше цикл бойы тиімді жұмыс істеуі тиіс. Егер композит алғашқы циклден кейін өз белсенділігін жоғалтатын болса, онда оның практикалық маңызы төмендейді. Сонықтан да циклдік тұрақтылықты зерттеу арқылы композиттің ұзақ мерзімді қолдануға бейімділігі, сыртқы орта факторларына төзімділігі және экономикалық тиімділігі жан-жақты бағаланады. Сонымен қатар, бұл сынақтар материалдың құрылымдық бұзылуы, белсенді орталықтардың жоғалуы немесе компоненттердің шайылуы сияқты теріс құбылыстарды ерте анықтауға мүмкіндік береді. Осылайша, циклдік тұрақтылықты тексеру композитті нақты қолдану саласына енгізбес бұрын, оның сенімділігі мен сапасын дәлелдеудің ажырамас бөлігі саналады. Қайта пайдаланудың жетіциклі ішінде жоғары тұрақтылықты көрсете отырып, төзімділік сынақтарынан сәтті өтті.

Электроспиннинг (ES) әдісі арқылы алынған $\text{PAN/SrTiO}_3@\text{Al/Rh/Cr/Co}$ -ES композиті талшықты құрылымға ие болып, бұл үлкен менишікті бетке және жақсы заряд тасымалдауға мүмкіндік береді. Бұл құрылым фотогенерацияланған электрондар мен кемтіктердің тез бөлінуін қамтамасыз етеді, нәтижесінде бірінші циклда 86%, екіншіде 90% және жетінші циклда 73% ыдырау тиімділігі сақталады.

Ал гидротермальды әдіспен (HT) синтезделген $\text{PAN/SrTiO}_3@\text{Al/Rh/Cr/Co-HT}$ композиті тығыз әрі аз кеуекті құрылымға ие болуы мүмкін, бұл фототасымалдау жолдарын шектеп, электрон-кемтік жүптарының рекомбинациясын күштейтеді. Соның нәтижесінде ыдырау тиімділігі бірінші циклда 58%-дан басталып, жетінші циклда 36%-ға дейін төмендейді.

Осылайша, эксперименттік деректер қайта қолдану тиімділігі тұрғысынан электроспиннинг әдісімен дайындалған композиттердің құрылымдық артықшылықтарын теориялық негізде растайды.



16 сурет - Композиттерді циклдік тексеру

Алынған деректерге сәйкес, барлық антибиотиктер үшін деградация байқалғанымен, ыдырау дәрежесі әртүрлі. Бұл фотокаталитикалық белсенділікке антибиотик молекулаларының құрылымдық ерекшеліктері, олардың молекулалық салмағы, π -электронды жүйелерінің болуы, функционалды топтардың саны және табиғаты тікелей әсер ететінін көрсетеді. Мысалы, тетрациклин құрылымында бірнеше хинонды және фенолды топтардың болуы оны реактивті оттек түрлерімен оңай әрекеттесетін етеді, бұл оның жоғары деградациясын қамтамасыз етеді.

Жалпы алғанда, бұл нәтижелер SrTiO₃ негізіндегі құрделі қоспалы фотокатализаторлардың антибиотиктерге қатысты жоғары тиімділік көрсететінін, сондай-ақ, олардың деградация тиімділігі молекулалық құрылым мен фотохимиялық белсенділікке тығыз байланысты екенін дәлелдейді. Бұл тұжырым фотокатализаторларды жобалау кезінде ластауыш заттардың құрылымын ескеру қажеттігін негіздейді және болашақта түрлі типтегі органикалық ластағыштарға бағытталған селективті фотокаталитикалық жүйелерді жасауға жол ашады.

Болашақта бұл бағыттағы зерттеулерді тереңдете түсіп, түрлі антибиотиктердің құрылымына бейімделген фотокаталитикалық жүйелерді әзірлеу жоспарлануда. Атап айтқанда, SrTiO₃ негізіндегі наноқұрылымды композиттерді басқа да металл иондарымен және гетероқұрамдас фазалармен модификациялау арқылы олардың селективтілігін және ұзақмерзімді

тұрақтылығын арттыру көзделуде. Сонымен қатар, нақты экологиялық нысандардан алынған күрделі су үлгілерінде (мысалы, Сорбулак су қоймасынан) алынған мәліметтерді пайдалана отырып, зертханалық нәтижелерді нақты қолдану жағдайларына бейімдеу жоспарланып отыр. Болашақ жұмыс фотокатализаторлардың циклдік тұрақтылығын, қайта пайдалануға жарамдылығын, және энергия тиімділігін де кешенді түрде зерттеуді қамтиды. Осы арқылы ластанған суларды экологиялық таза әрі тиімді әдістермен тазартуға бағытталған практикалық шешімдерге бір қадам жақындау көзделеді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық жұмыста PAN/STO@Al/Rh/Cr/Co негізіндегі композитті наноталшықтардың синтез әдістеріне байланысты фотокаталитикалық белсенділігіне әсері жүйелі түрде салыстырылып қарастырылды. Атап айтқанда, екі түрлі тәсіл қолданылды: бірі - электроспиннинг арқылы алынған талшықтарға термиялық өндеу жүргізу, ал екіншісі - алдын ала карбонизацияланған PAN талшықтарын гидротермиялық жолмен модификациялау. Зерттеу нәтижелері композитті талшықтардың морфологиясы, құрылымдық біртекtileлігі, фотофизикалық қасиеттері мен фотокаталитикалық белсенділігі синтез әдісіне тікелей тәуелді екенін көрсетті. Термиялық өндеу процесі кезінде углеродтық талшықтардың қалыптасуы өндеу температурасы мен уақытына сезімтал болып, құрылымның тығыздығына және бетіндегі фотокаталитикалық бөлшектердің орналасуына әсер етті. PAN талшықтары үшін тұрақтандыру процесі 200 °C, ал PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co үлгілері үшін 220 °C температурада 2 °C/мин жылдамдықпен 60 минут бойы жүргізілді. Күйдіруге дайындық екі тәсілде өндеумен тексерілді - макромасса түрінде және бекітілген күйде іске асырылды. Бекітілген күйдегі термиялық өндеу кезінде масса жоғалту мөлшері жоғары (57-60 %) болғанымен, талшықтардың морфологиясы жақсы сақталып, құрылымының бұзылуы байқалмады, бұл нәтижелер СЭМ кескіндері арқылы дәлелденді. Ал макромасса күйінде өнделген үлгілерде құрылым біртекtileлігі төмендегенімен, масса жоғалту деңгейі аз (44-45 %) болды. Гидротермиялық әдіспен синтезделген PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-HT композиті ең жоғары фотокаталитикалық белсенділік көрсетті. Бұл композит pH 4 жағдайында 85,42 % тетрациклин ыдырауына қол жеткізіп, әртүрлі су орталарында тұрақты жұмыс істеу қабілетін көрсетті. Мұндай жоғары тиімділік фотокатализатор бөлшектерінің көміртекті талшықтармен күшті химиялық және физикалық байланыс түзуімен, сондай-ақ, аралық фазалардағы заряд тасымалының оңтайландырылуымен түсіндіріледі. Ал жарық сініруі жақсы болғанына қарамастан, электроспиннинг әдісімен алынған PAN/SrTiO₃@Al/Rh/Cr/Co-ES композитінің фотокаталитикалық белсенділігі төменірек болды. Осылайша, зерттеу нәтижелері көміртекті талшықтарды гидротермиялық модификациялау әдісі композиттің құрылымдық біртекtileлігін жақсартуға, фотокатализатор бөлшектерін сенімді түрде енгізуге және нәтижесінде фотокаталитикалық тиімділікті арттыруға мүмкіндік беретінін көрсетті. Сондықтан, су құрамындағы антибиотиктер мен басқа да тұрақты органикалық ластағыштарды тиімді ыдырату үшін синтез әдісін дұрыс тандау аса маңызды фактор болып табылады. Бұл тәсіл экологиялық тұрғыдан қауіпсіз және энергия үнемдеуші су тазарту технологияларын дамытуда перспективті бағыт ретінде қарастырылуы мүмкін.

БЕЛГІЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

Магистрлік диссертацияда мына төмендегідей белгілер мен қысқартулар пайдаланылды:

СЭМ - сканерлеуші электронды микроскоп

ТЭМ - туннельдік электронды микроскоп

УК-К ДРС - ультракүлгін көрінетін диффузиялық рефлектанс спектроскопиясы

PAN - полиакрилонитрил

ДМФ - диметилформамид

ES - электроспиннинг әдісі

НТ - гидротермиялық әдіс

ХБФТ - химиялық бу фазасында тұндыру

РФС - рентген фотоэлекtronдық спектроскопиясы

ЕДС - энергодисперсиялық спектроскопия, ұлғалердің элементтік құрамын сапалық және сандық тұрғыдан талдау спектроскопиясы

-ln C_t/C₀ - тетрациклиниң фотодеградация процесінің кинетикалық теңдеуі өрнегі

C_t - белгілі бір уақыттағы (t уақыт мезетіндегі) тетрациклиниң концентрациясы

C₀ - реакция басталған кездегі бастапқы тетрацилин концентрациясы

K_p - псевдобірінші ретті реакцияның жылдамдық константасы (min^{-1})

TC - тазартылған (дистилденген) су

AC - ағын су

CC - Сорбұлақ қоймасының суы

pH - ерітіндінің қышқылдығы мен сілтілігін сипаттайтын көрсеткіш

•OH - өте белсенді оттекті радикал (еркін радикал)

•O₂⁻ - қосымша тотықтырғыш радикал (реакцияны жылдамдатады)

ppm - миллионнан бір бөлік, өте аз концентрацияларды (мөлшерлерді) көрсету үшін қолданылатын өлшем бірлік

КНТ - көміртекті нанотүтікше

ККШ – көрінетін кванттық шығын

АНЫҚТАМАЛАР

Композит - екі немесе одан да көп материалдан құралған, жаңа қасиеттерге ие құрделі материал.

Фотокатализ - жарық (көбінесе күн сәулесі) әсерінен химиялық реакцияны жеделдету процесі.

Наноталшық - диаметрі нанометрлік деңгейде болатын өте жіңішке талшық.

Фотокатализатор - жарық әсерінен химиялық реакцияларды жүргізуге көмектесетін құрылым.

Сокатализатор - негізгі катализатормен бірге жұмыс істеп, реакцияның тиімділігін арттыратын қосымша субстанция.

Электроспиннинг - электр өрісі арқылы сұйық полимерден наноталшықтар жасау әдісі.

Гидротермия - жоғары температура мен қысым жағдайында су қатысатын химиялық синтез әдісі.

Термоөндөу - материалды белгілі бір температурада қыздыру арқылы оның қасиеттерін өзгерту процесі.

Тұрақтандыру - материалдың немесе жүйенің тұрақтылығын қамтамасыз ету процесі.

Фотодеградация - жарық әсерінен органикалық заттардың ыдырау процесі.

Тетрациклин - бактерияларға қарсы қолданылатын антибиотик түрі.

Жарықтізгіштік - материалдың жарық өткізгіштік қабілеті.

Антибиотик - бактерияларды жоюға немесе өсуін тоқтатуға арналған дәрі.

Концентрация - ерітіндідегі немесе қоспадағы белгілі бір заттың мөлшері.

Диметилформамид - органикалық еріткіш, көбіне полимерлерді ерітуге пайдаланылады.

Полиакрилонитрил - синтетикалық полимер, негізінен наноталшықтар жасау үшін қолданылады.

Фотореактор - жарықпен жүретін реакциялар өтетін арнайы құрылғы.

Фиксация - заттарды немесе бөлшектерді белгілі бір орынға бекіту процесі.

Адсорбция - заттың басқа бір заттың бетінде жиналуы немесе ұсталып қалуы.

Полимер - көптеген қайталанатын молекулалық бірліктерден тұратын ірі молекула.

Центрифуга - сұйық және қатты фазаларды айналдыру арқылы бөлуге арналған құрылғы.

Сканерлеуші электронды микроскоп - үлгіні өте жоғары үлкейтіп, оның бетін сканерлеу арқылы бейнесін беретін микроскоп түрі.

Гидроксид ион (OH^-) - суда еритін негіздердің құрамындағы теріс зарядталған ион.

Гидроксиальды радикал ($\bullet\text{OH}$) - өте реакцияға бейім, оттек пен сутектен тұратын бос радикал.

Графитизация - көміртекті материалдарды жоғары температурада өндедеу арқылы графит құрылымына айналдыру процесі.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Ethaib, S., Al-Qutaifia, S., Al-Ansari, N., & Zubaidi, S. L. (2022). Function of nanomaterials in removing heavy metals for water and wastewater remediation: A review. *Environments*, 9(10), 123. <https://doi.org/10.3390/environments9100123>
2. Qin, H., Hu, T., Zhai, Y., Lu, N., & Aliyeva, J. (2020). The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review. *Environmental Pollution*, 258, 113777. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113777>
3. Chaudhry, F. N., & Malik, M. F. (2017). Factors affecting water pollution: A review. *Journal of Ecosystem & Ecography*, 7(1), 225. <https://doi.org/10.4172/2157-7625.1000225>
4. Singh, M. R., & Gupta, A. (n.d.). *Water pollution-Sources, effects and control*. Centre for Biodiversity, Department of Botany, Nagaland University. [https://www.researchgate.net/publication/321289637 WATER POLLUTION-SOURCES EFFECTS AND CONTROL](https://www.researchgate.net/publication/321289637_WATER POLLUTION-SOURCES EFFECTS AND CONTROL)
5. Adhikari, P. P., & Kumar, P. (n.d.). *Soil, water pollution and mitigation strategies: A spatial approach*. <https://books.google.ge/books?id=d2s0EQAAQBAJ&pg=PA430>
6. Florides, F., Giannakoudi, M., Ioannou, G., Lazaridou, D., Lamprinidou, E., Loukoutos, N., Spyridou, M., Tosounidis, E., Xanthopoulou, M., & Katsoyiannis, I. A. (2024). Water reuse: A comprehensive review. *Environments*, 11(4), 81. <https://doi.org/10.3390/environments11040081>
7. Lallas, P. L. (2001). The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. *American Journal of International Law*, 95(3), 692-708. <https://doi.org/10.2307/2668517>
8. Филонов, А. Е., Ахметов, Л. И., Ветрова, А. А., Иванова, А. А., Сазонова, О. И., Пунтус, И. Ф., Чайка, Н. Я., & Боронин, А. М. (2024). Современное состояние и тенденции в экологической биотехнологии. *Biologia et Biotechnologia*, 1(2), 22-51. <https://doi.org/10.61847/pbcras.bbt.2024.1.2>
9. Uddin, T. M., Chakraborty, A. J., Khusro, A., Zidan, B. M. R., Mitra, S., Emran, T. B., Dhama, K., Ripon, M. K. H., Gajdács, M., Sahibzada, M. U. K., Hossain, M. J., & Koirala, N. (2021). Antibiotic resistance in microbes: History, mechanisms, therapeutic strategies and future prospects. *Journal of Infection and Public Health*, 14(12), 1750-1766. <https://doi.org/10.1016/j.jiph.2021.10.020>
10. Кузнецова, М. В., Кочергина, Д. А., & Горовиц, Э. С. (2024). Риски здоровью населения при использовании органических удобрений. *Анализ риска здоровью*, (4), 145-159. <https://doi.org/10.21668/health.risk/2024.4.13>
11. Murray, C. J. L., et al. (2022). Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: A systematic analysis. *The Lancet*, 399(10325), 629-655. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(21\)02724-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(21)02724-0)
12. Ciğeroğlu, Z., El Messaoudi, N., Şenol, Z. M., Başkan, G., Georgin, J., Gubernat, S. (2024). Clay-based nanomaterials and their adsorptive removal

efficiency for dyes and antibiotics: A review. *Materials Today Sustainability*, 26, 100735. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100735>

13. Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. (2023). *Halyk Private Foundation, Published Since January 1944.* <https://doi.org/10.32014/2023.2518-1483.228>

14. Yoon, M., Park, J., Jang, J., Choi, H., Jeon, H., & Kim, J. (2024). Facile fabrication of shape-controllable and reusable nanoporous catalytic aerogels based on Co-MOF and agarose for efficient decomposition of organic pollutants in water. *Carbohydrate Polymers*, 345, 122559. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.122559>

15. Kousar, S., Ansar, A., Kausar, N., & Freen, G. (2025). Multi-criteria decision-making for smog mitigation: A comprehensive analysis of health, economic, and ecological impacts. *Spectrum of Decision Making and Applications*, 2(1), 53-67. <https://doi.org/10.31181/sdmap2120258>

16. Maruska, H. P., & Ghosh, A. K. (1978). Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes. *Solar Energy*, 20(6), 443-458. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(78\)90061-0](https://doi.org/10.1016/0038-092X(78)90061-0)

17. Sharma, M., Sajwan, D., Gouda, A., Sharma, A., & VenkataKrishnan. (2024). Recent progress in defect-engineered metal oxides for photocatalytic environmental remediation. *Photochemistry and Photobiology*. <https://doi.org/10.1111/php.13959>

18. Abhishek, B., Jayarama, A., Rao, A. S., Nagarkar, S. S., Dutta, A., Duttagupta, S. P., Prabhu, S. S., & Pinto, R. (2024). Challenges in photocatalytic hydrogen evolution: Importance of photocatalysts and photocatalytic reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 81, 1442-1466. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.262>

19. Seredin, V. V., Kachenov, V. I., Sityova, O. S., & Paglazova, D. N. (2013). Regularities investigation of clay particles coagulation. *Fundamental Research*. https://s.fundamental-research.ru/pdf/2013/2013_10_14.pdf#page=135

20. Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical Reviews*, 119(8), 5298-5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>

21. Samadi, M., & Moshfegh, A. Z. (2022). Recent developments of electrospinning-based photocatalysts in degradation of organic pollutants: Principles and strategies. *ACS Omega*, 7(50), 45867-45881. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05624>

22. Ligon, C., Latimer, K., Hood, Z. D., Pitigala, S., Gilroy, K. D., & Senevirathne, K. (2018). Electrospun metal and metal alloy decorated TiO₂ nanofiber photocatalysts for hydrogen generation. *RSC Advances*, 8, 20013-20021. <http://dx.doi.org/10.1039/C8RA04148B>

23. Choi, S. K., Kim, S., Lim, S. K., & Park, H. (2010). Photocatalytic comparison of TiO₂ nanoparticles and electrospun TiO₂ nanofibers: Effects of mesoporosity and interparticle charge transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(39), 16475-16480. <https://doi.org/10.1021/jp104317x>

24. Choi, H. J., Zhang, W., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2008). Electrospinning of polysulfone hollow nanofibers and their applications as filtration media. *Polymer*, 49(11), 2454-2462. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.09.014>
25. Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., & He, J. (2017). Improved photocatalytic activity and stability of La-doped SrTiO₃ nanofibers synthesized by electrospinning. *Materials and Manufacturing Processes*, 33(4), 391-398. <https://doi.org/10.1080/10426914.2017.1388523>
26. Liu, H., Liu, Y., Darr, J. A., & Parkin, I. P. (2020). Electrospinning of functional materials and applications. *Matter*, 2(2), 434-468. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.01.004>
27. Samadi, M., Shivaee, H. A., Pourjavadi, A., & Moshfegh, A. (2022). Enhanced visible light photocatalytic performance of MoS₂/SnO₂/ZnO electrospun nanofibers for degradation of tetracycline. *Chemical Engineering Journal*, 433, 139669. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139669>
28. SalehHudin, H. S., Mohamad, E. N., Mahadi, W. N. L., & Afifi, A. M. (2018). Multiple-jet electrospinning methods for nanofiber processing. *Materials and Manufacturing Processes*, 33(5), 479-498. <https://doi.org/10.1080/10426914.2017.1388523>
29. Tebyetekerwa, M., & Ramakrishna, S. (2020). What is next for electrospinning? *Matter*, 2(2), 279-283. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.01.004>
30. Peng, R., Zhang, S., Yao, Y. X., Wang, J., & Liu, Y. (2022). MOFs meet electrospinning: New opportunities for water treatment. *Chemical Engineering Journal*, 453, 139669. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139669>
31. Ghosal, K., Agatemor, C., Tucker, N., Kny, E., & Thomas, S. (2018). Electrical spinning to electrospinning: A brief history. In *Electrospinning: From Basic Research to Commercialization* (pp. 1-23). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781788012942-00001>
32. Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical Reviews*, 119(8), 5298-5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>
33. Yarin, A. L., Koombhongse, S., & Reneker, D. H. (2001). Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Polymer*, 49(3), 2387-2399. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.002>
34. Agarwal, S., Greiner, A., & Wendorff, J. H. (2015). Functional materials by electrospinning of polymers. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(6), 765-777. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015>
35. Moghe, A. K., & Gupta, B. (2021). Electrospun nanofibers for tissue engineering applications. *Materials Today Chemistry*, 21, 100543. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100543>
36. Zhao, K., Wang, W., Yang, Y., & Wang, K. (2019). From Taylor cone to solid nanofiber in tri-axial electrospinning: Size relationships. *Results in Physics*, 15, 102770. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102770>

37. Zhang, Y., Wang, X., & Li, Y. (2015). Electrospinning of nanofibers and their applications for energy devices. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 140716. <https://doi.org/10.1155/2015/140716>
38. Li, Y., Li, Q., & Tan, Z. (2019). A review of electrospun nanofiber-based separators for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 443, 227262. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227262>
39. Zhao, K., Wang, W., Yang, Y., & Wang, K. (2019). From Taylor cone to solid nanofiber in tri-axial electrospinning: Size relationships. *Results in Physics*, 15, 102770. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102770>
40. Zare, M., & Rhee, K. Y. (2015). Electrospinning of Nanofibers and Their Applications for Energy Devices. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 140716. <https://doi.org/10.1155/2015/140716>
41. Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chemical Reviews*, 119(8), 5298-5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>
42. Analysis of the catalytic growth of carbon nanotubes <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-2787>
43. Li, Y., Li, Q., & Tan, Z. (2019). A review of electrospun nanofiber-based separators for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 443, 227262. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227262>
44. Zare, M., & Rhee, K. Y. (2022). Development of Drug-Delivery Textiles Using Different Electrospinning Techniques: A Review. In *Electrospinning - Materials, Techniques, and Applications*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.105804>
45. Zargham, S., Bazgir, S., Tavakoli, A., Rashidi, A. S., & Damerchely, R. (2012). The Effect of Flow Rate on Morphology and Deposition Area of Electrospun Nylon 6 Nanofiber. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 7(4), 155892501200700414. <https://doi.org/10.1177/155892501200700414>
46. Fadil, F., Affandi, N. D. N., Misnon, M. I., Bonnia, N. N., Harun, A. M., & Alam, M. K. (2021). Review on Electrospun Nanofiber-Applied Products. *Polymers*, 13(13), 2087. <https://doi.org/10.3390/polym13132087>
47. Suresh, S., Becker, A., & Glasmacher, B. (2020). Impact of Apparatus Orientation and Gravity in Electrospinning-A Review of Empirical Evidence. *Polymers*, 12(11), 2448. <https://doi.org/10.3390/polym12112448>
48. Wang, Y., Wang, Y., & Wang, Y. (2022). Electrospinning for flexible sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 45, 704-728. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.12.022>
49. Samadi, M., Shivaee, H. A., Zanetti, M., Pourjavadi, A., & Moshfegh, A. Z. (2012). Visible light photocatalytic activity of novel MWCNT-doped ZnO electrospun nanofibers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 359, 42-48. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.03.019>
50. Zhou, X., Shao, C., Li, X., Wang, X., Guo, X., & Liu, Y. (2018). Three-dimensional hierarchical heterostructures of g-C₃N₄ nanosheets/TiO₂ nanofibers: Controllable growth via gas-solid reaction and enhanced photocatalytic activity

under visible light. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 113-122. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.006>

51. Wang, C., Shao, C., Zhang, X., & Liu, Y. (2009). SnO₂ nanostructures-TiO₂ nanofibers heterostructures: Controlled fabrication and high photocatalytic properties. *Inorganic Chemistry*, 48(15), 7261-7268. <https://doi.org/10.1021/ic9005983>

52. Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical Reviews*, 119(8), 5298-5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>

53. Wang, C., Shao, C., Zhang, X., & Liu, Y. (2009). SnO₂ nanostructures-TiO₂ nanofibers heterostructures: Controlled fabrication and high photocatalytic properties. *Inorganic Chemistry*, 48(15), 7261-7268. <https://doi.org/10.1021/ic9005983>

54. Xue, J., Wu, T., Dai, Y., & Xia, Y. (2019). Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical Reviews*, 119(8), 5298-5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>

55. Samadi, M., & Moshfegh, A. Z. (2022). Recent developments of electrospinning-based photocatalysts in degradation of organic pollutants: Principles and strategies. *ACS Omega*, 7(50), 45867-45881. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05624>

56. Ligon, C., Latimer, K., Hood, Z. D., Pitigala, S., Gilroy, K. D., & Senevirathne, K. (2018). Electrospun metal and metal alloy decorated TiO₂ nanofiber photocatalysts for hydrogen generation. *RSC Advances*, 8, 20013-20021. <http://dx.doi.org/10.1039/C8RA04148B>

57. Choi, S. K., Kim, S., Lim, S. K., & Park, H. (2010). Photocatalytic comparison of TiO₂ nanoparticles and electrospun TiO₂ nanofibers: Effects of mesoporosity and interparticle charge transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(39), 16475-16480. <https://doi.org/10.1021/jp104317x>

58. Кудайберген, А., Куспанов, З., Исадыков, А., Бейсенов, Р., Мансуров, З., Елеуов, М., & Даулбаев, Ч. (2023). Синтез, структура и энергетические характеристики перовскитного фотокатализатора SrTiO₃: экспериментальное и DFT-исследование. *Евразийский химико-технологический журнал*, 25(3), 139-146. <https://doi.org/10.18321/ectj1516>

59. IQAir. (n.d.). Список самых загрязненных стран и регионов мира. Retrieved from <https://www.iqair.com/ru/world-most-polluted-countries>

60. Uddin, T. M., Chakraborty, A. J., Khusro, A., Zidan, B. M. R. C., Mitra, S., Emran, T. B., Dhama, K., Ripon, M. K. H., Gajdács, M., Sahibzada, M. U. K., Hossain, M. J., & Koirala, N. (2021). Antibiotic resistance in microbes: History, mechanisms, therapeutic strategies and future prospects. *Journal of Infection and Public Health*, 14(12), 1750-1766. <https://doi.org/10.1016/j.jiph.2021.10.020>

61. Choi, S., Yoom, H., Son, H., Seo, C., Kim, K., Lee, Y., & Kim, Y. M. (2022). Removal efficiency of organic micropollutants in successive wastewater treatment steps in a full-scale wastewater treatment plant: Bench-scale application of tertiary treatment processes to improve removal of organic micropollutants

persisting after secondary treatment. *Chemosphere*, 288(Part 3), 132629. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132629>

62. Kowalska, K., Sowik, P., Bartolewski, W., Ahmed, H., & Felis, E. (2024). Solar-driven photocatalytic removal of anti-microbial drugs - Comparison of the efficiency of selected photocatalysts. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100275. <https://doi.org/10.1016/j.TCt.2024.100275>

63. Samadi, M., Shivaee, H. A., Zanetti, M., Pourjavadi, A., & Moshfegh, A. (2012). Visible light photocatalytic activity of novel MWCNT-doped ZnO electrospun nanofibers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 359, 42-48. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.03.019>

64. Zhou, X., Shao, C., Li, X., Wang, X., Guo, X., & Liu, Y. (2018). Three dimensional hierarchical heterostructures of g-C₃N₄ nanosheets/TiO₂ nanofibers: Controllable growth via gas-solid reaction and enhanced photocatalytic activity under visible light. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 113-122. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.006>

65. Abdikarimova, U., Bissenova, M., Matsko, N., Issadykov, A., Khromushin, I., Aksanova, T., Munasbayeva, K., Slyamzhan, E., & Serik, A. (2024). Visible light-driven photocatalysis of Al-doped SrTiO₃: Experimental and DFT study. *Molecules*, 29(22), 5326. <https://doi.org/10.3390/molecules29225326>

66. Kuspanov, Z., Serik, A., Baratov, A., Abdikarimova, U., Idrissov, N., Bissenova, M., & Daulbayev, Ch. (2024). Efficient photocatalytic hydrogen evolution via cocatalyst loaded Al-doped SrTiO₃. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 26(3), 133-140. <https://doi.org/10.18321/ectj1636>

67. Серик, А., Куспанов, З., Биссенова, М., Идрисов, Н., Елеуов, М., Умирзаков, А., & Даулбаев, Ч. (2024). Эффективная фотокаталитическая деградация сульфаметоксазола с использованием нановолокон PAN/SrTiO₃. *Журнал по инжинирингу водных процессов*, 66, 106052. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106052>

68. Серик, А., Идрисов, Н., Баратов, А., Диков, А., Кислицин, С., Даулбаев, Ч., & Куспанов, З. (2024). Недавний прогресс в фотокаталитическом применении электропряденных нановолокон: обзор. *Молекулы*, 29(20), 4824. <https://doi.org/10.3390/molecules29204824>

69. Куспанов, З., Серик, А., Баратов, А., Абдикировиа, У., Идрисов, Н., Биссенова, М., & Даулбаев, Ч. (2024). Эффективное фотокаталитическое выделение водорода с помощью сокатализатора, загруженного Al-легированным SrTiO₃. *Евразийский химико-технологический журнал*, 26(3), 133-140. <https://doi.org/10.18321/ectj1636>

70. Papayannaki, D., Belaïch, M. H., Gonçalves, J. Z. Q., Robotti, E., Bianco-Prevot, A., Binetti, R., & Calza, P. (2022). From monitoring to remediation: How to improve water quality-a case study from the pharmaceutical industry. *Chemical Engineering Journal Advances*, 10, 100245. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100245>

71. Schaider, L. A., Rodgers, K. M., & Rudel, R. A. (2017). Review of organic compounds in domestic wastewater and their removal in decentralized

wastewater treatment systems. *Environmental Science & Technology*, 51(12), 7304-7317. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04778>

72. Yergaziyeva, G., Kuspanov, Z., Mambetova, M., Qudaybergenov, N., Makaeva, N., & Dauylbaev, S. (2024). Advances in catalytic, photocatalytic, and electrocatalytic processes for CO₂ conversion: Current trends and future outlook. *Journal of CO₂ Utilization*, 80, 102682. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102682>

73. Bakbolat, B., Dauylbaev, S., Sultanov, F., Beisenov, R., Omirzakov, A., Mereke, A., Bekbayev, A., & Chuprakov, I. (2020). Recent advances in TiO₂-based photocatalysis for hydrogen evolution and photodegradation: A review. *Nanomaterials*, 10(9), 1790. <https://doi.org/10.3390/nano10091790>