

АННОТАЦИЯ

диссертационной работы, выполненной в форме серии статей
**«Разработка и исследование Al-допированного фотокатализатора на
основе SrTiO₃ с двойными сокатализаторами для эффективной
очистки воды и получения водорода»**

Представленной на соискание степени
доктора философии (PhD) по образовательной программе
8D07103 – «Материаловедение и инженерия»

ҚҰСПАНОВА ЖЕҢІСБЕКА БОРАНБАЙҰЛЫ

Целью диссертационной работы является разработка и исследование Al-допированного фотокатализатора на основе SrTiO₃ с двойными фотоосаждёнными сокатализаторами для повышения эффективности фотокаталитической очистки воды и получения водорода.

Задачи исследования и их место в выполнении научно-исследовательской работы

1. Синтезировать SrTiO₃ высокой чистоты и кристалличности методом химического осаждения, провести термическую обработку и оптимизировать условия синтеза.

2. Исследовать легирование алюминием синтезированного SrTiO₃ методом расплавленного флюса, а также изучить его физико-химические свойства и электронные характеристики с использованием метода DFT.

3. Провести осаждение двойных сокатализаторов на основе Rh/Cr₂O₃ и CoOОН на поверхность SrTiO₃@Al методом фотоосаждения с последующим изучением их морфологии, структуры и оптических свойств.

4. Оценить влияние степени модификации и параметров синтеза на фотокаталитическую активность образцов при деградации органического красителя под видимым светом и при фотокаталитическом расщеплении воды с выделением водорода.

5. Провести масштабные полевые эксперименты по производству водорода с использованием разработанного панельного фотокаталитического реактора с эффективной площадью светопоглощения 1 м².

Методы исследования

Для решения задач, направленных на достижение поставленной цели, был применён комплекс теоретических и экспериментальных методов. Проведён критический анализ научно-технической литературы с целью изучения современного состояния и перспектив развития фотокатализаторов на основе наноструктурированных полупроводниковых материалов. Экспериментальная часть исследования включала планирование и выполнение синтеза, а также разработку композитных фотокатализаторов. Для всестороннего изучения структуры и свойств материалов был использован широкий спектр современных физико-химических методов анализа: рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая (СЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная микроскопия, рентгеновская

фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), диффузно-отражательная спектроскопия в ультрафиолетовом и видимом диапазоне (UV–Vis DRS). Дополнительно для интерпретации экспериментальных данных и моделирования электронных свойств был использован метод теории функционала плотности (DFT).

Основные положения (доказанные научные гипотезы и другие выводы, являющиеся новыми знаниями), выносимые на защиту:

1. Повышение температуры кальцинации от 800 до 1100 °С при синтезе SrTiO_3 методом химического осаждения способствует увеличению размеров и кристалличности частиц, а также улучшению чистоты за счет полного разложения промежуточного продукта в виде SrCO_3 . Последующее легирование Al значительно подавляет нежелательные рекомбинационные центры Ti^{3+} в SrTiO_3 и способствует увеличению концентрации кислородных вакансий;

2. Нанесение двойных сокатализаторов ($\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$ и CoOOH) на поверхность $\text{SrTiO}_3@\text{Al}$, методом фотоосаждения, существенно повышает фотокаталитическую активность образцов благодаря эффективному разделению фотогенерированных зарядов; синтезированный композит показал наилучшую фотокаталитическую активность (89%) при деградации органического загрязнителя под воздействием видимого света в течение 60 минут, при скорости разложения $0,0312 \text{ мин}^{-1}$;

3. Модифицированный композит $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3@\text{Al}/\text{CoOOH}$ демонстрирует значительно улучшенные показатели фотокаталитического выделения водорода из воды, достигая $11,04 \text{ ммоль г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, что в 2300 и 3067 раз больше, чем $\text{SrTiO}_3@\text{Al}$ и чистый SrTiO_3 , соответственно. Более того, использование панельного фотокаталитического реактора для разложения воды показало свою перспективность в контексте крупномасштабного производства возобновляемого и недорогого солнечного водорода, где синтезированный композит способен производить 106 мл водорода в час в полевых условиях, используя фотокаталитическую панель с площадью 1 м^2 .

Описание основных результатов исследования

Работа выполнена в форме серии научных публикаций и направлена на разработку и верификацию подходов к повышению эффективности SrTiO_3 -основанных фотокатализаторов для очистки воды и получения водорода. Ключевые результаты следующие:

1. Проведённый литературный обзор показал, что SrTiO_3 и его аналоги активно исследуются в качестве фотокатализаторов, однако низкая эффективность под действием видимого света и высокая скорость рекомбинации носителей зарядов существенно ограничивают их практическое применение. Это подтверждает необходимость дальнейших исследований, направленных на повышение активности и стабильности SrTiO_3 посредством легирования и модификации сокатализаторами.

2. Показано, что повышение температуры кальцинации (800–1100 °С) после химического осаждения из прекурсоров TiO_2 и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ приводит к увеличению среднего размера частиц, степени их кристалличности и

фазовой чистоты вследствие полного разложения промежуточной карбонатной фазы SrCO_3 . Согласно данным СЭМ и ПЭМ, частицы SrTiO_3 , кальцинированные при 800°C , имеют размер порядка 30–50 нм, тогда как при 1100°C их размеры увеличиваются до 150–250 нм и приобретают более выраженную кубическую морфологию. Кальцинация при 1100°C признана оптимальной, поскольку обеспечивает формирование высококристаллического и фазово-чистого SrTiO_3 .

3. Установлено, что метод расплавленного флюса позволяет вводить Al в структуру SrTiO_3 без нарушения кристаллической матрицы. Легирование Al подавляет рекомбинационные центры Ti^{3+} и повышает концентрацию кислородных вакансий, что совокупно улучшает перенос заряда и фотокаталитическую эффективность (корреляция подтверждена структурно-спектральными данными и DFT-моделированием).

4. Показано, что нанесение $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$ (core-shell) и CoOOH методом фотоосаждения на поверхность $\text{SrTiO}_3@\text{Al}$ ускоряет разделение фотогенерированных зарядов и снижает их рекомбинацию. Синтезированный композит показал высокую активность при фотодеградационной моделирующей реакции органического загрязнителя (метиленовый синий): степень удаления 89 % за 60 мин, константа скорости реакции псевдо-первого порядка составила $k = 0,0312 \text{ мин}^{-1}$, что значительно превосходит $\text{SrTiO}_3@\text{Al}$ и чистый SrTiO_3 .

5. Установлено, что модифицированный композит $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3@\text{Al}/\text{CoOOH}$ обеспечивает скорость фотокаталитического выделения водорода $11,04 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, что соответственно в 2300 и 3067 раз выше по сравнению с $\text{SrTiO}_3@\text{Al}$ и чистым SrTiO_3 соответственно.

6. Разработан и опробован панельный фотокаталитический реактор площадью 1 м^2 (16 субреакторов, нанесение порошков методом капельного литья). В полевых условиях при естественном солнечном освещении композит обеспечивал скорость выделения водорода до 106 мл/ч на 1 м^2 , что подтверждает технологическую реализуемость и потенциал к масштабированию для производства «зелёного» водорода.

Обоснование новизны и важности полученных результатов

Обоснованием необходимости проведения данной научно-исследовательской работы является потребность в создании модифицированных фотокатализаторов для очистки воды и получения «зелёного» водорода с расширенным спектром поглощения и сниженной рекомбинацией зарядов.

Новизна работы

- Установлено, что при синтезе SrTiO_3 методом химического осаждения последующая температура кальцинации влияет на размеры, чистоту и кристалличность частиц SrTiO_3 , при этом температура кальцинации 1100°C позволяет получать частицы SrTiO_3 с высокой кристалличностью и чистотой;

- Показано, что использование метода расплавленного флюса позволяет вводить Al в SrTiO_3 без изменения кристаллической структуры матрицы.

Установлено, что легирование Al способствует подавлению рекомбинационных центров Ti^{3+} и формированию кислородных вакансий, повышающих фотокаталитическую эффективность;

- Обнаружено, что нанесение двойных сокатализаторов (Rh/Cr₂O₃ и CoOOH) на поверхность SrTiO₃@Al, методом фотоосаждения ускоряет разделение фотогенерированных зарядов и снижает рекомбинацию фотогенерированных электронно-дырочных пар. Кроме того, синтезированный композит показал улучшенную фотокаталитическую активность в деградации MB под видимым светом (87% за 60 минут), что превышает активность SrTiO₃@Al и SrTiO₃ в 4,9 и 6,6 раза соответственно;

- Доказано, что концепция панельного реактора для разложения воды является эффективным методом для масштабного производства недорогого возобновляемого солнечного водорода. Композит Rh/Cr₂O₃/SrTiO₃@Al/CoOOH способен производить 106 мл водорода в час в реальных условиях с использованием фотокаталитического реактора площадью 1 м².

Практическая значимость. В ходе исследования были разработаны оптимальные условия для синтеза SrTiO₃ с высокой кристалличностью и размером частиц 150–250 нм, а также подтверждена эффективность легирования алюминием и раздельного фотоосаждения двойных сокатализаторов для улучшения фотокаталитической активности композита. Разработанный композит Rh/Cr₂O₃/SrTiO₃@Al/CoOOH способен деградировать органический краситель с концентрацией 10 мг/л в течение 60 минут до 89%. Кроме того, собранная пилотная установка с эффективной площадью 1 м² демонстрирует эффективное получение водорода и возможность практического применения. При использовании данного композита фотокаталитическая система выделяет в среднем 106 мл водорода в час при естественном солнечном излучении, что свидетельствует о её потенциале для коммерциализации процесса.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам

Работа выполнялась в рамках научных проектов: конкурс грантового финансирования Комитета науки МОН РК на 2022–2024 годы ИРН AP14869381 на тему «Разработка композитного фотокатализатора SrTiO₃@Al/Оксид графена для эффективного получения водорода путем разложения воды» и «Одномерные и трехмерные фотокаталитические системы для получения водорода разложением водных смесей», финансируемого в рамках программно-целевого финансирования грантов «Разработка и развитие новых инновационных устройств, материалов и наукоемких технологий для внедрения и использования водородной энергетики в Казахстане» ИРН BR18574073 МОН РК (2022 – 2024 гг.).

Вклад докторанта в подготовку каждой публикации

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в проведении экспериментов и постановке задач, в обобщении и интерпретации полученных результатов, а также написании статей и отчётов.

По теме диссертационной работы опубликовано 10 научных печатных работ, в том числе 1 статья в научных изданиях, рекомендованном КОКШВО МНВО РК для получения ученой степени доктора философии (PhD), 9 статей в научных изданиях, входящих в международные информационные ресурсы Web of Science (Clarivate Analytics, США) и Scopus (Elsevier, Нидерланды).

Статьи, опубликованные в изданиях, входящих в международную научную базу данных Web of Science и Scopus:

1. **Kuspanov Z.** et al. Efficient photocatalytic degradation of methylene blue via synergistic dual co-catalyst on SrTiO₃@Al under visible light: Experimental and DFT study // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2024. – Т. 165. – С. 105806. (Q1, процентиль 85%, IF 5.5, CiteScore 9.1) <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105806>;

2. **Kuspanov Z.** et al. Investigating and correlating the photocatalytic activity of synthesised strontium titanate nanopowder with calcination temperature // Environmental Technology & Innovation. – 2024. – Т. 36. – С. 103852. (Q1, процентиль 96%, IF 6.7, CiteScore 14.0) <https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103852>;

3. **Kuspanov Z.** et al. Photocatalysts for a sustainable future: Innovations in large-scale environmental and energy applications // Science of The Total Environment. – 2023. – Т. 885. – С. 163914. (Q1, процентиль 95%, IF 8.2, CiteScore 17.6) <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163914>;

4. **Kuspanov Z.** et al. Multifunctional strontium titanate perovskite-based composite photocatalysts for energy conversion and other applications // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – Т. 48. – С. 38634–54. (Q1, процентиль 86%, IF 7.2, CiteScore 13.5) <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.168>;

5. Kudaibergen, A., **Kuspanov Z.** et al. Synthesis, Structure, and Energetic Characteristics of Perovskite Photocatalyst SrTiO₃: an Experimental and DFT Study // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2023. – Т. 25. – С. 139–46. (Q4, процентиль 20%, CiteScore 1.1) <https://doi.org/10.18321/ectj1516>;

6. **Kuspanov Z.** et al. Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution via Cocatalyst Loaded Al-doped SrTiO₃ // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2024. – Т. 26. – С. 133–40. (Q1, процентиль 20%, CiteScore 1.1) <https://doi.org/10.18321/ectj1636>;

7. A. Serik, N. Idrissov, A. Baratov, A. Dikov, S. Kislitsin, Ch. Daulbayev, **Zh. Kuspanov.** Recent Progress in Photocatalytic Applications of Electrospun Nanofibers: A Review // Molecules. – 2024. – Vol. 29(20). – P. 4824. (Q1, процентиль 83%, IF- 4,2, CiteScore 7,4) <https://doi.org/10.3390/molecules29204824>;

8. M. Bissenova, Arman Umirzakov, Konstantin Mit, Almaz Mereke, Yerlan Yerubayev, A. Serik, **Zh. Kuspanov.** Synthesis and Study of SrTiO₃/TiO₂ Hybrid Perovskite Nanotubes by Electrochemical Anodization // Molecules. – 2024. – Т. 29(5). – С. 1101. (процентиль 83%, IF- 4,2, CiteScore 7,4). <https://doi.org/10.3390/molecules29051101>;

9. Yergaziyeva, G., **Kuspanov Z.** et al. Advancements in catalytic, photocatalytic, and electrocatalytic CO₂ conversion processes: Current trends and future outlook // Journal of CO₂ Utilization. – 2024. – Т. 80. – С. 102682. (Q1, процентиль 91%, IF 7.2, CiteScore 13.9) <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102682>.

1 статья в научном издании, рекомендованном КОКШВО МНВО РК

1. **Куспанов Ж.**, Даулбаев Ч., Елеуов М., Мансуров З. Получаемый из биоотходов многослойный графен/SrTiO₃ как эффективная фотокаталитическая система // Горение и плазмохимия. – Алматы, 2023 г. – Т.21. №2 – С. 71–80. [https://doi.org/10.18321/cpc21\(2\)71-80](https://doi.org/10.18321/cpc21(2)71-80).