

АНДАТПА

8D07103 – «Материалтану және инженерия» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін мақалалар топтамасы түрінде орындалған диссертациялық жұмыс
«SrTiO₃ негізіндегі Al-легирленген фотокатализаторды қос сокатализаторлармен әзірлеу және оның суды тиімді тазарту мен сутек өндірудегі қасиеттерін зерттеу»
ҚҰСПАНОВ ЖЕҢІСБЕК БОРАНБАЙҰЛЫ

Диссертациялық жұмыстың мақсаты – суды фотокаталитикалық әдіспен тиімді тазарту мен сутегін өндіру үдерісінің тиімділігін арттыру мақсатында екі фото-тұндырылған қос сокатализаторлары бар Al-легирлеген SrTiO₃ негізіндегі фотокатализаторды әзірлеу және зерттеу.

Зерттеу міндеттері және олардың ғылыми-зерттеу жұмысының орындалуындағы рөлі:

1. Химиялық тұндыру әдісі арқылы жоғары тазалықтағы және кристалдық құрылымды SrTiO₃ синтездеу, термиялық өңдеуден өткізу және синтез жағдайларын оңтайландыру.

2. Балқытылған флюс әдісімен синтезделген SrTiO₃-ті алюминиймен легирлеу, сондай-ақ оның физика-химиялық қасиеттері мен электрондық сипаттамаларын DFT әдісін пайдалана отырып зерттеу.

3. SrTiO₃@Al бетіне Rh/Cr₂O₃ және CoOOH негізіндегі қос сокатализаторларды фото-тұндыру әдісімен енгізіп, олардың морфологиясын, құрылымын және оптикалық қасиеттерін зерттеу.

4. Модификация дәрежесі мен синтез параметрлерінің үлгілердің фотокаталитикалық белсенділігіне көрінетін жарықтағы органикалық бояғыштың деградациясы және суды фотокаталитикалық бөлу арқылы сутегі түзілуі кезіндегі әсерін бағалау.

5. Жарық сіңіру тиімді ауданы 1 м² болатын әзірленген панельдік фотокаталитикалық реакторды пайдалана отырып, сутегін өндіру бойынша ауқымды далалық эксперименттер жүргізу.

Зерттеу әдістері

Қойылған мақсатқа қол жеткізуге бағытталған міндеттерді шешу үшін теориялық және эксперименттік әдістердің кешені қолданылды. Нанокұрылымды жартылай өткізгіш материалдарға негізделген фотокатализаторлардың қазіргі жағдайы мен даму перспективаларын зерделеу мақсатында ғылыми-техникалық әдебиеттерге сыни талдау жүргізілді.

Зерттеудің эксперименттік бөлігіне синтезді жоспарлау мен орындау, сондай-ақ композиттік фотокатализаторларды әзірлеу кіреді. Материалдардың құрылымы мен қасиеттерін жан-жақты зерттеу үшін заманауи физика-химиялық талдау әдістерінің кең ауқымы қолданылды: рентгенфазалық талдау (РФА), сканирлеуші (СЭМ) және өткізгіш (ПЭМ) электрондық микроскопия, рентген фотоэлектрондық спектроскопия (РФЭС), ультракүлгін және көрінетін диапазондағы диффузиялық

шағылысу спектроскопиясы (UV–Vis DRS). Сонымен қатар, эксперименттік деректерді интерпретациялау және электрондық қасиеттерді модельдеу үшін тығыздық функционалы теориясы (DFT) әдісі пайдаланылды.

Қорғауға шығарылатын негізгі тұжырымдар (дәлелденген ғылыми гипотезалар мен жаңа білім нәтижелері):

1. Химиялық тұндыру әдісімен SrTiO_3 синтездеу кезінде кальцинация температурасының 800-ден 1100 °C-қа дейін артуы бөлшектердің өлшемін және кристалдық құрылымын ұлғайтуға, сондай-ақ аралық өнім – SrCO_3 толық ыдырауы есебінен үлгінің тазалығын жақсартуға ықпал етеді. Кейінгі Al легирлеуі SrTiO_3 құрылымындағы қажетсіз Ti^{3+} рекомбинациялық орталықтарын тиімді түрде басып, оттегі вакансияларының концентрациясын арттырады;

2. $\text{SrTiO}_3@\text{Al}$ бетіне $\text{Rh}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ және CoOOH негізіндегі қос сокатализаторларды фото-тұндыру әдісімен енгізу фотогенерацияланған зарядтарды тиімді бөлу есебінен үлгілердің фотокаталитикалық белсенділігін айтарлықтай арттырады; алынған композит көрінетін жарық әсерінде 60 минут ішінде органикалық ластағыштың 89%-ға дейін деградациясын қамтамасыз етіп, $0,0312 \text{ мин}^{-1}$ ыдырау жылдамдығын көрсетті;

3. $\text{Rh}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3@\text{Al}/\text{CoOOH}$ модификацияланған композиті судан сутегін фотокаталитикалық бөлу кезінде айтарлықтай жоғары көрсеткіштерге қол жеткізді — $11,04 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{сағ}^{-1}$, бұл сәйкесінше $\text{SrTiO}_3@\text{Al}$ және таза SrTiO_3 үлгілерінен 2300 және 3067 есе артық. Сонымен қатар, суды ыдыратуға арналған панельдік фотокаталитикалық реакторды пайдалану жаңартылатын және арзан күн сутегін ірі көлемде өндіру тұрғысынан жоғары әлеуетін көрсетті: синтезделген композит 1 м^2 ауданды фотокаталитикалық панельді қолдану арқылы далалық жағдайда сағатына 106 мл сутегін өндіре алды.

Зерттеудің негізгі нәтижелерінің сипаттамасы

Жұмыс ғылыми мақалалар сериясы түрінде орындалды және суды тазарту мен сутек алу мақсатында SrTiO_3 негізіндегі фотокатализаторлардың тиімділігін арттыру тәсілдерін әзірлеуге және тексеруге бағытталған. Негізгі нәтижелер келесідей:

1. Әдеби шолу нәтижесінде SrTiO_3 және оның аналогтары фотокатализаторлар ретінде белсенді зерттеліп жатқанымен, көрінетін жарық аймағында төмен тиімділік пен заряд тасымалдаушылардың жоғары рекомбинация жылдамдығы олардың практикалық қолданылуын айтарлықтай шектейтіні анықталды. Бұл SrTiO_3 белсенділігі мен тұрақтылығын легирлеу және сокатализаторлармен модификациялау арқылы арттыруға бағытталған әрі қарайғы зерттеулердің қажеттілігін дәлелдейді.

2. TiO_2 және $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ прекурсорларынан химиялық тұндыру арқылы алынған үлгілерді 800–1100 °C аралығында кальцинациялау бөлшектердің орташа өлшемін, кристалдық дәрежесін және фазалық тазалығын арттыратыны анықталды, бұл SrCO_3 аралық фазасының толық ыдырауымен түсіндіріледі. СЭМ және ПЭМ нәтижелеріне сәйкес, 800 °C-та

кальцинацияланған SrTiO_3 бөлшектерінің өлшемі шамамен 30–50 нм болса, 1100 °C-та олардың мөлшері 150–250 нм-ге дейін ұлғайып, айқын кубтық морфология қалыптасады. Осыған орай 1100 °C кальцинация температурасы оңтайлы деп танылды, себебі ол жоғары кристалдық және фазалық тазалықты қамтамасыз етеді.

3. Балқыма флюс әдісі SrTiO_3 құрылымына алюминийді кристалдық торды бұзбай енгізуге мүмкіндік беретіні анықталды. Al легирлеуі Ti^{3+} рекомбинациялық орталықтарын басып, оттегі вакансияларының концентрациясын арттырады. Бұл заряд тасымалдау мен фотокаталитикалық тиімділіктің жақсаруына әкеледі (құрылымдық-спектрлік деректер мен DFT модельдеу нәтижелерімен расталды).

4. $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3$ (core-shell) және CoOOH қос сокатализаторларын фототұндыру әдісімен $\text{SrTiO}_3@\text{Al}$ бетіне енгізу фотогенерацияланған зарядтардың бөлінуін жеделдетіп, олардың рекомбинациясын төмендететіні анықталды. Алынған композит модельдік органикалық ластаушы — метилен көгін фотокаталитикалық ыдыратуда жоғары белсенділік көрсетті: 60 минут ішінде 89 % жою дәрежесіне жетіп, псевдо-бірінші ретті реакцияның жылдамдық тұрақтысы $k = 0,0312 \text{ мин}^{-1}$ құрады, бұл $\text{SrTiO}_3@\text{Al}$ және таза SrTiO_3 нәтижелерінен айтарлықтай жоғары.

5. Модификацияланған $\text{Rh/Cr}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3@\text{Al}/\text{CoOOH}$ композиті суды фотокаталитикалық ыдырату кезінде сутек түзілу жылдамдығы бойынша $11,04 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{сағ}^{-1}$ көрсеткішке қол жеткізді, бұл $\text{SrTiO}_3@\text{Al}$ мен таза SrTiO_3 үлгілерінен сәйкесінше 2300 және 3067 есе жоғары.

6. Жарық сіңіру ауданы 1 м^2 болатын панельдік фотокаталитикалық реактор (16 субреактор, ұнтақты қабат түрінде тамшылатып жағу әдісі) жасалып, сыналды. Табиғи күн сәулесінде дала жағдайында композит сутек түзілу жылдамдығы $106 \text{ мл/сағ} \cdot \text{м}^2$ дейін жетті. Бұл нәтиже технологияның жүзеге асырылу мүмкіндігін және «жасыл» сутек өндіру бағытында өнеркәсіптік масштабта қолдануға әлеуеті бар екенін дәлелдейді.

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу

Бұл ғылыми-зерттеу жұмысының өзектілігі – суды тазарту және кеңейтілген жарық сіңіру диапазоны мен зарядтардың рекомбинациясын төмендету қасиеттеріне ие «жасыл» сутекті алуға арналған модификацияланған фотокатализаторларды әзірлеу қажеттілігімен айқындалады.

Жаңалығы:

- SrTiO_3 синтезінде химиялық тұндыру әдісінен кейінгі кальцинация температурасының бөлшектердің өлшеміне, тазалығына және кристалдық дәрежесіне айтарлықтай әсер ететіні анықталды. 1100 °C температурасы SrTiO_3 бөлшектерінің жоғары кристалдық құрылымымен және фазалық тазалығымен түзілуін қамтамасыз ететіні дәлелденді;

- Балқыма флюс әдісін пайдалану арқылы алюминийді SrTiO_3 құрылымына енгізу кристалдық матрицаны өзгертпестен жүзеге асатыны көрсетілді. Al легирлеуі Ti^{3+} рекомбинациялық орталықтарын басып, оттегі вакансияларын түзу арқылы фотокаталитикалық тиімділікті арттыратыны

анықталды;

- Rh/Cr₂O₃ және CoOOH қосарлы сокатализаторларын SrTiO₃@Al бетіне фото-тұндыру әдісімен енгізу фотогенерацияланған зарядтардың бөлінуін жеделдетіп, электрондар мен кемтіктердің рекомбинациясын төмендететіні анықталды. Сонымен қатар алынған композит көрінетін жарықта метилен көгін ыдыратуда жоғары белсенділік көрсетті — 60 минут ішінде 87%, бұл SrTiO₃@Al және таза SrTiO₃ үлгілерінен тиісінше 4,9 және 6,6 есе жоғары;

- Су молекулаларын ыдыратуға арналған панельдік реактор тұжырымдамасының тиімділігі дәлелденді. Rh/Cr₂O₃/SrTiO₃@Al/CoOOH композиті 1 м² ауданы бар фотокаталитикалық реакторда табиғи жарық жағдайында сағатына 106 мл сутек өндіруге қабілетті екені көрсетілді.

Практикалық маңызы. Зерттеу барысында жоғары кристалдық құрылымға және 150–250 нм бөлшек өлшеміне ие SrTiO₃ алу үшін оңтайлы синтез жағдайлары анықталды. Сонымен қатар алюминиймен легірлеу мен қос сокатализаторларды (Rh/Cr₂O₃ және CoOOH) бөлек фото-тұндырудың фотокаталитикалық белсенділікті арттырудағы тиімділігі дәлелденді. Алынған Rh/Cr₂O₃/SrTiO₃@Al/CoOOH композиті 10 мг/л концентрациядағы органикалық бояғышты 60 минут ішінде 89% дейін ыдырата алды. Сонымен қатар тиімді ауданы 1 м² болатын тәжірибелік қондырғы табысты жиналып, табиғи күн сәулесінде сутек өндіру тиімділігін көрсетті. Фотокаталитикалық жүйе орта есеппен 106 мл/сағ сутек бөледі, бұл әзірленген технологияның коммерциялық әлеуетін дәлелдейді.

Ғылымды дамыту бағыттарына және мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі

Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті гранттық қаржыландыру конкурсы аясында 2022–2024 жылдарға арналған ғылыми жобалар шеңберінде орындалды:

– ИРН AP14869381 «Суды фотокаталитикалық ыдырату арқылы сутекті тиімді алу үшін SrTiO₃@Al/Графен тотығы композиттік фотокатализаторын әзірлеу» тақырыбы бойынша;

– және бағдарламалық-мақсатты қаржыландыру аясындағы ИРН BR18574073 «Қазақстанда сутекті энергетика саласында жаңа инновациялық құрылғыларды, материалдарды және ғылымды қажетсінетін технологияларды әзірлеу және дамыту» жобасы (2022–2024 жж.) бойынша «Сулы қоспаларды ыдырату арқылы сутек алу үшін бірөлшемді және үшөлшемді фотокаталитикалық жүйелер» тақырыбында.

Докторанттың жарияланымдарды дайындаудағы үлесі

Автордың жеке үлесі тәжірибелерді тікелей орындауға, зерттеу міндеттерін қоюға, алынған нәтижелерді талдап, қорытуға, сондай-ақ ғылыми мақалалар мен есептерді дайындауға негізделеді.

Диссертациялық жұмыс тақырыбы бойынша 10 ғылыми жарияланым жарық көрді, оның ішінде:

– ҚР ҒЖБМССҚК ұсынған басылымдардың бірінде 1 мақала (PhD философия докторы ғылыми дәрежесін алу үшін);

– халықаралық ғылыми деректер қорларына кіретін Web of Science

(Clarivate Analytics, АҚШ) және Scopus (Elsevier, Нидерланд) базаларындағы басылымдарда 9 мақала жарияланды.

Web of Science және Scopus халықаралық ғылыми деректер базасына енген басылымдар:

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. – 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. – 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. – 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. – 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. – 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. – 133–40. (Q1, процентиль 20%, CiteScore 1.1) <https://doi.org/10.18321/ectj1636>;

7. A. Serik, N. Idrisov, 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). – 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). – 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. – 102682. (Q1, процентиль 91%, IF 7.2, CiteScore 13.9)

<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102682>.

ҚР ҒЖБМССҚК ұсынған ғылыми басылымда 1 мақала

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