

Получение наноразмерных волокон на основе SrTiO_3 методом электроформирования для фотокаталитических покрытий

Б. Бакболат^{1,2*}, Ф. Султанов^{1,2}, Ч. Даулбаев^{1,2}, К.А. Кутербеков³, К. Бекмырза³

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан

³Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Мунайтпасова 5, Астана, Казахстан

Дата поступления:
27 сентября 2018

Принято на печать:
11 октября 2018

Доступно онлайн:
6 ноября 2018

УДК 54.053.

АННОТАЦИЯ

Данная работа заключается в получении наноразмерных волокон на основе SrTiO_3 методом электроформирования для фотокаталитических покрытий. Расщепление воды на кислород и водород является важным методом преобразования солнечной энергии. SrTiO_3 является одним из наиболее перспективных фотокатализаторов для получения водорода. В работе описаны метод получения наноразмерных волокон и метод синтеза порошка титаната стронция.

Ключевые слова: фотокатализ, нановолокна, электроформирование, титанат стронция

1. Введение

В настоящее время мы живем в мире передовых технологий и бурно развивающейся экономики, что в свою очередь приводит к острой потребности в энергии, которая способствует развитию технологий, обеспечивая нам более высокий уровень жизни.

Сегодня большая часть энергии, которую мы используем, приходится на долю ископаемых видов топлива, использование такого вида топлива является не выгодным по нескольким причинам: во-первых, сжигание ископаемого топлива, таких как уголь и нефть, приводит к образованию двуокиси углерода (CO_2), который является одним из основных видов парниковых газов, вызывающих изменение климата [1, 2];

Во-вторых, количество ископаемого топлива на Земле ограничено и когда-нибудь будет истощено [3];

В-третьих, добыча ископаемых видов топлива, как правило, контролируются определенными странами мира.

В результате, для распределения этих видов топлива затрачивается значительное количество времени и средств. Поэтому нам крайне важно найти устойчивый экологически чистый источник энергии, который можно легко производить по низкой цене [4, 5]. Чтобы заменить или уменьшить использование ископаемых видов топлива, было разработано несколько альтернативных источников энергии. Альтернативные источни-

ки энергии являются возобновляемыми и имеют более низкую эмиссию углерода по сравнению с обычными источниками энергии [6]. Эти источники энергии включают в себя ветровые, гидро-энергетические, солнечные, геотермальные и т.д.

Термин «альтернативная энергетика» означает энергию, вырабатываемую широким спектром ресурсов, включая солнечный свет, ветер, проточную воду, геотермальное тепло и биомассу, которое представляют собой сельскохозяйственные, промышленные и бытовые отходы [7, 8, 9]. Вышеупомянутые ресурсы могут быть использованы для выработки электроэнергии для всех промышленных нужд, топлива для транспортных средств, тепла для объектов и электроэнергии для производственных линий.

Фотокатализ представляет собой химическую реакцию, вызванную фотоизлучением в присутствии катализатора, или, более конкретно, фотокатализатора. Такой материал будет способствовать химическим реакциям без потребления или трансформации энергии. Фотосинтез растениями является хорошо известным примером фотокатализа в природе, где хлорофилл служит в качестве фотокатализатора.

Схематическое изображение реакции расщепления воды фотокаталитическими материалами показано на рис. 1.

Основной принцип работы фотокатализа прост. Облучение света с энергией, большей или эквивалентной запрещенной зоне полупроводникового фотокатализатора, может генериро-

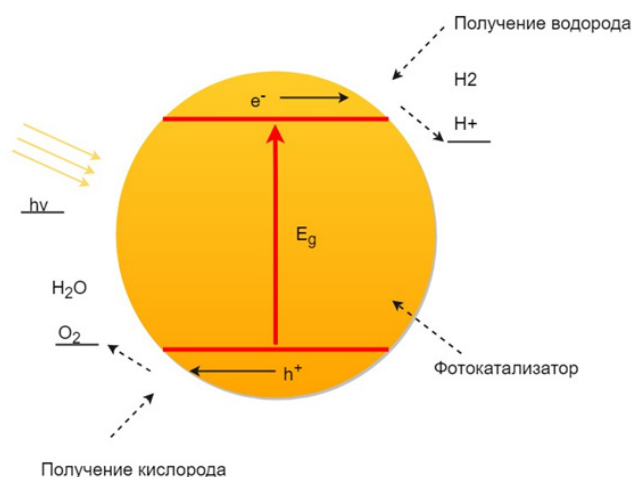
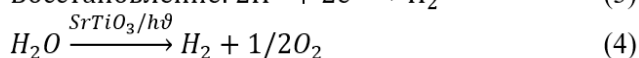
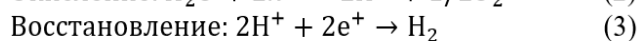
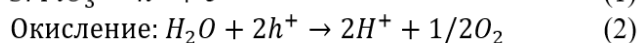


Рис. 1. Схематическое изображение реакции расщепления воды.

вать электроны и дырки в зоне проводимости и валентной зоне фотокатализатора. Это вызывает восстановление и окисление адсорбированных частиц на полупроводниковом материале. Для достижения лучшего расщепления воды дно зоны проводимости должно располагаться с более отрицательным потенциалом, чем потенциал восстановления H^+ до H_2 (0 В при pH 0), тогда как верхняя часть валентных зон должна быть позиционирована более положительно, чем потенциал окисления от H_2O до O_2 (1,23 В при pH 0). Следовательно, минимальная энергия фотонов, термодинамически необходимая для возбуждения реакции, составляет 1,23 эВ [10, 11].



За последние три десятилетия для фотоэлектрохимического процесса было исследовано большое количество полупроводниковых материалов. Полупроводниковая система, которая является эффективным преобразователем солнечной энергии, должна оптимизировать ширину запрещенной зоны, чтобы максимально использовать солнечную излучение, а также должна обладать достаточной химической стабильностью в отношении фото или других процессов коррозии. Более чем 130 типов полупроводниковых материалов, включая оксиды, нитриды, сульфиды, карбиды и фосфиды, действуют как эффективный фотокатализатор для выделения водорода через расщепление воды с различной степенью как по-

ложительных, так и отрицательных результатов. Некоторые из них представляют собой полупроводники, содержащие такие элементы, как Ga или In, такие соединения, как GaAs, CdTe и CdSe, оксиды металлов, такие как ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , RuO_2 , сульфид, такие как CdS, ZnS, GaS, металл (окси) сульфид, металл (окси) нитрид, танталаты, ниобаты, индаты, материалы на основе вольфрама, оксиды металлов с электронной конфигурацией d0 и d10, материалы перовскитного типа, неорганические комплексы и т.д. [12-19].

Несмотря на то, что в последние десятилетия были проведены обширные исследования на фотокаталитическом катализаторе на основе титана. Эффективный фотокатализатор, активный в видимой области с высокой квантовой эффективностью, по-прежнему остается мечтой. Различные методы повышения эффективности включают в себя: сенсibilизацию красителя, легирование металлами и неметаллами в сочетании с другими полупроводниками и т.д. [19-24]. Среди них неметаллическое легирование преобладает над другими из-за его сильного видимого поглощения за счет уменьшения ширины запрещенной зоны путем смешивания их орбиты с валентной зоной диоксида титана.

2. Экспериментальная часть

Процесс электроформирования нановолокон заключается в нескольких этапах: приготовлении раствора полимера и вытягивание волокон под действием высокого электрического напряжения. Впоследствии в капле образуются положительно заряженные частицы. Когда электростатическое отталкивание между заряженными частицами начинает преодолевать поверхностное натяжение жидкости, капля будет деформироваться в коническую каплю, известную как конус Тейлора на кончике иглы. Электростатическая сила преодолевает поверхностное натяжение конической капли, и тонкая заряженная струя раствора полимера вытягивается из кончика иглы. Это заставляет поток струи непрерывно удлиняться в виде длинного и тонкого волокна, и в конечном итоге осаждается на заземленный коллектор, что приводит к образованию однородного волокна.

Для полимерного раствора использовался поливинилпирролидон (средний M.W. 1,300,000, Sigma Aldrich) который растворяли в этаноле (чистота содержания 99,5%, Sigma Aldrich,). Затем в раствор полимера добавляли порошок $SrTiO_3$ в количестве 10% от общей массы раствора. Смесь была доведена до полного переме-

шивания в магнитной мешалке. Затем раствор наполнялся в медицинский шприц объемом 10 мл. Процесс электроформирования нановолокон выполнялся с использованием установки описанной выше. Он состоял из блока питания высокого электрического напряжения, шприцевого насоса и осциллографа для контроля электрического поля. Во всех экспериментах для получения полимерных пленок использовались одни и те же условия. Процесс электроформирования проводился при комнатной температуре и напряжении 16 кВ со скоростью потока 1,5 мл/ч. Коллектор находился на расстоянии 15 см от иглы. В качестве коллектора использовалась алюминиевая фольга диаметром 20 см и заменялась каждые 1,5 часа во время процесса.

3. Результаты и обсуждение

В результате работ были получены наноразмерные волокна на основе SrTiO_3 методом электроформирования для фотокаталитических покрытий.

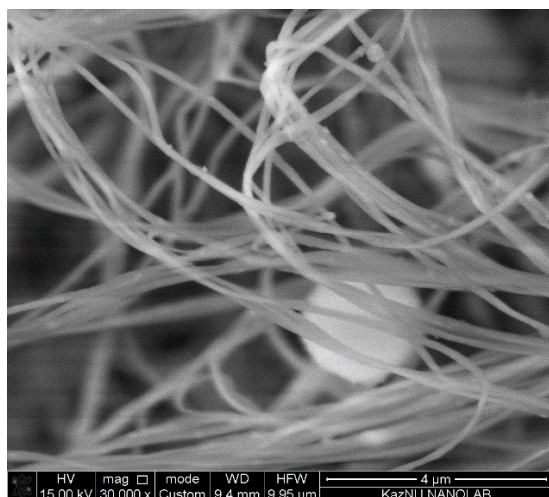
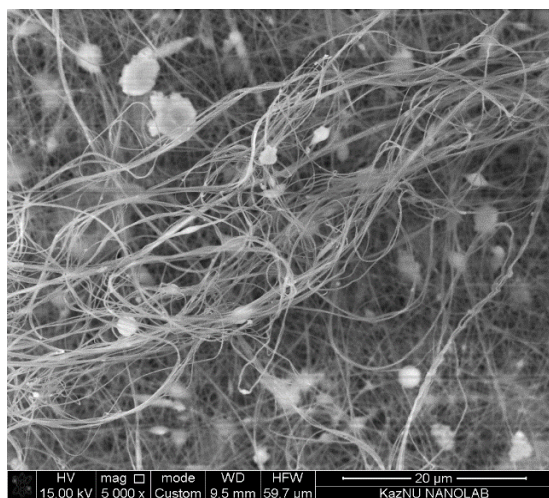


Рис. 2. Снимки СЭМ микроскопа.

Во всех экспериментах для получения волокон методом электроформирования использовали одинаковые условия. Все основные параметры процесса электроформирования были подобраны экспериментально и описаны выше.

Высокое напряжение, подаваемое на иглу и коллектор, составляло 1,5 кВ на каждый сантиметр. Скорость шприцевого насоса составляла 1,5 мл/час. После полученные наноразмерные волокна подвергались кальцинации при температуре 700 °С в течение 2 часов.

Метод электронной растровой микроскопии был использован для изучения морфологии полученных наноразмерных волокон. На рис. 2 представлены снимки, полученные на электронном микроскопе до кальцинации. СЭМ изображения, полученных наноразмерных волокон на основе SrTiO_3 показывают, что размер нановолокон составляет 200–300 нм. Также на снимках четко видны агломераты кристаллов SrTiO_3 , что в свою очередь говорит о правильно подобранной концентрации полимер/растворитель/порошок SrTiO_3 . Однако концентрация влияет не только на размер наноразмерных волокон, но и на морфологию поверхности волокон на основе SrTiO_3 . При низких концентрациях порошка титаната стронция размер нановолокон сравнительно меньше, чем размер нановолокон, полученных при более высоких концентрациях. Это связано с тем что размер нановолокон прямо пропорционально связан с вязкостью раствора для электроформирования.

Данные элементного анализа также подтверждают наличие кристаллов титаната стронция. Изображения СЭМ показывают, что волокна объединяются вместе, образуя структуру ветвей с агломератами кристаллов титаната стронция.

После получения наноразмерных волокон была проведена кальцинация при 700 °С в течение 1 ч. Температура кальцинирования изменялась от 500 до 800 °С для исследования зависимости размера кристаллитов СТО от температуры. Было замечено, что размер кристаллитов монотонно растет при увеличении температуры прокаливания, что ожидалось в соответствии с литературой [2, 25].

Высокая температура прокаливания улучшает кристалличность титаната стронция, что способствует улучшению фото каталитических свойств титаната стронция. По мере повышения температуры кальцинации не только достигают высокой степени кристалличности, но также имеют большой размер кристаллитов. Однако, повышение температуры разрушает структуру нановолокон полимера.

Расщепление воды на кислород и водород является важным методом преобразования солнечной энергии. SrTiO_3 является одним из наиболее перспективных фотокатализаторов для получения водорода. В отчете описаны метод получения наноразмерных волокон и метод синтеза порошка титаната стронция.

В результате проведенных работ была разработана и собрана экспериментальная установка по получению для электроформирования наноразмерных волокон для фотокаталитических покрытий. Изучен процесс электроформирования волокон. Экспериментально определены параметры процесса электроформирования наноразмерных волокон на основе SrTiO_3 . Отработан процесс спекания SrTiO_3 из оксидов титана и стронция при температуре 1100 °С в течение 2 ч в муфельной печи. Проведен анализ полученных наноразмерных волокон на основе SrTiO_3 , получены снимки электронного микроскопа.

Заключение

В результате работ была разработана и собрана экспериментальная установка по получению наноразмерных волокон на основе SrTiO_3 методом электроформирования для фотокаталитических покрытий. Размер полученных нановолокон на основе SrTiO_3 составляет 200–300 нм. Также была проведена кальцинация при высокой температуре, которое улучшает кристалличность титаната стронция, что благоприятно отразится на его фотокаталитических свойствах. Изучен процесс электроформирования нановолокон и проведены анализы полученных образцов.

Литература

- [1]. A. Fujishima, et al., Nature 238 (1972) 37.
- [2]. V.J. Babu, et al., Int. J. Hydrog. Energy 37 (2012) 8897.
- [3]. R. Niishiro, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 2241.
- [4]. F. Zuo, et. al., Int. J. Hydrog. Energy 39 (2014) 711.
- [5]. Y. Qu, et al., ChemPlusChem 79 (2014) 995.
- [6]. P.A.K. Reddy, et al., Chem. Eng. J. 247 (2014) 152.
- [7]. J.H. Yan, et al., Chin. J. Inorg. Chem. 24 (2008) 791.
- [8]. J.J. Ding et al., Int. J. Hydrog. Energy 38 (2013) 13153.
- [9]. U. Gupta, et al., Chem. Asian J. 9 (2014) 1311.
- [10]. S. Baruah, et al., Science and Technology of Advanced Materials 10(1) (2009) 013001.

- [11]. S. Ardo, et al., Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 115.
- [12]. S.E. Koops, et al., J. Am. Chem. Soc. 131(13) (2009) 4808.
- [13]. S.M. Feldt, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 15 (2013) 7087.
- [14]. B. Ilyassov, et al., Materials Science in Semiconductor Processing 40 (2015) 885.

Фотокаталитикалық жабындылар үшін электрокалыптастыру әдісімен SrTiO_3 негізінде нано-өлшемді талшықтар алу

Бакболат Б.^{1,2*}, Султанов Ф.^{1,2}, Даулбаев Ч.^{1,2}, Кутербеков К.А.³, Бекмырза К.³

¹Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

³Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

Аннотация

Бұл жұмыстың мақсаты фотокаталитикалық жабындылар үшін электрокалыптастыру әдісімен SrTiO_3 негізінде нано-өлшемді талшықтар алу. Күн энергиясы көмегімен суды оттегі мен сутегіге ыдырату маңызды жұмыс болып табылады. Сутегі алуда SrTiO_3 тиімді фотокатализаторлардың бірі болып табылады. Жұмыста нано-өлшемді талшықтар мен стронций титанаты ұнтағын алу әдістері сипатталған.

Түйінді сөздер: фотокатализ, нанофибр, электроформинг, стронций титанат

Preparation of nano-sized fibers based on SrTiO_3 by electroforming for photocatalytic coatings

B. Bakbolat^{1,2}, F. Sultanov^{1,2}, Ch. Daulbaev^{1,2}, K.A. Kuterbekov³, K. Bekmyrza³

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of combustion problems, Almaty, Kazakhstan

³L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

Annotation

This work consists obtaining nano-sized fibers based on SrTiO_3 by the method of electroforming for photocatalytic coatings. The splitting of water into oxygen and hydrogen is an important method of converting solar energy. SrTiO_3 is one of the most promising photocatalysts for hydrogen production. In this paper, a method for obtaining nano-sized fibers and a method for synthesizing strontium titanate powder are described.

Keywords: photocatalysis, nanofibres, electroforming, strontium titanate