

# ПОЛУЧАЕМЫЙ ИЗ БИООТХОДОВ МНОГОСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН/SrTiO<sub>3</sub> КАК ЭФФЕКТИВНАЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Ж. Куспанов<sup>1,2\*</sup>, Ч. Даулбаев<sup>2</sup>, М. Елеуов<sup>1,2</sup>, З. Мансуров<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Satbayev University, ул. Сатпаева 22, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова 1, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

<sup>4</sup>Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172 Алматы, Казахстан

## АННОТАЦИЯ

Изучены фотоэлектрохимические свойства фотокатализаторов на основе композита SrTiO<sub>3</sub>/многослойный графен, синтезированного из биоотходов методом электроспиннинга, как перспективных и недорогих элементов и графен, полученный из рисовой шелухи и скорлупы грецкого ореха, как со-катализатор для производства водорода (H<sub>2</sub>) путем разложения воды, которые впервые использованы в фотокаталитической системе. Результаты показали, что наличие нескольких слоев графена уменьшает ширину запрещенной зоны фотокаталитической системы и способствует эффективному разделению фотоиндуцированных зарядов. Материал – многослойный графен, синтезированный из биоотходов/SrTiO<sub>3</sub>, проявил более высокую скорость выделения водорода, чем чистый SrTiO<sub>3</sub>. Полученные результаты могут быть использованы для создания новых и эффективных фотокатализаторов на основе материалов, синтезированных из биоотходов, с улучшенными свойствами для расщепления воды.

*Ключевые слова:* фотокатализатор; расщепление воды; графен; получение водорода.

## 1. Введение

Использование фотокаталитических материалов для преобразования энергии солнца в водород является многообещающим методом получения экологически чистой энергии [1]. Однако большинство способов, применяемых в настоящее время в водородной энергетике, имеют ряд ограничений, включая низкую эффективность разделения зарядов, слабое преобразование солнечного облучения из-за широкой запрещенной зоны полупроводникового материала и поверхностной морфологии, слабую подвижность фотоиндуцированных носителей заряда, а также высокую стоимость [2]. Единственным способом решения этих проблем является синтез композитных фотокатализаторов на основе благородных [3], переходных металлов [4] и неметаллических элементов [5]. Синергия современных способов синтеза фотокатализаторов и нанотехнологий способствует получению новых эффективных систем для получения водорода за счет эффективного разложения воды [5] и может открыть путь

для крупномасштабного фотокаталитического применения [6, 7].

Применение графена в фотокаталитических системах может повысить их эффективность благодаря уникальным оптическим и электрическим свойствам материала, а также его химической стабильности. В исследовании [5] авторы показывают, что графен может сам по себе обладать фотокаталитической активностью, например, в процессе выделения водорода. Графен также может улучшить эффективное разделение фотогенерируемых зарядов путем быстрой передачи фотоиндуцированных зарядов, что приводит к высокой плотности тока при облучении солнечным светом. На сегодняшний день проведено множество исследований по созданию наноматериалов на основе графена, в том числе различных композитов [8, 9]. Для получения графена используют разные методы, в том числе механическое расслоение графита, парофазное химическое осаждение и карбонизация биомассы и отходов [10-13]. Хотя эти методы позволяют получить графен хорошего качества, его широкое практическое использование ограни-

\*Ответственный автор

E-mail: zhenis.kuspanov@gmail.com (Ж. Куспанов)

чено высокой стоимостью. Использование биологических отходов для получения графена является активной исследовательской областью. Несмотря на то, что полученный материал может содержать дефекты, он все же обладает оптическими и электрическими свойствами чистого графена.

Изучение скорости фотокаталитического получения  $H_2$  при использовании композитной структуры на основе  $SrTiO_3$  и графена представляет большой интерес, поскольку  $SrTiO_3$  является наиболее эффективным фотокатализатором [14]. Добавление графена в композитную структуру способствует эффективному разделению и переносу фотогенерированных носителей зарядов, а также позволяет повысить эффективность преобразования энергии солнца благодаря своим уникальным оптическим свойствам.

В данной работе были изготовлены композитные структуры на основе синтезированного  $SrTiO_3$  с добавлением графена, полученного из рисовой шелухи. Выбор графена был обусловлен его фотоактивностью при разложении воды под воздействием солнечной энергии и ожидаемым повышением фотоэффективности по выделению  $H_2$  за счет использования этого композита. Для создания композитных структур на основе синтезированного  $SrTiO_3$  с добавлением графена был использован метод электроспиннинга. Этот метод является простой и эффективной технологией получения одномерных нановолокон из полимеров, неорганических материалов и композитов. Нановолокна, синтезированные электроспиннингом, обладают более высокой удельной площадью поверхности, более высоким соотношением сторон и лучшей пористостью структуры по сравнению с материалами, полученными другими методами. Это, в свою очередь, благоприятно оказывает влияние на фотокаталитическую активность по выделению  $H_2$  при солнечном облучении.

## 2. Материалы и методы

### 2.1. Синтез $SrTiO_3$

Для синтеза  $SrTiO_3$  использовали исходные материалы, включая  $Sr(NO_3)_2$  (чистотой  $>98\%$ , Sigma Aldrich),  $TiO_2$  (Sigma Aldrich, с размером частиц: 0,27 мкм, 0,35 мкм, 0,48 мкм) и  $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$  (более 99,5%, Sigma Aldrich). Синтез осуществляли методом химического осаждения из раствора  $TiO_2$  и  $Sr(NO_3)_2$ , а затем проводили кальцинацию при 1100 °C в течение 1 ч. Для получения однородных частиц без примесей в растворе использовали  $TiO_2$  и  $Sr(NO_3)_2$  при соотношении 1:1.

### 2.2. Синтез графена

Для получения графена из биологических отходов использовали рисовую шелуху (РШ) и скорлупу грецкого ореха (СГО) в качестве источника углерода, КОН как химический активатор и аргон для защиты от окисления. РШ и СГО измельчали и карбонизовали при температуре 500 °C в течение 100 мин с помощью аргона. Затем карбонизованные материалы активировали с помощью гидроксида калия при температуре 150 °C в течение 5 ч. Далее проводили термохимическую активацию при скорости подачи инертного газа  $\sim 250$  sccm, температуре 850 °C и времени активации 60-90 мин. Образцы промывали дистиллированной водой и сушили в два этапа при температурах 120 и 150 °C в вакуумной сушильной камере для удаления соединений калия и получения готовых образцов графена.

### 2.3. Электроспиннинг

Для синтеза фотокаталитического композита графен/ $SrTiO_3$  использовали метод электроспиннинга, позволяющий формировать волокна с различными диаметрами из раствора в зависимости от параметров процесса. Электроспиннинг проводили при напряжении 16 кВ, комнатной температуре, при скорости шприцевого насоса 1,5 мл/ч. Коллектором служила алюминиевая фольга (диаметр 20 см), находящаяся на расстоянии 15 см от иглы. Фольгу заменяли каждые 1,5 ч в период работы. Были использованы различные типы графена и синтезированный титанат стронция.

Полимерный раствор готовили из полиакрилонитрила (ПАН) средней молекулярной массы 1,300,000 (от Sigma Aldrich), который растворяли в 99,5% этаноле. Затем к раствору полимера добавляли 0,01 г нанопорошка  $SrTiO_3$  и 0,015 г графена (R-FLGr, W-FLGr и C-Gr от «Cheap tubes inc», чистота 99%, толщина 0,7-1,2 нм, размер частиц менее 450 нм). Полученные волокна подвергали термостабилизации при 180 °C в течение 15 мин с последующей карбонизацией при 500 °C в кислородной атмосфере.

### 2.4. Определение фотокаталитической активности полученных образцов

1 г смеси композитных фотокатализаторов графен/ $SrTiO_3$  растворяли в 20 мл раствора (вода-спирт), содержащего 15% метанола, и перемешивали в течение 30 мин. Для оценки фото-

каталитической активности образцов в процессе разложения смеси воды-метанола и выделения основных газов (водород, азот, кислород, оксид углерода и диоксид углерода) применяли хроматограф Chromos-1000 с использованием 3 мм колонок, заполненных NaX и PORAPAK Q. Фотокаталитическое разложение проводили с использованием ультрафиолетовой лампы мощностью 120 Вт.

## 2.5. Методы исследования

Для анализа морфологии поверхности частиц и нановолокон SrTiO<sub>3</sub> использовали сканирующий электронный микроскоп QUANTA 3D 200i (FEI, США) с ускоряющим напряжением 15 кВ. XRD-анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Drone-8 с углами поворота блока детектирования в диапазоне от 100° до 168° и минимальным шагом перемещения блока детектирования 0,001°. Допустимое отклонение блока детектирования от заданного угла поворота составило ±0,015°.

Проводили измерение пропускания и отражения света в волокнах, состоящих из SrTiO<sub>3</sub> с добавлением графена, с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3600, оснащенного тремя детекторами: фотоумножителем для работы в УФ и видимом диапазоне, полупроводниковым детектором InGaAs и охлаждаемым детектором PbS для эксплуатации в ближнем инфракрасном диапазоне. Указанный прибор обеспечивает широкий спектр спектрального анализа, включая ультрафиолетовое облучение с длиной волны 185 нм и ближнее инфракрасное облучение с длиной волны до 3600 нм.

Исследования образцов проводили с помощью Раман-спектрометра NTEGRA Spectra Raman с использованием сигнала диаметром 80 нм при длине волны  $\lambda = 473$  нм. Для оценки удельной поверхности углеродных материалов, полученных из РШ и СГО, использовали анализаторы удельной поверхности «СОРБОМЕТР-М» и «Micromeritics Instrument Corp. ASAP 2400 V3.07». Для исследования структуры образцов использовали просвечивающую электронную микроскопию JEM-2100 (JEOL, Япония).

## 3. Результаты и обсуждение

Графен/SrTiO<sub>3</sub> фотокатализаторы изготавливали в три этапа: сначала синтезировали SrTiO<sub>3</sub>, затем графен, далее методом электроспиннинга

получали композитный фотокатализатор. Ранее опубликованная работа [14] подробно описывает методику получения SrTiO<sub>3</sub> и исследования физико-химических параметров. Полученный порошок SrTiO<sub>3</sub> имел чистоту 97% и средние размеры частиц были около 100 нм.

Изучение влияния продолжительности карбонизации в диапазоне от 30 до 120 мин РШ и СГО проводили путем сопоставления времени карбонизации и потери массы образца. Основная потеря массы фиксировалась в первые 70-90 мин, что свидетельствует о том, что оптимальным временем карбонизации является 90 мин. Увеличение продолжительности карбонизации более 90 мин не имеет смысла из-за незначительного изменения массы, что свидетельствует о завершении процесса. После карбонизации РШ и СГО массовый выход материала составил 43,7% и 29,3% соответственно, при этом достигалась высокая удельная поверхность. В процессе карбонизации удалялись неуглеродные элементы (азот, кислород и водород), которые содержались в исходной РШ и СГО в виде летучих газов. Используя метод БЭТ, определили, что удельная поверхность карбонизованных РШ и СГО до активации составляла соответственно 350 м<sup>2</sup>/г и 270 м<sup>2</sup>/г.

Процесс термохимической активации, осуществляемый при получении графена из РШ и СГО [10, 15], способствует расширению существующих пор путем сжигания стенок между ближайшими порами и удаления неупорядоченного углерода, который может блокировать поры в карбонизованных РШ и СГО. Изначальный массовый выход графена из РШ и СГО до карбонизации составлял соответственно 11 % и 20,6 % от массы начального продукта. Результаты анализа БЭТ показали, что удельная поверхность для графена из РШ составляет 3200 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор – 1,7 нм, удельный объем пор – 1,8 см<sup>3</sup>/г; для графена из СГО – 2760 м<sup>2</sup>/г, удельный объем пор – 1,49 см<sup>3</sup>/г, средний диаметр пор – 2,30 нм.

Раман-исследования указывают на присутствие графена в структурах образцов, полученных из биоотходов (рис. 1). Образцы характеризуются неоднородностями, представляя собой двухкомпонентный материал, в основном состоящий из графена и аморфного углерода. Наличие графена в структуре образцов подтверждается тремя пиками: пик D при 1357 см<sup>-1</sup>, пик G при 1573 см<sup>-1</sup> и пик 2D при 2712 см<sup>-1</sup>. Оба спектра демонстрируют относительно схожую графеноподобную структуру, характеризующуюся двумя основными полосами, обозначенными как G и 2D. Третья

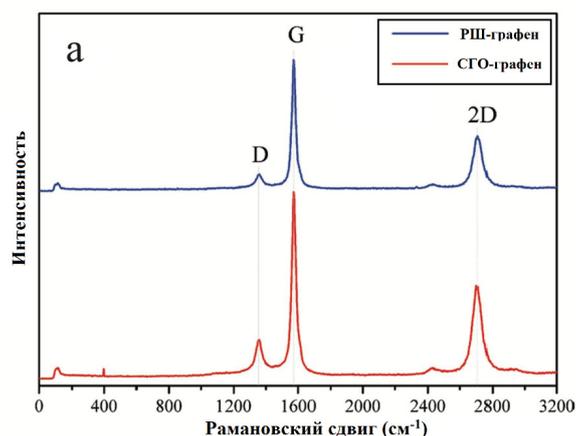


Рис. 1. Раман-спектры образцов.

D-полоса, появившаяся в обоих спектрах, свидетельствует о наличии дефектов в решетке углерода. Для определения количества слоев использовали метод, основанный на анализе отношений интенсивностей 2D- и G-пику в спектрах, согласно которому эти отношения ( $I_{2D}/I_G$ ) равны до 0,49 и 0,54 соответственно, что свидетельствует о том, что сформированная структура в большей степени состоит из нескольких слоев графена [10, 15]. На рис. 2 приведены ПЭМ снимки полученного графена.

Полимер, выбранный для использования в данном исследовании, полиакрилонитрил (ПАН), поскольку этот материал хорошо подходит для создания прочных и термостойких волокон. ПАН также широко используется в качестве модификатора для фиксации наночастиц на поверхности различных материалов. В результате проведенных экспериментов были получены полимерные волокна, в состав которых входили добавки  $\text{SrTiO}_3$  и различных типов графена.

Полученные полимерные волокна на основе  $\text{SrTiO}_3$  и графена имеют бездефектную форму в виде непрерывного цилиндра и расположены хаотично в пространстве. Экспериментальные образцы, полученные методом электроспиннинга на основе  $\text{SrTiO}_3$  и графена, имеют типичную структуру волокон, взаимодействующих друг с другом и образующих трехмерную полимерную сеть. Для обеспечения равномерного распределения агломератов  $\text{SrTiO}_3$  и частиц графена вдоль всех волокон были оптимизированы

Полученные полимерные волокна на основе  $\text{SrTiO}_3$  и графена имеют бездефектную форму в виде непрерывного цилиндра и расположены хаотично в пространстве. Экспериментальные образцы, полученные методом электроспиннинга на основе  $\text{SrTiO}_3$  и графена, имеют типичную струк-

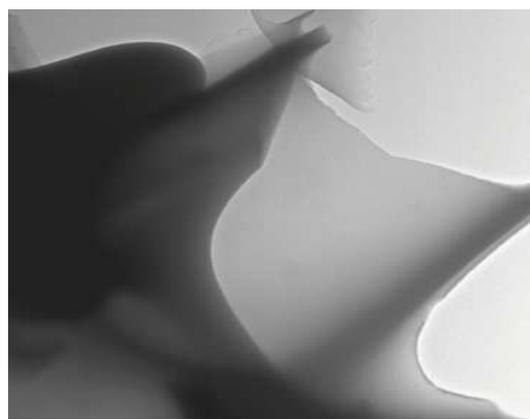
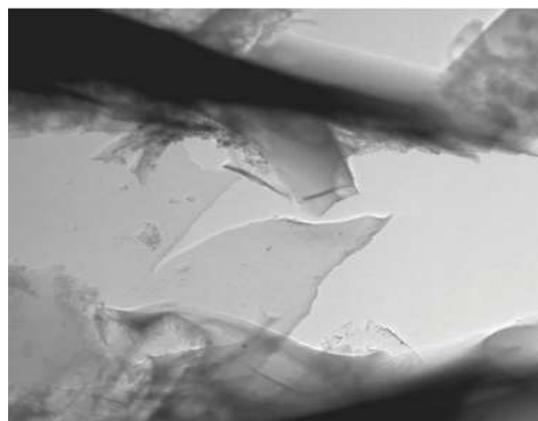


Рис. 2. ПЭМ-снимки полученного графена.

туру волокон, взаимодействующих друг с другом и образующих трехмерную полимерную сеть. Для обеспечения равномерного распределения агломератов  $\text{SrTiO}_3$  и частиц графена вдоль всех волокон были оптимизированы соотношения раствора и добавок для электроспиннинга (рис. 3 (а), (б), (в), (г)). Полученные волокна имеют средний диаметр в диапазоне от 200 до 400 нм, который зависит от степени вязкости раствора и значения напряжения установки электроспиннинга. Добавление графена не оказывает значительного влияния на диаметр волокон. Повышение вязкости раствора за счет добавления частиц графена компенсируется увеличением электропроводности раствора, что приводит к образованию более тонких волокон за счет увеличения плотности заряда на электроспиннинговой струе и, в свою очередь, удлинения струи вдоль ее оси.

Полученные композитные волокна на основе  $\text{SrTiO}_3$ /графена после синтеза подвергали кальцинации. Этот процесс позволяет рекристаллизовать материал и способствует достижению оптимальной кристаллической структуры. Для ПАН, используемого в этой работе, кальцирование позволяет достичь высокой степени

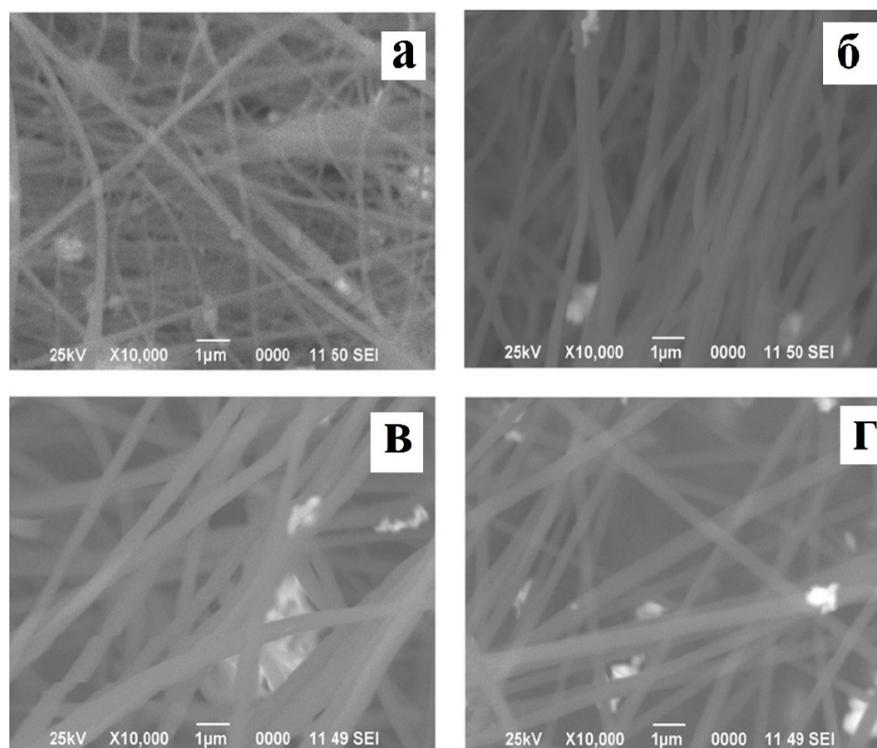


Рис. 3. СЭМ-снимки образцов: (а) – волокна с чистым  $\text{SrTiO}_3$ ; (б) – волокна с добавлением графена и  $\text{SrTiO}_3$ ; (в) – волокна с добавлением СГО-графена и  $\text{SrTiO}_3$ ; (г) – волокна с добавлением коммерческого графена и  $\text{SrTiO}_3$ .

отверждения [14, 16]. Важно, чтобы термическая обработка, которая приводит к образованию углеродной структуры, происходила без плавления и с минимальным повреждением базовых волокон и его фибриллярной структуры, а также с меньшей усадкой. В отличие от других полимерных материалов, при термической обработке волокон из полиакрилонитрила легче происходит образование низкодефектной углеродной структуры. Это преимущество можно объяснить следующими факторами:

1. Для проведения кальцинации волокон из полиакрилонитрила не требуется разрушения основной полимерной цепи;

2. Атомы водорода, расположенные вдоль цепи макромолекул ПАНа, могут образовывать места с полисопряженной структурой во время дегидрирования, особенно при наличии  $\text{O}_2$ , служат зародышами для углеродной структуры;

3. Наличие нитрильных групп в полимерной цепи ПАНа позволяет полимеризоваться, образуя шестичленные конденсированные гетероциклы с гетероароматической полисопряженной структурой.

Процесс кальцинации композитных волокон на основе  $\text{SrTiO}_3$ /графен состоит из двух этапов – термостабилизации и кальцинации. Этап тер-

мостабилизации включает термическую обработку при  $180\text{ }^\circ\text{C}$  в кислородной атмосфере, что приводит к объемным изменениям и формированию начальной твердофазной структуры. На этапе кальцинации волокна нагревают до  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в токе воздуха в течение 30 мин, что вызывает окислительное дегидрирование и образование хромофорных сопряженных связей  $-\text{C}=\text{N}-$ . Это приводит к интенсивному окрашиванию полиакрилонитрила в оранжевый и коричневый цвета, а затем в черный.

Спектры РФА для композитов графен/ $\text{SrTiO}_3$  (рис. 4) показывают высокую интенсивность дифракционных пиков при  $31,62^\circ$ ,  $39,22^\circ$ ,  $45,69^\circ$ ,  $57^\circ$ ,  $67^\circ$  и  $76,33^\circ$ , что подтверждает наличие кубической перовскитной фазы  $\text{SrTiO}_3$  (JCPDS: 35-0734). В то же время ярко выраженные пики графена не наблюдаются для этих образцов из-за высокой интенсивности характерных полос перовскита. Результаты исследований показывают, что композитные фотокаталитические системы графен/ $\text{SrTiO}_3$  эффективно поглощают свет в интервале длин волн от 200 до 700 нм. Включение графена в состав системы приводит к повышению фотопоглощения в отличие от одномерных чистых  $\text{SrTiO}_3$ , особенно в видимом спектре, доказывая, что оптические свойства графена влияют на спо-

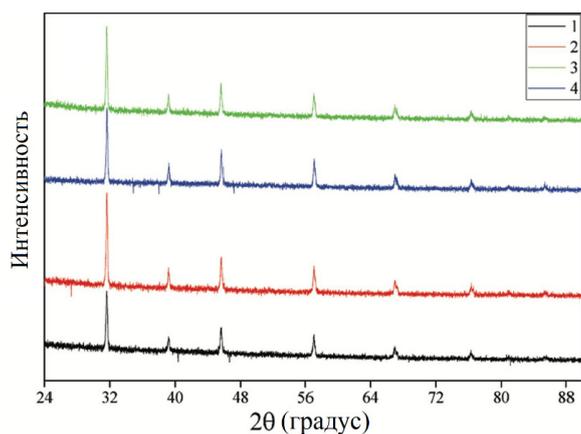


Рис. 4. РФА полученных волокон после прокаливания: РШ-графен/SrTiO<sub>3</sub> (1); СГО-графен/SrTiO<sub>3</sub> (2); коммерческий графен/SrTiO<sub>3</sub> (3); SrTiO<sub>3</sub>/ПАН (4).

способность всей композитной фотокаталитической системы поглощать свет.

Измерение ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) и расчеты были выполнены с использованием методики анализа спектров поглощения и пропускания света, описанной в работе [17]. Полученные значения ширины запрещенной зоны для композитов графена и чистого SrTiO<sub>3</sub> были равны 2,89 еВ, 2,72 еВ, 2,6 еВ; и 3,12 еВ, соответственно.

Для оценки фотокаталитической активности образцов графен/SrTiO<sub>3</sub> в процессе разложения воды на H<sub>2</sub> использовали метод, заключающийся в размещении 1 г каждого образца в 20 мл водно-метанолового раствора (содержащего 15% метанола), а затем УФ облучении (мощность 120 Вт) суспензии при предварительной прокачке системы аргоном. Для более точного анализа полученных газов фотокаталитический реактор подсоединяли непосредственно к хроматографу Chromos 1000 с использованием 3 мм колонок, заполненных NaX и PORAPAK Q. На рис. 5 (а), (б) показаны графики скорости выделения H<sub>2</sub> в зависимости от времени облучения для каждого из синтезированных композитов – графен/SrTiO<sub>3</sub> и чистый SrTiO<sub>3</sub>.

Изображенные на рис. 5 данные показывают, что усредненные значения максимальной скорости образования H<sub>2</sub> для образцов коммерческий графен/SrTiO<sub>3</sub>, РШ-графен/SrTiO<sub>3</sub>, СГО-графен/SrTiO<sub>3</sub> и SrTiO<sub>3</sub>/ПАН равны 5,35 ммоль/г·ч, 5,1 ммоль/г·ч, 7,08 ммоль/г·ч и 0,87 ммоль/г·ч, соответственно. На рис. 5 (а) (кривая 1) снижение выделения водорода на чистом SrTiO<sub>3</sub> при УФ-облучении через 10 ч по сравнению с модифицированными аналогами (кривые 2, 3, 4) может быть объяснено пассивацией поверхности чистого

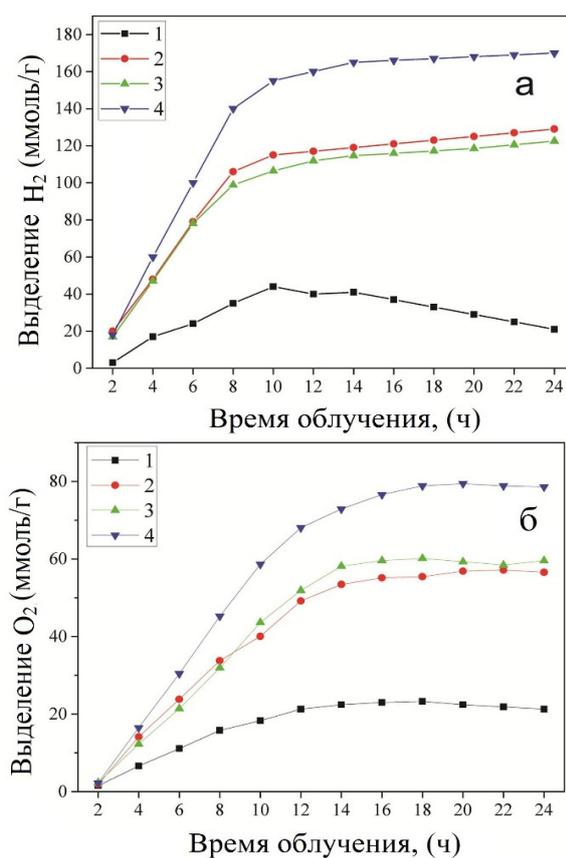


Рис. 5. Скорость выделения (а) водорода и (б) кислорода для: РШ-графен/SrTiO<sub>3</sub> (2); СГО-графен/SrTiO<sub>3</sub> (3); коммерческий графен/SrTiO<sub>3</sub> (4); SrTiO<sub>3</sub>/ПАН (1) при УФ облучении мощностью 120 Вт.

SrTiO<sub>3</sub> со временем, что означает, что активные участки, ответственные за выделение водорода, покрываются или блокируются промежуточными продуктами реакции или побочными продуктами. Этот пассивирующий слой может снизить доступность реактивов к каталитическим участкам и затруднить реакцию выделения водорода. Модификация графеном может изменять свойства поверхности SrTiO<sub>3</sub>, например, увеличивать площадь поверхности или вводить дополнительные активные участки для каталитических реакций. Эти модификации повышают доступность реактивов к каталитическим участкам и облегчают реакцию выделения водорода.

Несмотря на то, что коммерческий графен обладает более высокой фотоэффективностью по сравнению с графеном полученного из биологических отходов (рисовая шелуха и скорлупа грецкого ореха) при выделении H<sub>2</sub> при УФ облучении в фотокаталитической системе, скорость образования H<sub>2</sub> для графена/SrTiO<sub>3</sub> значительно соответствует многим другим эффективным фотокаталитическим системам [20, 21, 23, 24].

Данные, полученные в настоящем исследовании, находят подтверждение в ранее опубликованных работах [20, 21], которые демонстрируют положительное влияние дефектов в микроструктуре графена на активность фоторазложения воды. Кроме того, другое экспериментальное исследование [22] показывает, что использование композита графен/ $\text{TiO}_2$  увеличивает эффективность образования  $\text{H}_2$  на 95% по сравнению с использованием чистого  $\text{TiO}_2$ .

Максимальные значения скоростей образования  $\text{H}_2$ , достигнутые при использовании дефектного графена в фотокаталитических системах, превышают аналоги [23, 24] и демонстрируют положительный эффект разделения фотогенерированных зарядов при облучении. Это связано с быстрой передачей фотоиндуцированных зарядов, что способствует высокой плотности тока при воздействии УФ облучения. Кроме того, одномерная структура фотокаталитического композита эффективно влияет на разделение носителей заряда, а благодаря высоким оптическим свойствам графена может использоваться как эффективный сборщик света.

Одномерные композитные фотокатализаторы на основе графен/ $\text{SrTiO}_3$  представляют собой перспективный вариант для эффективного выделения  $\text{H}_2$  из воды. В первую очередь, это связано с высокой удельной площадью поверхности волокон и оптическими свойствами графена, которые значительно повышают эффективность поглощения света при многократном отражении и рассеивании фотонов, взаимодействующих с фотокатализатором. Во-вторых, фотокаталитические системы графен/ $\text{SrTiO}_3$  эффективно разделяют электронно-дырочные пары и значительно влияют на поглощение ультрафиолета. В-третьих, современные проблемы, связанные с фоторасщеплением воды для производства  $\text{H}_2$ , включают низкую стабильность, недостаточную эффективность производства  $\text{H}_2$  и высокую стоимость фотокаталитических материалов. Использование композитных фотокатализаторов на основе графен/ $\text{SrTiO}_3$  не только повышает активность фотывыделения  $\text{H}_2$ , но и значительно снижает затраты за счет применения биологических отходов.

Данные, полученные в ходе исследований, подтверждают, что использование комбинации различных типов наноматериалов значительно изменяет свойства композитных фотокатализаторов, что положительно сказывается на эффективности процесса выделения  $\text{H}_2$ .

#### 4. Заключение

В заключении следует отметить, что в результате применения метода электроспиннинга с использованием синтезированного графена из биологических отходов, успешно получили высокоэффективные фотокаталитические системы на основе графен/ $\text{SrTiO}_3$ . Измеренные значения ширины запрещенных зон составили 2,89, 2,72 и 3,12 эВ для образцов РШ-графен/ $\text{SrTiO}_3$ , СГО-графен/ $\text{SrTiO}_3$ , коммерческий графен/ $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$ /ПАН, соответственно. Установлено, что усредненные значения максимальной скорости образования водорода из смеси «вода – метанол» для композитных образцов: коммерческий графен/ $\text{SrTiO}_3$ , РШ-графен/ $\text{SrTiO}_3$ , СГО-графен/ $\text{SrTiO}_3$ , и  $\text{SrTiO}_3$ /ПАН равны 5,35 ммоль/г·ч, 5,1 ммоль/г·ч, 7,08 ммоль/г·ч и 0,87 ммоль/г·ч, соответственно. Хотя в синтезированном по отдельности из рисовой шелухи и скорлупы грецкого ореха многослойном графене были обнаружены дефекты, однако они демонстрируют превосходные оптические и электрические свойства, что повысило фотокаталитическую эффективность выделения  $\text{H}_2$  по сравнению с чистым  $\text{SrTiO}_3$ .

Результаты исследования указывают на потенциально перспективное применение новой стратегии производства эффективных композитных фотокатализаторов на основе графена, полученного из биомассы, для генерации водорода из воды.

#### Благодарность

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант №BR18574073).

#### Список литературы

- [1]. Li Y., Tsang S.C.E. Recent progress and strategies for enhancing photocatalytic water splitting // *Materials Today Sustainability*. – 2020. – № 9. – P. 100032.
- [2]. Zhao Y., Zhang S., Shi R., Waterhouse G.I.N., Tang J., Zhang T. Two-dimensional photocatalyst design: A critical review of recent experimental and computational advances // *Materials Today*. – 2020. – № 34. – P. 78–91.
- [3]. Kavitha R., Nithya P.M., Girish Kumar S. Noble metal deposited graphitic carbon nitride based heterojunction photocatalysts // *Applied Surface Science*. – 2020. – № 508. – P. 145142.

- [4]. Rosman N.N., Mohamad Yunus R., Jeffery Minggu L., Arifin K., Salehmin M.N.I., Mohamed M.A., Kassim M.B. Photocatalytic properties of two-dimensional graphene and layered transition-metal dichalcogenides based photocatalyst for photoelectrochemical hydrogen generation: An overview // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – № 43. – P. 18925–18945.
- [5]. Bellamkonda S., Thangavel N., Hafeez H.Y., Neppolian B., Ranga Rao G. Highly active and stable multi-walled carbon nanotubes-graphene-TiO<sub>2</sub> nanohybrid: An efficient non-noble metal photocatalyst for water splitting // *Catalysis Today*. – 2019. – № 321. – P. 120–127.
- [6]. Goto Y., Hisatomi T., Wang Q., Higashi T., Ishikiriyama K., Maeda T., Sakata Y., Okunaka S., Tokudome H., Katayama M., Akiyama S., Nishiyama H., Inoue Y., Takewaki T., Setoyama T., Minegishi T., Takata T., Yamada T., Domen K. A Particulate Photocatalyst Water-Splitting Panel for Large-Scale Solar Hydrogen Generation // *Joule*. – 2018. – № 2. – P. 509–520.
- [7]. Nishiyama H., Yamada T., Nakabayashi M., Maehara Y., Yamaguchi M., Kuromiya Y., Nagatsuma Y., Tokudome H., Akiyama S., Watanabe T., Narushima R., Okunaka S., Shibata N., Takata T., Hisatomi T., Domen K. Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100-m<sup>2</sup> scale // *Nature*. – 2021. – № 598. – P. 304–307.
- [8]. Torrisi F., Carey T. Graphene, related two-dimensional crystals and hybrid systems for printed and wearable electronics // *Nano Today*. – 2018. – № 23. – P. 73–96.
- [9]. Iqbal A.A., Sakib N., Iqbal A.K.M.P., Nuruzzaman D.M. Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications // *Materialia*. – 2020. – № 12. – P. 100815.
- [10]. Mansurov Z.A., Atamanov M.K., Elemesova J., Lesbaev B.T., Chikradze M.N. New Nanocarbon High-Energy Materials // *Physics of Combustion and Explosion*. – 2019. – № 4. – P. 34–41. (In Russian).
- [11]. Yeleuov M., Daulbayev C., Taurbekov A., Abdisattar A., Ebrahim R., Kumekov S., Prikhodko N., Lesbayev B., Batyrzhan K. Synthesis of graphene-like porous carbon from biomass for electrochemical energy storage applications // *Diamond and Related Materials*. – 2021. – № 119. – P. 108560.
- [12]. Daulbayev C., Kaidar B., Sultanov F., Bakbolat B., Smagulova G., Mansurov Z. The recent progress in pitch derived carbon fibers applications. A Review // *South African Journal of Chemical Engineering*. – 2021. – № 38. – P. 9–20.
- [13]. Nazhipkyzy M., Maltay A.B., Askaruly K., Assylkhanova D.D., Seitkazinova A.R., Mansurov Z.A. Biomass-Derived Porous Carbon Materials for Li-Ion Battery // *Nanomaterials*. – 2022. – № 12. – P. 3710.
- [14]. Sultanov F., Daulbayev C., Bakbolat B., Daulbayev O., Bigaj M., Mansurov Z., Kuterbekov K., Bekmyrza K. Aligned composite SrTiO<sub>3</sub>/PAN fibers as 1D photocatalyst obtained by electrospinning method // *Chemical Physics Letters*. – 2019. – № 737. – P. 136821.
- [15]. Мансуров З. Получение наноматериалов в процессах горения // *Горение и плазмохимия*. – 2019. – № 17. – С. 150–157.
- [16]. Daulbayev C., Sultanov F., Korobeinyk A.V., Yeleuov M., Azat S., Bakbolat B., Umirzakov A., Mansurov Z. Bio-waste-derived few-layered graphene/SrTiO<sub>3</sub>/PAN as efficient photocatalytic system for water splitting // *Applied Surface Science*. – 2021. – № 549. – P. 149176.
- [17]. Makuła P., Pacia M., Macyk W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2018. – № 9. – P. 6814–6817.
- [18]. Zong H., Yu K., Zhu Z. Heterostructure nanohybrids of Ni-doped MoSe<sub>2</sub> coupled with Ti<sub>2</sub>NT<sub>x</sub> toward efficient overall water splitting // *Electrochimica Acta*. – 2020. – № 353. – P. 136598.
- [19]. Zheng D., Jing Z., Zhao Q., Kim Y., Li P., Xu H., Li Z., Lin J. Efficient Co-doped pyrrhotite Fe<sub>0.95</sub>S<sub>1.05</sub> nanoplates for electrochemical water splitting // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – № 402. – P. 125069.
- [20]. Mateo D., García-Mulero A., Alberio J., García H. N-doped defective graphene decorated by strontium titanate as efficient photocatalyst for overall water splitting // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – № 252. – P. 111–119.
- [21]. Marlinda A.R., Yusoff N., Sagadevan S., Johan M.R. Recent developments in reduced graphene oxide nanocomposites for photoelectrochemical water-splitting applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – № 45. – P. 11976–11994.
- [22]. Sajjadizadeh H.-S., Goharshadi E.K., Ahmadzadeh H. Photoelectrochemical water splitting by engineered multilayer TiO<sub>2</sub>/GQDs photoanode with cascade charge transfer structure // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – № 45. – P. 123–134.
- [23]. Oh I., Youn J.-S., Park Y.-K., Jeon K.-J. Heterostructure of 3D sea-grape-like MoS<sub>2</sub>/graphene on carbon cloth for enhanced water splitting // *Applied Surface Science*. – 2020. – № 529. – P. 147089.
- [24]. Zhang S., Zhang X., Shi X., Zhou F., Wang R., Li X. Facile fabrication of ultrafine nickel-iridium alloy nanoparticles/graphene hybrid with

enhanced mass activity and stability for overall water splitting // *Journal of Energy Chemistry*. – 2020. – № 49. – P. 166–173.

## References

- [1]. Y. Li, S.C.E. Tsang, *Materials Today Sustainability*. 9 (2020) 100032. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2020.100032>
- [2]. Y. Zhao, S. Zhang, R. Shi, G.I.N. Waterhouse, J. Tang, T. Zhang, *Materials Today*. 34 (2020) 78–91. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.10.022>
- [3]. R. Kavitha, P.M. Nithya, S. Girish Kumar, *Applied Surface Science*. 508 (2020) 145142. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145142>
- [4]. N.N. Rosman, R. Mohamad Yunus, L. Jeffery Minggu, K. Arifin, M.N.I. Salehmin, M.A. Mohamed, M.B. Kassim, *International Journal of Hydrogen Energy*. 43 (2018) 18925–18945. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.126>
- [5]. S. Bellamkonda, N. Thangavel, H.Y. Hafeez, B. Neppolian, G. Ranga Rao, *Catalysis Today*. 321–322 (2019) 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.023>
- [6]. Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang, T. Higashi, K. Ishikiriyama, T. Maeda, Y. Sakata, S. Okunaka, H. Tokudome, M. Katayama, S. Akiyama, H. Nishiyama, Y. Inoue, T. Takewaki, T. Setoyama, T. Minegishi, T. Takata, T. Yamada, K. Domen, A Particulate Photocatalyst Water-Splitting Panel for Large-Scale Solar Hydrogen Generation, *Joule*. 2 (2018) 509–520. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.12.009>
- [7]. H. Nishiyama, T. Yamada, M. Nakabayashi, Y. Maehara, M. Yamaguchi, Y. Kuromiya, Y. Nagatsuma, H. Tokudome, S. Akiyama, T. Watanabe, R. Narushima, S. Okunaka, N. Shibata, T. Takata, T. Hisatomi, K. Domen, *Nature*. 598 (2021) 304–307. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03907-3>
- [8]. F. Torrisi, T. Carey, *Nano Today*. 23 (2018) 73–96. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.10.009>
- [9]. A.A. Iqbal, N. Sakib, A.K.M.P. Iqbal, D.M. Nuruzzaman, *Materialia*. 12 (2020) 100815. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100815>
- [10]. New Nanocarbon High-Energy Materials, FGV. (2019). <https://doi.org/10.15372/FGV20190405>
- [11]. M. Yeleuov, C. Daulbayev, A. Taurbekov, A. Abdisattar, R. Ebrahim, S. Kumekov, N. Prikhodko, B. Lesbayev, K. Batyrzhan, *Diamond and Related Materials*. 119 (2021) 108560. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108560>
- [12]. C. Daulbayev, B. Kaidar, F. Sultanov, B. Bakbolat, G. Smagulova, Z. Mansurov, A Review, *South African Journal of Chemical Engineering*. 38 (2021) 9–20. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.07.001>
- [13]. M. Nazhipkyzy, A.B. Maltay, K. Askaruly, D.D. Assylkhanova, A.R. Seitkazinova, Z.A. Mansurov, *Nanomaterials*. 12 (2022) 3710. <https://doi.org/10.3390/nano12203710>
- [14]. F. Sultanov, C. Daulbayev, B. Bakbolat, O. Daulbayev, M. Bigaj, Z. Mansurov, K. Kuterbekov, K. Bekmyrza, *Chemical Physics Letters*. 737 (2019) 136821. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136821>
- [15]. Z. Mansurov, *Горение и плазмохимия*. 17 (2019) 150–157. <https://doi.org/10.18321/cpc318>
- [16]. C. Daulbayev, F. Sultanov, A.V. Korobeinyk, M. Yeleuov, S. Azat, B. Bakbolat, A. Umirzakov, Z. Mansurov, *Applied Surface Science*. 549 (2021) 149176. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149176>
- [17]. P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>
- [18]. H. Zong, K. Yu, Z. Zhu, *Electrochimica Acta*. 353 (2020) 136598. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136598>
- [19]. D. Zheng, Z. Jing, Q. Zhao, Y. Kim, P. Li, H. Xu, Z. Li, J. Lin, *Chemical Engineering Journal*. 402 (2020) 125069. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125069>
- [20]. D. Mateo, A. García-Mulero, J. Albero, H. García, *Applied Catalysis B: Environmental*. 252 (2019) 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.011>
- [21]. A.R. Marlinda, N. Yusoff, S. Sagadevan, M.R. Johan, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45 (2020) 11976–11994. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.096>
- [22]. H.-S. Sajjadizadeh, E.K. Goharshadi, H. Ahmadzadeh, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45 (2020) 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.161>
- [23]. I. Oh, J.-S. Youn, Y.-K. Park, K.-J. Jeon, *Applied Surface Science*. 529 (2020) 147089. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147089>
- [24]. S. Zhang, X. Zhang, X. Shi, F. Zhou, R. Wang, X. Li, *Journal of Energy Chemistry*. 49 (2020) 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.02.022>

## Multilayer Graphene Derived from Biowaste/ SrTiO<sub>3</sub> as Effective Photocatalytic System

Zh. Kuspanov<sup>1,2\*</sup>, Ch. Daulbaev<sup>2</sup>, M. Yeleuov<sup>1,2</sup>,  
Z. Mansurov<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Satpayev University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>4</sup>Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

### Abstract

The photoelectrochemical properties of photocatalysts including SrTiO<sub>3</sub>/multilayer graphene composite obtained using the electrospinning method were studied. Graphene obtained from rice husk and walnut shells was used as a co-catalyst for hydrogen (H<sub>2</sub>) production by water decomposition. This was the first time it was used in a photocatalytic system. The results of the study showed that the presence of multiple layers of graphene reduces the band gap width of the photocatalytic system and contributes to the effective separation of photoinduced charges. The material consisting of multilayer graphene synthesized from biowaste and SrTiO<sub>3</sub> showed a higher rate of hydrogen release compared to pure SrTiO<sub>3</sub>. The results can be used to develop new and effective photocatalysts based on materials derived from biowaste with improved properties for the separation of water.

## Тиімді Фотокаталитикалық Жүйе Ретінде Биоқалықтардан Өндірілген Көп Қабатты Графен/SrTiO<sub>3</sub>

Ж. Құспанов<sup>1,2\*</sup>, Ч. Даулбаев<sup>2</sup>, М. Елеуов<sup>1,2</sup>,  
З. Мансұров<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Сәтбаев Университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>4</sup>Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

### Аңдатпа

SrTiO<sub>3</sub>/Көп қабатты графен электроспининг әдісін қолдану арқылы алынған композитті фотокатализаторлардың фотоэлектрохимиялық қасиеттері зерттелді. Суды ыдырату арқылы сутекті (H<sub>2</sub>) өндіруге арналған сокатализатор ретінде күріш қабығы мен жаңғақ қабығынан алынған графен қолданылды. Бұл алғаш рет фотокаталитикалық жүйеде қолданылды. Зерттеу нәтижелері графеннің бірнеше қабаттарының болуы фотокаталитикалық жүйенің тыйым салынған аймағын азайтатынын және фотоиндукцияланған зарядтардың тиімді бөлінуіне ықпал ететінін көрсетті. Биоқалдықтардан синтезделген көп қабатты графен мен SrTiO<sub>3</sub>-тен тұратын материал таза SrTiO<sub>3</sub>-пен салыстырғанда сутектің жоғары бөліну жылдамдығын көрсетті. Алынған нәтижелер суды бөлу үшін жақсартылған қасиеттері бар биоқалдықтардан алынған материалдарға негізделген жаңа және тиімді фотокатализаторларды әзірлеу үшін пайдаланылуы мүмкін.