

## Фотокаталитическое получение водорода из карбоновых кислот на танталсодержащих композитах при облучении видимым светом

Т.В. Татарина<sup>1,\*</sup>, Л.Н. Скворцова<sup>2</sup>, К.А. Болгару<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

\**tanya070807@gmail.com*

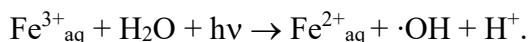
**Аннотация.** Проведена оценка эффективности фотокаталитического процесса генерирования водорода из растворов HCOOH и H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в условиях УФ и видимого света в зависимости от фазового состава и морфологических особенностей танталсодержащих металлокерамических композитов на основе нитрида кремния, синтезированных методом автоволнового горения в азоте ферросиликоалюминия (ФСА). Наибольшая производительность выделения водорода достигнута в присутствии композита с добавкой металлического Ta в количестве 10 мас.%, которая обусловлена оптимальной композиционной структурой: керамическая матрица (носитель) – полупроводник (TaON) – активный компонент (Fe). Были изучены процессы фотокаталитического генерирования водорода из водного раствора муравьиной кислоты при облучении видимым светом композитов из ФСА, и смеси порошков кремния и алюминия с добавками тантала, в отсутствие и с добавкой пероксида водорода в зависимости от концентрации субстрата и pH суспензии. Было установлено, что скорость процесса фотокаталитического генерирования водорода в зависимости от концентрации муравьиной кислоты без H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> подчиняется механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Наибольшая скорость генерирования водорода из муравьиной кислоты зафиксирована на железосодержащем композите, синтезированном из ФСА, без добавки пероксида водорода.

**Ключевые слова:** фотокатализ, металлокерамические композиты, оксинитрид тантала, получение водорода, муравьиная кислота.

### 1. Введение

Перспективным вариантом решения экологических проблем, связанных с использованием полезных ископаемых, является разработка технологий получения «зеленого» водорода из водно-органических систем в присутствии полупроводниковых фотокатализаторов при воздействии солнечной энергии.

Особый интерес в фотокатализе представляют Fe-содержащие полупроводниковые материалы, полученные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС). Установлена высокая фотокаталитическая активность железосодержащих композитов, полученных методом автоволнового горения ферросиликоалюминия в азоте, в процессе генерирования водорода из карбоновых кислот (HCOOH, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) при облучении УФ [1]. Эффективность катализаторов связана с наличием в составе керамической матрицы широкозонных полупроводников ( $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>) и фазы металлического железа ( $\alpha$ -Fe), при частичном растворении которого в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> создаются условия для процесса фото-Фентона. Система фото-Фентона [2] – циклическая реакция, обладающая высокой эффективностью генерирования ·OH-радикалов, способные деградировать многие органические вещества:



Для смещения фотокаталитической активности композитов на основе нитрида кремния в область видимого света керамическую матрицу модифицировали путём введения в её состав полупроводниковых соединений тантала (TaON, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Для установления роли железа и полупроводников керамической матрицы в фотокаталитическом процессе генерирования H<sub>2</sub> был исследован композит, полученный

азотированием смеси элементных порошков (Si и Al), с добавкой Ta в количестве 10 мас.%. Отсутствие железа в композитах исключает роль процесса фото-Фентона.

Так, муравьиная кислота является побочным продуктом многих химических производств, легко хранится и транспортируется, поэтому интересно понимание механизмов её фотокаталитического разложения.

Целью настоящего исследования заключалось в оценке фотокаталитической эффективности и установлении механизмов генерирования  $H_2$  железокерамических композитов на основе нитрида кремния из карбоновых кислот ( $HCOOH$  и  $H_2C_2O_4$ ) в условиях УФ и видимого света.

## 2. Синтез композитов

Железосодержащие металлокерамические композиты были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в процессе автоволнового горения ферросиликоалюминия (ФСА) в азоте в отсутствие и с добавкой металлического Ta в количестве 5, 10 и 15 мас.% и элементных порошков (Si, Al) с добавкой металлического Ta в количестве 10 мас.%. Был использован сложный ферросплав ФСА промышленной марки ФС45А15. По результатам химического анализа ФСА были получены результаты: 40.2 мас.% Fe, 46.5 мас.% Si и 13.3 мас.% Al. По результатам рентгенофазового анализа ФСА были выявлены фазы:  $FeSi_2$ , Si,  $Al_{10.5}Fe_{0.5}$  и  $Al_3Fe_2Si_3$ . Предварительную механоактивацию смеси осуществляли в планетарной мельнице АПФ-5 (“Новиц”, Россия) с центробежной силой 60g. Азотирование активированной смеси порошков проводили в установке постоянного давления объемом 3 л с рабочим давлением 10 МПа. Реакцию горения инициировали с помощью электрического импульса, передаваемого от трансформатора. Композит, не содержащий железа, получали азотированием смеси порошков кремния и алюминия с добавкой тантала в количестве 10 мас.%.

## 3. Характеризация композитов

### 3.1. Фазовый состав

Фазовый состав материалов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD6000 (“Shimadzu”, Япония) при Co-излучении со скоростью съемки 2-4 град/мин. В Таблице 1 представлены результаты определения фазового состава материалов. В составе керамической матрицы композитов № 1–4 присутствуют фазы  $\beta$ - $Si_3N_4$  и  $\beta$ - $Si_3Al_3O_3N_5$  и  $\alpha$ -Fe, также фаза  $Fe_xSi_y$  – промежуточный продукт азотирования. Фаза оксинитрида тантала присутствует в тех композитах, где предварительно был добавлен металлический Ta. В композите № 5, приготовленном из смеси порошков алюминия и кремния, отсутствуют фазы, содержащие железо ( $\alpha$ -Fe,  $Fe_xSi_y$ ), и фаза пентаоксида тантала.

Таблица 1. Фазовый состав композитов.

Композит	№1	№2	№3	№4	№5
%Ta в шихте	0	5	10	15	10
Фазовый состав	$\beta$ - $Si_3N_4$ , $\alpha$ -Fe, $\beta$ - $Si_3Al_3O_3N_5$ , $Fe_xSi_y$	$\beta$ - $Si_3N_4$ , $\alpha$ -Fe, $\beta$ - $Si_3Al_3O_3N_5$ , TaON, $Ta_2O_5$ , $Fe_xSi_y$	$\beta$ - $Si_3N_4$ , $\alpha$ -Fe, $\beta$ - $Si_3Al_3O_3N_5$ , TaON, $Ta_2O_5$ , $Fe_xSi_y$	$\beta$ - $Si_3N_4$ , $\alpha$ -Fe, $\beta$ - $Si_3Al_3O_3N_5$ , TaON, $Ta_2O_5$ , $Fe_xSi_y$	$\beta$ - $Si_3N_4$ , $\beta$ - $Si_3Al_3O_3N_5$ , TaON

### 3.2. Морфологические особенности

Морфологию поверхности изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) ТМ-3000 (“Hitachi”, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка:  $5 \times 10^{-2}$  Па; камера для образца: 30–50 Па). Видно

(Рис. 1а–1г), что исследуемые материалы полидисперсны. Гранулы образцов представляют собой агломераты частиц с большим разбросом по размерам зерна. Все частицы распределены относительно равномерно по поверхности материала: присутствуют кристаллы почти сферической формы, но в малом количестве, в основной массе бесформенные частицы. Это свидетельствует о большом количестве непрореагировавших компонентов шихты, в частности  $Fe_xSi_y$ . Ведение в исходную шихту 5% Ta (Рис. 1б) практически не влияет на изменение структуры образца по сравнению с образцом без Ta (Рис. 1а). Увеличение степени разбавления исходной шихты танталом до 10–15% (Рис. 1в и 1г) приводит к образованию крупных капель расплава железа разного размера, окруженных кристаллами нитрида кремния. В образце без железа (Рис. 1д) частицы в форме трубочек и пластин различной длины и размера (0.87–7.64 мкм) сформированы преимущественно из  $Si_3N_4$ .

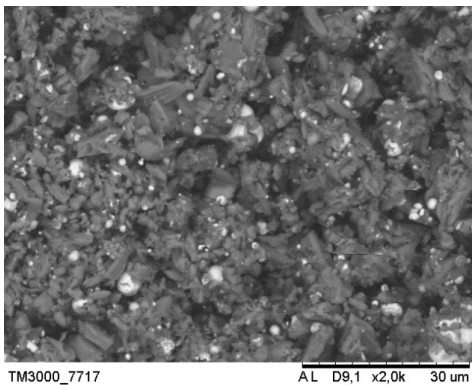


Рис. 1а. СЭМ-изображения композита № 1.

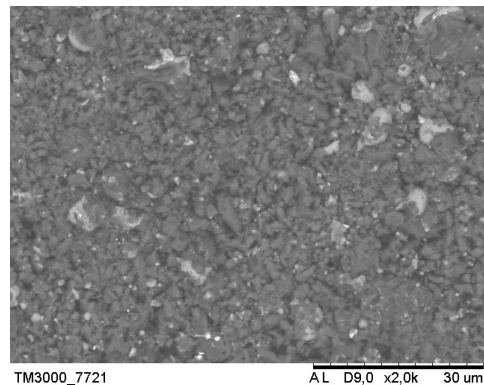


Рис. 1б. СЭМ-изображения композита № 2.

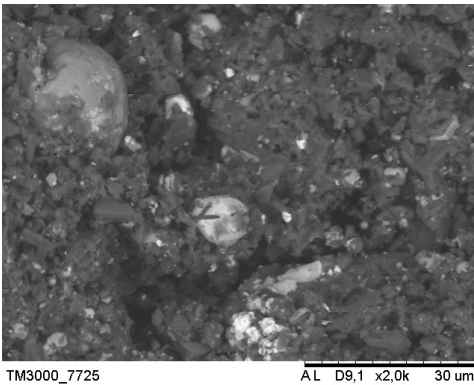


Рис. 1в. СЭМ-изображения композита № 3.

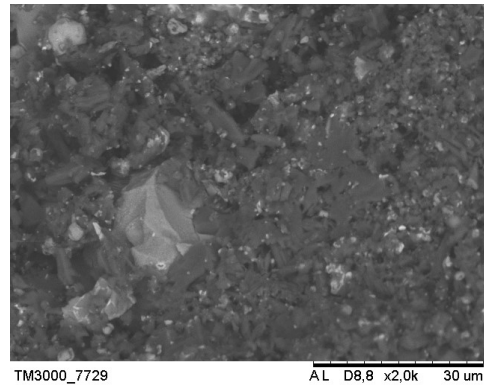


Рис. 1г. СЭМ-изображения композита № 4.

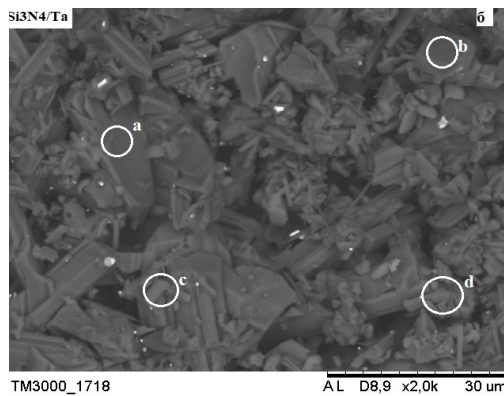


Рис. 1д. СЭМ-изображения композита № 5.

### 3.3. Оптические свойства

Оптические свойства материалов исследовали на приборе UV-Visible Spectrophotometr Evolution 600 (“Thermo Electron Corporation”, США). Нитрид кремния является основной фазой керамической матрицы композитов. Для определения ширины запрещённой зоны  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , который является прямозонным полупроводником, строили зависимость коэффициента поглощения  $(F(R)E)^2$  от энергии фотона. С увеличением добавки тантала (Таблица 2) в исходную шихту наблюдается уменьшение  $E_g$  нитрида кремния.

**Таблица 2.** Результаты оценки ширины запрещённой зоны полупроводников в композитах.

Композит	$E_g$ , эВ (эксп.)	Полупроводники	$E_g$ , эВ [лит.]
№1	3.25	$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	4.0–4.5 [3]
№2	3.22	$\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$	2.3–5.3 [1]
№3	3.15	$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,	3.3 [4]
№4	3.14	$\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$	3.3 [4]
№5	3.76	$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	4.0–4.5 [3]

Это может быть связано с влиянием полупроводника TaON с более узким значением  $E_g$ , который может приводить к разделению зарядов и работать как сенсibilизатор. Большее значение  $E_g$  композита № 5, по-видимому, связано с отсутствием фазы силицидов железа ( $\text{Fe}_x\text{Si}_y$ ), являющимся узкозонным полупроводником ( $E_g \sim 0.9$  эВ).

### 4. Оценка фотокаталитической активности металлокерамических композитов в процессе генерирования водорода

Видно, что практически все композиты проявляют достаточно высокую каталитическую активность при получении  $\text{H}_2$  из карбоновых кислот независимо от источника излучения (Таблица 3). Вместе с тем, наибольшую эффективность в фотокаталитическом процессе проявляет композита № 3 без добавок  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Вероятно, это обусловлено его оптимальной композиционной структурой: керамическая матрица (носитель) – полупроводник (TaON) – активный компонент (Fe). В пользу этого свидетельствуют морфологические особенности и оптические свойства образца.

Почти для всех Ta-содержащих композитов (№ 2–№ 4), наблюдается снижение производительности генерирования водорода при добавлении  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Это объясняется конкурентным участием  $\text{H}_2\text{O}_2$  в процессе восстановления до  $\text{H}_2\text{O}$  с участием электронов зоны проводимости полупроводника, что снижает эффективность процесса восстановления протонов до молекулярного водорода.

**Таблица 3.** Производительность (мкмоль/г·ч) генерирования  $\text{H}_2$  из карбоновых кислот в присутствии исследуемых композитов ( $c_k = 0.1$  М;  $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.001$  М;  $m_{\text{к}} = 0.2$  г).

Композит/ «жертвенный реагент»	УФ облучение		Видимое облучение	
	+ $\text{H}_2\text{O}_2$	без $\text{H}_2\text{O}_2$	+ $\text{H}_2\text{O}_2$	без $\text{H}_2\text{O}_2$
№1/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1773	1560	1454	1375
№2/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1519	1715	1472	1100
№3/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1357	2322	1726	2494
№4/ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	449	1184	399	758
№1/ HCOOH	1282	971	1418	1085
№2/ HCOOH	1105	1422	870	946
№3/ HCOOH	978	1703	1510	1942
№4/ HCOOH	1495	1530	317	564

## 5. Кинетика процесса генерирования водорода из водных растворов муравьиной кислоты

Наибольшая скорость выделения  $H_2$  из  $HCOOH$  наблюдается в присутствии Fe-содержащего композита № 3 без добавления  $H_2O_2$  (Рис. 2). Это объясняется участием частично растворенного железа в процессе фотокатализа. Так, анализ фотохимии  $Fe(OH)^{2+}$  при pH 2 показывает [5], что  $Fe(OH)^{2+}$  эффективно подвергается фотореакции, образуя  $Fe(II)$  и гидроксильный радикал:  $Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + \cdot OH$ . Тем самым, при облучении происходит генерирование гидроксильного радикала, который участвует в окислении  $HCOOH$ .

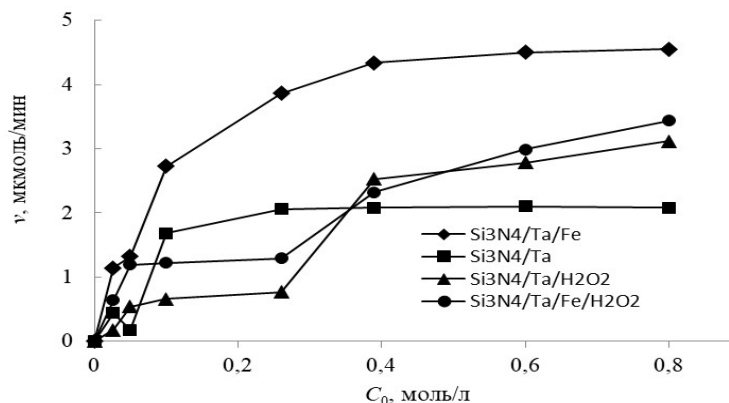


Рис. 2. Зависимость скорости выделения  $H_2$  на композитах от начальной концентрации  $HCOOH$  в отсутствие и с добавкой  $H_2O_2$ .

Одной из характерных черт обнаруженных зависимостей в отсутствие  $H_2O_2$  является увеличение скорости при низких концентрациях субстрата, достигающее плато при высоких концентрациях, что делает возможным использование схему Ленгмюра-Хиншельвуда.

Из зависимостей видно, что добавление  $H_2O_2$  приводит к уменьшению скорости образования водорода из-за конкурентного процесса восстановления  $H_2O_2$  до  $H_2O$  с участием протонов и электронов зоны проводимости полупроводника.

## 6. Заключение

В настоящей работе исследована фотокаталитическая активность металлокерамических композитов, синтезированных методом автоволнового горения в азоте ферросиликоалюминия (ФСА) и смеси порошков (алюминий, кремний) с добавками металлического тантала, в процессе генерирования водорода из водных растворов карбоновых кислот при облучении видимым светом. Эффективность катализаторов обусловлена наличием в керамической матрице полупроводниковых соединений ( $TaON$ ,  $\beta$ - $Si_3N_4$ ) и фазы металлического железа. Наибольшая производительность получения  $H_2$  из растворов карбоновых кислот наблюдается в присутствии композита № 3. Это обусловлено оптимальной композиционной структурой: керамическая матрица (носитель) – полупроводник ( $TaON$ ) – активный компонент ( $Fe$ ), что благоприятно для совмещения гетерогенного и гомогенного фотокатализа. Добавка  $H_2O_2$  снижает производство  $H_2$  при использовании Ta-содержащих композитов (№ 2–4) вследствие конкурентного влияния за электроны зоны проводимости полупроводника  $TaON$ . Это доказывает участие композитов в процессе генерирования  $H_2$  по принципу гетерогенного фотокатализа. Наибольшая скорость выделения  $H_2$  из  $HCOOH$  наблюдается в присутствии железосодержащего композита № 3 без добавки  $H_2O_2$ .

Таким образом, железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитрида кремния, полученные в режиме автоволнового горения ФСА с добавкой металлического тантала, являются перспективными фотокатализаторами для генерирования  $H_2$  из карбоновых кислот в условиях видимого света.

## 7. Список литературы

- [1] I.A. Artukh, K.A. Bolgaru, K. A. Dychko, A.V. Bavykina, F. Sastre, and L.N. Skvortsova, Hydrogen production by Photocatalytic Degradation of Organic Substances Using Iron Containing Metal-Ceramic Composites Under UV and Visible Light Irradiation, *J. Chemistry Select*, vol. **6**(37), 10025, 2021; doi: 10.1002/slct.202102014
- [2] Mehmet A. Oturan, Jean-Jacques Aaron, Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. **44**(23), 2577, 2014; doi: 10.1080/10643389.2013.829765
- [3] C.M. Fang, The electronic structure of tantalum (oxy)nitrides TaON and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, *J. Mater. Chem.*, vol. **11**, 1248, 2001; doi: 10.1039/B005751G
- [4] V.A. Gritsenko, Electronic structure of silicon nitride, *Physics-Uspekhi*, **182**(5), 531, 2012; doi: 10.3367/ufne.0182.201205d.0531
- [5] I.P. Pozdnyakov, E.M. Glebov, V.F. Plyusnin, V.P. Grivin, Y.V. Ivanov, D.Y. Vorobyev, and N.M. Bazhin, Mechanism of Fe(OH)<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> photolysis in aqueous solution (Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, vol. **72**(11), 2187, 2000; doi: 10.1351/pac200072112187