

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193

УСТАНОВЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ГЕНЕРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА ИЗ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВИДИМЫМ СВЕТОМ

© 2024 г. Л. Н. Скворцова^{a, *}, И. А. Артюх^a,

Т. В. Татарина^a, К. А. Болгару^b

^aНациональный исследовательский Томский государственный университет,
просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

^bФГБУН Томский научный центр СО РАН,
просп. Академический, 10/3, Томск, 634055 Россия

*e-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Поступила в редакцию 21.09.2023 г.

После доработки 01.12.2023 г.

Принята к публикации 01.12.2023 г.

Изучены процессы фотокаталитического получения водорода из водных растворов муравьиной кислоты при облучении видимым светом с применением танталсодержащих металлокерамических композитов на основе нитрида кремния, приготовленных методом автоволнового горения в азоте ферросиликоалюминия (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. Установлено, что зависимость скорости фотокаталитического получения водорода от концентрации муравьиной кислоты без пероксида водорода подчиняется механизму Ленгмюра–Хиншельвуда. В присутствии пероксида водорода при увеличении концентрации муравьиной кислоты наблюдается резкое увеличение скорости фотокаталитического процесса. Наибольшая скорость выделения водорода из муравьиной кислоты зафиксирована на железосодержащем композите, синтезированном из ФСА, без добавки пероксида водорода и составляет 4.55 мкмоль/мин.

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

DOI: 10.31857/S0453881124020039, **EDN:** DXQWEP

ВВЕДЕНИЕ

Ограниченность запасов полезных ископаемых, а также экологические проблемы, связанные с их использованием, ставят задачу освоения альтернативных источников энергии. Одно из перспективных направлений связано с интенсивным развитием водородной энергетики. Водород — это многообещающий носитель энергии, поскольку теплота его сгорания велика, а продуктом является только водяной пар. Оптимальный вариант производства водорода — фотокаталитическое разложение воды или

водно-органических систем под действием солнечной энергии.

В настоящее время для фотокаталитического генерирования водорода наиболее активно используются полупроводниковые фотокатализаторы. Одна из проблем полупроводниковых катализаторов — неэффективное использование солнечной энергии. Для ее решения синтезируют катализаторы, представляющие собой композиции нескольких полупроводников, в частности In/SnS [1], CdS–TiO₂, Au–CdS [2]. Включение в композит полупроводника с меньшей шириной запрещенной зоны расширяет диапазон поглощения фотокатализатора в видимой области спектра, способствует разделению генерированных под действием излучения электронно-дырочных пар и, следовательно,

Сокращения и обозначения: ФСА — ферросиликоалюминий; РЭМ — растровая электронная микроскопия; МРСА — микрорентгеноспектральный анализ; E_g — ширина запрещенной зоны.

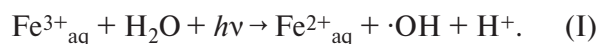
позволяет достичь более высокой фотокаталитической активности. Российскими учеными получены полупроводниковые фотокатализаторы на основе наноструктурированных твердых растворов $\text{ZnS}-\text{CdS}$, нанесенных на пористую подложку (силикагели, нанотрубки галлузита), для процессов генерирования H_2 из водных растворов неорганических электронодоноров ($\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$) при излучении видимым светом ($\lambda = 450 \text{ нм}$) [3]. Авторами [4] показано, что электронные структуры на основе нитридов ScMN_2 ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) являются полупроводниками с небольшими запрещенными зонами и представляют интерес для фотокаталитических процессов. Установлены [5] высокие скорости фотокаталитического выделения водорода при облучении видимым светом из водно-щелочного раствора триэтаноламина с использованием графитоподобного нитрида углерода, допированного хлором.

Среди полупроводниковых фотокатализаторов диоксид титана остается наиболее перспективным для практического применения вследствие высокой фотоактивности, химической стабильности и экологичности. Однако TiO_2 поглощает лишь небольшую часть солнечного света ($<5\%$). Используя металлы ($\text{Cu}, \text{Au}, \text{Pt}$) в качестве сокатализаторов TiO_2 , удается существенно повысить эффективность получения H_2 из воды при действии УФ/видимого излучения [6]. Предложены эффективные композиции на основе TiO_2 и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [7, 8], композит $\text{TiO}_2\text{-ZnO}/\text{Au}$ [9] для генерирования H_2 из воды при облучении видимым светом. В работе [10] установлен синергетический эффект трехкомпонентного композита $\text{SiC}/\text{SiOC}/\text{TiO}_2$, позволяющий в 5 раз увеличить производительность выделения H_2 в условиях видимого света по сравнению с исходным TiO_2 . При этом для приготовления пористых композитов $\text{SiC}/\text{SiOC}/\text{TiO}_2$ применен простой и недорогой способ синтеза полимерной керамики (PDC), позволяющий получать термостабильные каталитические композиты с повышенной эксплуатационной активностью.

В последних исследованиях отмечается высокая каталитическая активность полупроводниковых соединений тантала, в частности TaON , в процессах генерирования водорода из воды в условиях видимого света [11]. Наиболее широко используют его комбинации с другими металлами и неметаллами. Достаточно фотоактивны различные Ta_yO_x и Ta_yN_x , соли на основе кислот тантала, в частности, их комбинация $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{KTaO}_3$ [12]. Для синтеза композиционных фотокатали-

заторов перспективными являются TaON ($E_g 1.8\text{--}2.06 \text{ эВ}$) [13] и Ta_3N_5 ($E_g 2.5 \text{ эВ}$) [14, 15], которые поглощают в видимой области спектра.

Нами установлена высокая фотокаталитическая активность железокерамических композитов на основе нитрида кремния и сиалона, синтезированных методом автоволнового горения ферросплавов в азоте, в процессах окислительной деструкции органических поллютантов с одновременным выделением водорода [16, 17]. Эффективность катализаторов обусловлена наличием в керамической матрице широкозонных полупроводников ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$) и фазы металлического железа, что в присутствии H_2O_2 дает возможность для совмещения гетерогенного фотокатализа и гомогенного фото-Фентон процесса. Система фото-Фентона [18, 19] — циклическая реакция, которая обладает высокой эффективностью как возобновляемый источник $\cdot\text{OH}$ -радикалов:



Представляется интересным модифицирование керамической матрицы композитов полупроводниковыми соединениями тантала для расширения области поглощения в видимую область. В работе [20] отмечена стабильность керамических материалов на основе нитрида кремния в качестве носителей для фотокатализаторов. Достоинствами синтеза методом автоволнового горения в азоте являются: отсутствие энергозатрат, поскольку используется химическая энергия реагирующей системы и высокая производительность процесса. Кроме того, для синтеза может быть использовано дешевое сырье — ферросплавы (отходы металлургического производства в виде циклонной пыли). Одновременное введение прекурсоров носителя и модификатора в реакционную смесь позволяет варьировать структурно-текстурные характеристики керамической матрицы, распределение и диспергирование активных компонентов на поверхности и в пористом пространстве носителя, модифицировать керамическую матрицу полупроводниковыми фазами, что улучшает фотокаталитические свойства композита.

Для оценки активности металлокерамических композитов в процессах получения водорода по механизму гетерогенного фотокатализа предстояло провести синтез фотокатализаторов из элементных порошков ($\text{Si}, \text{Al}, \text{Ta}$). Отсутствие железа в композитах исключает роль процесса фото-Фентона.

Одним из перспективных реагентов для получения водорода считается муравьиная кислота, которая является побочным продуктом многих химических производств, хорошо хранится и транспортируется [21, 22]. Муравьиная кислота привлекательна и как промежуточный продукт фотокаталитического окисления многих органических загрязнителей (формальдегида, ацетальдегида и др.), поэтому интересно понимание механизмов ее фотокаталитического разложения.

Цель настоящего исследования заключалась в установлении механизмов фотокаталитического генерирования водорода из муравьиной кислоты с применением танталсодержащих металло-керамических композитов, синтезированных из ферросплава (ФСА) и элементных порошков (Al, Si), в условиях облучения видимым светом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез композитов

Железосодержащий металлокерамический композит получали в режиме автоволнового горения в азоте смеси, состоящей из ферросиликоалюминия (ФСА) и добавки металлического тантала в количестве 10 мас. %. Использовали сложный ферросплав ФСА промышленной марки ФС45А15. По результатам химического анализа ФСА включает 40.2 мас. % Fe, 46.5 мас. % Si и 13.3 мас. % Al. По результатам рентгенофазового анализа ФСА является многофазным материалом и содержит фазы: FeSi_2 , Si, $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ и $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$. 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. %.

Методы исследования образцов

Фазовый состав материалов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD6000 (“Shimadzu”, Япония) при Co-излучении со скоростью съемки 2–4 град/мин. Для расшифровки дифрактограмм и количественной оценки содержания фаз использовали программное обеспечение Match3 с базой данных PDF 2. Количественный анализ выполняли методом корундовых чисел [23]. Корундовое число — это отношение интенсивностей наиболее сильных рефлексов фазы и корунда в их смеси с массовыми долями 50%. Корундовые числа фаз брали из табличных данных базы PDF 2 (<https://www.icdd.com/pdf-2>, номера карт приложены в табл. 1).

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: 5×10^{-2} Па; камера для образца: 30–50 Па). Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) поверхности проводили с применением приставки Quantax 70 к РЭМ. Оптические свойства материалов исследовали на

Таблица 1. Фазовый состав композитов и количественное содержание фаз

Композит		Содержание фаз, мас. %	
фазовый состав	карта pdf 2	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}/\text{Fe}$	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}$
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	[39-100-1250]	76.1	77.3
$\alpha\text{-Fe}$	[96-901-6507]	7.8	не обнаружена
Fe_xSi_y	[96-901-5111]	7.1	не обнаружена
AlN	[96-901-1658]	2.3	2.9
TaON	[96-900-87-33]	1.7	1.9
Ta_2O_5	[96-210-2125]	1.3	не обнаружена
TaN	[96-231-0958]	2.6	3.1
TaO	[96-153-8734]	1.1	2.2
Si	[96-151-2542]	не обнаружена	12.6

приборе UV-Visible Spectrophotometr Evolution 600 (“Thermo Electron Corporation”, США), в качестве базового эталона использовали MgO. Темные образцы, полученные из ФСА, разбавляли MgO (90%). Регистрировали спектры диффузного отражения, которые преобразовывали в электронные спектры поглощения с помощью функции Кубелки–Мунка ($F = (1 - R)^2/2R$, где R – коэффициент диффузного отражения). Ширину запрещенной зоны (E_g) определяли по краю основной полосы оптического поглощения, экстраполируя линейный участок зависимости $[F(R) \times E]^2 = f(h\nu)$ до пересечения с осью $h\nu$. При определении E_g темного композита проводили граничную линию для отделения зоны, учитывающей фоновое рассеяние.

Методики эксперимента

Адсорбцию HCOOH изучали в статических условиях: навеску композита массой 100 мг помещали в химический стакан и заливали 10 мл модельного раствора HCOOH соответствующей концентрации (0.0105–0.21 М) и pH 2. Адсорбцию осуществляли в течение 10 мин при перемешивании на магнитной мешалке в темновых условиях. Концентрацию HCOOH в равновесном растворе оценивали методом ионной хроматографии на хроматографе ISC 5000 (“Dionex”, США).

Методика фотокаталитического эксперимента.

Навеску композита массой 200 мг помещали в реактор емкостью 100 мл и заливали 20 мл модельного раствора HCOOH, затем при необходимости добавляли 0.2 мл 0.1 М H₂O₂. Реактор герметично закрывали и ставили на магнитную мешалку, расположенную перед источником излучения. Перемешиваемую суспензию композит/раствор до начала облучения барботировали из баллона азотом для удаления адсорбированных катализатором газов. В процессе облучения в реактор подавали азот с постоянной скоростью (10 мл/мин). Отбор проб на анализ производили в закрывающуюся газовую пипетку объемом 100 мл после ее 10-минутной промывки азотом. Сбор газовой смеси осуществляли в течение 10 мин. Расчет концентраций компонентов газовой смеси проводили методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл 5000.1 (“Хроматэк”, Россия). Фотокаталитическую активность композита оценивали по объему выделившегося водорода. Также выполняли “холостые” опыты по описанной выше методике без добавления катализатора.

Для получения кинетических зависимостей исследовали растворы HCOOH в интервале кон-

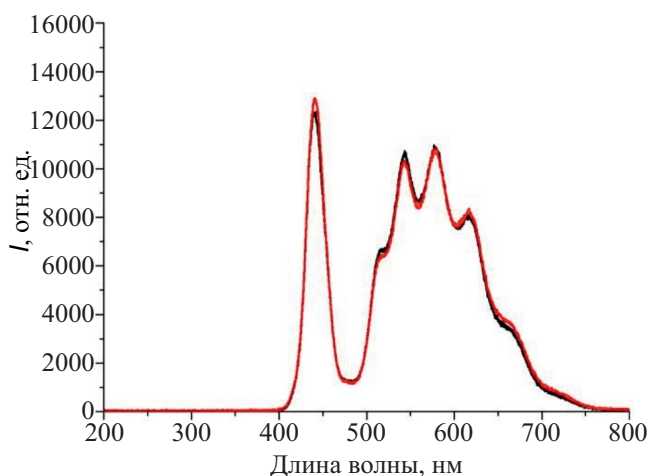


Рис. 1. Спектр излучения светодиодной лампы DIORA 30.

центраций 0.026–1.0 М в отсутствие и с добавкой H₂O₂. Изменение pH суспензии производили путем добавления раствора HCl или NaOH по pH-метру.

Скорость процесса генерирования молекулярного водорода рассчитывали по формуле:

$$v = \frac{C_{H_2} V_{ГП}}{\tau} \frac{6 \times 10^5}{22.4} \left[\frac{\text{мкмоль}}{\text{мин}} \right], \quad (1)$$

где C_{H_2} – концентрация H₂ в газовой фазе, %; $V_{ГП}$ – объем газовой пипетки, мл; τ – время сбора газовой смеси, мин.

Источник видимого излучения. Источником видимого излучения служила светодиодная лампа DIORA 30 (ЗАО “Физтех-Энерго”, Томск, Россия) с диапазоном 410–750 нм (рис. 1). Видно, что белый свет лампы сформирован четырьмя основными пиками: самый интенсивный (450 нм) – в синей области спектра, три менее интенсивных (500–650 нм) – в зеленой, желтой и красной областях.

Мощность каждого из шести диодов, которые расположены по периметру окружности, измеренная у поверхности лампы, равна 112 мВт. При использовании всех шести диодов и фокусирующего конуса, позволяющего осуществить контакт излучения с обрабатываемым раствором на расстоянии 20 см от поверхности лампы, мощность составляет 25 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведен фазовый состав исследуемых композитов и результаты его количественной оценки. Композит Si₃N₄/Ta/Fe, полученный азотированием ФСА, представлен фазами

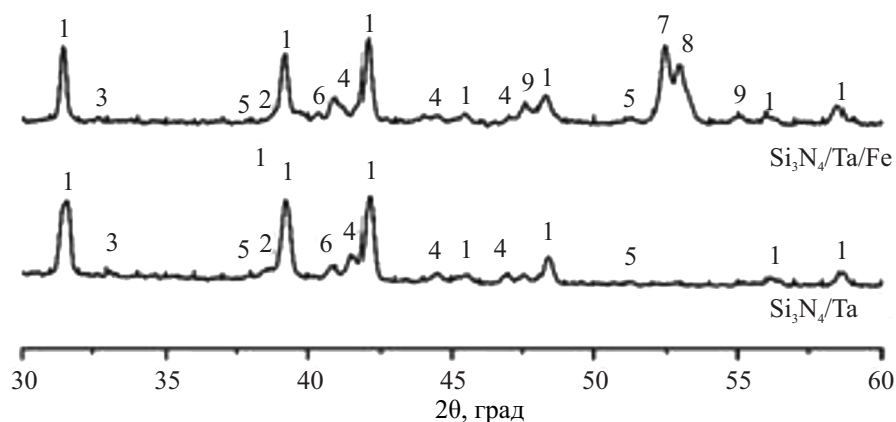


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм азотированных образцов смеси порошков (Si + Al + Ta, 10 мас. %) ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}$) и (ФСА + Ta, 10 мас. %) ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta/Fe}$): 1 – $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 2 – AlN, 3 – Si, 4 – TaN, 5 – TaON, 6 – TaO, 7 – $\alpha\text{-Fe}$, 8 – Fe_xSi_y , 9 – Ta_2O_5 .

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и металлического $\alpha\text{-Fe}$ (рис. 2). Также присутствует фаза промежуточных продуктов азотирования – Fe_xSi_y , фазы оксинитрида, нитрида тантала(III) и оксидов тантала(II, V). В композите $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}$, приготовленном из смеси порошков алюминия и кремния, отсутствуют фазы, содержащие железо ($\alpha\text{-Fe}$, Fe_xSi_y), и фаза пентаоксида тантала (рис. 2).

Микрофотографии поверхности исследуемых композитов (рис. 3а, 3б) свидетельствуют, что эти материалы полидисперсны. Гранулы образца $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta/Fe}$ представляют собой агломераты частиц с большим разбросом по размерам зерна (0.45–2.85 мкм). Установлено [24], что добавка тантала (5–15 мас. %) к ФСА приводит к снижению температуры горения от 2150 до 1920°C. Это способствует уменьшению скорости распространения послойного горения и более длительному нахождению реагентов в зоне реакции, поэтому при разбавлении исходной шихты танталом (10 мас. %) образуются крупные капли расплава железа, окруженные кристаллами нитрида кремния. Результаты локального микрорентгеноспектрального анализа поверхности $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta/Fe}$ (табл. 2) указывают, что темные частицы преимущественно представляют собой керамическую матрицу, содержащую нитриды кремния и алюминия. Рентгенофазовый анализ показал наличие в данных областях следующих фаз: $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{AlN}$. В светлых частицах содержание железа значительно выше, что может свидетельствовать о наличии (свободного) металлического железа. В образце $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}$ частицы в форме трубочек и пластин различной длины и

размера (0.87–7.64 мкм) сформированы преимущественно из нитрида кремния. По результатам локального МРСА (табл. 2) и картам распределения (рис. 3в, 3г) видно, что на поверхности композита $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}$ все элементы, в том числе тантал, распределены более равномерно.

Исследование оптических свойств композитов проводили с использованием спектров отражения, преобразованных с помощью функции Кубелки–Мунка в спектры поглощения (рис. 4). В состав керамической матрицы входят широкозонный полупроводник $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (E_g 4.0–4.5 эВ) [25], поглощающий в области 230–350 нм, и среднезонный полупроводник TaON. Определение E_g полупроводника TaON ($E_g \approx 2$ эВ) [14] оказалось затруднительным из-за влияния других полупроводниковых соединений. Ширина запрещенной зоны (3.15 эВ) полупроводника $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ композита $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta/Fe}$ согласуется с E_g для $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (3.3 эВ) композита на основе $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, полученного ранее азотированием ФСА и включающего небольшие количества сиалона и силицидов железа [17]. Ширина запрещенной зоны полупроводника $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в композите $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}$ составляет 3.76 эВ.

Кинетика адсорбции муравьиной кислоты

Адсорбция – необходимая стадия гетерогенного катализа, которая может существенно влиять на эффективность каталитических процессов. На рис. 5 представлены изотермы темновой адсорбции HCOOH из водных растворов на

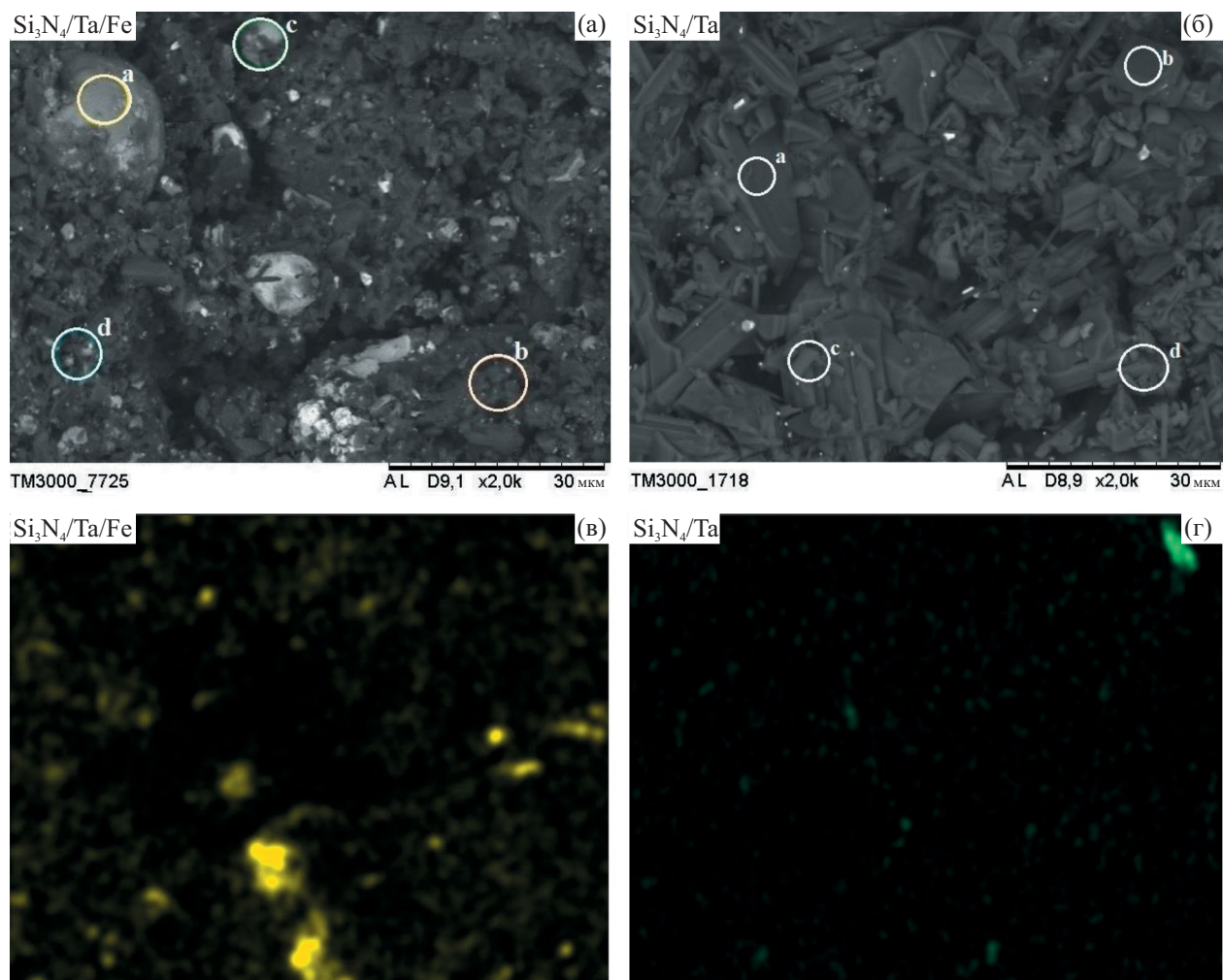


Рис. 3. СЭМ-изображения композитов (а, б), синтезированных из ФСА и смеси порошков кремния и алюминия с добавкой тантала, и карты распределения (в, г) Та по поверхности.

Таблица 2. Содержание элементов в разных локальных областях поверхности композитов по результатам МРСА

Элемент	Содержание элементов в композитах, ат. %							
	Si ₃ N ₄ /Ta/Fe				Si ₃ N ₄ /Ta			
	A	b	C	d	a	b	c	d
Si	28	39	25	27	42.4	41.5	43.6	47.0
N	12	43	20	44	48.7	50.4	46.4	40.4
Al	21	9	13	13	5.6	5.1	5.5	7.0
O	4.4	7	11	10	2.1	2.5	2.7	2.8
Fe	34	2	25	5.5	0	0	0	0
Ta	0.6	0	6	0.5	0.01	0.57	0.04	0.02

поверхности исследуемых композитов, которые имеют общий вид изотермы Ленгмюра.

Для описания экспериментальных данных применяли уравнение Ленгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{bC}{1 + bC}, \tag{2}$$

где a – величина адсорбции субстрата, ммоль/г; a_{∞} – величина максимальной адсорбции субстрата, ммоль/г; $b = k_a/k_d$ – константа, равная отношению констант скоростей процессов адсорбции (k_a) и десорбции (k_d); C – концентрация субстрата в растворе, моль/л.

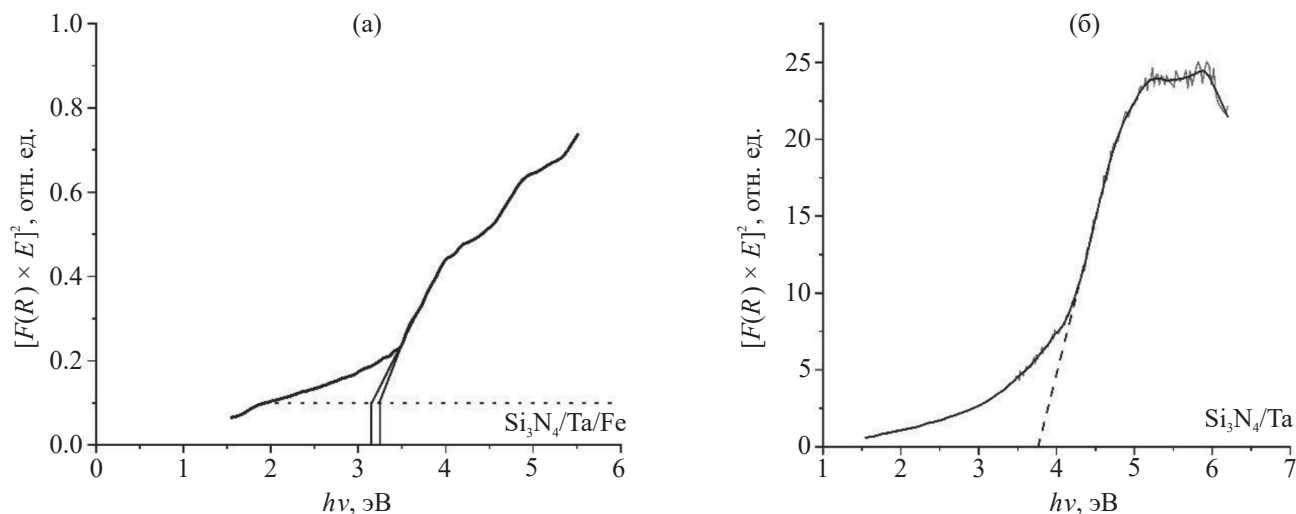


Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона для композитов $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}/\text{Fe}$ (a), $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}$ (b).

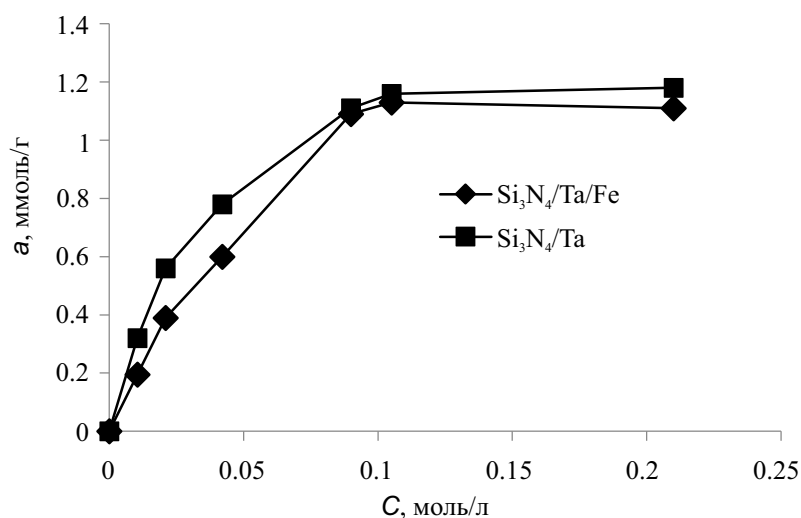


Рис. 5. Изотермы адсорбции HCOOH на композитах.

Линеаризация изотерм Ленгмюра в координатах $C/a = f(C)$ модифицированного уравнения

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{a_{\infty}b} + \frac{C}{a_{\infty}} \quad (3)$$

позволила определить величину максимальной адсорбции (a_{∞}) и константу b (табл. 3).

Хорошая адсорбция HCOOH композитами обусловлена наличием на поверхности кислотных центров Бренстеда, образованных гидратированными формами кремния и алюминия: $\text{AlOH}-\text{H}^{\delta+}$ и $\text{SiO}-\text{H}^{\delta+}$. Методом Гаммета и Танабэ установлено [24] значительное количество поверхностных активных кислотно-основных центров с $pK_a \sim 3.5$, на которых может адсорбироваться

HCOOH , имеющая $pK_a = 3.75$. Процесс адсорбции HCOOH можно описать уравнениями реакций:



Кинетика процесса получения водорода из водных растворов муравьиной кислоты

Известно [26], что муравьиная кислота подвергается фотолизу в условиях УФ-облучения с образованием CO и H_2O или CO_2 и H_2 . В условиях фото-Фентон процесса ($\text{Fe}(\text{II}, \text{III})/\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$) деградация HCOOH проходит с появлением ра-

Таблица 3. Параметры уравнения Ленгмюра при описании экспериментальных изотерм адсорбции НСООН на композитах

Композит	a_{∞} , ммоль/г	b	R^2
Si ₃ N ₄ /Ta/Fe	1.41	22.4	0.995
Si ₃ N ₄ /Ta	1.63	23.3	0.998

Таблица 4. Результаты оценки скорости фотокаталитического генерирования Н₂ в условиях видимого облучения из раствора муравьиной кислоты в отсутствие и с добавкой Н₂О₂*

Композит	Скорость фотокаталитического генерирования Н ₂ , мкмоль/мин			
	0.1 М НСООН	0.1 М НСООН/Н ₂ О ₂	0.63 М НСООН	0.63 М НСООН/Н ₂ О ₂
Si ₃ N ₄ /Ta/Fe	2.73	1.27	4.50	2.98
Si ₃ N ₄ /Ta	1.70	0.67	2.10	2.78
Без композита	0.02	0.08	0.03	0.12

*Условия реакции: $m_{\text{кт}} = 200$ мг; $V_{\text{р-ра}} = 20$ мл; $C_{\text{Н}_2\text{O}_2} = 10^{-3}$ М; $t_{\text{вид}} = 10$ мин.

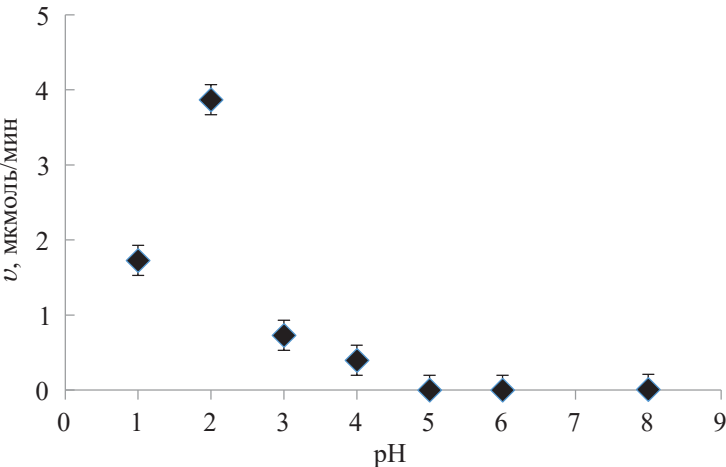


Рис. 6. Зависимость скорости выделения Н₂ из НСООН на композите Si₃N₄/Ta/Fe от pH раствора.

дикала $\cdot\text{CO}_2^-$ и протона [27]. В этой связи была проведена оценка фотокаталитической активности исследуемых композитов в различных условиях при облучении видимым светом сопоставлением результатов с холостыми опытами. Видно (табл. 4), что скорость выделения водорода из НСООН в присутствии композитов более чем на порядок превышает скорость образования Н₂ в результате фотолиза НСООН.

Для оптимизации эффективности фотокаталитического получения водорода из НСООН исследовано влияние pH суспензии в интервале 1–8 на скорость процесса (рис. 6). Наибольшая активность наблюдается при pH = 2, что, вероятно, обусловлено оптимальным состоянием кислотно-основных центров поверхности и субстрата для процесса адсорбции.

Для установления механизма фотокаталитического выделения водорода изучено влияние концентрации субстрата на скорость выделения Н₂ на композитах при оптимальном pH в отсутствие и с добавкой Н₂О₂ (рис. 7). Наибольшая скорость выделения Н₂ из НСООН зафиксирована в присутствии железосодержащего композита Si₃N₄/Ta/Fe без добавки Н₂О₂. Это можно объяснить участием частично растворенного железа в фотокаталитическом процессе. Исследования фотохимии Fe(OH)²⁺ (pH = 2) показали [28], что Fe(OH)²⁺ подвергается относительно эффективной фотореакции с образованием Fe(II) и гидроксильного радикала: Fe(OH)²⁺ + $h\nu$ → Fe²⁺ + $\cdot\text{OH}$. Таким образом, при облучении генерируется гидроксильный радикал, участвующий в окислении НСООН.

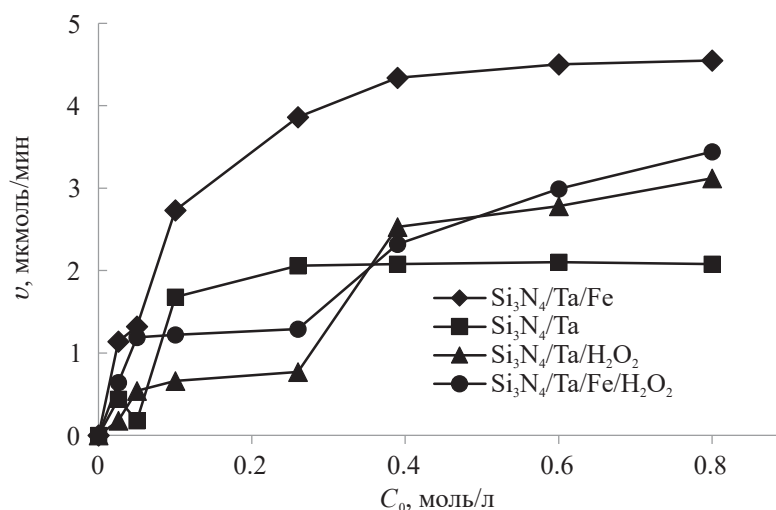


Рис. 7. Зависимость скорости выделения H_2 на композитах от начальной концентрации НСООН в отсутствие и с добавкой H_2O_2 .

Характерной особенностью найденных зависимостей в отсутствие H_2O_2 является линейный рост скорости при малых концентрациях субстрата с выходом на плато при высоких концентрациях, что позволяет применять схему Ленгмюра–Хиншельвуда. По мнению японского профессора Охтани (В. Ohtani), модель Ленгмюра–Хиншельвуда может быть использована с учетом темновой адсорбции, т.е. когда скорость фотокаталитического процесса выделения H_2 ограничивается кинетикой диффузии и адсорбции субстрата [29, 30]. Зависимости подобного рода были получены и аппроксимированы уравнением Ленгмюра–Хиншельвуда для мономолекулярной реакции в ряде работ [31–33] при изучении процессов фотокаталитического получения H_2 из водных растворов простых спиртов (метанол, этанол), глицерина, галактозы.

Для нахождения констант адсорбции и эффективных констант скорости проведена линейная аппроксимация уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда (рис. 8):

$$v_0 = k \frac{KC_0}{1 + KC_0}, \quad (4)$$

(v_0 – начальная скорость процесса; K – константа адсорбции; k – эффективная константа скорости; C_0 – концентрация субстрата), преобразованного в координатах уравнения (5) ($C_0/v - C_0$):

$$C_0/v = 1/kK + C_0/k. \quad (5)$$

В присутствии H_2O_2 при увеличении концентрации НСООН наблюдается перегиб зависимости (рис. 7). Резкое возрастание скорости процесса выделения водорода при больших концентрациях муравьиной кислоты может быть

связано с участием H_2O_2 в процессе окисления НСООН . Результаты эксперимента с добавкой H_2O_2 аппроксимировали для двух областей концентраций НСООН : 1) 0.026–0.26 М; 2) 0.4–1.0 М.

Аппроксимация экспериментальных данных (табл. 5) показала, что в отсутствие H_2O_2 константа адсорбции муравьиной кислоты K выше константы скорости образования водорода k . Аналогичное соотношение констант скоростей наблюдается и с добавкой H_2O_2 при малых концентрациях НСООН . При больших концентрациях НСООН (0.4–1.0 М) заметно возрастает константа скорости реакции образования молекулярного H_2 . Это возможно при усилении окислительной деструкции НСООН в условиях процесса фото-Фентона для композита $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}/\text{Fe}$ и пероксидом водорода для композита $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}$.

Следует подчеркнуть, что при добавлении H_2O_2 происходит снижение скорости генерирования водорода. При этом наибольшая скорость выделения H_2 из НСООН наблюдается в присутствии железосодержащего композита без добавки H_2O_2 и составляет 4.55 мкмоль/мин или 1365 мкмоль $\text{г}^{-1}\text{ч}^{-1}$. Это можно объяснить конкурентным процессом восстановления H_2O_2 до H_2O с участием протонов и электронов зоны проводимости полупроводника. Согласно используемой модели Ленгмюра–Хиншельвуда, фотокаталитический процесс получения H_2 из НСООН на полупроводниковых катализаторах можно представить стадиями:

1) образование электрон-дырочной пары



где ΦKt – фотокатализатор, h^+ и e^- – фотогенерированные дырки и электроны;

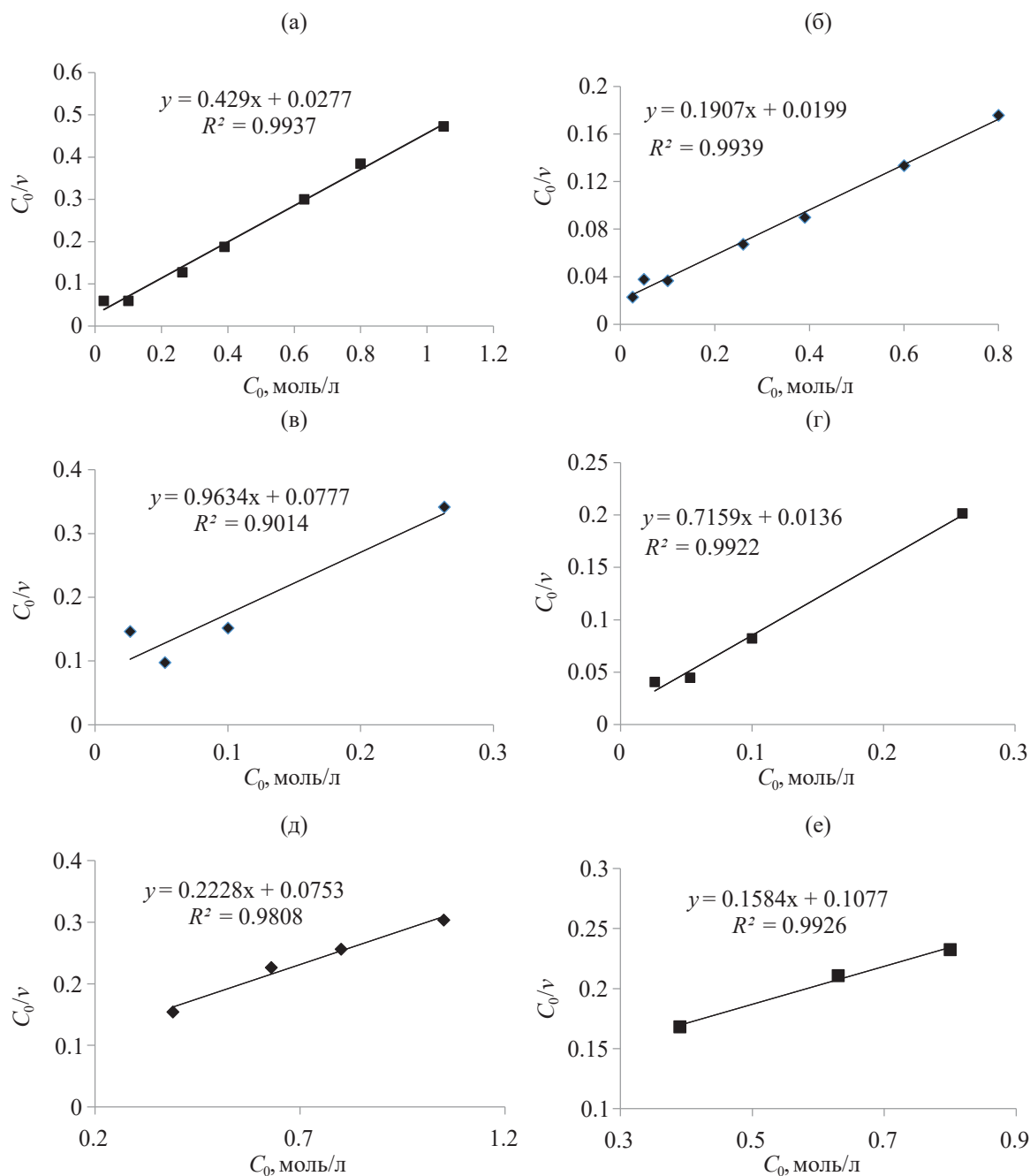
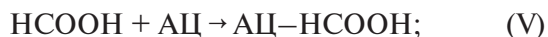


Рис. 8. Аппроксимация в координатах уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда экспериментальных данных в различных условиях эксперимента: а – $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}$; б – $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}/\text{Fe}$; в – $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}/\text{H}_2\text{O}_2$, г – $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}/\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ ($C_0 = 0.026\text{--}0.26$ М); д – $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}/\text{H}_2\text{O}_2$, е – $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ta}/\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ ($C_0 = 0.4\text{--}1.0$ М).

2) адсорбция НСООН на активных центрах (АЦ) поверхности катализатора



3) окисление адсорбированной НСООН фотогенерированными дырками или $\cdot\text{ОН}$ -радикалами, которые образуются в процессе фото-Фентона



4) процесс восстановления протонов, образующихся по реакции (VI) до H_2 с участием фотогенерированных электронов зоны проводимости:



Пероксид водорода может восстанавливаться, потребляя протоны и электроны зоны проводимости, до воды:

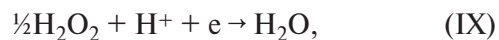


Таблица 5. Параметры аппроксимации экспериментальных данных в координатах уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда

Композит	Параметр	В отсутствие H_2O_2	C_{HCOOH} , М (с добавкой H_2O_2)	
			0.026–0.26	0.4–1.0
Si_3N_4/Ta	K , M^{-1}	15.5	12.4	3.0
	k , $мкмоль/мин$	2.3	1.1	4.5
	R^2	0.99	0.90	0.98
$Si_3N_4/Ta/Fe$	K , M^{-1}	9.6	52	1.5
	k , $мкмоль/мин$	5.2	1.4	6.3
	R^2	0.99	0.99	0.99

снижая тем самым производительность фотокаталитического получения H_2 .

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 муравьиной кислоты при облучении видимым светом. Методом РФА установлен фазовый состав композитов и проведена количественная оценка фаз. Основными фазами композита, синтезированного из ФСА ($Si_3N_4/Ta/Fe$), являются $\beta-Si_3N_4$ и $\alpha-Fe$, композита, полученного из порошков алюминия и кремния (Si_3N_4/Ta) — $\beta-Si_3N_4$. Выявлено наличие полупроводниковых фаз — $TaON$, Ta_2O_5 . С применением РЭМ исследованы морфологические особенности композитов, определены размеры частиц, выполнен локальный микрорентгеноспектральный анализ поверхности. Методом ЭСДО произведена оценка ширины запрещенной зоны широкозонного полупроводника $\beta-Si_3N_4$: $E_g = 3.15$ эВ для $Si_3N_4/Ta/Fe$ и $E_g = 3.76$ эВ для Si_3N_4/Ta . Изотермы темновой адсорбции муравьиной кислоты на композитах описываются уравнением Ленгмюра. Наибольшая активность композитов в процессе выделения водорода проявляется при pH 2. Установлено, что зависимость скорости фотокаталитического выделения водорода от концентрации муравьиной кислоты подчиняется механизму Ленгмюра–Хиншельвуда. Наибольшая скорость выделения H_2 из $HCOOH$ наблюдается в присутствии железосодержащего композита $Si_3N_4/Ta/Fe$ без добавки H_2O_2 и составляет 4.55 $мкмоль/мин$ или 1365 $мкмоль г^{-1}ч^{-1}$.

Таким образом, результаты настоящего исследования свидетельствуют, что композиты на

основе нитрида кремния, модифицированные полупроводниковыми соединениями тантала, синтезированные методом автоволнового горения ферросплава (ФСА) в азоте, являются эффективными фотокатализаторами для получения водорода из муравьиной кислоты при облучении видимым светом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Национального исследовательского Томского государственного университета и государственного задания ФГБУН Томского научного центра СО РАН (проект № 121031800148-5). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jamali-Sheini F., Cheraghizade M., Yousefi R. // Solid State Sci. 2018. V. 79. P. 30. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab0723>
2. Acar C., Dincer I., Naterer G.F. // Int. J. Energy Res. 2016. V. 40. № 11. P. 1449. <https://doi.org/10.1002/er.3549>
3. Markovskaya D.V., Kozlova E.A., Stonkus O.A., Saraev A.A., Cherepanova S.V., Parmon V.N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 51. P. 30067. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.104>
4. Pilemalm R., Pourovskii L., Mosyagin I., Simak S., Eklund P. // Condens. Matter. 2019. V. 4. P. 36. <https://doi.org/10.3390/condmat4020036>
5. Журенок А.В., Марковская Д.В., Потапенко К.О., Сидоренко Н.Д., Черепанова С.В., Сараев А.А., Герасимов Е.Ю., Козлова Е.А. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 3. С. 276. <https://doi.org/10.31857/S0453881123030139>

6. Kumaravel V., Mathew S., Bartlett J., Pillai S.C. // Appl. Catal. B: Environ. 2019. V. 244. P. 1021. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>
7. Fajrina N., Tahir M. // Int. J. of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. N2. P. 540–577.
8. Huang J., Li R., Li D., Chen P., Zhang Q., Liu H., Lv W., Liu G., Feng Y. // J. Hazard. Mater. 2020. V. 386. P. 121634.
9. Liang Y., Li W., Wang X., Zhou R., Ding H. // Ceramics Int. 2022. V. 48. № 2. P. 2826. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.072>.
10. Silva B.A., Silva J.C.G., González S.Y.G., Moreira R.F.P., Peralta R.A., Notza https://www.sciencedirect.com/author/9939927800/dachamir-hotzaD., de Noni A. Junior // Ceramics Int. 2022. V. 48. № 22. P. 32917. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.221>
11. Ullah H., Tahir A.A., Bibi S., Mallick T.K., Karazhanov S. Zh. // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 229. P. 24. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.02.001>
12. Ma Y., Yumeng F., Wang M., Liang X. // J. Energy Chem. 2021. V. 56. P. 353.
13. Fang C.M., Orhan E., de Wijs G.A., Hintzen H.T. // J. Mater. Chem. 2001. № 11. P. 1248. <https://doi.org/10.1039/B005751G>
14. Орлов В.М., Седнева Т.А. <https://elibrary.ru/item.asp?id=28100298> // Перспективные материалы. 2017. № 1. С. 5.
15. Li D., Zeng L., Li B., Yang X., Yu Q., Wu Z. // Mater. Des. 2020. V. 187. P. 108416. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108416>
16. Skvortsova L.N., Chukhlomina L.N., Minakova T.S., Sherstoboeva M.V. // Rus. J. Appl. Chem. 2017. № 90. P. 1246.
17. Artiukh I.A., Bolgaru K.A., Dychko K.A., Bavykina A.V., Sastre F., Skvortsova L.N. // J. Chemistry Select. 2021. № 6. P. 10025. <https://doi.org/10.1002/slct.202102014>
18. Bacardit J., Stotzner J., Chamarro E. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. № 23. P. 7615.
19. Wadley S., Waite T.D. Fenton Processes—Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. London: IWA Publishing, 2004. P. 111–135.
20. Jin O., Lu B., Tao Y.P.X., Himmelhaver C., Shen Y., Gu S., Zeng Y., Li X.Y. // Catal. Today. 2019. № 3. P. 324. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.12.006>
21. Junge H., Boddien A., Capitta F., Loges B., Noyes J.R., Gladiali S., Beller M. // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. № 14. P.1603.
22. Fellay C., Dyson P.J., Laurenczy G.A. // Angew. Chem. Int. Edit. 2008. V. 47. № 21. P. 3966.
23. Клопотов А.А., Абзаев Ю.А., Потеев А.И., Волокитин О.Г. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении. Томск: Изд-во ТГАСУ, 2012. 276 с.
24. Скворцова Л.Н., Казанцева К.И., Болгару К.А., Артюх И.А., Регер А.А., Дычко К.А. // Неорганические материалы. 2023. № 3. С. 333. <https://doi.org/10.1134/S0020168523030123>
25. Гриценко В.А. // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 5. С. 531.
26. Farias J., Albizzati E.D., Alfano O.M. // Catal. Today. 2009. V. 144. P. 117.
27. Tian Y.C., Fang W.H. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 11704.
28. Pozdnyakov I.P., Glebov E.M., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Ivanov Y.V., Vorobyev D.Y., Bazhin N.M. // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. № 11. P. 2187.
29. Ohtani B. // Chem. Lett. 2008. V. 37. P. 217.
30. Ohtani B. // Phys. Chem. 2014. V. 16. № 5. P. 1788.
31. Kondarides D.I., Daskalaki V.M., Patsoura A., Verykiou X.E. // Catal. Lett. 2008. V. 122. P. 26.
32. Куренкова А.Ю., Козлова Е.А., Каичев В.В. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 812. <https://doi.org/10.31857/S0453881120060052>
33. Puga A.V. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 315. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.12.009>

Investigation of Kinetic Mechanisms of Photocatalytic Hydrogen Generation from Formic Acid Using Metal-Ceramic Composites Under Visible-Light Irradiation

L. N. Skvortsova^{1,*}, I. A. Artyukh¹, T. V. Tatarinova¹, K. A. Bolgaru²,

¹National Research Tomsk State University, Lenin Ave., 36, Tomsk, 634050 Russia

²Tomsk Scientific Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
Akademicheskoy Ave., 10/4, Tomsk, 634055 Russia

*e-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Processes of photocatalytic hydrogen generation from the formic acid water solution under vis-light irradiation with tantalum contained metal-ceramic silicon nitride-based composites were investigated depending on pH of the solution and hydrogen peroxide adding. These compounds were obtained by self-propagated high temperature (SHS) synthesis in the way of the ferrosilicoaluminum (FSA) and silicon-aluminum powders ignition in a nitrogen atmosphere with the tantalum addition. During the investigation it was found out that the reaction rate of the hydrogen production without hydrogen peroxide can be described within the Langmuir–Hinshelwood mechanism. There is the reaction mechanism changing simultaneously with a formic acid concentration increasing in the presence of H₂O₂. The most significant reaction rate of hydrogen production from HCOOH is observed with the Fe-contained composite synthesized from FSA in the solution system without H₂O₂ addition, the reaction turns of frequency (TOF) is 4.55 μmol/min.

Keywords: photocatalysis, metal-ceramic composites, tantalum oxynitride, hydrogen production, formic acid