

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОЙ
ДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ**

И.А. Артюх

Научный руководитель: доцент, к.х.н Л.Н. Скворцова

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: 701849ia@gmail.com

**PHOTOCATALYTIC GENERATION OF HYDROGEN USING IRON-CONTAINING METAL-CERAMIC
COMPOSITES WITH SIMULTANEOUS DEGRADATION OF ORGANIC COMPOUNDS**

I. A. Artyuh

Scientific Supervisor: Ph.D., Assoc. Prof. L.N. Skvortsova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: 701849ia@gmail.com

***Annotation.** The phase composition of composites was investigated, which were received by nitriding the ferroboration and ferrosilicoaluminium by the SHS method and modified with additives of schungite and titanium. Photocatalytic activity of composites in combined processes of hydrogen generation and degradation of organic substances was investigated. The activity of composites is related to the presence of a phase of metallic iron in their composition, concentration in the system of activator reagents (H_2O_2 , $H_2C_2O_4$), and also with the presence of high energy-gap semiconductor in the composite matrix.*

Введение. Использование водородного топлива в энергетической сфере открывает широкие перспективы развития экологических технологий, однако существенной проблемой является неэкономичность его промышленного производства. Перспективный вариант её решения – фотокаталитическое разложение воды или водно-органических систем для получения водорода под действием солнечной энергии.

С целью эффективного использования солнечной энергии в процессах генерирования водорода применяют различные подходы к сдвигу активности фотокатализатора в область видимого света [1]. Предложены композиционные фотокатализаторы, состоящие из 2-х полупроводников для улучшения разделения зарядов и расширения диапазона действующего света, например, CdS-TiO₂, SnO₂-TiO₂.

Ранее было установлено [2], что железосодержащие композиты нитридов бора и кремния проявляют фотоактивность в процессах деградации низкомолекулярных загрязнителей. Эффективность композитов связана как с созданием в растворе различных фотокаталитических систем (фото-Фентона, ферриоксалатная и др.) посредством совмещения гетерогенного и гомогенного катализа, так и с наличием в составе керамической матрицы широкозонных полупроводниковых соединений, проявляющих активность в условиях УФ излучения.

Представляло интерес исследовать возможность применения Fe-содержащих металлокерамических композитов в совмещённых фотокаталитических процессах деградации РОВ и генерирования водорода из «расходных» реагентов в условиях системы фото-Фентона (Fe(II,III)/H₂O₂/УФ). В качестве «расходных» реагентов изучены карбоновые кислоты (НСООН, Н₂С₂О₄, Н₃Сит).

Цель работы: оценка фотокаталитической активности железосодержащих металлокерамических композитов в совмещённых процессах генерирования водорода и деградации РОВ.

Материалы и методы исследования. Фазовый состав композитов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD6000 (Япония, "Shimadzu"), элементный анализ композитов проводили на микрорентгеноспектральном анализаторе Shift ED 3000. В качестве источника УФ излучения использовали ртутную лампу высокого давления ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Сбор генерированного водорода в газовой смеси реакционных систем осуществляли с помощью установки, описанной в работе [2].

Результаты. В работе исследованы композиционные материалы, полученные азотированием ферробора и ферросиликоалюминия (ФСА) методом самораспространяющегося синтеза. Для повышения фотокаталитической активности композитов на основе нитрида кремния и сиалона была модифицирована керамическая матрица путём введения в её состав полупроводниковых соединений. Для этого в исходную шихту, содержащую ФСА, вносили различные добавки – природный материал шунгит (53–58 % SiO₂, ~ 30 % С) и металлический титан. Шунгит является инертной добавкой, включает SiO₂ и может увеличить глубину протекания реакции. Нитрид титана, в свою очередь относится к перспективным широкозонным материалам.

Установлено (табл. 1), что в композите № 1 (10 % шунгита) доминирует фаза нитрида кремния, а в композите № 2 (20% шунгита) – сиалона. Образцы № 3 (15 % Ti) и № 4 (20 % Ti) на основе нитридов кремния и титана отличаются разным соотношением основных фаз: в композите № 3 преобладает β-Si₃N₄, а в № 4 – TiN. Композит на основе нитрида бора (№ 5) содержит наибольшее количество железа (~50 %).

Таблица 1

Фазовый состав композитов и содержание Fe по результатам микрорентгеноспектрального анализа

Композит	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Фазовый состав	*β-Si ₃ N ₄ , α-Fe, β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , SiC, Fe _x Si _y	β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , β-Si ₃ N ₄ , α-Fe, SiC, Fe _x Si _y	β-Si ₃ N ₄ , α-Si ₃ N ₄ , TiN, Fe, Fe _x Si _y	TiN, β-Si ₃ N ₄ , α-Si ₃ N ₄ , Fe, Fe _x Si _y	BN, Fe, FeB + Fe ₂ B, Fe ₃ C
w(Fe),%	1,8–2,6	2,6–2,7	2,9–4,1	2,0–4,7	46–50

*Примечание. Жирным шрифтом выделена преобладающая фаза.

Проведена сравнительная оценка фотокаталитической активности композитов в процессах генерирования H₂ из растворов карбоновых кислот в зависимости от фазового состава катализаторов, природы и концентрации реагента-активатора (H₂O₂, H₂C₂O₄), концентрации жертвенного реагента (Табл. 2).

Таблица 2

Производительность (мкмоль/г·ч) генерирования H_2 из растворов карбоновых кислот в условиях различных фотокаталитических систем ($m_{kl} = 200$ мг; $v_{p-ра} = 20$ мл; $\tau_{УФ} = 20$ мин)

Система\компонит	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
0,05 М $H_2C_2O_4$ + 0,001 М H_2O_2	331	397	216	592	654
0,05 М $H_2C_2O_4$ +0,005 М H_2O_2	595	462	Не исслед.		1200
0,05 М $H_2C_2O_4$ + 0,001 М H_2O_2 +МС	Не исслед.		281	829	
0,01 М H_3Cit + 0,001 М H_2O_2	257	295	127	438	256

Добавление H_2O_2 в раствор $H_2C_2O_4$ приводит к совмещению систем фото-Фентона/ферриоксалатная, усиливающему синтез $\cdot OH$ радикалов и окислительное фоторазложение $H_2C_2O_4$ с выделением H_2 . В пользу этого свидетельствует обнаруженный в газовой фазе CO_2 , концентрация которого возрастает с увеличением выделенного H_2 . Причём, большей активностью обладают композиты № 1, 4, 5, проявляющие лучшую адсорбционную способность к $H_2C_2O_4$ на брэнстедовских кислотных центрах и имеющие в своём составе полупроводниковые соединения (TiN , BN), обуславливающие оптическую активность матрицы в условиях УФ излучения. Показано, что увеличение $c(H_2O_2)$ в 5 раз (10^{-3} – $5 \cdot 10^{-3}$ М) приводит к повышению производительности генерирования H_2 в 2 раза в присутствии композитов № 1, 5 и составляет ~ 1200 мкмоль/г·ч. Добавки красителя МС также способствуют генерированию H_2 в присутствии композита № 4 и H_2O_2 .

Максимальная производительность генерирования H_2 из 0,01 М раствора лимонной кислоты (438 мкмоль/г·ч) наблюдается в условия системы фото-Фентона в присутствии образца № 4.

Вывод. Железосодержащие металлокерамические композиты эффективны для фотокаталитического генерирования H_2 с одновременным разрушением РОВ, а в качестве жертвенных реагентов – перспективны карбоновые кислоты и гидразин, которые окисляются с образованием H_2 .

Активность композитов связана с одной стороны с наличием в их составе фазы металлического железа, при растворении которого в присутствии реагентов-активаторов (H_2O_2 , $H_2C_2O_4$) в растворе возникают фотокаталитические системы, генерирующие суперокислитель – $\cdot OH$ радикалы. С другой стороны, в составе матрицы композита присутствуют широкозонные полупроводники, придающие ей оптические свойства в условиях УФ излучения и облегчающие процессы с переносом электронов. Производительность выделения H_2 возрастает с увеличением концентрации жертвенного реагента, концентрации реагента-активатора (H_2O_2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Acar C., Dincer, Naterer G.F. Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production // Int. J. Energy Res. 2016. V. 40. N 11. P. 1449–1473.
2. Баталова В.Н., Скворцова Л.Н., Наумова Л.Б., Матейко И.О. Исследование возможности получения водорода в процессах фотокаталитической деградации органических загрязнителей воды с использованием Fe-содержащих композитов // Вестник ТГУ. 2013. № 366. С. 197-200.