

УДК 544.526.2

Фотокаталитическая активность слоистых KNb_3O_8 и $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ в газовой деструкции метанола

*В. В. Швалагин¹, Г. Я. Гродзюк¹, Н. С. Андрияшина¹,
В. М. Гранчак¹, С. Я. Кучмий¹, Н. А. Скорик²*

¹ Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: shvalagin@inphyschem-nas.kiev.ua

² ООО «НаноМедТех»
ул. Горького, 68, Киев 03150, Украина

Установлено, что обработка слоистого KNb_3O_8 азотной кислотой приводит к образованию $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$. Полученный материал обладает слоистой структурой и состоит из кристаллов длиной 5—20 мкм и шириной порядка 200—500 нм подобно исходному KNb_3O_8 . Ниобат калия KNb_3O_8 и продукт его трансформации $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ могут выступать фотокатализаторами деструкции метанола. Их активность в этом процессе практически одинакова.

Ключевые слова: слоистые ниобаты, фотокатализ, наноструктуры, газозное окисление.

Интерес исследователей к слоистым полупроводниковым материалам и 2D-нанолистам на их основе постоянно возрастает, что связано с их уникальными физико-химическими свойствами — высокой удельной поверхностью, кристаллическостью, повышенной концентрацией поверхностных активных центров, улучшенным разделением зарядов, квантово-размерными эффектами и др. [1]. Среди таких материалов можно отметить слоистые ниобаты, которые находят применение в качестве материалов для ионного обмена [2], как фотокатализаторы получения молекулярного водорода [3, 4], окисления красителей [5—7], фоточувствительные компоненты электронных устройств [8].

Для получения расслоенного ниобата калия его сначала обрабатывают азотной кислотой с целью замещения ионов калия на протоны и увеличения расстояния между слоями материала, затем выдерживают в растворе тетрабутиламмоний гидроксида [9]. Нами установлено, что в ходе обработки азотной кислотой, кроме замещения ионов калия на протоны, происходит фазовая трансформация исходного ниобата калия, что может существенно влиять на свойства полученного материала.

В связи с этим целью настоящей работы — исследование влияния обработки азотной кислотой на кристаллическую структуру ниобата калия, а также сравни-

тельное изучение фотокаталитических свойств исходного KNb_3O_8 и продукта его трансформации.

Экспериментальная часть

В работе использовали Nb_2O_5 («Merck»), конц. HNO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и CH_3OH марки «х. ч.» («Химлаборреактив»), KCl , K_2CO_3 («Aldrich»). Стерженьвидные KNb_3O_8 синтезировали по известной методике [7] путем сплавления Nb_2O_5 , K_2CO_3 и KCl при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Перед сплавлением исходные материалы смешивали и перетирали 4 ч в шаровой мельнице в присутствии этанола. Полученный после сплавления порошок промывали несколько раз дистиллированной водой для удаления хлорида калия, использованного для удаления хлорида калия, испарения смеси, и высушивали на воздухе при $70\text{—}80\text{ }^\circ\text{C}$. Кислотную обработку синтезированного ниобата калия проводили при перемешивании 1 г KNb_3O_8 в 60 мл 6 моль/л HNO_3 на магнитной мешалке при комнатной температуре. Далее полученный порошок тщательно отмывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при $70\text{—}80\text{ }^\circ\text{C}$.

Растровые электронные микротографии (РЭМ) регистрировали на микроскопе «Mira3» («Tescan»), оснащенный приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии Oxford X-max 80 mm², при ускоряющем напряжении 5—20 кВ. Спектры

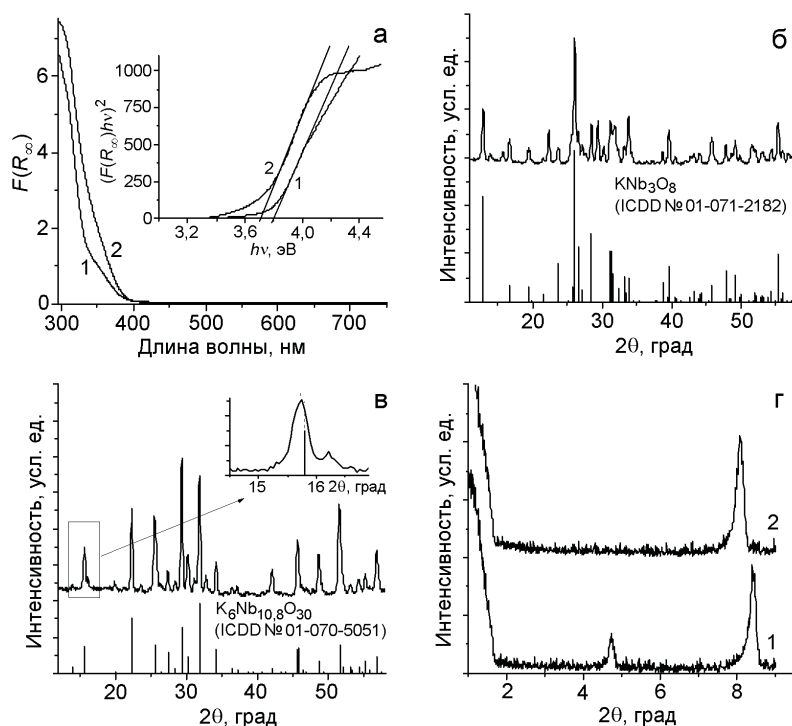


Рис. 1. Спектры диффузного отражения ниобатов калия, преобразованные в координатах соотношения Кубелки — Мунка (вставка — то же в координатах уравнения Тауца) (а), дифрактограммы KNb_3O_8 (б) и $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ (в), а также их дифрактограммы в малых углах (г): 1 — KNb_3O_8 ; 2 — $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$.

отражения регистрировали на спектрофотометре UV-3600 («Shimadzu»). Фазовый состав образцов исследовали с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (излучение K_α линии меди, $\lambda_{\text{Cu}} = 0,1541$ нм). Значение ширины запрещенной зоны полученных материалов определяли в точке пересечения с осью энергий касательной к длинноволновому краю фундаментальной полосы в электронном спектре отражения, представленном в координатах уравнения Тауца.

Фотокаталитическую активность образцов измеряли в реакции парофазной деструкции паров метанола. Для этого 50 мг ниобата напрессовывали на металлическую подложку 1×3 см и помещали в стеклянный реактор объемом 150 см^3 , снабженный магнитной мешалкой для перемешивания газовой смеси, а также мембраной для ввода субстрата и отбора проб. Жидкий метанол (2 мкл) вводили в реактор с помощью микрошприца, реактор выдерживали при перемешивании около 2 ч для полного испарения спирта и установления адсорбционного равновесия перед облучением. Образцы облучали сфокусированным светом ртутной лампы ДРШ-1000, из спектра излучения которой при помощи светофильтров выделяли участок с $\lambda = 310\text{—}390$ нм. Интенсивность падающего света, измеренная с помощью фериоксалатного актинометра,

составляла $1 \cdot 10^{-5}$ моль квантов·мин $^{-1}$. Концентрацию метанола определяли хроматографически.

Результаты и обсуждение

Материал, полученный после сплавления Nb_2O_5 и K_2CO_3 , как описано выше, представлял собой мелкодисперсный порошок белого цвета. Его спектр диффузного отражения, преобразованный в координатах соотношения Кубелки — Мунка, представлен на рис. 1, а (кривая 1), а на вставке — то же в координатах уравнения Тауца (кривая 1). Как видно, ширина запрещенной зоны (E_g) полученного материала составляет порядка 3,8 эВ. Это значение несколько выше величины E_g для KNb_3O_8 , известной из литературы (3,62 эВ) [7], что может быть связано с проявлением квантово-размерных эффектов.

В дифрактограмме полученного материала (рис. 1, б) наблюдается ряд рефлексов, характерных для кристаллического KNb_3O_8 (ICDD № 01-071-2182). При исследовании полученного образца методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что соотношение К : Nb : О составляет 1 : 3 : 8, т. е. соответствует формуле KNb_3O_8 . Следует отметить, что в дифрактограмме также присутствуют слабоинтенсивные рефлексы, не характерные для KNb_3O_8 , что свидетельствует о наличии в нем примесей. Наличие примесей при получении ниобата

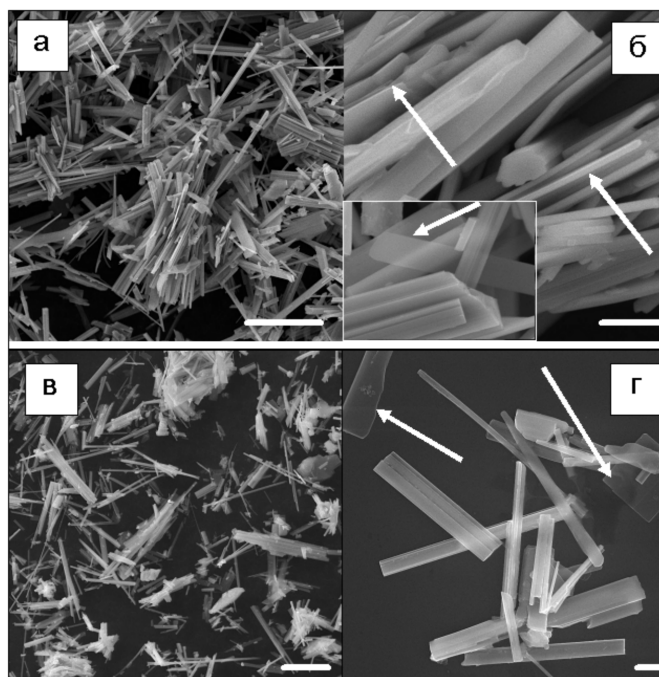


Рис. 2. РЭМ-микрофотографии KNb_3O_8 (а, б) и $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ (в, г) при разном увеличении. Масштаб: а, в — 10 мкм; б, г — 1 мкм.

калия методом сплавления также наблюдалось в работе [7].

Исследование порошка KNb_3O_8 методом РЭМ показало, что он состоит из стержневидных кристаллов длиной 10—20 мкм и шириной порядка 200—500 нм (рис. 2, а, б). При детальном анализе РЭМ-микрофотографий видно, что стержни состоят из слоев (рис. 2, б, указано стрелкой). Также в образце можно наблюдать отдельные тонкие слои (рис. 2, б, вставка, указано стрелкой), что свидетельствует о частичном расслоении ниобата калия уже на стадии синтеза.

Как известно [9, 10], для расслоения KNb_3O_8 проводят его предварительную обработку азотной или соляной кислотой с целью замены ионов калия на протоны, что приводит к увеличению межплоскостного расстояния между слоями ниобата. В дальнейшем такой обработанный материал может быть расслоен на отдельные слои при действии тетрабутиламмоний гидроксида [9].

Следует отметить, что замещение калия в KNb_3O_8 на протоны с образованием HNb_3O_8 проводят в основном с использованием азотной кислоты. Ее концентрацию варьируют в диапазоне 1—6 моль/л, температуру процесса — от комнатной до 100 °С, а время обработки — от 48 ч до 6 сут [2, 9, 11]. Нами установлено, что обработка KNb_3O_8 в мягких условиях, а именно его взаимодействие с 6 М раствором HNO_3 при комнатной температуре в течение 10 ч, приводит лишь к частичной замене

ионов калия на протоны, но при этом также происходит фазовая трансформация ниобата.

На дифрактограмме образца, полученного путем такой обработки (рис. 1, з), в области малых углов наблюдается смещение рефлекса 2θ (020) с $8,40^\circ$ до $8,07^\circ$, что соответствует увеличению расстояния между двумя слоями ниобата с 1,05 до 1,1 нм и обычно происходит при замещении ионов калия на протоны с образованием HNb_3O_8 [9, 10]. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии обработка кислотой исходного ниобата в указанных условиях приводит к изменению соотношения К : Nb с 1 : 3 до 1 : 3,6, что свидетельствует лишь о частичной замене ионов калия на протоны. Как видно из рис. 1, в, на дифрактограмме материала, полученного после обработки азотной кислотой, присутствует ряд рефлексов, не характерных как для исходного KNb_3O_8 (рис. 1, б), так и для HNb_3O_8 [9]. Установлено, что указанные рефлексы соответствуют кристаллической структуре $\text{K}_6\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ (ICDD № 01-070-5051). Следовательно, обработка азотной кислотой приводит к изменению кристаллической структуры материала, о чем ранее не упоминалось в литературе. Принимая во внимание этот факт, а также соотношение К : Nb = 1 : 3,6 в продукте, полученном путем обработки KNb_3O_8 азотной кислотой, можно показать, что его эмпирическая формула — $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$. Формирование указанной структуры может быть связано с меньшим временем взаимодействия исходного ниобата с кислотой по сравне-

нию с описанными в литературе условиями, при которых в ходе обработки KNb_3O_8 разбавленной HNO_3 образуется HNb_3O_8 [2, 9, 11].

Обращает на себя внимание не только наличие практически всех рефлексов $\text{K}_6\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ согласно ICDD № 01-070-5051 (см. рис. 1, в), но и видимое отсутствие их сдвигов, хотя согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии половина ионов калия в полученном продукте замещена на протоны. Однако детальный анализ дифрактограммы показал, что некоторые пики все же претерпевают незначительный сдвиг в сторону меньших углов (см. рис. 1, в, вставка). Согласно данным ICDD № 01-070-5051 у $\text{K}_6\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ в области малых углов отсутствуют интенсивные рефлексы. Наличие рефлекса при $2\theta = 8,07^\circ$ в спектре образующегося продукта может быть обусловлено слоистым характером исходного KNb_3O_8 и «мягкими» условиями его преобразования, а также частичной заменой ионов калия на протоны. Получение слоистого $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$, насколько известно авторам, ранее не упоминалось в литературе.

Как видно из рис. 1, з, в области малых углов на рентгенограмме обработанного кислотой образца отсутствует рефлекс при $2\theta = 4,7^\circ$ (кривая 2), который является довольно четким на дифрактограмме исходного KNb_3O_8 (кривая 1). Данный рефлекс может быть связан с гидратированной формой ниобата, как в $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, структура которого близка с KNb_3O_8 [2, 12]. Учитывая, что данный рефлекс соответствует довольно большому межплоскостному расстоянию в кристаллической решетке ниобата (около 2 нм), его исчезновение после обработки азотной кислотой может быть связано с расслоением KNb_3O_8 вдоль таких гидратированных слоев.

На рис. 2, в, з представлены РЭМ-микрофотографии полученного при ионном обмене материала. Как видно, обработка кислотой ниобата калия не приводит к существенному изменению его морфологии. Однако при детальном анализе можно заметить увеличение числа тонких пластин (показано стрелками на рис. 2, з), что подтверждает высказанное выше предположение о частичном расслоении ниобата при обработке его азотной кислотой.

Следует отметить, что обработка азотной кислотой ниобата калия также приводит к изменениям его спектров диффузного отражения. Как видно из рис. 1, а (кривая 2), после обработки кислотой исходного ниобата калия происходит bathochromный сдвиг края полосы поглощения полупроводника, что соответствует уменьшению его ширины запрещенной зоны с 3,8 до 3,7 эВ (рис. 1, а, вставка, кривая 2). Следует отметить, что ширина запрещенной зоны полученного $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ существенно превышает

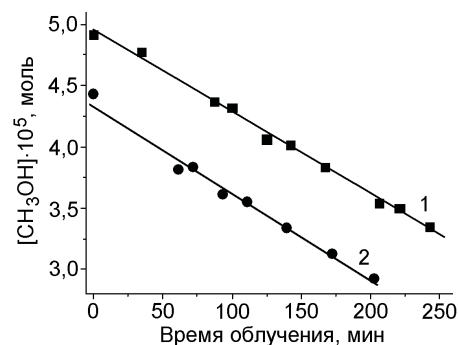


Рис. 3. Изменение концентрации метанола в реакторе при облучении УФ-светом образцов KNb_3O_8 (1) и $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ (2).

известное значение E_g для $\text{K}_6\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$, 2,92—3,10 эВ [13—15]. Указанные различия могут быть связаны как с частичной заменой ионов калия на H^+ , так и с наличием у полученного ниобата слоистой структуры, что может приводить к пространственному ограничению фотогенерированных зарядов и, как следствие, к увеличению ширины запрещенной зоны в $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ по сравнению с $\text{K}_6\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$.

Полученные слоистые ниобаты $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ и KNb_3O_8 протестированы как фотокатализаторы парофазной деструкции токсичного вещества — метанола. Установлено, что в ходе их облучения в метанольно-воздушной смеси происходит уменьшение концентрации спирта (рис. 3). В отсутствие фотокатализатора концентрация метанола при облучении остается постоянной. Выдерживание фотокатализатора в присутствии паров CH_3OH без облучения после установления адсорбционного равновесия также не приводит к уменьшению его концентрации. Эти факты свидетельствуют о протекании фотокаталитической деструкции метилового спирта в присутствии разных фаз ниобатов калия. Скорость превращения метанола в обоих случаях практически одинакова и составляет порядка $85 \text{ мкмоль/ч} \cdot \Gamma_{\text{фотокат}}$.

Таким образом, впервые получен слоистый $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ путем «мягкой» кислотной обработки KNb_3O_8 6 М раствором азотной кислоты. Показано, что полученный материал обладает слоистой структурой, состоит из кристаллов длиной 5—20 мкм и шириной порядка 200—500 нм и сохраняет морфологию исходного KNb_3O_8 . Полученные слоистые ниобаты $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ и KNb_3O_8 проявляют фотокаталитическую активность в реакции деструкции метанола. Их фотокаталитическая активность в этом процесс близка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований (проект № Ф64/10-2016).

Литература

1. Bin Luo, Gang Liu, Wang Lianzhou // *Nanoscale*. — 2016. — **8**, N 13. — P. 6904—6920.
2. Nunes L. M., Souza A. G., Farias R. F. // *J. Alloys Compd.* — 2001. — **319**, N 1/2. — P. 94—99.
3. Shangguan W., Yoshida A. // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 1999. — **24**, N 5. — P. 425—431.
4. Hayashi H., Hakuta Y., Kurata Y. // *J. Mater. Chem.* — 2004. — **14**, N 13. — P. 2046—2051.
5. Zhang G., Gong J., Zou X. et al. // *Chem. Eng. J.* — 2006. — **123**, N 1/2. — P. 59—64.
6. Zhang G., He F., Zou X. et al. // *J. Alloys Compd.* — 2007. — **427**, N 1/2. — P. 82—86.
7. Liu X., Que W., Kong L. B. // *J. Alloys Compd.* — 2015. — **627**. — P. 117—122.
8. Okamoto K., Sato H., Saruwatari K. et al. // *J. Phys. Chem. C*. — 2007. — **111**, N 34. — P. 12827—12833.
9. Xiong J., Wen L., Jiang F. et al. // *J. Mater. Chem. A*. — 2015. — **3**, N 41. — P. 20627—20632.
10. Zhang X., Liu L., Ma J. et al. // *Mater. Lett.* — 2013. — **95**. — P. 21—24.
11. Li L., Deng J., Yu R. et al. // *Inorg. Chem.* — 2010. — **49**, N 4. — P. 1397—1403.
12. Bizeto M. A., de Faria D. L. A., Constantino V. R. L. // *J. Mater. Sci.* — 2002. — **37**. — P. 265—270.
13. Gaoke Zhang, Yanjun Hu, Xinmiao Ding et al. // *J. Solid State Chem.* — 2008. — **181**, N 9. — P. 2133—2138.
14. Gaoke Zhang, Jie Gong, Huihui Gan, Fan Lü // *J. Alloys Compd.* — 2011. — **509**, N 41. — P. 9791—9797.
15. Xi Zou, Zhen Wan, Chengyan Wan et al. // *J. Mol. Catal. A*. — 2016. — **411**. — P. 364—371.

Поступила в редакцию 1 декабря 2016 г.

Фотокаталітична активність шаруватих KNb_3O_8 та $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ у газофазній деструкції метанолу

**В. В. Швалагін¹, Г. Я. Гродзюк¹, Н. С. Андрюшина¹,
В. М. Гранчак¹, С. Я. Кучмій¹, М. А. Скорик²**

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: shvalagin@inphyschem-nas.kiev.ua

² ТОВ «НаноМедТех»
вул. Горького, 68, Київ 03150, Україна

Встановлено, що обробка шаруватого KNb_3O_8 азотною кислотою призводить до утворення $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$. Одержаний матеріал має шарувату структуру і складається з кристалів довжиною 5—20 мкм і шириною близько 200—500 нм подібно вихідному KNb_3O_8 . Ніобат калію KNb_3O_8 і продукт його трансформації $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ можуть виступати фотокаталізаторами деструкції метанолу. Їх активність у цьому процесі практично однакова.

Ключові слова: шаруваті ніобати, фотокаталіз, наноструктури, газофазне окиснення.

Photocatalytic Activity of Layered KNb_3O_8 and $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ in a Gas Phase Methanol Destruction

**V. V. Shvalagin¹, G. Ya. Grodzyuk¹, N. S. Andryushina¹,
V. M. Granchak¹, S. Ya. Kuchmyi¹, N. A. Skoryuk²**

¹ L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: shvalagin@inphyschem-nas.kiev.ua

² LLC “NanoMedTech”
Vul. Horkoho, 68, Kyiv 03150, Ukraine

There was determined that the treatment of layered KNb_3O_8 with nitric acid leads to formation of $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$. The resulting material has a layered structure and consists of crystals of 5-20 μm in length and about 200-500 nm in width, similar to the original KNb_3O_8 . Potassium niobate KNb_3O_8 and the product of its transformation $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ can act as photocatalysts of methanol destruction. Their activity in this process is practically the same.

Key words: layered niobates, photocatalysis, nanostructures, gas phase oxidation.