

УДК 541.145

Фотокаталитические свойства слоистого $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ в реакции выделения молекулярного водорода из водных растворов спиртов

*В. В. Швалагин¹, Г. Я. Гродзюк¹, А. В. Коржак¹, Н. С. Андриюшина¹,
С. Я. Кучмий¹, Ю. Е. Сирошенко², Н. А. Скорик³*

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

² Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64/13, Киев 01601, Украина

³ ООО «НаноМедТех»
ул. Антоновича, 68, Киев 03150, Украина

Установлено, что обработка KNb_3O_8 азотной кислотой приводит к образованию $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ обладающего повышенной фотокаталитической активностью в процессе получения водорода. Максимальная скорость выделения H_2 в исследуемых системах достигается после обработки KNb_3O_8 азотной кислотой в течение 10 ч, что соответствует полной трансформации исходного ниобата в $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$. Показано, что получение водорода при использовании $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ как фотокатализатора можно проводить при сравнительно низком содержании электронодонора. Установлено влияние ряда факторов на скорость фотокаталитического выделения H_2 в таких системах.

Ключевые слова: слоистые ниобаты, фотокатализ, наноструктуры, выделение водорода.

Фотокаталитическое разложение воды представляет собой перспективную стратегию получения недорогого и экологически чистого топлива — водорода за счет использования солнечной энергии [1—3]. На сегодня уже исследован достаточно широкий круг полупроводниковых фотокатализаторов разложения воды на основе массивных и наноструктурированных образцов диоксида титана, оксидов других металлов, металл-халькогенидов, различных металлатов и др. [1—5]. В последнее время внимание исследователей привлекают слоистые полупроводники благодаря ряду их уникальных физико-химических свойств: способности к расслоению с образованием 2D-наноструктур, характеризующихся улучшенным разделением фотогенерированных зарядов, высокой удельной поверхностью и концентрацией активных центров и др. Одним из таких материалов является слоистый KNb_3O_8 , который использовали как фотокатализатор в ряде окислительно-восстановительных процессов [5—11]. В работе [12] показано, что кислотная обработка

KNb_3O_8 приводит к его трансформации с образованием слоистых стержневидных микрокристаллов $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$, проявляющих активность в реакции фотокаталитического разложения метанола. Вместе с тем в литературе отсутствуют сведения об активности такого материала как фотокатализатора получения водорода.

Цель настоящей работы состоит в исследовании фотокаталитических свойств слоистого $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ в процессе выделения H_2 из водных растворов спиртов.

Экспериментальная часть

В работе использовали Nb_2O_5 («Merck»), конц. HNO_3 , C_3H_8O , C_2H_5OH , CH_3OH , силикагель марки «х. ч.» («Химлаборреактив»), KCl , K_2CO_3 , $AgNO_3$, $NaAuCl_4$, $Pd(NO_3)_2$, $CuCl_2$ («Aldrich») без дополнительной очистки.

KNb_3O_8 синтезировали по методике [10] сплавлением Nb_2O_5 , K_2CO_3 и KCl при 800 °С в течение 3 ч. Полученный порошок промывали несколько раз ди-

стиллированной водой для удаления хлорида калия, использовавшегося для снижения температуры плавления смеси, и высушивали на воздухе при 60—70 °С.

$K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ синтезировали, как описано в работе [12], путем обработки KNb_3O_8 раствором 6 М HNO_3 при перемешивании суспензии на протяжении 10 ч при комнатной температуре.

Растровые электронные микрофотографии (РЭМ) получали на микроскопе «Mira3» («Tescan»), оснащенном приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии Oxford X-max 80 mm², с ускоряющим напряжением 5—20 кВ. Спектры отражения регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV-3600». Фазовый состав образцов исследовали с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (CuK_{α} -излучение, $\lambda = 0,1541$ нм).

Кинетические зависимости фотокаталитического получения водорода регистрировали при облучении реакционных смесей в термостатированных стеклянных реакторах объемом 10 мл при перемешивании и комнатной температуре. Облучение проводили светом ртутной лампы высокого давления, из спектра которой стандартными светофильтрами выделяли узкий диапазон $\lambda = 310—390$ нм. Интенсивность светового потока измеряли ферриоксалатным актинометром, варьирование интенсивности света осуществляли с помощью калиброванных металлических сеток.

Реакционные смеси готовили путем добавления к 7,5 мл водного раствора электронодонора (метанол, этанол или изопропанол) 0,02—0,03 г образца фотокатализатора и 0,02 г сокатализатора (1 % Pd/SiO_2 или аликвоту раствора солей металлов — $AgNO_3$, $NaAuCl_4$, $Pd(NO_3)_2$, $CuCl_2$, которые при облучении восстанавливались с образованием металлических наночастиц). Перед облучением реакционные смеси дегазировали с помощью форвакуумного насоса. Сокатализатор 1 % Pd/SiO_2 получали восстановлением водородом $Pd(NO_3)_2$, нанесенного на поверхность силикагеля, в подкисленном водном растворе при нагревании. Количество водорода, выделяющегося при облучении, определяли хроматографически.

Результаты и обсуждение

Как видно из микрофотографий РЭМ, полученный KNb_3O_8 (рис. 1, а) и продукт его кислотной обработки $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ (рис. 1, б) состоят из стержневидных кристаллов длиной 10—20 мкм и шириной около 200—500 нм, что согласуется с данными в работе [12]. Облучение УФ-светом водно-метанольных суспензий KNb_3O_8 в присутствии сокатализатора приводит к выделению незначительного количества молекулярного водорода (рис. 2, а), что свидетельствует о его низкой фотокаталитической активности в данном процессе.

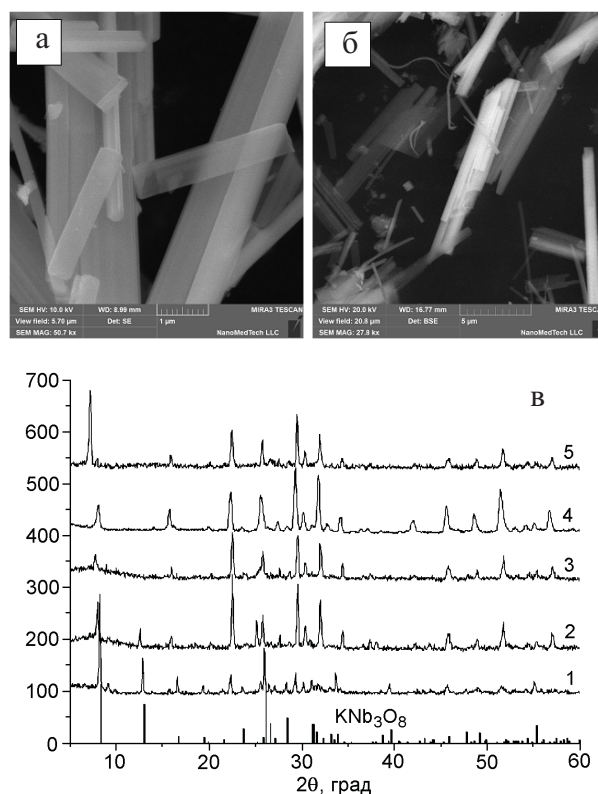


Рис. 1. РЭМ-микрофотографии KNb_3O_8 (а) и $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ (б) и дифрактограмма (в) исходного KNb_3O_8 (1) и продуктов его обработки в среде 6 М HNO_3 на протяжении 1 (2), 4 (3), 10 (4) и 26 ч (5); 4 — рентгенограмма $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ [12].

После обработки исходного ниобата калия азотной кислотой его активность возрастает. Как видно из рис. 2, а, обработка KNb_3O_8 6 М азотной кислотой в течение 1 ч приводит к значительному повышению скорости выделения H_2 . Увеличение продолжительности кислотной обработки KNb_3O_8 до 10 ч сопровождается дальнейшим ростом активности фотокатализатора, а при более длительном действии кислоты скорость выделения водорода остается постоянной (рис. 2, а).

Такое влияние обработки кислотой KNb_3O_8 на его фотохимические свойства может быть обусловлено рядом факторов. Как видно из рис. 1, б, в ходе кислотной обработки происходит трансформация кристаллической структуры исходного ниобата калия, сопровождающаяся увеличением межплоскостного расстояния, о чем свидетельствует сдвиг рефлекса (020) от 2θ 8,35 в сторону меньших углов. Такие структурные изменения могут способствовать миграции молекул электронодонора в межслоевое пространство, повышать скорость захвата фотогенерированных дырок и тем самым замедлять протекание нежелательного процесса электроно-ды-

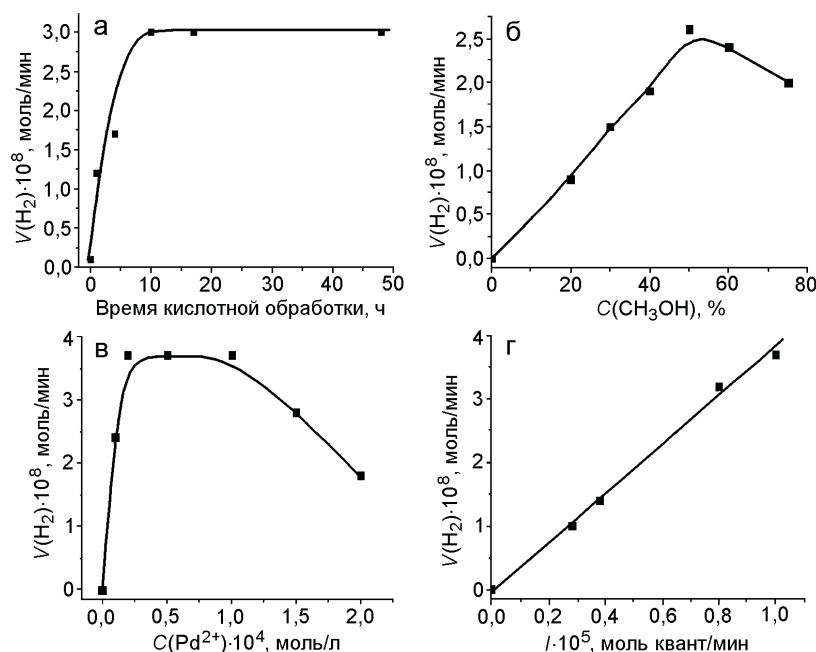


Рис. 2. Зависимости скорости фотокаталитического выделения водорода из водно-метанольной смеси от времени обработки KNb_3O_8 6 М HNO_3 (а) и с участием $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ от содержания метанола (б), концентрации ионов палладия (в) и интенсивности света (г). Условия: $m(\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}) = 0,03$ г (а, б), 0,02 г (в, г); концентрация ионов $\text{Pd}^{2+} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (а, г), $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (б); 40 % об. метанола (а, в, г); интенсивность света $I = 1 \cdot 10^{-5}$ моль квант/мин (а—г).

точной рекомбинации. Кроме того, согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1, в), а также рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, обработка KNb_3O_8 азотной кислотой приводит к изменению химического и фазового состава — замещению ионов калия на протоны с образованием фазы $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$.

Как видно из рис. 1, в (кривая 4), обработка азотной кислотой KNb_3O_8 в течение 10 ч приводит к его полной трансформации в $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$, при этом скорость образования H_2 достигает максимального значения — $3,0 \cdot 10^{-8}$ моль/мин (рис. 2, а). Это может свидетельствовать о ключевом влиянии содержания слоистого $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ в реакционной смеси на эффективность выделения водорода, поскольку, как видно из рис. 1, в и рис. 2, а, симбатно с формированием фазы $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ возрастает скорость образования H_2 . После полного превращения KNb_3O_8 в $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ (10 ч обработки) скорость выделения водорода практически не меняется, хотя, как видно из рис. 1, в (кривая 5), происходит дальнейшее смещение коротковолнового рефлекса, что свидетельствует о еще большем увеличении межплоскостного расстояния в материале, связанном с дальнейшим замещением калия на протон.

Как видно из рис. 2, а, переход от исходного KNb_3O_8 к $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ приводит к увеличению скорости выделения H_2 более чем на порядок в

отличие от практически одинаковой активности этих фотокатализаторов в газофазной фотокаталитической окислительной деструкции метанола [12]. Такие существенные отличия в поведении исследованных ниобатов в окислительных и восстановительных процессах, согласно [8], могут быть связаны с ролью ионов калия в составе фотокатализатора, которые оказывают промотирующее действие на протекание окислительных реакций, что приводит к практически полному подавлению выделения водорода с участием KNb_3O_8 . В случае же окисления метанола уменьшение содержания ионов калия в $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$, по сравнению с KNb_3O_8 , компенсируется увеличением межплоскостного расстояния в материале, что обуславливает почти одинаковую скорость окислительной фотодеструкции CH_3OH с участием обоих слоистых ниобатов [12].

Для определения оптимальных условий проведения процесса с участием слоистого $\text{K}_3\text{H}_3\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ исследовано влияние ряда факторов на эффективность выделения H_2 . В частности, установлено, что скорость образования водорода зависит от природы электронодонорного субстрата и увеличивается в ряду изопропанол < этанол < метанол (таблица). Следует отметить, что полученная последовательность противоположна ряду их электронодонорности [13], что свидетельствует о наличии других факторов, влияющих на эффективность исследованных спиртов

Зависимость скорости фотокаталитического выделения водорода $V(H_2)$ с участием $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ от состава реакционной смеси

Донор электрона	Сокатализатор	Масса фотокатализатора, г	$V(H_2) \cdot 10^8$, моль/мин
Метанол	Pd^{2+}	0,02	3,7
Этанол	Pd^{2+}	0,02	0,7
Изопропанол	Pd^{2+}	0,02	0,02
Метанол	—	0,03	0,025
Метанол	Cu^{2+}	0,03	0,025
Метанол	Ag^+	0,03	0,13
Метанол	Au^{3+}	0,03	1,7
Метанол	Pd^{2+}	0,03	3,0
Метанол	Pd/SiO_2	0,03	3,0
Метанол	Pd^{2+}	0,01	2,3
Метанол	Pd^{2+}	0,02	3,8
Метанол	Pd^{2+}	0,03	3,0

Примечание. Продолжительность кислотной обработки KNb_3O_8 10 ч; 0,01 г Pd/SiO_2 , 40 % об. электронодонера, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ионов сокатализатора.

в реакции выделения водорода. Самая высокая скорость выделения H_2 , наблюдающаяся при использовании метанола, может быть связана с малым размером его молекул, что позволяет им проникать в межслойное пространство ниобата и эффективно захватывать фотогенерированные дырки, уменьшая таким образом электронно-дырочную рекомбинацию. Дополнительным объяснением полученной последовательности может быть симбатное ряду фотокаталитической активности повышение кислотности исследуемых спиртов [14].

Установлено, что зависимость скорости фотокаталитического выделения водорода от содержания метанола в реакционной смеси имеет вид куполообразной кривой (рис. 2, б). В отсутствие CH_3OH образование водорода практически не происходит. При введении метанола в реакционную смесь и увеличении его концентрации до 50 % об. скорость выделения H_2 возрастает, а затем уменьшается, что может быть связано с вытеснением молекул воды с поверхности сокатализатора молекулами спирта при его высоком содержании и обусловлено менее термодинамически выгодным процессом восстановления молекул спирта по сравнению с восстановлением воды. Подобная форма зависимости выделения водорода характерна для систем с

полупроводниковыми фотокатализаторами различной природы, в частности TiO_2 , однако при использовании $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ максимум фотокаталитической активности наблюдается при содержании донора в воде около 50 %, что существенно ниже, чем при использовании диоксида титана как фотокатализатора [15]. Как видно из рис. 2, б, активность $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ достаточно высока даже при содержании CH_3OH около 20 %, что позволяет использовать для получения водорода разбавленные растворы электронодонорных субстратов.

Как видно из данных, представленных в таблице, скорость фотокаталитического выделения водорода из водно-метанольной смеси существенно зависит от природы иона металла — предшественника металлического сокатализатора — и уменьшается в ряду $Pd/SiO_2 \sim Pd^{2+} > Au^{3+} > Ag^+ > Cu^{2+}$. Обращает на себя внимание отсутствие фотокаталитической активности $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ в присутствии ионов меди, хотя известно, что частицы меди являются эффективными сокатализаторами выделения водорода, например в системах на основе диоксида титана [15]. Такая особенность поведения меди в исследованной системе на основе $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ может быть обусловлена тем, что ионы меди не восстанавливаются в ходе фотокаталитического процесса, возможно, из-за недостаточного потенциала зоны проводимости ниобата, необходимого для восстановления ионов меди.

Зависимость эффективности фотокаталитического выделения водорода от содержания в реакционной системе наиболее активного из исследованных сокатализаторов — палладия имеет вид куполообразной кривой (рис. 2, в). При увеличении концентрации Pd^{2+} до $2 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л скорость образования H_2 возрастает, а затем постепенно снижается (рис. 2, в). Возможными причинами уменьшения скорости процесса при повышении концентрации сокатализатора могут быть фильтрация света осажденным металлом, блокирование осажденным металлом активных центров на поверхности фотокатализатора, на которых происходит окислительная реакция фотопроцесса, снижение каталитической способности наночастиц металла в результате увеличения их размера и др. Зависимость скорости выделения водорода от массы фотокатализатора также имеет нелинейный характер (таблица). Снижение активности при высоком содержании $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$, скорее всего, обусловлено эффектом внутренней светофильтрации.

Как видно из рис. 2, г, скорость фотокаталитического выделения водорода в исследованных системах возрастает почти линейно при повышении интенсивности возбуждающего света. Это может свидетельствовать о том, что процесс образования H_2

с участием $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ протекает в кинетической области и не имеет диффузионных ограничений.

Также установлено отсутствие влияния температуры в диапазоне 20—60 °С на скорость фотокаталитического выделения водорода при использовании исследованных сокатализаторов (Pd/SiO_2 , Pd^0 , Ag^0 , Au^0). Это указывает на то, что темновые стадии процесса также не являются лимитирующими.

Таким образом, исследованы фотокаталитические свойства $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$, полученного обработкой KNb_3O_8 азотной кислотой, в реакции выделения молекулярного водорода из водных растворов электронодонорных субстратов. Показано, что $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ обладает на порядок более высокой фотокаталитической активностью в процессе получения H_2 по сравнению с исходным KNb_3O_8 . При использовании $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ как фотокатализатора выделения водорода процесс можно проводить при сравнительно низком содержании электронодонора. Установлен и объяснен характер влияния ряда факторов на скорость фотокаталитического выделения водорода и дано объяснение.

Литература

1. Maeda K. // J. Photochem. and Photobiol. C. — 2011. — 12, N 4. — P. 237—268.
2. Tahereh Jafari, Ehsan Moharreri, Alireza Shirazi Amin et al. // Molecules. — 2016. — 21, N 7. — 900.
3. Xin Li, Jianguo Yu, Jingxiang Low et al. // J. Mater. Chem. A. — 2015. — 3, N 6. — P. 2485—2534.
4. Крюков А. И., Строук А. И., Кучмий С. Я., Походенко В. Д. Нанофотокатализ. — К. : Академперіодика, 2013.
5. Hua Tong, Shuxin Ouyang, Yingpu Bi et al. // Adv. Mater. — 2012. — 24, N 2. — P. 229—251.
6. Lisha Yan, Jun Zhang, Xuemei Zhou et al. // Int. J. Hydrogen Energy. — 2013. — 38, N 9. — P. 3554—3561.
7. Hayashi H., Hakuta Y., Kurata Y. // J. Mater. Chem. — 2004. — 14, N 13. — P. 2046—2051.
8. Zhang Gaoke, Gong Jie, Zou Xi et al. // Chem. Eng. J. — 2006. — 123, N 1/2. — P. 59—64.
9. Zhang G., He F., Zou X. et al. // J. Alloys and Compounds. — 2007. — 427, N 1/2. — P. 82—86.
10. Liu X., Que W., Kong L. B. // J. Alloys and Compounds. — 2015. — 627. — P. 117—122.
11. Bo Liang, Ning Zhang, Chen Chen et al. // Catal. Sci. Technol. — 2017. — 7, N 4. — P. 1000—1005.
12. Швалагин В. В., Гродзюк Г. Я., Андриюшина Н. С. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — 52, № 6. — С. 337—341. — [Theor. Exp. Chem. — 2017. — 52, N 6. — P. 337—341 (Engl. Transl.)].
13. Dongyao Wang, Jianping Liu, Zhaoyi Wu et al. // Int. J. Electrochem. Sci. — 2009. — 4, N 12. — P. 1672—1678.
14. Курц А. Л., Брусова Г. П., Демьянович В. М. // Одно- и двухатомные спирты, простые эфиры и их сернистые аналоги : Методическая разработка для студентов кафедры органической химии МГУ им. М. В. Ломоносова. — М. : МГУ, 1999.
15. Korzhak A. V., Ermokhina N. I., Stroyuk A. I. et al. // J. Photochem. and Photobiol. A. — 2008. — 198, N 2/3. — P. 126—134.

Поступила в редакцию 6 апреля 2017 г.

В окончательном варианте 12 апреля 2017 г.

Фотокаталітичні властивості шаруватого $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ в реакції виділення молекулярного водню з водних розчинів спиртів

В. В. Швалагин¹, Г. Я. Гродзюк¹, Г. В. Коржак¹, Н. С. Андриюшина¹, С. Я. Кучмий¹, Ю. Є. Сірошенко², М. А. Скорик³

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

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна

³ ТОВ «НаноМедТех»
вул. Антоновича, 68, Київ 03150, Україна

Встановлено, що обробка KNb_3O_8 азотною кислотою призводить до утворення $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$, що має підвищену фотокаталітичну активність у процесі одержання водню. Максимальна швидкість виділення H_2 в досліджуваних системах досягається після обробки KNb_3O_8 азотною кислотою протягом 10 год, що відповідає повній трансформації вихідного ніобату в $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$. Показано, що одержання водню при використанні $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ як фотокатализатора можна проводити при порівняно низькому вмісті електронодонора. Встановлено вплив ряду факторів на швидкість фотокаталітичного виділення H_2 в таких системах.

Ключові слова: слоїсті ніобати, фотокатализ, наноструктури, виділення водню.

Photocatalytic Properties of Layered $K_3H_3Nb_{10.8}O_{30}$ in the Hydrogen Evolution Reaction in Aqueous Solutions of Alcohols

V. V. Shvalagin¹, G. Ya. Grodzyuk¹, G. V. Korzhak¹, N. S. Andryushina¹,
S. Ya. Kuchmy¹, Yu. E. Siroshenko², N. A. Skoryk³

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 Taras Shevchenko National University of Kyiv
Vul. Volodymyrska, 64/13, Kyiv 01601, Ukraine

³ LLC "NanoMedTech"
Vul. Antonovycha, 68, Kyiv 03150, Ukraine

An increase of the photocatalytic activity of layered KNb_3O_8 has been found during the production of hydrogen in the case of the pre-treatment by nitric acid. Moreover, such treatment changes the phase composition of KNb_3O_8 . The maximum rate of H_2 formation was achieved after treatment of KNb_3O_8 with nitric acid for 10 h. This time corresponds to a complete transformation of the initial niobate phase into $K_3H_3Nb_{10.8}O_{30}$. We show that the evolution of hydrogen can be carried out at a relatively low electron donor content when using $K_3H_3Nb_{10.8}O_{30}$ as a photocatalyst. Other factors, which affect the rate of the photocatalytic release of H_2 , were established as well.

Key words: layered niobates, photocatalysis, nanostructures, hydrogen evolution.