

В.С. Захаренко<sup>1</sup>, И.Р. Абдулин<sup>2</sup>**Фотохимическая активность некоторых сложных оксидов — фазовых компонентов тропосферного аэрозоля**<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Поступила в редакцию 27.12.2007 г.

Высокотемпературным синтезом с последующим размолотом получены порошкообразные образцы сложных оксидов — ниобатов калия слоистой структуры.

Определены спектры действия фотоиндуцированных процессов на ниобатах калия различного фазового состава в водных и водно-органических системах. Показано, что выделение кислорода связано с его фотодесорбцией и наблюдается при освещении квантами с энергией вблизи края собственного поглощения ниобата. Образование водорода в водных системах является следствием фотокаталитического дегидрирования следовых количеств адсорбированных на ниобате калия органических соединений, а не следствием фоторазложения воды.

Квантовая эффективность фотокаталитического дегидрирования возрастает на порядок величины при добавлении в реакционную смесь водородсодержащее органическое соединение.

**Введение**

Химический фазовый состав твердого аэрозоля тропосферы к настоящему времени не установлен, но известно, что он достаточно близок к химическому фазовому составу литосферы Земли [1]. Наряду с другими процессами формирования земной коры, образование ее происходило и в высокотемпературных процессах, способствующих синтезу силикатов, сложных оксидов — ассоциаций металлов (Ni–Nb–Zr-ассоциация включает группу перовскита) [2]. Значительная часть твердого аэрозоля тропосферы (простые и сложные оксиды) имеет первоосновой природные минералы земной коры, претерпевшие длительные временные изменения. В связи с этим получение сложных оксидов, по текстуре и кристаллической структуре близких к частицам твердого аэрозоля, возможно при высокотемпературном синтезе сложных оксидов после их дальнейшей трансформации до порошкообразного состояния.

В данной статье приведены результаты исследования фотохимической активности сложных оксидов группы перовскита, полученных при их высокотемпературном синтезе из оксида ниобия и карбоната калия (ниобаты слоистой структуры).

Согласно результатам работ [3–7] ниобаты активны как фотокатализаторы выделения водорода. Для увеличения фотокаталитической активности ниобаты модифицируют платиной [4], никелем [5], медью [6], цезием [7].

В нашем эксперименте фотокатализатор модифицировали путем интеркаляции [4, 8] в межслоевое пространство кристаллической решетки ниобата калия платины как более устойчивой к влиянию окислительно-восстановительных свойств среды.

**Методика эксперимента**

Для получения ниобата калия использовали пятиокись ниобия квалификации «ос. ч.» и углекислый калий квалификации «х. ч.». Смесь Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> готовили или пропиткой порошка пятиокиси ниобия водным раствором K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, или перемешиванием их порошков, или перетиранием смеси порошков в ступке. Ниобат калия получали плавлением смеси на воздухе в корундовом тигле в течение 20 мин при температуре 1573 К. Полученный сплав растирали в корундовой ступке до порошкообразного состояния.

Согласно данным рентгенофазового анализа были получены порошкообразные образцы со стехиометрическими составами, соответствующими формулам, приведенным в табл. 1.

Таблица 1

**Фазовый состав и условия получения образцов ниобата калия**

Образец	I	II	III
Стехиометрическая формула	K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> × × 2/3 K <sub>2</sub> O)	K <sub>2</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>11</sub> (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> × × 1/2 K <sub>2</sub> O)	K <sub>2</sub> Nb <sub>8</sub> O <sub>21</sub> (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> × × 1/4 K <sub>2</sub> O)
Исходное соотношение Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,2	2,9	2,9
Условия смешивания компонентов	Перетирание в ступке	Механическое перемешивание	Пропитка раствором K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Для увеличения активности в выделении водорода при действии квантов света ниобаты калия модифицировали платиной по методике, описанной в работах [4, 8]. По этой методике порошкообразный

**Скорость выделения водорода при освещении  
ниобата калия с нанесенной платиной  
полным излучением осветителя ОСЛ-1  
с ртутной лампой ДРШ-500**

Фотокатализатор	Скорость выделения водорода, мкмоль/ч
Pt (0,01 вес. %) / $K_4Nb_6O_{17}$	0,8
Pt (0,01 вес. %) / $K_2Nb_4O_{11}$	0,05
Pt (0,01 вес. %) / $K_2Nb_8O_{21}$	0,017
В отсутствие освещения	0,01

образец ниобата калия пропитывали водным раствором  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  при постоянном перемешивании магнитной мешалкой в течение 3 сут. Затем образец высушивали на водяной бане, обрабатывали водородом ( $P = 400$  торр) при температуре 473 К в течение 6 ч для восстановления Pt(II) до металлической Pt(0).

После такого введения (интеркаляции) платины в межслоевое пространство ниобата слоистой структуры металлическую платину с внешней поверхности фотокатализатора удаляли обработкой ниобата кипячением в царской водке в течение 1 ч. На конечной стадии подготовки фотокатализатора его отфильтровывали, промывали горячей водой и сушили.

Комплекс  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ , необходимый для проведения реакции ионного обмена для замещения катионов калия в межслоевом пространстве [9], получали по методике, описанной в [10]. В качестве исходного реагента использовали водный раствор платинохлористо-водородной кислоты квалификации «х. ч.».

Кроме того, перед загрузкой в реактор фотокатализатор подвергался, как и в работе [8], прогреву при 773 К в водороде при давлении 40 кПа и затем в кислороде при 473 К при давлении 16 кПа. Методики проведения экспериментов по измерению скоростей образования водорода и кислорода в темноте и под действием монохроматического излучения, определения квантовой эффективности фотокаталитической реакции и спектральной зависимости эффективного квантового выхода реакции приведены в [11].

## Результаты и обсуждение

Неожиданным результатом явилось обнаружение нами в исследованных системах выделения водорода и кислорода в темноте. Так, в исходном состоянии в отсутствие освещения наблюдается выделение и водорода, и кислорода со скоростями  $\sim 0,01$  мкмоль/ч. Отметим, что в системе с Pt/TiO<sub>2</sub> в темноте не наблюдалось ни выделения водорода, ни тем более выделения кислорода [11]. Такое различие вполне объяснимо, если учесть, что ниобаты представляют собой фотокатализаторы слоистой структуры [12], микрочастицы которых имеют полости размером 2 нм (полость I типа) и 0,5–0,6 нм (полость II типа) [4]. На внутренних поверхностях полостей адсорбируются молекулы водорода и кислорода во время предобработки фотокатализатора. В темноте происходят медленная десорбция этих газов, диффузия в полости кристаллической структуры ниобата и выделение в газовую фазу.

При освещении ниобата калия с нанесенной платиной полным светом ртутной лампы ДРШ-500 наблюдается увеличение на порядки величин скоростей выделения как водорода, так и кислорода, что находится в соответствии с наблюдениями в работах [3, 4, 8]. В табл. 2 приведены скорости выделения водорода для систем, включающих фотокатализатор ниобат калия различного стехиометрического состава.

Если при протекании фотохимического, в частности фотокаталитического, процесса образуется несколько продуктов, то нахождение спектральной зависимости квантового выхода образования каждого из продуктов позволяет в ряде случаев определить природу реакции, приводящей к образованию этих продуктов, а также получить необходимую информацию о детальном механизме реакции [11, 13, 14].

Так, определение спектральных зависимостей квантовых выходов водорода и диоксида углерода из суспензии Pt/TiO<sub>2</sub> позволило заключить, что выделение водорода в этой системе связано, в основном, с дегидрированием следовых количеств водородсодержащих органических соединений, адсорбированных на поверхности частиц TiO<sub>2</sub> [11], а не с разложением воды, как это долгое время предполагалось [15–17].

Скорость выделения кислорода из системы, включающей ниобат калия с нанесенной платиной, максимальна при облучении квантами с энергией около 3,4 эВ. При этом скорость выделения кислорода уменьшается с увеличением времени облучения квантами с энергией, соответствующей краю собственного поглощения ниобата калия, и примерно через 3 ч облучения уменьшается практически до нуля. После этого уменьшаются до нуля и скорости выделения водорода и кислорода в темноте.

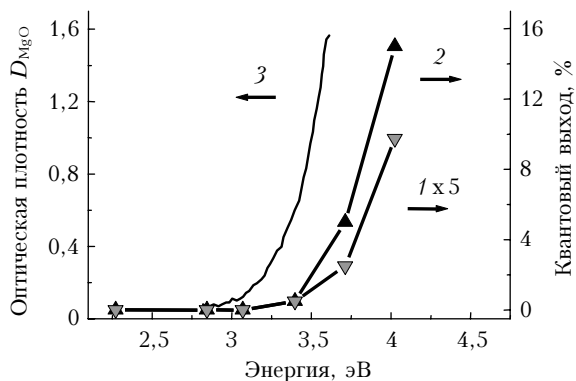
Наблюдаемое выделение кислорода у длинноволнового края собственного поглощения ниобата калия, а также прекращение выделения кислорода после длительного облучения характерны для фотодесорбции кислорода с поверхности оксидов металлов [18].

Можно предположить, что и в системе с ниобатом калия под действием квантов излучения происходят фотодесорбция кислорода с внутренних полостей частиц порошкообразного фотокатализатора, затем диффузия в полости и выделение в газовую фазу.

Измерение скорости выделения водорода в системах с ниобатом калия при освещении монохроматическим излучением позволило рассчитать величину эффективного квантового выхода для различных энергий квантов.

Спектральная зависимость эффективного (на падающее излучение) квантового выхода водорода из наиболее фотокаталитически активной системы приведена на рисунке (кривая 1). Для сравнения там же (кривая 3) приведен спектр оптической плотности

диффузного отражения ниобата калия ( $K_4Nb_6O_{17}$ ), зарегистрированный с помощью спектрофотометра КСВУ-12. В качестве эталона отражения использовали порошкообразный оксид магния.



Спектральные зависимости эффективного квантового выхода водорода из водной (1, увеличено в 5 раз) и водно-органической (2) суспензии  $Pt/K_4Nb_6O_{17}$ ; 3 — оптическая плотность диффузного отражения  $Pt/K_4Nb_6O_{17}$  относительно отражения от стандарта из оксида магния

Введение в реакцию систему с  $Pt/K_4Nb_6O_{17}$  водородсодержащего органического соединения — динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты ( $Na_2EDTA$ ) в концентрации  $10^{-3}$  моль/л приводит к резкому (порядок) возрастанию эффективного квантового выхода водорода (кривая 2), при этом спектр действия остается практически неизменным (кривые 1 и 3).

Из рисунка следует, что выделение водорода при действии облучения наблюдается в полосе собственного поглощения ниобата калия ( $h\nu > 3,3$  эВ) как в присутствии в реакционной системе воды, так и водно-органической смеси. Это является типичным для реакций фотокаталитического дегидрирования водородсодержащих органических соединений на полупроводниковых оксидах металлов с нанесенной платиной [11, 14, 19].

Таким образом, исследование систем с фотокатализаторами слоистой структуры — ниобатами калия — показало, что выделение водорода и кислорода происходит в независимых процессах. Выделение кислорода, вероятно, связано с его фотодесорбцией, кинетика которой характеризуется быстрым уменьшением скорости фотодесорбции до нулевого значения. Образование водорода в водных системах является следствием фотокаталитического дегидрирования следовых количеств адсорбированных на ниобате калия водородсодержащих органических соединений, а не следствием фоторазложения воды. В водно-органических системах квантовая эффективность фотокаталитического дегидрирования органического соединения с выделением водорода возрастает на порядок величины в сравнении с выделением водорода системами, содержащими только воду.

Авторы благодарят С.В. Богданова за проведение рентгенофазового анализа ниобатов калия.

1. Захаренко В.С., Мосейчук А.Н. Фотоиндуцированные гетерогенные процессы на фазовых химических компонентах частиц твердого аэрозоля тропосферы // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17. № 5–6. С. 444–447.
2. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
3. Domen K., Kudo A., Shinozaki A., Tanaka A., Maruya K., Onishi T. Photodecomposition of water and hydrogen evolution from aqueous methanol solution over novel niobates photocatalysis // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 356–357.
4. Sayama K., Yase K., Arakawa H., Asakura K., Tanaka A., Domen K., Onishi T. Photocatalytic activity and reaction mechanism of Pt-intercalated  $K_4Nb_6O_{17}$  catalyst on the water splitting // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1998. V. 114. N 2. P. 125–135.
5. Sayama K., Tanaka A., Domen K., Maruya K., Onishi T. Improvement of Nickel-loaded  $K_4Nb_6O_{17}$  photocatalyst for the decomposition of  $H_2O$  // Cat. Lett. 1990. V. 4. N 3. P. 217–222.
6. Zhang G., Zou X., Gong J., He F., Zhang H., Ouyang S., Liu M., Yang X. Characterisation and photocatalytic activity of Cu-doped  $K_4Nb_6O_{17}$  // J. Molec. Catal. A: Chemical. 2006. V. 255. N 1. P. 109–116.
7. Chung K.-H., Park D.-C. Photocatalytic decomposition of water over caesium-loaded potassium niobates photocatalysts // J. Molec. Catal. A: Chemical. 1998. V. 129. N 1. P. 53–59.
8. Sayama K., Tanaka A., Domen K., Maruya K., Onishi T. Photocatalytic decomposition of water over platinum-intercalated  $K_4Nb_6O_{17}$  // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. N 3. P. 1345–1347.
9. Kudo A., Sayama K., Tanaka A., Asakura K., Domen K., Maruya K. Nickel-loaded  $K_4Nb_6O_{17}$  photocatalyst in the decomposition of  $H_2O$  into  $H_2$  and  $O_2$ : structure and reaction mechanism // J. Catal. 1989. V. 120. N 2. P. 337–352.
10. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэр. М.: Мир, 1985. 450 с.
11. Захаренко В.С., Пармон В.Н. Спектральные зависимости совместного фотогенерированного выделения  $H_2$  и  $CO_2$  из суспензии  $Pt/TiO_2$  в  $1N H_2SO_4$  // Кинет. и катал. 1996. Т. 37. № 3. С. 427–430.
12. Liu J.-F., Li X.-L., Li Y.-D. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobates // J. Crystal Growth. 2003. V. 247. N 3. P. 419–424.
13. Захаренко В.С., Черкашин А.Е., Кейер Н.П. Спектральные зависимости фотоадсорбции кислорода и фотокаталитического окисления окиси углерода на окиси цинка // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 3. С. 628–631.
14. Zakharenko V.S., Parmon V.N. Efficiency of sensitisation of titanium dioxide by adsorbed Acridine yellow in photocatalytic hydrogen evolution // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 34. N 2. P. 389–392.
15. Булатов А.В., Хидекель М.Л. Разложение воды под действием УФ-света в присутствии платинированной двуокиси титана // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 8. С. 1902–1903.
16. Sato S., White J.M. The photocatalytic water decomposition and water-gas shift reaction over NaOH-coated, platinumized  $TiO_2$  // J. Catal. 1981. V. 69. N 1. P. 128–139.
17. Yamakata A., Ishibashi T.-A., Onishi H. Kinetics of the photocatalytic water-splitting reaction on  $TiO_2$  and  $Pt/TiO_2$  studied by time-resolved infrared spectroscopy // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2003. V. 78. N 1. P. 561–569.
18. Басов Л.Л., Котельников В.А., Лисаченко А.А., Рапопорт В.Л., Солоницын Ю.П. Фотосорбция простых

*V.S. Zakharenko, I.R. Abdulin.* **Photochemical activity of some composite oxides – phase components of tropospheric aerosol.**

Powdered samples of composite oxides (potassium niobates of the layered structure) were obtained by high temperature synthesis and subsequent grinding.

Action spectra of photoinduced processes were determined over potassium niobates of the different phase composition for water and water-organic systems. It is shown that oxygen formation is caused by its photodesorption and observed under illumination near red edge of intrinsic absorption band region. Hydrogen is formed as a result of photocatalytic dehydrogenation of residual adsorbed organic compounds, whereas photocatalytic decomposition of water is not occurred. The quantum efficiency of photocatalytic dehydrogenation is increased by an order of magnitude after adding to the reaction mixture of an hydrogen-containing organic compound.