

УДК 544.72

ФОТО- ТА МЕХАНОКАТАЛІТИЧНА ДЕГРАДАЦІЯ САФРАНИНУ Т В ПРИСУТНОСТІ ДИСПЕРСНОГО НІОБАТУ ЛІТІЮ

В.В. Сидорчук¹, С.В. Халамейда^{1*}, J. Skubiszewska-Zięba², R. Leboda²,
В.О. Зажигалов¹, Л.О. Давиденко³

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

² The Department of Chromatographic Methods, Maria Curie-Skłodowska University
3 Maria Curie-Skłodowska pl., Lublin, 20031, Poland

³ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

За допомогою рентгенофазового та диференційного термічного аналізу, ІЧ- та електронної спектроскопії вивчено вплив гідротермальної та мікрохвильової обробки на формування ніобатів літію з різних реакційних сумішей. Досліджено деградацію сафраніну Т у водних розчинах під час механохімічної обробки та під дією УФ- і видимого світла. Встановлено високу активність ніобатів літію в цьому процесі, яка залежить від величини питомої поверхні каталізатора та наявності в його структурі дефектів.

ВСТУП

Однією з важливих, але маловивчених властивостей ніобатів, в т.ч. метаніобату літію LiNbO_3 (МНЛ), є їх фотокаталітична активність в реакціях отримання водню з води [1–5], деструкції забруднювачів води і повітря [6–8] та синтезу органічних речовин під дією опромінення [2, 9]. Важливо, що ніобат літію вважається фотокаталізатором, стійким до дезактивації [3, 10]. Крім того, як впливає з аналізу наявних літературних даних, чисті ніобати проявляють фотоактивність, як правило, в УФ-області, а у видимій області – тільки доповані їх зразки. Альтернативний шлях фотодеградації забруднювачів у водному середовищі, описаний в [11, 12], ґрунтується на використанні замість опромінення механічної енергії під час механохімічної обробки (МХО). Дослідження гідротермального синтезу ніобатів літію та вивчення фото- та механокаталітичної деструкції текстильного барвника сафраніну Т в присутності зразків дисперсного ніобату літію, отриманого різними способами, є метою цієї роботи.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Використані зразки ніобату літію, одержані різними способами: механохімічним (МХО),

гідротермальним (ГТО) та мікрохвильовим (МХВО). Вихідними речовинами для синтезу були нітрат, карбонат та гідроксид літію, з одного боку, та оксид ніобію з різною величиною питомої поверхні (0.3, 2 та $474 \text{ м}^2/\text{г}$: Nb_2O_5 –0.3, –2, –474) та з різною кристалічною структурою, з іншого боку. Механохімічний синтез МНЛ детально описано в нашій попередній роботі [13]. ГТО проведена в лабораторних автоклавах при $200\text{--}265 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3–5 год. МХВО виконана в мікрохвильовому реакторі NANO 2000 (Plazmatronic, Польща) при $200\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 0.5–3.5 год. Термічна обробка (ТО) вихідних сумішей та зразків, синтезованих шляхом МХО, ГТО та МХВО, здійснена на повітрі при $400\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год.

Для оцінки фотокаталітичних властивостей синтезованих зразків МНЛ була досліджена деградація сафраніна Т у водному середовищі. Оптимальні умови проведення реакції з використанням УФ-опромінення вибрано з врахуванням роботи [14]: концентрація барвника – $0.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, співвідношення фотокаталізатор/барвник – 2 мг/1 мл (маса фотокаталізатора 92 мг, об'єм розчину барвника 46 мл). Досліди з деградації барвника при УФ-опроміненні проведені в кварцовому

* контактний автор svkhal@ukr.net
ХФТП 2012. Т. 3. № 3

реакторі з використанням ртутної лампи потужністю 30 Вт з $\lambda_{\text{макс}} = 254$ нм. Опромінення видимим світлом здійснено в скляному реакторі з використанням високоінтенсивної розрядної лампи GE Lucalox (Угорщина) потужністю 70 Вт. Механохімічна деградація сафраніну проведена з використанням планетарного кульового млина Pulverisette-7 (Fritsch GmbH) з камерою з нітриду кремнію при швидкості 300 об/хв. Як робочі тіла використовувались 25 куль з нітриду кремнію діаметром 10 мм (загальна маса куль – 40 г). Вміст каталізатора 0.5 г на 40 мл розчину сафраніну. В усіх випадках каталізатор відокремлювався за допомогою центрифугування, при необхідності – через фільтри Millex фірми Millipore, а розчин аналізувався на спектро-фотометрі Helios Thermo-Spectronic (Польща) при довжині хвилі $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм.

Рентгенофазовий аналіз каталізаторів проведено на дифрактометрі PW 1830 (Philips) з використанням випромінювання $\text{CuK}\alpha$. Розмір кристалітів D_{hkl} розраховано за формулою Шеррера. FTIR спектри записано на спектрометрі Spectrum-One, Perkin-Elmer Instruments (суміш порошків зразка та KBr при співвідношенні 1 : 20). Електронні спектри порошків в УФ- та видимій області записано на спектрометрі Lambda 35 UV-Vis spectrometer, приставка Labsphere RSA-PE-20 (Perkin-Elmer Instruments). Всі спектри отримано в режимі відбиття. ДТА-ТГ криві записано в інтервалі температур 20–800 °С на апараті Derivatograph-C системи F.Paulik, J.Paulik and L.Erdey (MOM, Угорщина) при швидкості нагрівання 10°/хв. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту одержано з використанням аналізатора ASAP 2405N (Micromeritics Instrument Corp.). З даних адсорбції методом БЕТ розраховано питому поверхню синтезованих зразків.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Гідротермальний та мікрохвильовий синтез ніобатів літію. Традиційна ГТО в автоклаві при конвективному нагріванні не сприяє формуванню метаніобату літію по реакції Nb_2O_5 та LiNO_3 навіть при 250 °С, що в цілому узгоджується з літературними даними. Так, автори [15] не спостерігали взаємодію оксиду ніобію та нітрату літію в гідротермальних умовах при 260 °С протягом 100 год. За нашими даними, використання як високо- так і грубодисперсного Nb_2O_5 (474 та

2 м²/г) не веде до утворення МНЛ в результаті ГТО його суміші з LiNO_3 : в обох випадках на дифрактограмах продуктів наявні тільки рефлекси оксиду ніобію (ці дифрактограми не наводяться). Це підтверджується також спектрами FTIR, які містять лише смуги поглинання вихідних речовин. Тим не менше, результати ДТА-ТГ свідчать, що розклад нітрату літію під час ГТО є значним: в інтервалі температур 350–500 °С експериментальна втрата маси для гідротермальних зразків складає 5–10 мас. %, в той час як теоретична величина дорівнює 26.5 мас. %. Однак, навіть додаткова термообробка цих зразків при 400–700 °С не спричиняє формування МНЛ, хоча прожарювання вихідної суміші реагентів приводить до утворення майже чистого МНЛ, який, проте, має низьку питому поверхню (близько 1 м²/г).

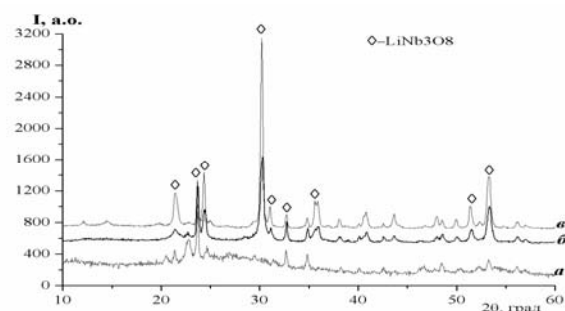


Рис. 1. Дифрактограми зразків суміші $\text{LiNO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (474) після МХвО при 250 °С (а) та після наступної термічної обробки при 550 °С (б) та 700 °С (в)

МХвО (гідротермальна обробка з мікрохвильовим нагріванням), яка також дозволяє здійснювати гідротермальні реакції, значно прискорює всі фізико-хімічні перетворення за рахунок особливого нетермічного ефекту [16]. Тому цей вид обробки виявився більш ефективним. Якщо використання грубодисперсного оксиду ніобію не привело до утворення МНЛ в результаті МХвО навіть при 265 °С та після наступної термообробки при 700 °С, то застосування високодисперсного Nb_2O_5 спричиняє зародження фази МНЛ з дефектною структурою (з розміром кристалітів близько 10 нм) вже після МХвО при 235 °С протягом 1 години та термообробки при 500 °С. Підвищення температури МХвО до 250 °С та збільшення її тривалості до 3.5 год веде до формування МНЛ з розміром кристалітів 21.7 нм (рис. 1).

Наступна термічна обробка цього продукту спричиняє удосконалення кристалічної структури МНЛ та зростання конверсії реагентів в ніобати, про що свідчить зменшення інтенсивності рефлексів оксиду ніобію для зразка, отриманого при 400 °С, та збільшення розміру кристалітів до 27.1 нм. Проте після 550 °С переважною фазою стає LiNb_3O_8 з найбільш інтенсивним відображенням при $2\Theta = 30.28^\circ$ (JCPDS 75-2154), хоча на дифрактограмі зберігаються достатньо інтенсивні рефлекси МНЛ ($2\Theta = 23.71, 53.32^\circ$) та оксиду ніобію ($2\Theta = 24.39^\circ$). Підвищення температури термообробки до 700 °С спричиняє утворення практично чистої фази LiNb_3O_8 з розміром кристалітів 23.9 нм та питомою поверхнею $15 \text{ м}^2/\text{г}$.

Набагато легше відбувається взаємодія оксиду ніобію з моногідратом гідроксиду літію. Так, в результаті ГТО при 250 °С протягом 3 годин зароджується дефектна структура МНЛ: на дифрактограмі присутні широкі рефлекси з максимумами при $2\Theta = 23.9$ та 32.5° . Найбільшу інтенсивність має рефлекс від площини (202), а співвідношення $I_{012}/I_{202} = 0.80$, що не відповідає стандартним значенням (JCPDS 78-250). Слід додати, що наступна термічна обробка при 400 °С дещо збільшує інтенсивність всіх ліній на рентгенограмах та співвідношення інтенсивностей I_{012}/I_{202} до 1.

Більш повно та в м'якших умовах (225 °С, 1.5 години) ця реакція відбувається при МХвО (рис. 2). В цьому випадку значення I_{012}/I_{202} ще менше, ніж для гідротермального зразка – воно складає 0.55 та не змінюється при наступній термообробці до 550 °С. В той же час, підвищення температури відпалювання до 700 °С має наслідком значну зміну дифракційної картини (рис. 2, крива в): видно, що найбільш інтенсивний рефлекс відповідає площині (110) МНЛ ($2\Theta = 34.83^\circ$), хоча за табличними даними він є третім за інтенсивністю. Розмір кристалітів, розрахований в напрямку цієї площини, $D_{110} = 26.7 \text{ нм}$. Інтенсивності рефлексів від інших площин зменшуються в ряду: $104 > 012 > 116 > 024 > 202$. Як результат, при 700 °С утворюється МНЛ з дефектною структурою та питомою поверхнею $20 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таким чином, в гідротермальних умовах (перш за все в результаті МХвО) утворюються високодисперсні продукти ($S = 90\text{--}130 \text{ м}^2/\text{г}$) з високим вмістом МНЛ. Наступна

термообробка при 400–700 °С сприяє формуванню практично однофазних ніобатів літію різного складу (в залежності від вихідних реагентів та виду обробки) з достатньо великою питомою поверхнею (табл. 1, зразки 3–5).

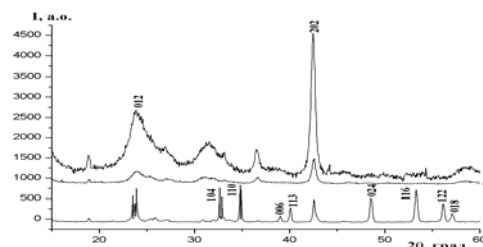


Рис. 2. Дифрактограми зразків суміші $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{Nb}_2\text{O}_5$ після МХвО при 225 °С (а), та при наступній термічній обробці при 550 °С (б) та 700 °С (в)

Фотокаталітичні властивості одержаного ніобату літію. Зразки ніобату літію, синтезовані різними методами, було випробувано в реакції фотодеградації сафраніну Т в водних розчинах під дією УФ- та видимого світла. Однією з особливостей ніобатів літію є їх висока адсорбційна здатність щодо барвника: лише завдяки адсорбції концентрація сафраніна Т в розчині зменшується в 1.5–2 рази. Таким чином, можна засвідчити адсорбційно-фотокаталітичну очистку від барвника. Тому на першому етапі фотокаталітичного процесу (до 60 хв) спостерігається рожеве забарвлення самого каталізатора. В подальшому він відновлює білий колір, що може свідчити про руйнування адсорбованого барвника. Ці результати процесу деградації задовільно описуються кінетичним рівнянням першого порядку. Слід зазначити, що «нульовою» точкою при розрахунку константи швидкості K_d була вибрана не вихідна концентрація барвника, а його рівноважна концентрація після адсорбції. Отримані величини K_d (табл. 1) порівняні зі значеннями активності діоксиду титану, що містяться в численних публікаціях.

Кінетичні криві для деяких зразків представлені на рис. 3 та 4. Цікаво, що зразок, синтезований прямим механохімічним синтезом при 1000 об/хв (крива а), знижує активність після наступної термообробки при 450 °С (крива б).

Одержані результати свідчать, що в цілому спостерігається кореляція між величинами S та K_d . Очевидно також, що

питома поверхня – не єдиний фактор, який визначає фотоактивність ніобатів літію. Інший може бути пов'язаний з шириною забороненої зони E_g зразків, отриманих різними способами. Для визначення цього параметра було отримано електронні спектри зразків в УФ- та видимій області (рис. 5). Так, спектр вихідного оксиду ніобію має типовий для оксидів вигляд (сам спектр не приведено): він містить широку смугу з максимумом при 317 нм, що відповідає переходу електрону з валентної зони в зону провідності, та має край поглинання при 382 нм, що відповідає величині $E_g = 3.25$ eV. Ці значення узгоджуються з літературними

даними [17, 18]. Характерно, що зі спектрів зразків, які за даними рентгенофазового аналізу складаються з МНЛ та Nb_2O_5 , що не прореагував, можна оцінити край поглинання обох компонентів. При цьому для оксиду ніобію отримано величини в межах 380–388 нм, тобто близькі до значення краю поглинання для вихідного Nb_2O_5 . Як еталон на рис. 5 представлено спектр зразка МНЛ, отриманого звичайним твердофазним методом (крива *a*), який містить смугу при 271 нм з краєм поглинання при 285 нм, що відповідає ширині забороненої зони 4.35 eV (табл. 1).

Таблиця 1. Фотокаталітична активність зразків ніобату літію та його прекурсорів

№	Умови одержання зразка	S, м ² /г	E_g , eV	$K_d \cdot 10^4$, с ⁻¹
1	(LiNO ₃ +Nb ₂ O ₅ -2), ТО 700 °С	1	4.38	0.12
2	(LiNO ₃ +Nb ₂ O ₅ -2), МХО суха, 7 год + ТО 700 °С	7	4.23	0.75
3	(LiNO ₃ +Nb ₂ O ₅ -474), МХВО, 250 °С, 3.5 год+ТО 400 °С	92	4.16	1.32
4	той же +ТО 700 °С	15	4.31	5.90
5	(LiNO ₃ +Nb ₂ O ₅ -474), ГТО, 250 °С, 5 год + ТО 400 °С	76	4.08	6.40
6	(Li ₂ CO ₃ +Nb ₂ O ₅ -2), ТО 700 °С	7	4.35	0.93
7	(Li ₂ CO ₃ +Nb ₂ O ₅ -2), МХО суха, 850 об/хв + ТО 450 °С	14	4.30	1.75
8	(Li ₂ CO ₃ +Nb ₂ O ₅ -0.3), МХО суха, 1000 об/хв	18	3.89	1.10
8a	той же – видима область			0.98
9	той же+ ТО 450 °С	17	4.13	0.70
10	(LiОН +Nb ₂ O ₅ -474), МХВО, 225 °С, 1.5 год + ТО 700 °С:			
	1-й цикл	25	4.03	5.50
	2-й цикл			5.32
	3-й цикл			5.41
10a	той же – видима область			0.39
11	(LiОН +Nb ₂ O ₅ -474), МХО в Н ₂ O, 600 об/хв	7	4.12	0.30
11a	той же – видима область			0.37
12	той же + ТО 600 °С	5	4.15	0.37

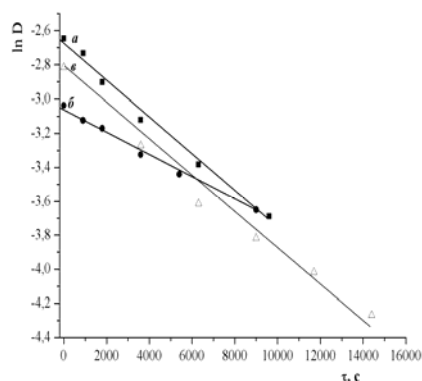


Рис. 3. Кінетичні криві деградації сафраніну Т під дією УФ-опромінення в присутності зразків 8 (*a*) і 9 (*б*) та під дією видимого світла в присутності зразка 8 (*в*)

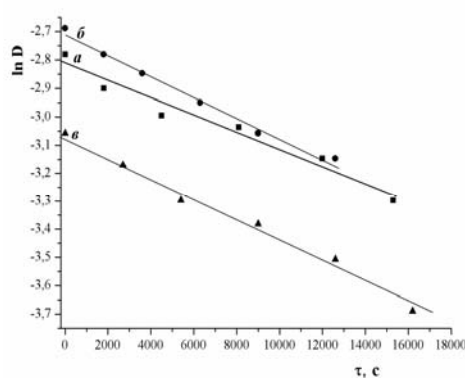


Рис. 4. Кінетичні криві деградації сафраніну Т під дією УФ-опромінення в присутності зразків 11 (*a*) і 12 (*б*) та під дією видимого світла в присутності зразка 11 (*в*)

В результаті сухої МХО суміші $\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5-2$ при 850 об/хв основна смуга поглинання зразка значно розширюється (рис. 5, крива б). Вказаний спектр містить край поглинання, характерний для Nb_2O_5 , та нечіткий перегин близько 320–330 нм, який може бути віднесений до зароджуваної фази МНЛ. Наступне нагрівання цього зразка при 450 °С, згідно з даними рентгенофазового аналізу, веде до формування фази МНЛ з домішкою оксиду ніобію. Тому на спектрі цього зразка (крива в) наявні два краї поглинання, які відповідають двом вказаним фазам: при 384 нм (для Nb_2O_5) та 288 нм (для МНЛ), як це описано, наприклад, в роботі [4]. Показовими є результати, отримані для зразків, підданих високоенергетичній МХО з ZrO_2 -кулями при 1000 об/хв (зразки 8, 9, табл. 1). Так, для активованого зразка, який являє собою нанокристалічну фазу МНЛ (розмір кристалітів близько 11 нм), край поглинання зміщений в більш довгохвильову область (крива з), що відповідає звуженню забороненої зони до $E_g = 3.89$ еВ. Причиною цього може бути виникнення дефектів в процесі МХО, що раніше було відмічено нами для титанату барію [19]. В той же час термічна обробка цього зразка при 450 °С спричинює зворотній ефект – розширення забороненої зони до 4.13 еВ. Порівняння фотоактивності цих двох зразків показує, що активований зразок має більш високе значення величини K_d . Останній експериментальний факт може бути пов'язаний саме зі зменшенням ширини забороненої зони, оскільки вказані зразки мають практично однакову питому поверхню. З іншого боку, зразки 6 та 7, навпаки, мають однакову величину E_g , але різняться значеннями питомої поверхні. В цьому випадку величина K_d більша для зразка з більшою питомою поверхнею.

Слід додати, що значення ширини забороненої зони для МНЛ, розраховані нами з UV-Vis спектрів, в цілому узгоджуються з даними, які представлені в літературі [4, 20–22]. Відомо, що цей параметр, визначений різними методами, змінюється в широких межах [23] та чутливий до співвідношення Li/Nb [8, 24, 25].

Вплив умов проведення фотокаталітичних випробувань дещо детальніше вивчено для зразка 10 (табл. 1). Використання каталізатора протягом 3-х циклів практично не зменшує його

фотоактивності. Зменшення вмісту каталізатора в реакційній суміші в 1.5–2 рази призводить до зниження його активності: K_d складає $3.5 \cdot 10^{-4}$ та $2.9 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ відповідно. З іншого боку, збільшення концентрації каталізатора в 1.5 рази практично не спричинює зростання K_d , яка досягає тільки значення $6.0 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Це узгоджується з даними [14, 27] про граничний вміст каталізатора в реакційній суміші, який необхідний для досягнення максимального ефекту.

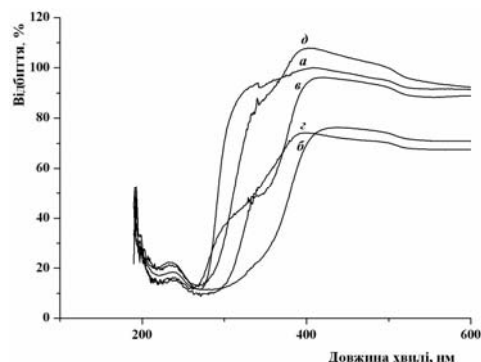


Рис. 5. Електронні спектри в УФ- та видимій області для суміші $\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$: термообробка при 700 °С (а), МХО при 850 об/хв на повітрі (б), той же додатково термооброблений при 450 °С (в), МХО при 1000 об/хв на повітрі (з), той же додатково термооброблений при 450 °С (д)

Як видно зі спектра а (рис. 5), МНЛ, отриманий традиційним твердофазним способом, не поглинає світло в області > 400 нм. Відомо, що для речовин білого кольору фотоактивність у видимій області можна підвищити допуванням металами чи неметалами, яке вносить т. з. зовнішні дефекти в структуру [1, 2, 4–8, 24]. Внутрішніми дефектами можуть бути кисневі вакансії, які формуються в т.ч. під час МХО [28, 29] і можуть бути відповідальними за підвищення фотокаталітичної активності під дією видимого світла [30, 31]. Зразок 8 МНЛ, синтезований високоінтенсивною МХО (табл. 1), набуває сірого відтінку та демонструє помітне поглинання в області > 400 нм (крива з на рис. 6). Він же виявляє достатньо високу активність при деградації сафраніна під час опромінення видимим світлом: $K_d = 0.98 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, що практично відповідає активності цього зразка при УФ-опроміненні. Це видно із порівняння кінетичних кривих деградації сафраніна, наведених на рис. 3 (криві а та в). Так само однакову (але в декілька разів нижчу у

порівнянні зі зразком 8) активність в УФ- та видимій області демонструє зразок 11 (табл. 1, рис. 4), який має слабкокристалічну структуру МНЛ [13]. В той же час, зразок 10 при випробуванні в процесі деградації видимим світлом показав значно меншу активність, ніж під час УФ-деградації (табл. 1). Він отриманий шляхом термообробки при високій температурі (700 °С), що значною мірою усуває структурні дефекти МНЛ.

Механокаталітичні властивості.

Механокаталітичні випробування проводились при більшому вмісті каталізатора в реакційній суміші, а саме – 12.5 г/л та при вищій концентрації барвника – $1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (0.0052 г/л). Для порівняння: в роботі [11] вміст каталізатора був 10 г/л, а концентрація субстрату – 0.1 г/л. Як і для фотодеградації, отримані результати були проаналізовані за допомогою кінетичного рівняння першого порядку (табл. 2).

Таблиця 2. Механокаталітичні властивості деяких зразків ніобату літію

№ зразка	Умови синтезу каталізаторів	S, м ² /г	K _d · 10 ³ , с ⁻¹
1	(LiNO ₃ +Nb ₂ O ₅ -2) МХО суха 5 год, 600 об/хв + ТО 500 °С	9	1.15
2	(LiNO ₃ +Nb ₂ O ₅ -2) МХО суха 7 год, 600 об/хв + ТО 800 °С	2	1.60
3	(LiNO ₃ +Nb ₂ O ₅ -474) МХО суха 5 год, 600 об/хв	23	0.62
4	(LiNO ₃ +Nb ₂ O ₅ -474) МХО суха 5 год, 600 об/хв + ТО 400 °С	18	0.61
5	(Li ₂ CO ₃ +Nb ₂ O ₅ -2) вихідна суміш + ТО 700 °С	6	1.10
6	(Li ₂ CO ₃ +Nb ₂ O ₅ -2) МХО суха 1 год, 850 об/хв	14	1.22
7	(Li ₂ CO ₃ +Nb ₂ O ₅ -2) МХО суха 1 год, 850 об/хв + ТО 400 °С	4	1.40
8	(Li ₂ CO ₃ +Nb ₂ O ₅ -2) МХО Н ₂ O 1 год, 850 об/хв + ТО 600 °С	2	1.51
9	(Li ₂ CO ₃ +Nb ₂ O ₅ -474) вихідна суміш + ТО 700 °С	8	0.76
10	(Li ₂ CO ₃ +Nb ₂ O ₅ -474) МХО суха 1 год, 850 об/хв	31	0.54
11	(LiОН+Nb ₂ O ₅ -2) вихідна суміш + ТО 700 °С	13	0.70
12	(LiОН+Nb ₂ O ₅ -2) МХО суха 1 год, 850 об/хв + ТО 450 °С	4	1.39
13	(LiОН+Nb ₂ O ₅ -474) МХО суха 1 год, 850 об/хв + ТО 450 °С	32	0.58
14	(LiОН+Nb ₂ O ₅ -474) МХО Н ₂ O 5 год, 600 об/хв + ТО 600 °С	21	0.68

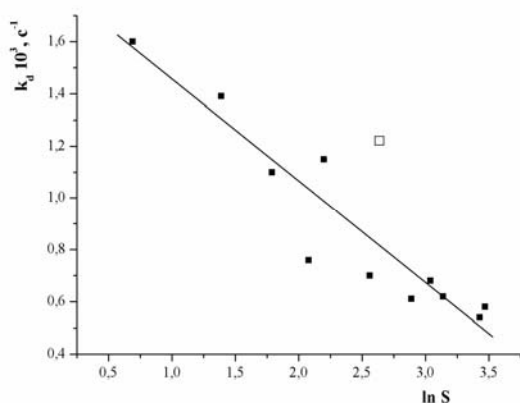


Рис. 6. Залежність величини константи швидкості механокаталітичної деградації сафраніна від питомої поверхні каталізатора

Хоча деградація виконувалась в дещо відмінних умовах, можна констатувати, що частина зразків ніобату літію проявили значну вищу активність у порівнянні з TiO₂-каталізаторами, випробуваними в [11, 12]. В той же час, зразки МНЛ суттєво відрізняються за активністю між собою. Як показано в [13], зразки ніобатів літію, які є каталізаторами механо-

деградації сафраніну, мають різну за досконалістю кристалічну структуру та різне співвідношення інтенсивностей головних рефлексів. З іншого боку, вирішальний вплив на їх фотокаталітичні властивості має, очевидно, величина питомої поверхні, S. Як і для однофазних TiO₂-каталізаторів, досліджених в [12], між величинами K_d та S існує обернено пропорційна залежність (рис. 6). Це пояснюється особливостями зміни питомої поверхні при МХО твердих тіл різної дисперсності: чим меншу дисперсність (нижчу питому поверхню) має тверде тіло, тим більше вона зростає під час МХО [32]. Як результат, виникає більше новосформованих поверхонь, які забезпечують вищу каталітичну активність зразків з меншою вихідною питомою поверхнею [12]. Значне позитивне відхилення (в бік більших значень K_d) від отриманої кореляції для зразка 6 (табл. 2 незафарбована точка) може бути зв'язане зі співіснуванням в цьому зразку двох фаз: оксиду ніобію, який не прореагував, та новосформованого МНЛ [13]. Аналогічно, в роботі [12] відхилення від прямолінійності продемонстрували двохфазні зразки діоксиду титану.

ВИСНОВКИ

За допомогою традиційної гідротермальної та мікрохвильової обробок здійснено синтез дисперсних ніобатів літію з величиною питомою поверхні 15–25 м²/г. Зразки, отримані в гідротермальних умовах, а також в результаті механохімічного синтезу, проявили високу каталітичну активність в процесі деградації сафраніну в водних розчинах. Фотокаталітична активність під дією УФ опромінення залежить від величини питомої поверхні каталізатора та від ширини його забороненої зони. Висловлено гіпотезу, що у видимій області активність визначається наявністю дефектів (кисневих вакансій) в структурі каталізатора. Механокаталітична деградація сафраніну відбувається тим інтенсивніше, чим нижча питома поверхня каталізатора.

Роботу виконано за підтримки Державної цільової науково-технічної програми "Нанотехнології та наноматеріали" (проект № 6.22.1.9).

ЛІТЕРАТУРА

1. Ding Q.-P., Yuan Y.-P., Xiong X. et al. Enhanced photocatalytic water splitting properties of KNbO₃ nanowires synthesized through hydrothermal method // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 18846–18848.
2. Li G. Photocatalytic properties of NaNbO₃ and Na_{0.6}Ag_{0.4}NbO₃ synthesized by polymerized complex method // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – V. 121. – P. 42–46.
3. Li Z., Tu T., Ye J. Degradation in photocatalytic activity induced by hydrogen-related defects in nano-LiNbO₃ material // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – P. 071917–071919.
4. Zielinska B., Borowiak-Palen E., Kalenzuk R.J. Preparation and characterization of lithium niobate as a novel photocatalyst in hydrogen generation // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2008. – V. 69. – P. 236–242.
5. Saito K., Koga K., Kudo A. Lithium niobate nanowires for photocatalytic water splitting // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – P. 3909–3913.
6. Zhang G., Hu H., Ding X. et al. Wet chemical synthesis and photocatalytic activity of potassium niobate K₆Nb_{10.8}O₃₀ powders // *J. Solid State Chem.* – 2008. – V. 181. – P. 2133–2138.
7. Kako T., Zou Z., Ye J. Photocatalytic oxidation of 2-propanol in the gas phase over cesium bismuth niobates under visible light irradiation // *Res. Chem. Intermed.* – 2005. – V. 31. – P. 359–364.
8. Zhang W., Sun X., Chen B. Photocatalytic degradation of methyl orange on iron niobate prepared by solid-state reaction // *Adv. Mater. Res.* – 2010. – V. 113–114. – P. 2021–2024.
9. Stock M., Dunn S. LiNbO₃ – a new material for artificial photosynthesis // *Ultrasonics, Ferroel. Freq. Control.* – 2011. – V. 58. – P. 1988–1993.
10. Luo C., Xue D. Mild quasireverse emulsion route to submicrometer lithium niobate hollow spheres // *Langmuir* – 2006. – V. 22. – P. 9914–9918.
11. Cotto M.C., Emiliano A., Nieto S. et al. Degradation of phenol by mechanical activation of a rutile catalyst // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 339. – P. 133–139.
12. Халамейда С.В., Сидорчук В.В., Зажигалов В.О. та ін. Механохімічна, мікрохвильова та ультразвукова деградація сафраніну в присутності різних форм діоксиду титану // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2011. – Т. 2, № 3. – С. 235–241.
13. Сидорчук В., Халамейда С., Зажигалов В. Дослідження взаємодії в системі сполука літію – оксид ніобію при механохімічній обробці // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2011. – Т. 3, № 1. – С. 53–60.
14. Gupta V.K., Jain R., Mittal A. et al. Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO₂ catalyst // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – V. 309. – P. 464–469.
15. Yu J., Liu X. Hydrothermal synthesis and characterization of LiNbO₃ crystal // *Mater. Lett.* – 2007. – V. 61. – P. 355–358.
16. Berlan J. Microwaves in chemistry: another way of heating reaction mixtures // *Radiation Phys. Chem.* – 1995. – V. 45, N 4. – P. 581–589.
17. Dolci F., Di Chio M., Baricco M., Giamello E. Niobium pentoxide as promoter in the mixed MgH₂/Nb₂O₅ system for hydrogen storage: a multitechnique investigation of the H₂ uptake // *J. Mater. Sci.* – 2007. – V. 42, N 17. – P. 7180–7185.
18. Lemerrier T., Quarton M., Fontaine M.F., Hague C.F. Structural and chemical transformations induced by laser impact on TiO₂ and Nb₂O₅ // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1997. – V. 58. – P. 679–684.
19. Халамейда С.В., Сидорчук В.В., Зажигалов В.А. и др. Некоторые особенности фотокаталитического разрушения сафранина Т на титанате бария, полученном механохимическим способом // *Журн. прикл. химии.* – 2010. – Т. 83, № 10. – С. 1660–1664.
20. Niederberger M., Pinna N., Polleux J., Antonietti M. A general soft-chemistry route to perovskites and related materials: synthesis of BaTiO₃, BaZrO₃ and LiNbO₃ particles // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 2270–2273.
21. Redfield D., Burke W.J. Optical absorption edge of LiNbO₃ // *J. Appl. Phys.* – 1974. – V. 45, N 10. – P. 4566–4571.
22. Chao L., Dongfeng X. Mild, quasireverse emulsion route to submicrometer lithium niobate hollow spheres // *Langmuir*. – 2006. – V. 22, N 24. – P. 9914–9918.

23. Thierfelder C., Sanna S., Schindlmayr A., Schmidt W.G. Do we know the band gap of lithium niobate? // Phys. Status Solidi C. – 2010. – V. 7, N 2. – P. 362–365.
24. Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate. Defects, photorefractive and photoelectric Switching. – Berlin-Heidelberg: Springer. 2008. – 245 p.
25. Kim T.-H., Yu Y.M. Effect of lithium compensation on UV-Vis and IR absorption spectra in LiNbO₃ crystals // J. Korean Phys. Soc. – 2002. – V. 41, N 3. – P. 390–394.
26. Xiaochun L., Yongfa K., Hongde L. et al. Origin of the generally defined absorption edge of non-stoichiometric lithium niobate crystals // Solid State Commun. – 2007. – V. 141, N 3. – P. 113–116.
27. Капинус Е.И., Викторова Т.И., Халаявка Т.А. Зависимость скорости фотокаталитической деструкции сафранина от концентрации катализатора // Теорет. эксперим. химия. – 2009. – Т. 45, № 2. – С. 104–107.
28. Indris S., Amade R., Heitjans P. et al. Preparation by high-energy milling, characterization, and catalytic properties of nanocrystalline TiO₂ // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 23274–23278.
29. Yin S., Zhang Q., Saito F., Sato T. Preparation of visible light-activated titania photocatalyst by mechanochemical method // Chem. Lett. – 2003. – V. 32. – P. 358–359.
30. Liu G., Yang Y.G., Wang X. et al. Enhanced photoactivity of oxygen-deficient anatase TiO₂ sheets with dominant {001} facets // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113. – P. 21784–21788.
31. Lo Y.-H., Gopal N.O., Ke S.-C. Origin of photoactivity of oxygen-deficient TiO₂ under visible light // Appl. Phys. Lett. – 2009. – V. 95. – P. 083126–083129.
32. Хайнике Г. Трибохимия. – Москва: Мир, 1977. – 582 с.

Надійшла 14.02.2012, прийнята 26.03.2012

Фото- и механокаталитическая деградация сафранина Т в присутствии дисперсного ниобата лития

В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, J. Skubiszewska-Zięba,
R. Leboda, В.А. Зажигалов, Л.А. Давиденко

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, svkhal@ukr.net
The Department of Chromatographic Methods, Maria Curie-Skłodowska University
3 Maria Curie-Skłodowska pl., Lublin, 20031, Poland
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

С помощью рентгенофазового и дифференциального термического анализа, ИК- и электронной спектроскопии изучено влияние гидротермальной и микроволновой обработок на формирование ниобатов лития из разных реакционных смесей. Исследована деградация сафранина в водных растворах под действием УФ- и видимого света, а также механохимической обработки. Установлена высокая активность ниобатов лития в этом процессе, которая зависит от величины удельной поверхности катализатора и наличия в его структуре дефектов.

Photo- and mechanocatalytic degradation of safranin T in presence of dispersed lithium niobate

V.V. Sydoruchuk, S.V. Khalameida, J. Skubiszewska-Zięba,
R. Leboda, V.O. Zazhigalov, L.O. Davydenko

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kiev, 03164, Ukraine, svkhal@ukr.net
The Department of Chromatographic Methods, Maria Curie-Skłodowska University
3 Maria Curie-Skłodowska pl., Lublin, 20031, Poland
Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

The influence of hydrothermal and microwave treatments on lithium niobates formation from various reaction mixtures has been studied by the help of XRD and DTA-TG analysis, IR- and UV-Vis spectroscopy. The degradation of safranin in aqueous solutions under UV- and visible irradiation and milling has been investigated. High activity of lithium niobates in this process has been found as dependent on the value of specific surface area of catalyst and the presence of structural defects.