

В.В. Сидорчук¹, С.В. Халамейда¹, J. Skubiszewska-Zięba²,
Л.О. Давиденко³, В.О. Зажигалов¹

МОДИФІКУВАННЯ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЕНТАОКСИДУ НІОБІУ

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, E-mail:svkhal@ukr.net

² Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University
M.C. Skłodowska Sq. 3, Lublin, 20-031, Poland

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

Здійснено механохімічну, мікрохвильову та ультразвукову обробку пентаоксиду ніобію різного походження (порошки та ксерогелі) та з різною величиною питомої поверхні – в інтервалі 0.1–474 м²/г. Встановлено можливість регулювання питомої поверхні, поруватості та кристалічної структури, електронних властивостей Nb₂O₅. Вивчено вплив фізико-хімічних характеристик на фотокаталітичну активність. Показано, що найвищу активність в процесі фотодеградації родаміну Б під дією видимого світла мають високодисперсні порошки з максимальною питомою поверхнею. Всі зразки Nb₂O₅ виявляють активність при соно- та механодеградації сафраніну Т.

Ключові слова: пентаоксид ніобію, дисперсність, механохімічна, мікрохвильова та ультразвукова обробки, порувата та кристалічна структура, фотодеградація, соно- та механокаталітична активність

ВСТУП

Пентаоксид ніобію є типовим напівпровідником з широкою забороненою зоною (3.3–3.4 eV). Сам по собі він є багатофункціональним (versatile) матеріалом, а також прекурсором (реагентом) для синтезу багатьох важливих матеріалів з перовскітною структурою – ніобатів [1–4]. Серед іншого, дисперсний Nb₂O₅ досить широко застосовується як катализатор, в т.ч. фотокатализатор, носій активної фази, матеріал для сенсорів [5, 6]. В той же час залишається не зовсім зрозумілим взаємозв'язок між умовами його синтезу, з одного боку, та структурними характеристиками й іншими фізико-хімічними властивостями, які мають прикладний інтерес, – з іншого. Зокрема, є потреба в удосконаленні та регулюванні цільових параметрів пентаоксиду ніобію з метою його використання в каталітичних процесах. Раніше, як правило, фізико-хімічні характеристики пентаоксиду ніобію варіювались шляхом зміни умов його синтезу. Тому перспективним, на наш погляд, є застосування для модифікування структури готового Nb₂O₅ нетрадиційних методів,

заснованих на неконвективному підведенні енергії до системи. До таких способів можна віднести, зокрема, механохімічну МХО, мікрохвильову МХВО та ультразвукову УЗО обробки, які виявились ефективними для інших оксидів [7–12]. Тим більше, що досліджень, присвячених МХО, МХВО та УЗО для Nb₂O₅, в літературі не знайдено. Слід додати, що під час цих видів обробки реалізуються гідротермальні умови [9, 11], які сприяють значній інтенсифікації фізико-хімічних перетворень оксидів [13, 14]. За рахунок цього вказані методи дозволяють ефективно варіювати фізико-хімічні характеристики оксидів, гідроксидів, солей [12–14].

Крім того, всі вказані вище процедури можуть також бути використані для каталітичної деградації забруднювачів в водному середовищі (механокатализ, мікрохвильовий катализ та сонокатализ). Важливо, що при їх реалізації, у порівнянні з так званими процесами AOPs (advanced oxidation processes) [15], відпадає необхідність введення в зону реакції окиснювальних агентів. Це пов'язано з тим, що під час МХО, МХВО та УЗО відбувається формування активних центрів як на поверхні катализатора, так і

виникнення активних частинок в розчині [16–18]. Як наслідок – підвищується реакційна здатність всієї системи в цілому.

Основні задачі цієї роботи: 1) вивчення закономірностей та особливостей МХО, МХВО та УЗО оксиду ніобію різного походження та структури, а також можливостей регулювання його фізико-хімічних характеристик; 2) дослідження фотокаталітичної активності отриманих зразків під дією видимого світла; 3) випробування отриманих зразків для механо-

та сонокаталітичної деградації барвників у водних розчинах.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як реагенти та фотокаталізатори в роботі використано чотири промислових й один лабораторний зразки пентаоксиду ніобію. В табл. 1 наведено їх перелік та деякі характеристики. Це – порошки, окрім першого та п'ятого, які використовувалися у вигляді гранул неправильної форми.

Таблиця 1. Методи одержання Nb₂O₅ та його властивості

№	Метод одержання/фірма виробник Nb ₂ O ₅	Фазовий Склад	S, м ² /г	D _s [*] , нм	D ₀₀₁ ^{**} , нм
1	Спечена кераміка	Моноклінний	0.1	1.3 · 10 ⁴	41.3
2	Alfa-Aesar	Орторомбічний	2	650	28.7
3	ХімпромПерм	Рентгеноаморфний	355	3.8	–
4	ХімпромПерм	Рентгеноаморфний	474	2.9	–
5	Лабораторний ксерогель	Рентгеноаморфний	164	8.4	–

D_s^{*} – ефективний розмір кристалітів, розрахований за формулою $D_s = (6/\rho \cdot S) \cdot 10^3$ [нм], ρ – густина Nb₂O₅

D₀₀₁^{**} – розмір первинних кристалітів, розрахований за формулою Шеррера в напрямку площини (001) для Nb₂O₅

Модифікуванню були піддані зразки 2–5 з табл. 1, а зразок №1 використовувався тільки при механодеградації барвників. Зразок №2 (з питомою поверхнею 2 м²/г позначений в тексті як Nb₂O₅-2) є кристалічним, а високодисперсні зразки 3–5 – рентгеноаморфні за даними рентгенофазового та диференційно-термічного аналізу. Так, на кривих ДТА всіх трьох зразків в області 520–550 °С присутні екзоэффекти, які не супроводжуються втратою маси на кривих ТГ, і тому можуть бути віднесені до кристалізації аморфної частини оксиду ніобію. Ксерогель оксиду ніобію (зразок 5) було отримано шляхом гідролізу метанольного розчину пентахлориду ніобію за методикою, описаною в [19].

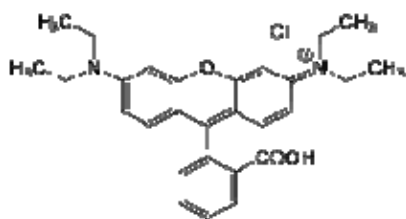
Механохімічну обробку здійснювали на повітрі (суха МХО), у воді та етанолі з допомогою планетарного кульового млина Pulverisette–7 (Fritsch GmbH) в камері, виготовленій з нітриду кремнію. Як робочі тіла використовувались 25 куль з нітриду кремнію діаметром 10 мм (загальна маса куль – 40 г). Наважка оксиду складала 10 г. При МХО в рідкій фазі додавалось 30 мл рідини

(води, етанолу). МХВО здійснювалась в мікрохвильовому реакторі NANO 2000 (Plazmatronic, Польща) при 200–250 °С протягом 0.5–1.5 год. УЗО у вигляді водної дисперсії виконана у відкритому реакторі з використанням ультразвукового диспергатора УЗДН (Селмі, Україна) при 20 кГц та 80 °С протягом 0.5–1 год. Співвідношення оксид/вода – 3 г/75 мл.

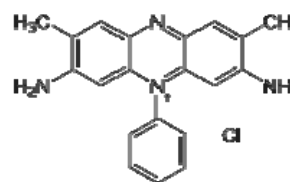
Рентгенофазовий аналіз проведено на дифрактометрі PW 1830 (Philips) з використанням CuK_α випромінювання. Розмір кристалітів D_{hkl} розраховано за формулою Шеррера. Криві ДТА-ТГ одержано в інтервалі температур 20–800 °С з допомогою апарату Derivatograph-C системи F. Paulik, J. Paulik and L. Erdey (MOM, Угорщина) при швидкості нагрівання 10°/хв. Електронні спектри порошоків в УФ- та видимій області записані на спектрометрі Lambda 35 UV-Vis spectrometer, приставка Labsphere RSA-PE-20 (Perkin-Elmer Instruments). Ізотерми адсорбції-десорбції азоту одержано з використанням аналізатора ASAP 2405N (Micromeritics Instrument Corp.). З даних адсорбції методом БЕТ розраховано питому

поверхню S синтезованих зразків, об'єм мікро- та мезопор ($V_{мі}$ та $V_{ме}$), а також побудовано криві розподілу мезопор за розмірами і розраховано з них діаметр мезопор $d_{ме}$. Загальний об'єм пор V_{Σ} визначено просоченням гранул зразка рідким етанолом.

Для оцінки фотокаталітичних властивостей вихідних та модифікованих зразків була досліджена деградація родаміну Б у водному середовищі. Оптимальні умови проведення реакції з використанням УФ-опромінення вибрано з врахуванням роботи [20]: концентрація барвника – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, співвідношення фотокаталізатор/барвник – 92 мг/46 мл. Досліди з деградації барвника при УФ-опроміненні проведені в кварцовому реакторі з використанням ртутної лампи потужністю 30 Вт з $\lambda_{макс}=254$ нм.



родамін Б



сафранін Т

Опромінення видимим світлом здійснено в скляному реакторі з використанням високоінтенсивної розрядної лампи GE Lucalox (Угорщина) потужністю 70 Вт та з максимумом випромінювання при 568 нм. Вміст каталізатора в реакційній суміші – 1 г/л. Механо- та сонокаталітична деградація барвника сафранін Т в присутності зразків Nb_2O_5 досліджена з використанням того ж обладнання, що і для механохімічного й ультразвукового модифікування оксиду ніобію. Вміст каталізатора – 0.5 г на 40 мл розчину барвника. В усіх випадках каталізатори відокремлювалися за допомогою центрифугування, в разі необхідності – через фільтри Millex фірми Millipore, а розчини аналізувалися на спектрофотометрі Helios Thermo-Spectronic (Польща) при довжині хвилі $\lambda_{макс}=553$ нм. Структурні формули барвників подано нижче.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Модифікування низькодисперсного порошку Nb_2O_5 -2. В результаті МХО цього зразка при 600 об/хв протягом 1 год в різних середовищах (етанол, вода та повітря) та УЗО в воді його фазовий склад не змінюється, тобто модифіковані зразки зберігають орторомбічну структуру (рис. 1, криві ϵ - d).

Але, як видно, після модифікування в усіх середовищах, знижується інтенсивність та збільшується ширина всіх рефлексів (криві ϵ - d), що характерно і для МХО інших кристалічних оксидів [21]. Так, інтенсивність рефлексу, що відповідає площині 001 ($2\theta=22,72^\circ$) зменшується в 1.5–1.8 рази (найбільше – після сухої МХО). Розмір кристалітів, розрахований в напрямку цієї ж площини, теж зменшується: з 28.7 до 18.2–24.3 нм (табл. 2, стовпчик 8). В той же час, УЗО протягом 1 год не спричиняє ніяких

змін кристалічної структури (крива b), що може пояснюватись недостатньо високою її інтенсивністю у порівнянні з МХО. Слід відзначити, що в літературі описані різні ефекти від дії УЗО на кристалічну структуру оксидів, які залежать як від природи оксиду, так і від умов обробки [10, 22–25]. Необхідно додати, що кристаліти вихідного та модифікованих зразків, агреговані в полікристалічні зерна, розмір яких подано в табл. 2 (стовпчик 8). З цих даних видно, що внаслідок МХО, в меншій мірі УЗО, відбувається значна дезагрегація зерен. З іншого боку, розмір первинних кристалітів в результаті МХО зменшуються не в такій мірі, а у випадку УЗО – не змінюється.

Полікристалічні зерна вихідного оксиду ніобію є практично непоруvatими, про що свідчать розрахунки, виконані на основі ізотерм адсорбції-десорбції (табл. 2). Так,

сорбційний об'єм пор та об'єм мезопор складає близько $0.005 \text{ см}^3/\text{г}$. В табл. 2 також наведено параметри поруватої структури модифікованих зразків. Самі ізотерми абсолютно ідентичні та малоінформативні – тому вони не наводяться. Винятком є ізотерми, отримані для зразків, механохімічно-оброблених у воді, які мають чіткий гістерезис типу НЗ в області $p/p_0=0.85-1.0$, що відповідає заповненню пор розміром до 300 нм, тобто як мезопор, так і макропор. Видно, що абсолютні зміни всіх параметрів поруватої структури невеликі. Але відносні зміни, які відбуваються в результаті всіх видів обробки, є значними. Так, питома поверхня після МХО та УЗО зростає в 1.4–3.0 рази. А підвищення інтенсивності МХО у воді до 850 об/хв призводить до росту питомої поверхні майже в 6 разів. Цей ефект обумовлений відомою диспергуючою дією обох видів обробки на полікристалічні зерна [11]. З іншого боку, збільшується також об'єм пор, що може бути пов'язано з протилежним процесом – виникненням додаткової (вторинної) поруватості за рахунок формування нещільно упакованих агломератів з частково дезагрегованих зерен. Так, наприклад об'єм макропор (чи порожнин між частинками порошка) з розміром 50–300 нм, які заповнюються при $p/p_0 > 0.96$ для всіх модифікованих зразків складає 80–84 % і лише для зразків, оброблених у воді шляхом

МХО – 40–50 %. Крім того, у всіх зразках, підданих МХО, досить значний об'єм макропор (чи порожнин між вільно-упакованими зернами порошка) з розміром $> 300 \text{ нм}$: $0.05-0.14 \text{ см}^3/\text{г}$. Про це свідчить перевищення загального об'єму пор V_Σ над сорбційним об'ємом пор V_s . Це – також вторинна поруватість, сформована за рахунок часткової консолідації (зрощування) полікристалічних зерен зразка. Таким чином, механохімічні зразки оксиду ніобію, отримані з грубодисперсного порошку, мають яскраво виражену бімодальну мезо-макропорувату структуру зі значним переважанням макропоруватості.

Про певні різноспрямовані зміни в структурі цього порошку оксиду ніобію під час різних видів обробки свідчать також електронні спектри модифікованих зразків (рис. 2). Так, для зразка, підданого сухій МХО при 300 об/хв, спостерігається незначний гіпсохромний зсув головної смуги (крива б): від 325 до 310 нм, хоча підвищення інтенсивності МХО до 600 об/хв (крива в) не дає подібного ефекту. МХО в воді при 600 об/хв, навпаки, сприяє деякому батохромному зміщенню основної смуги (до 326 нм) та підвищенню інтенсивності смуги при 342 нм (крива з). Для зразка, отриманого шляхом УЗО (крива д), яка також здійснювалась в воді, проявляється лише одна смуга при 346 нм.

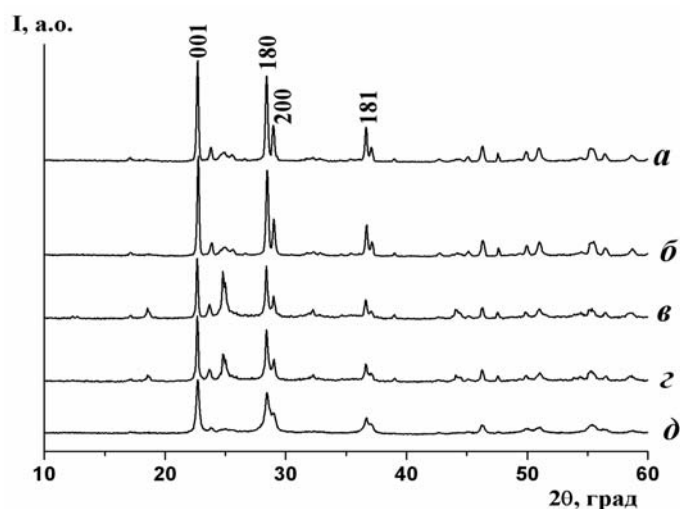


Рис. 1. Дифрактограми зразків $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-2}$: вихідний (а), після УЗО 1 год (б), після МХО при 600 об/хв протягом 1 год в етанолі (в), у воді (з) та на повітрі (д)

Таблиця 2. Параметри поруватої структури зразків на основі оксиду ніобію з питомою поверхнею 2 м²/г

Умови обробки	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{ss}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ме}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_s, \text{ нм}$	$D_{001}, \text{ нм}$
Вихідний	2.0	0.005	0.005	0.005	725	28.7
МХО повітря 300 об/хв	2.8	0.05	0.01	0.01	470	24.3
МХО повітря 600 об/хв	4.9	0.11	0.01	0.01	270	22.4
МХО вода 300 об/хв	2.4	0.06	0.01	0.01	570	26.2
МХО вода 600 об/хв	6.0	0.14	0.02	0.02	220	19.8
МХО повітря 850 об/хв	4.0	0.14	0.025	0.025	360	23.8
МХО вода 850 об/хв	11.7	0.17	0.03	0.035	115	18.2
МХО етанол 600 об/хв	3.0	0.07	0.01	0.01	445	21.9
УЗО 0.5 год	4.4	0.04	0.04	0.04	300	28.0
УЗО 1 год	2.8	0.04	0.03	0.03	470	29.2
МХвО 200 °С	1.8	0.02	0.02	0.02	800	32.3

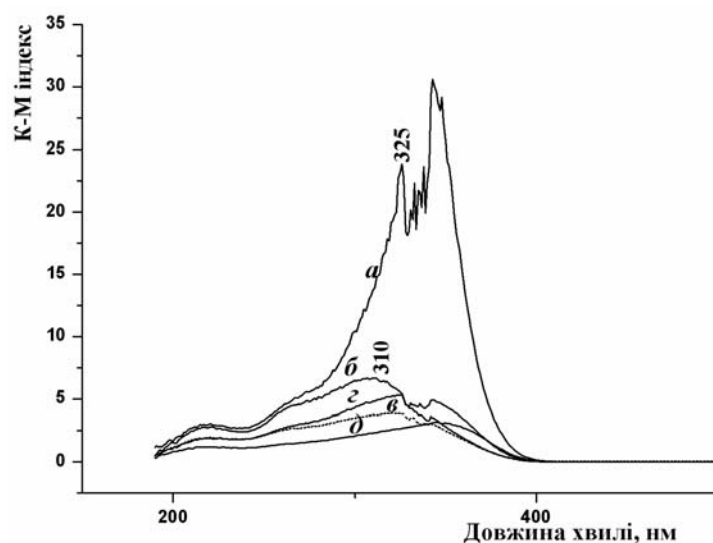


Рис. 2. Електронні спектри зразків орторомбічного Nb₂O₅-2: вихідний (а), після МХО на повітрі при 300 (б), та при 600 (в), у воді при 600 об/хв (з), після УЗО у воді (д)

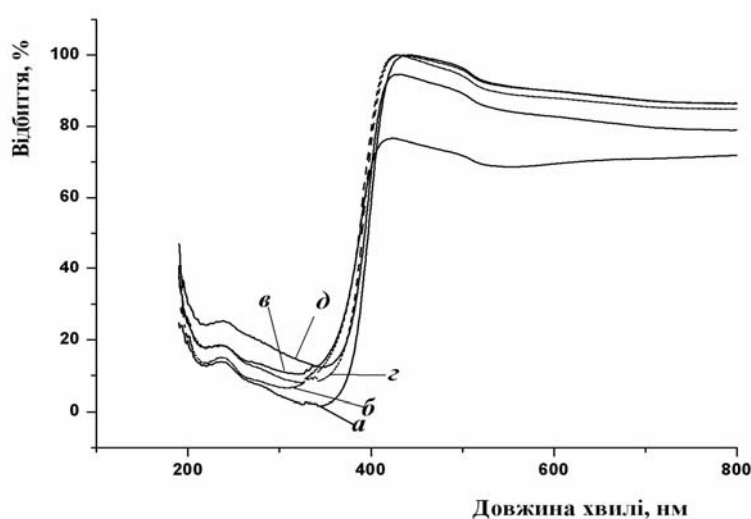


Рис. 3. Електронні спектри дифузного відбиття зразків орторомбічного Nb₂O₅-2: вихідний (а), після МХО на повітрі при 300 (б), та при 600 (в), у воді при 600 об/хв (з), після УЗО у воді (д)

Край поглинання для всіх модифікованих зразків зазнає батохромного зсуву: від 379 нм для вихідного зразка до 406 нм для підданого сухій МХО та 411 й 415 нм – для оброблених у воді шляхом, відповідно, МХО та УЗО. Для вихідного оксиду отримане значення краю поглинання відповідає ширині забороненої зони $E_g = 3.27$ еВ, що узгоджується з поданими в літературі величинами E_g [26, 27]. З іншого боку, для всіх модифікованих зразків спостерігається звуження забороненої зони до 3.05 та 3.00 еВ після, відповідно, сухої та обробки у воді.

Крім того, для модифікованих зразків Nb_2O_5 (крім підданого МХО в воді) спостерігається помітне збільшення поглинання у видимій області у порівнянні з вихідним зразком (рис. 3). Так, для зразка, обробленого на повітрі при 600 об/хв, поглинання досягає 30 % при 568 нм.

Модифікування високодисперсного порошку Nb_2O_5 -355.

Високодисперсні порошки, тобто вільно-дисперсні структури (зразки 3, 4), та ксерогель – зв'язно-дисперсна структура (зразок 5) оксиду ніобію є рентгеноаморфними. Так, на рис. 4 (крива *a*) подано дифрактограму вихідного зразка 3, яка містить лише гало при $2\Theta = 20$ – 30° . Його обробка (особливо в водному середовищі) призводить до кристалізації аморфної складової, а саме – до формування орторомбічної фази (криві *b*, *в*). Це відбувається внаслідок реалізації гідротермальних умов під час МХО у воді та МХвО [9, 11], особливо – в результаті інтенсивної МХО при 850 об/хв та МХвО при 250°C . При цьому розмір кристалітів D_{001} орторомбічної фази для модифікованих таким чином зразків складає, відповідно, 23.5 та 22.7 нм.

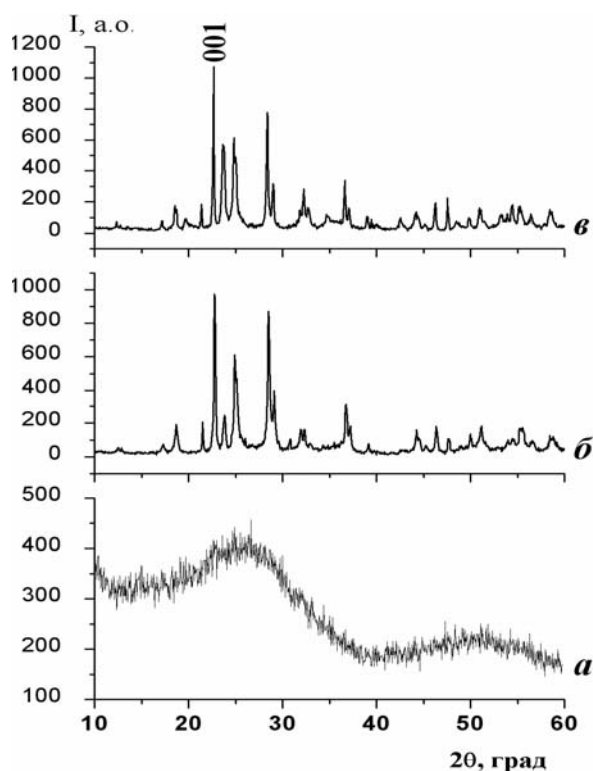


Рис. 4. Дифрактограми зразків рентгеноаморфного Nb_2O_5 -355: вихідний (*a*), після МХО у воді при 850 об/хв (*b*), після МХвО у воді при 250°C (*в*)

Відмінні результати (у порівнянні з модифікуванням грубодисперсного оксиду ніобію) отримано також методом електронної спектроскопії (рис. 5). Спектр вихідного високодисперсного зразка містить основну

смугу при 275 нм (крива *a*), в той час як для грубодисперсного – при 325 нм (крива *з*). Очевидно, таке гіпсохромне зміщення – це спільний вплив дисперсності та фазового складу. Після УЗО протягом 1 год

інтенсивність цієї смуги різко зменшується і спостерігається її батохромний зсув до 292 нм (крива *б*). МХвО не змінює інтенсивності цієї смуги, але також спричинює її зміщення до 283 нм (крива *б*). Так само батохромного зсуву зазнає край поглинання для цих же зразків: з 329 до 338 нм внаслідок УЗО та до 341 нм після

МХвО, що відповідає деякому звуженню забороненої зони, відповідно, з 3.77 до 3.67 та 3.64 еВ. В той же час УЗО мало змінює поглинання в області > 400 нм, у порівнянні з аналогічним грубодисперсним зразком (вставка до рис. 5). А для зразка, підданого МХвО, ця величина не змінюється взагалі.

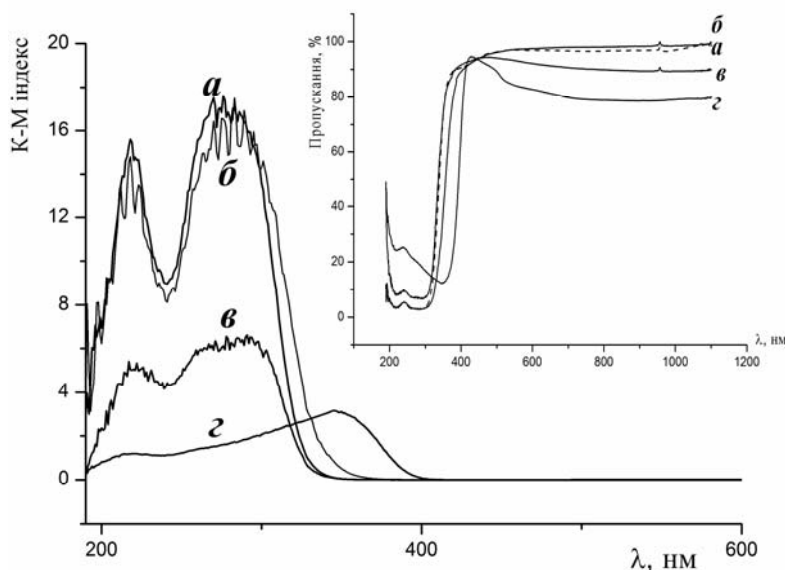


Рис. 5. Електронні спектри в координатах рівняння Кубелки-Мунка та дифузного відбиття (вставка) зразків Nb_2O_5 : вихідний рентеноаморфний Nb_2O_5 -355 (*a*), після МХвО при 200 °С (*б*), після УЗО протягом 1 год (*в*) та орторомбічний Nb_2O_5 -2 після УЗО 1 год (*г*)

Розмір первинних частинок вихідних високодисперсних порошоків Nb_2O_5 складає 3–4 нм (табл. 1). З іншого боку, самі первинні частинки є поруватими з широким розподілом пор за розмірами (в діапазоні мікро- та мезопор). Про це свідчить ізотерма адсорбції-десорбції азоту для вихідного зразка 3 (рис. 6, крива *a*), а саме – наявність на ній вузького гістерезису в широкій області значень $p/p_0 > 0.3$, а також розрахунки, проведені на основі цієї ізотерми (табл. 3). Різкий підйом на ізотермі при $p/p_0 > 0.95$ вказує, скоріше, на існування нещільно упакованих макропоруватих агрегатів. Можливо, це порозність, яка утворюється в шарі сипучого порошку (характерна для вільно-дисперсних структур), а не поруватість (притаманна зв'язно-дисперсним системам).

Наступне модифікування зразка 3 у всіх випадках спричинює значне зменшення

питомої поверхні, що характерно для високодисперсних систем в цілому. Якщо для грубодисперсних систем під час УЗО та особливо МХО проявляється диспергуюча дія, то для високодисперсних – агрегуюча [21]. В другому випадку спостерігається зниження поверхні, чим високодисперсні системи відрізняються від грубодисперсних (табл. 2). Крім того, обробка порошку спричинює зрощування (консолідацію) його частинок, тобто трансформацію в зв'язно-дисперсний стан з утворенням поруватих гранул неправильної форми. При цьому формується додаткова поруватість, що видно з табл. 3: спостерігається зростання величини V_Σ та V_s (стовчики 4, 5). Максимальне їх збільшення відбувається внаслідок МХО (за рахунок інтенсивної механічної дії) та МХвО (за рахунок високої температури та гідротермальних умов). При цьому утворюються додаткові мезопори, що наочно

демонструє порівняння ізотерм a та z на рис. 6. Вклад макропор можна розрахувати як різницю між V_{Σ} та V_s . Їх вміст максимальний для механохімічних зразків.

Мінімальні зміни спостерігаються внаслідок УЗО, хоча й відбувається деяке скорочення питомої поверхні та ріст об'єму мезопор при незмінній величині об'єму мікропор ($0.09 \text{ см}^3/\text{г}$). При цьому деяка частина сорбційного об'єму пор ($0.06\text{--}0.07 \text{ см}^3/\text{г}$) припадає на найменші макропори, які заповнюються при $p/p_0 > 0.96$ (рис. 6, криві a , b). Таким чином, після УЗО зразки високодисперсного Nb_2O_5 містять всі види пор.

Значне зменшення питомої поверхні спостерігається після МХВО. В цих умовах (особливо при 200°C) спостерігається також збільшення V_{Σ} та $V_{\text{ме}}$, очевидно, за рахунок формування додаткової поруватості та утворення більш щільної кристалічної фази.

Останнє підтверджується формою ізотерми адсорбції-десорбції азоту, яка містить чітку петлю гістерезиса, близьку до типу НІ (крива z). Розмір мезопор, розрахований з кривих розподілу об'єму пор за розмірами, складає 3.5 нм . Але якщо після МХВО при 200°C макропори відсутні, а мікропори ще зберігаються, то в результаті підвищення температури до 250°C значна частина об'єму пор ($0.29 \text{ см}^3/\text{г}$ або 78% від загального об'єму пор) представлена макропорами. Останнє пов'язано, очевидно, з кристалізацією аморфної частини оксиду.

Максимальне зменшення питомої поверхні та об'єму пор відбувається під час МХО (табл. 3, зразки 6–9), що як вже відзначалось вище, характерно для високодисперсних порошоків. Раніше аналогічний результат було отримано для поруватого та непоруватого кремнезему [28].

Таблиця 3. Параметри поруватості структури зразків на основі оксиду ніобію з питомою поверхнею $355 \text{ м}^2/\text{г}$

Умови обробки	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ме}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мі}}, \text{ см}^3/\text{г}$
Вихідний	355	0.29	0.29	0.12	0.10
УЗО 0.5 год	333	0.31	0.30	0.14	0.09
УЗО 1 год	321	0.32	0.32	0.17	0.09
МХВО 200°C	144	0.39	0.39	0.36	0.04
МХВО 250°C	55	0.37	0.07	0.08	–
МХО повітря 600 об/хв	46	0.43	0.12	0.12	–
МХО вода 600 об/хв	282	1.02	0.20	0.19	–
МХО повітря 850 об/хв	14	0.19	0.06	0.06	–
МХО вода 850 об/хв	8	0.55	0.02	0.02	–

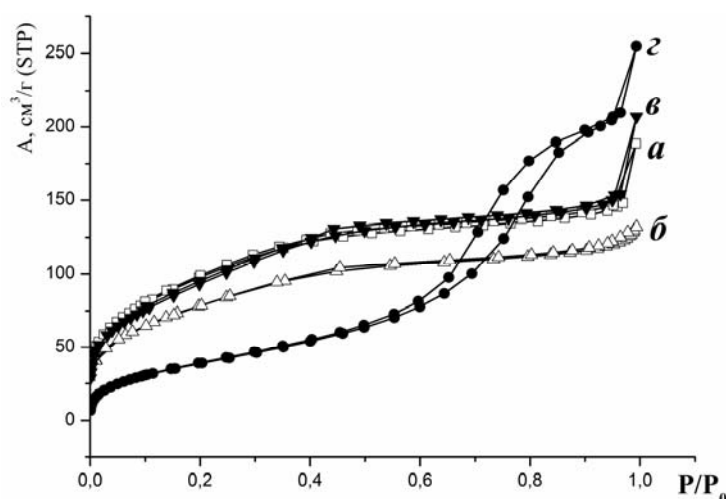


Рис. 6. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для зразків рентеноаморфного $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}355$: вихідний (a), після МХО у воді 600 об/хв (b), після УЗО протягом 1 год (c), після МХВО при 200°C (z)

Модифікування ксерогелю оксиду ніобію.

Вихідний ксерогель пентаоксиду ніобію, отриманий золь-гель методом (зразок 5 з табл. 1), як вказувалось вище, є рентгеноаморфним. Але, на відміну від високодисперсного порошку, МХвО оксиду ніобію, осадженого з водно-метанольного розчину, у вигляді вологого гелю та сухого ксерогелю не призводить до утворення кристалічних фаз навіть при 200–250 °С: на дифрактограмах модифікованих зразків наявні тільки гало в області 20–30 та 45–55° (подібні до тих, які є на кривій *a* на рис. 4). Тільки для зразка, модифікованого у вигляді вологого гелю, на фоні гало проявляється рефлекс при $2\theta=27.7^\circ$, що може свідчити про зародження гесагональної фази Nb₂O₅, яка часто формується саме з гелеподібних осадів, отриманих у водному середовищі [29–31]. МХО ксерогелю на повітрі та у воді тим більше не сприяє його кристалізації (скоріше – спричинює розупорядкування структури).

Ксерогель має достатньо велику питому поверхню та значний вміст мікропор, тобто також належить до високодисперсних матеріалів. Результати, узагальнені в табл. 4 та на рис. 7, свідчать, що під час модифікування цього зразка відбувається кардинальна трансформація поруватої структури. Зокрема, ізотерма адсорбції-десорбції для вихідного ксерогелю, подібна за формою до типу I, але з вузьким гістерезисом (типу H4) в широкій області p/p_0 , після сухої МХО перетворюється в ізотерму типу II також з вузькою петлею гістерезису, але з формою H3, та різким асимптотичним підйомом в області p/p_0 , близьких до 1. Останнє вказує на деяке зростання об'єму сорбційних пор V_s , очевидно, внаслідок утворення в структурі цього зразка

макропор з розміром 50–300 нм (приблизно 20 % від величини V_s) чи порозності, оскільки сам зразок є порошком, утвореним внаслідок руйнування гранул вихідного ксерогелю. З іншого боку, внаслідок МХО питома поверхня, як і у випадку високодисперсного порошку Nb₂O₅, помітно знижується.

Значно більші зміни спричинює МХвО у вигляді вологого гелю та сухого ксерогелю. Так, ізотерми, отримані для цих зразків, належать до типу IV з петлею форми H2. Питома поверхня внаслідок МХвО збільшується в 1.5–2 рази, сорбційний об'єм пор – в 3–4 рази (в основному – за рахунок збільшення об'єму мезопор V_{me}). Як видно, особливо значне зростання відбувається після обробки гелю. Такий ефект може бути пов'язаний з двома факторами: 1) утворенням дрібнокристалічної (але рентгеноаморфної) більш щільної фази в гідротермальних умовах, про що йшла мова вище; слід відзначити, що такі ефекти неодноразово описані в літературі для оксидів та гідроксидів [13, 14]; 2) формуванням в модифікованих зразках більш відкритої та доступної для молекул адсорбату (азоту) поруватої структури у порівнянні з вихідним ксерогелем. Останнє спричинено, очевидно, процесами масопереносу по механізму пере конденсації, який характерний для гідротермальних умов, внаслідок чого збільшується розмір глобул гелю, зменшуються капілярні сили при сушці, і скелет гелю в меншій мірі стискається. Як наслідок, зростають об'єм та розмір пор. Зміни типу ізотерми адсорбції та форми петлі гістерезису внаслідок МХО та МХвО свідчать про зміну форми пор і, відповідно, морфології частинок, які формують каркас ксерогелю.

Таблиця 4. Параметри поруватої структури зразків на основі ксерогелю оксиду ніобію (зразок 5)

Умови обробки	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{me}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{mi}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{me}, \text{ нм}$
Вихідний	164	0.28	0.10	0.03	0.065	3.4
МХО ксерогель 300 об/хв повітря	117	0.35	0.135	0.09	0.04	3.3
МХвО ксерогель 200 °С	253	0.32	0.30	0.23	0.08	4.3
МХвО гель 200 °С	322	0.47	0.38	0.29	0.09	4.3

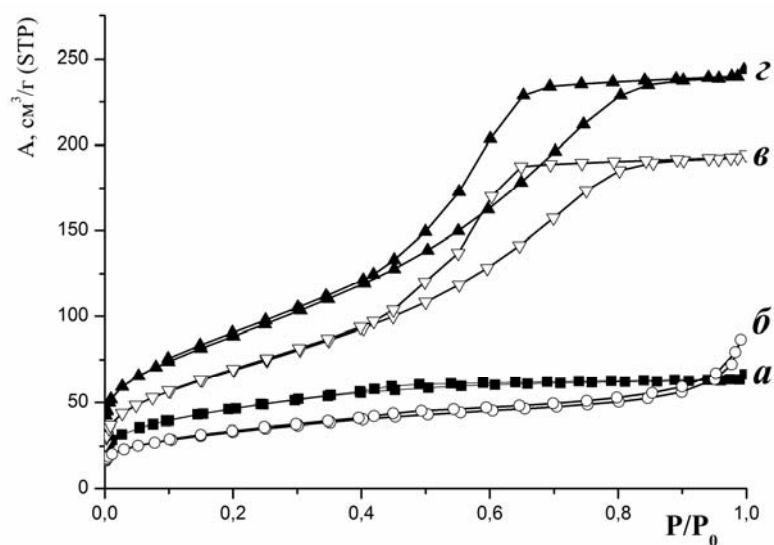


Рис. 7. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для зразків Nb_2O_5 ксерогелю: вихідний (а), після МХО на повітрі при 300 об/хв (б), після МХО ксерогелю при 200 °С (в), після МХО гелю при 200 °С (г)

Слід також звернути увагу на перевищення значень V_{Σ} над значеннями V_s для всіх зразків (табл. 4, стовпчики 4 та 5, відповідно), що свідчить про наявність в структурі макропор. Це може бути пов'язано з тим, що осадження гелю здійснювалось в водно-спиртовому середовищі. Тому під час його сушки можливо утворення зразків типу аерогелю з утворенням крупних пор, як це описано для інших оксидів [14]. Таким чином, в результаті мікрохвильової обробки формується мікро-мезопорувата (ксерогель) чи мікро-мезо-макропорувата структура (гель) з переважанням мезопор з розміром 4.3 нм.

Електронні спектри вихідного та модифікованих ксерогелів (рис. 8) за положенням основних смуг та краю поглинання λ більш подібні до спектрів, отриманих для високодисперсних порошоків (рис. 5). Під впливом МХвО гелю спостерігається помітний батохромний зсув λ : від 352 нм для вихідного зразка до 380 нм для модифікованого. Це спричинює звуження забороненої зони від 3.52 до 3.26 еВ. Навпаки, суха МХО спричинює деяке гіпсохромне зміщення краю поглинання – до 341 нм та відповідне розширення забороненої зони – до 3.64 еВ. Слід також додати, що всі зразки ксерогелю виявляють поглинання у видимій області спектра (вставка до рис. 8).

Фотокаталітичні властивості вихідних та модифікованих зразків.

Слід зазначити, що пентаоксид ніобію як фотокатализатор вивчений набагато менше, ніж діоксид титану. Вище було вказано, що зразки оксиду ніобію були випробувані в процесі деградації родаміну Б у водних розчинах під дією видимого світла, оскільки, як видно з рис. 3, вставок до рис. 5 та 8, вони поглинають випромінювання з довжиною хвилі > 400 нм (необхідна умова фотокаталітичної активності). Для порівняння деякі зразки досліджувались в умовах УФ-опромінення. Особливість родаміну Б в тому, що він часто на першій стадії піддається ступінчатому дестилюванню, яке супроводжується зміщенням максимуму поглинання в його електронному спектрі в короткохвильову область, тобто відбувається гіпсохромний зсув [32, 33], хоча є приклади його безпосереднього розкладу [33]. Тому характер змін в спектрах розчинів барвника після деградації може бути різним. Перший варіант – поступовий (з часом реакції) гіпсохромний зсув максимуму смуги поглинання 553 нм через 4 проміжні (або менше) стадії до 498–500 нм, що відповідає утворенню родаміну 110 [32]. Другий варіант – зменшення інтенсивності смуги при 553 нм без помітного зміщення її максимуму. Він відповідає руйнуванню хромофорного кільця

молекули родаміну Б без проміжного деетилування.

В цілому, фотокаталітична активність залежить від сукупності багатьох фізико-хімічних властивостей каталізаторів [34]: кристалічної структури та фазового складу, питомої поверхні та її доступності для субстрату й опромінення, будови поверхні (перш за все, ступеня її гідроксилювання), вмісту домішок та структурних дефектів (extrinsic and intrinsic defects) і, як результат, електронних характеристик (в т.ч. ширини забороненої зони). Виокремити вплив кожного з перерахованих факторів дуже важко, оскільки в результаті, як правило, маємо справу з кумулятивним ефектом дії декількох з них. Тим не менше, при

обговоренні отриманих результатів спробуємо встановити певні кореляції між фізико-хімічними та каталітичними властивостями.

Так, нами досліджено три порошки (Nb_2O_5 -2, -355 та -474) та ксерогель Nb_2O_5 , які різняться величиною питомої поверхні S більш, ніж на два порядки – відповідно, 2, 355, 474 та $164 \text{ м}^2/\text{г}$. В результаті виявлено досить чітку залежність фотокаталітичної активності високодисперсних порошоків (табл. 5, зразки 6–11) від значення S як у видимій, так і в УФ-області – чим вища питома поверхня, тим більші значення константи швидкості деструкції K_d одержано, що є загальновідомим фактом.

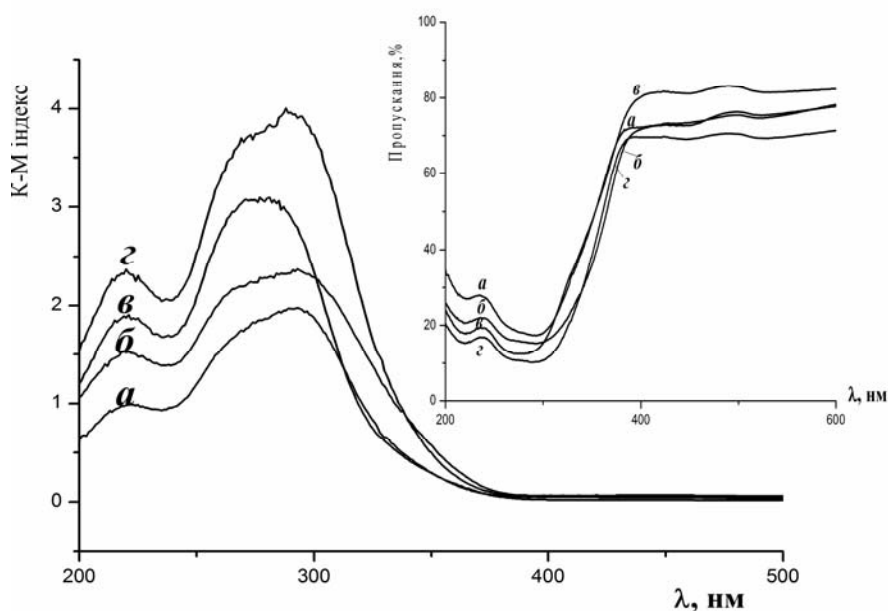


Рис.8. Електронні спектри для зразків Nb_2O_5 ксерогелю: вихідний (а), після МХВО гелю при 200°C (б), після МХО на повітрі при 300 об/хв (в), після МХВО ксерогелю при 200°C (з)

Незважаючи на те, що поглинання видимого світла для них не перевищує 10 % (рис. 5), як вихідні, так і піддані УЗО, МХО та МХВО зразки на основі порошоків Nb_2O_5 -474 та Nb_2O_5 -355 продемонстрували найвищу фотокаталітичну активність. Так, значення константи швидкості деградації для них знаходиться в межах $2\text{--}11 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Це може пояснюватись тим, що вони мають найвищу та найбільш доступну для молекул барвника поверхню, що пов'язано з їх вільно-дисперсною будовою. Внесок інших факторів визначити важко, хоча внаслідок

модифікування змінюється їх кристалічна структура (рис. 4) та ширина забороненої зони E_g (табл. 5, стовпчик 5). Можливо, що вирішальну роль для цих зразків відіграє саме величина їх питомої поверхні.

Вплив різного виду модифікування видно з рис. 9, на якому представлено кінетичні криві, отримані для Nb_2O_5 -2 після сухої МХО при 300 і 600 об/хв, МХВО й УЗО (табл. 5, зразки 1–5). Ці криві задовільно описуються кінетичним рівнянням першого порядку. Оскільки питома поверхня модифікованих зразків досить близька, то різниця в

величинах K_d , які знаходяться в межах $1-2.5 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ (для вихідного зразка – $0.8 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$), очевидно, визначається наявністю дефектів структури та ступенем гідроксилювання поверхні, які впливають на величину E_g , [34]. Очевидно, що після МХО збільшується дефектність, а відтак – і поглинання

видимого світла (рис. 3), а внаслідок МХВО й УЗО у водному середовищі може дещо зростати концентрація поверхневих ОН-груп. Ці структурні зміни та зменшення ширини забороненої зони і можуть спричинювати зростання активності модифікованих зразків у порівнянні з вихідним порошком.

Таблиця 5. Деякі характеристики каталізаторів та результати фотокаталітичної деградації родаміну Б під дією видимого світла

Зразок	S_s , м ² /г	E_g , еВ	$K_d \cdot 10^5$, с ⁻¹
Nb ₂ O ₅ -2 вихідний	2.0	3.27	0.8
Nb ₂ O ₅ -2 суха МХО 300 об/хв	2.8	3.05	2.5
Nb ₂ O ₅ -2 суха МХО 600 об/хв	4.9	3.05	1.8
Nb ₂ O ₅ -2 УЗО 1 год	2.8	2.99	1.2
Nb ₂ O ₅ -2 МХВО 200 °С	1.8	3.02	1.0
Nb ₂ O ₅ -474 вихідний	474	3.81	110
Nb ₂ O ₅ -355 вихідний	355	3.77	90
Nb ₂ O ₅ -355 УЗО 1 год	321	3.67	73
Nb ₂ O ₅ -355 МХО вода 600 об/хв	282	3.60	56
Nb ₂ O ₅ -355 МХВО 200 °С	144	3.64	37
Nb ₂ O ₅ -355 суха МХО 600 об/хв	46	3.51	20
Ксерогель Nb ₂ O ₅ вихідний	164	3.52	2.0
Ксерогель Nb ₂ O ₅ суха МХО 300 об/хв	117	3.64	4.2
Ксерогель Nb ₂ O ₅ МХВО 200 °С	253	3.51	2.3
Ксерогель Nb ₂ O ₅ МХВО гель 200 °С	322	3.26	2.5

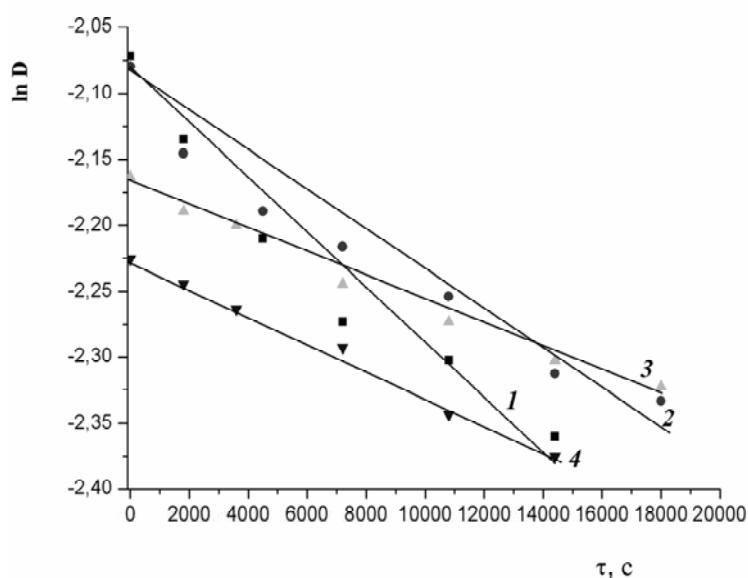


Рис. 9. Кінетичні криві для зразків Nb₂O₅-2: після МХО на повітрі при 600 об/хв (1), 300 об/хв (2), МХВО при 200 °С (3) та УЗО протягом 1 год (4)

Спектри, подані на рис. 10, ілюструють різні механізми фотодеградації родаміну Б з використанням різних зразків Nb_2O_5 . Так, порошок Nb_2O_5 -355, на відміну від деяких зразків TiO_2 , для яких спостерігається ступінчате деетилування родаміну Б [32, 35], сприяє швидкому (протягом 10 хв), по суті одноступінчатому, деетилуванню до родаміну 110 (максимум при 498–500 нм) з подальшим зменшенням інтенсивності цієї смуги (рис. 10 а). Слід звернути увагу на збільшення інтенсивності смуги родаміну 110 (498 нм) у порівнянні зі смугою родаміну Б (553 нм). В той же час, виходячи зі співвідношення їх коефіцієнтів екстинкції, при повному деетилуванні інтенсивність смуги при 498 нм повинна складати 70 % інтенсивності смуги при 553 нм [35, 36]. Тому зростання інтенсивності смуги 498 нм можна пояснити тільки десорбцією частини барвника з поверхні каталізатора внаслідок швидкого деетилування. При цьому треба врахувати, що величина адсорбції родаміну Б

на темновій стадії значна із-за великої питомої поверхні каталізатора: так, оптична густина для смуги 553 нм знижується з 0.18 для вихідного розчину до 0.035 для розчину після стадії адсорбції. Будова молекули родаміну Б передбачає його специфічну адсорбцію на гідроксильованій поверхні тільки через карбоксильну групу, оскільки атоми азоту як можливі центри адсорбції екрановані етильними групами. Після видалення цих груп атоми азоту стають більш доступними і можлива переорієнтація адсорбованих молекул, а також їх десорбція. В подальшому відбувається досить швидко зниження інтенсивності смуги при 498 нм, Останнє, очевидно, свідчить вже про руйнування хромофорного кільця в молекулі барвника – як при УФ-, так і при видимому опроміненні. Константа швидкості цього процесу, розрахована по інтенсивності смуги 498 нм, досягає $3.3 \cdot 10^{-4}$ та $4.2 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ при деградації, відповідно, в УФ та видимій області.

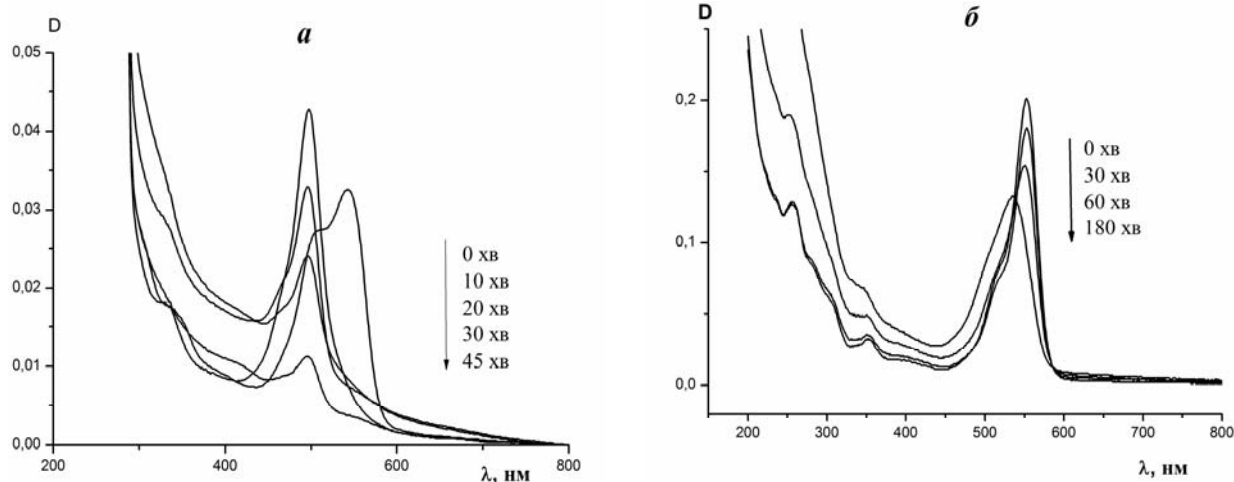


Рис. 10. Електронні спектри поглинання розчину родаміну Б після деградації шляхом опромінення видимим світлом в присутності зразка Nb_2O_5 -355: вихідного (а) та ксерогелю, підданого сухій МХО (б)

Рис. 10 б демонструє зміни спектру розчину родаміну Б з часом опромінення для ксерогелю Nb_2O_5 , підданого сухій МХО (аналогічний характер змін зафіксований для вихідного та всіх модифікованих ксерогелів). Видно, що характер змін спектра інший, ніж для високодисперсних порошоків, а саме – відбувається поступове зменшення інтенсивності смуги 553 нм і тільки через

180 хв спостерігається деяке її зміщення: до 535 нм. Загалом, фотокаталітична активність зразків ксерогелю Nb_2O_5 , незважаючи на їх високу питому поверхню (табл. 4), знаходиться на одному рівні зі зразками на основі грубодисперсного порошку (Nb_2O_5 -2). Так, величина K_d складає 2 та $2.3\text{--}2.5 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, відповідно, для вихідного та модифікованих шляхом МХВО зразків (табл. 5, зразки 12–15).

Це може бути пов'язано з тим, що ксерогелі є зв'язно-дисперсними та великою мірою мікропоруватими. Тому велика частина поверхні може бути недоступною для молекул барвника та опромінення на відміну, наприклад, від вільно-дисперсних порошків Nb₂O₅-355 та -474. Підтвердження цьому є зменшення оптичної густини розчину після темної адсорбції з 0.18 тільки до 0.15 (рис. 10 б). Деяке зростання K_d для зразків, модифікованих в гідротермальних умовах (МХВ) може бути пов'язано зі підвищенням долі мезопор в цих зразках та збільшенням їх розміру у порівнянні з вихідним ксерогелем (табл. 4). Слід додати, що подібні результати були нами отримані при порівнянні фотокаталітичної деградації родаміну Б з використанням суміші грубодисперсних порошків ZnO-SnO₂ та їх співосадженої композиції [37]. Тільки суха МХО ксерогелю спричинює значний ріст константи швидкості деградації родаміну, а саме – більш, ніж у два рази: до $4.2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$. Можлива причина останнього – утворення структурних дефектів, яке відбувається саме під час сухої МХО [21].

Механо- та сонокаталітичні властивості вихідних та модифікованих зразків. В процесі механохімічної деградації сафраніну досліджено 4 вихідних зразки Nb₂O₅ – з питомою поверхнею 0.1, 2, 355 та 474 м²/г та декілька модифікованих на їх основі. З порошку Nb₂O₅-2 шляхом термічної обробки додатково отримано зразки з проміжними значеннями питомої поверхні між 0.1 та 2 м²/г.

В сонодеградації використано порошки Nb₂O₅-2 та Nb₂O₅-355.

При механокаталізі виявлено залежність між величинами константи швидкості деструкції та питомою поверхнею каталізатора, подібну до описаної раніше для діоксиду титану та ніобату літію [38, 39], а саме – антибатну. У випадку з пентаоксидом ніобію отримана залежність може бути задовільно апроксимована двома практично прямолінійними відрізками, що перетинаються, тобто ламаною лінією (рис. 11). Ділянка цієї ламаної, що відповідає каталізаторам з невисокою питомою поверхнею, має значно більший нахил до осі ординат (її відсутність на аналогічних залежностях, отриманих в роботах [38, 39], може бути пов'язано з тим, що в них не досліджувались каталізатори з питомою поверхнею < 2 м²/г). Це означає що величина K_d різко зростає зі зменшенням поверхні каталізатора. Такий ефект може пояснюватись тим, що при механокаталізі важливу роль відіграє не питома поверхня вихідного каталізатора, а кількість свіжих поверхонь, які формуються в результаті процесів диспергування. Так, питома поверхня найбільш грубодисперсного зразка (Nb₂O₅-0.1) в результаті механокаталізу зросла майже на два порядки – до 8.9 м²/г, тобто виникла максимальна кількість нових поверхонь. Для цього каталізатора величина K_d – найвища: $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Це значення знаходиться на рівні найактивніших механокаталізаторів, випробуваних раніше (діоксид титану та ніобат літію).

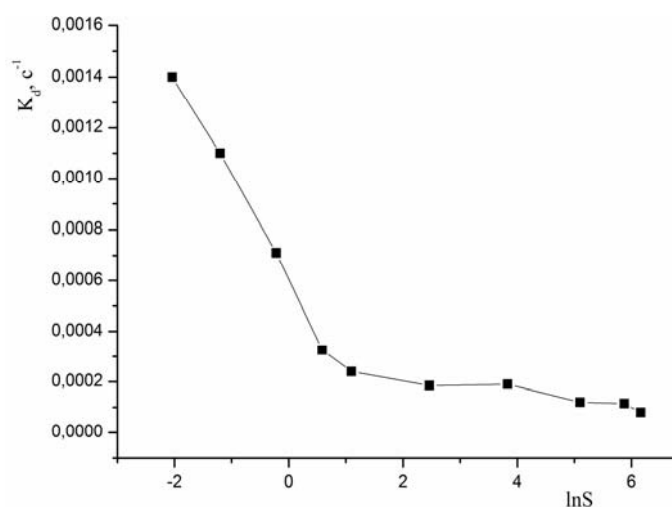


Рис. 11. Залежність між величинами константи швидкості деструкції та питомою поверхнею каталізатора

В той же час, ефективність ультразвукової деградації сафраніну в присутності оксиду ніобію визначається, перш за все, величиною його питомої поверхні. Так, при використанні зразка $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-2}$ як каталізатора при УЗО отримано значення $K_d = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Зразок $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-355}$ демонструє на порядок вищу активність: $K_d = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Очевидно, процеси диспергування під час УЗО відіграють незначну роль. Тому такий ефект, як при механокаталізі, не спостерігається. Подібні результати було отримано для сонодеградації сафраніну в присутності різних форм діоксиду титану, активність якого була нижчою: $K_d = 1\text{--}5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ [38].

ВИСНОВКИ

Досліджено модифікування пентоксиду ніобію різного походження та структури шляхом механохімічної, мікрохвильової та ультразвукової обробки. Встановлено, що високодисперсні рентгеноаморфні порошки та ксерогель кристалізуються в результаті МХВО. При цьому питома поверхня вільнодисперсних порошків знижується при всіх видах обробки, а поверхня ксерогелю зростає внаслідок МХВО. В обох випадках збільшується об'єм пор та формується мезомакропорувата структура з однорідною

мезопоруватою складовою. Питома поверхня грубодисперсного порошку дещо зростає після МХО та УЗО. В результаті модифікування, як правило, зменшується ширина забороненої зони та збільшується поглинання видимого світла. Таким чином, МХО, МХВО та УЗО промислових реактивів дозволяють регулювати питому поверхню, порувату та кристалічну структуру, електронні характеристики Nb_2O_5 . Внаслідок цього змінюється його фотокаталітична активність, перш за все під дією видимого опромінення. Максимальну активність продемонстрували високодисперсні порошки, причому активність прямо пропорційна величині їх питомої поверхні. Такі каталізатори сприяють швидкому деетилуванню родаміну Б з наступним розщепленням хромофорних кілець. В той же час, ксерогелі спричинюють руйнування молекули барвника без проміжної стадії деетилування. Всі зразки Nb_2O_5 проявляють соно- та механокаталітичну активність в процесі деградації сафраніну Т. При цьому швидкість деградації прямо пропорційна величині питомої поверхні каталізатора в першому випадку та обернено-пропорційна – в другому.

Модифицирование и каталитические свойства пентаоксида ниобия

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

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, svkhal@ukr.net*

*Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University
M.C. Skłodowska Sq. 3, Lublin, 20-031, Poland*

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Осуществлена механохимическая, микроволновая и ультразвуковая обработка пентаоксида ниобия разного происхождения (порошки и ксерогели) и с разной величиной удельной поверхности - в интервале 0.1–474 м²/г. Установлена возможность регулирования удельной поверхности, пористой и кристаллической структуры, электронных свойств Nb_2O_5 . Изучено влияние физико-химических характеристик на фотокаталитическую активность. Показано, что самую высокую активность в процессе фотодегградации родамина Б под действием видимого света имеют высокодисперсные порошки с максимальной удельной поверхностью. Все образцы Nb_2O_5 проявляют активность при соно- и механодеградации сафранина Т.

Ключевые слова: *пентаоксид ниобия, дисперсность, механохимическая, микроволновая и ультразвуковая обработки, пористая и кристаллическая структура, фотодегградация, соно – и механокаталитическая активность*

The modification and catalytic properties of niobium pentoxide

V.V. Sydorчук, S.V. Khalameida, J. Skubiszewska-Zięba, L.O. Davydenko, V.O. Zazhigalov

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine

13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, svkhal@ukr.net

Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University

M.C. Skłodowska Sq. 3, Lublin, 20-031, Poland

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

We have studied mechanochemical, microwave, and ultrasonic treatments of niobium pentoxide of different origin and specific surface area (0.1-474 m²/g). The aims of work were: examination of crystal, porous, and electronic structure of obtained products, evaluation of their photocatalytic activity under visible light as well as mechano- and sonocatalytic degradation of dyes. We used XRD and DTA-TG analysis, UV-Vis spectroscopy, adsorption-desorption of nitrogen for characterization of initial and modified samples. We have found that high-dispersed X-ray amorphous powders and xerogel are crystallized only under microwave treatment. Simultaneously, the reducing in the specific surface area of powders, but increasing it for xerogel as well as the formation of meso-macroporous structure with uniform mesoporous fraction takes place. The narrowing of band gap and increase of adsorption of visible light occurs after modification, as a rule. As a result, photocatalytic activity of modified Nb₂O₅ under visible irradiation significantly increases. All Nb₂O₅ samples show sono- and mechanocatalytic activity in the degradation of Safranin T. The rate of degradation is directly proportional to the specific surface area of the catalyst in the first case and reverse proportional - in the second.

Keywords: niobium pentoxide, dispersity, mechanochemical, microwave and sonochemical treatments, porous and crystalline structure, photodegradation, sono- and mechanochemical activity

ЛІТЕРАТУРА

1. *Borowski M.* Perovskites: Structure, Properties and Uses. ISBN: 978-1-61668-525-6. – New York: Nova Science Publishers, 2010.
2. *Volk T., Wohlecke M.* Lithium niobate. Defects, Photorefraction and Photoelectric Switching. – Berlin-Heidelberg: Springer. 2008. – 245 p.
3. *Сидорчук В., Халамейда С., Зажигалов В.* Дослідження взаємодії в системі сполука літію – оксид ніобію при механохімічній обробці // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 1. – С. 53-60.
4. *Khalameida S., Sydorчук V., Leboda R. et al.* Prepared of nanodispersed lithium niobate by mechanochemical route // J. Therm. Anal. Calorim. – 2014. – V. 115, N 1. – P. 579–586.
5. *Aegerter A.M.* Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2001. – V. 68, N 3–4. – P. 401–422.
6. *Tanabe K.* Catalytic application of niobium compounds // Catal. Today. – 2003. – V.78, N 1–4. – P. 65–77.
7. *Wieczorek-Ciurowa K., Gamrat K.* Mechanochemical synthesis as an example of green processes // J. Therm. Anal. Calor. – 2007. – V. 88, N 1. – P. 213–217.
8. *Cintas P., Luche J. L.* Green Chemistry. The sonochemical approach // Green Chemistry. – 1999. – V. 1. – P. 115–125.
9. *Byrappa K., Adschiri T.* Hydrothermal technology for nanotechnology // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. – 2007. – V. 53, N 2. – P. 117–166.
10. *Gedanken A.* Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials // Ultrason. Sonochem. – 2004. – V. 11. – P. 47–55.
11. *Boldyrev V.V.* Mechanochemistry and sonochemistry // Ultrason. Sonochem. – 1995. – V. 2, N 2. – P. 143–145.
12. *Varma R.S.* “Greener” chemical synthesis using mechanochemical mixing or microwave and ultrasound irradiation // Green Chem. Lett. Rev. – 2007. – V. 1. – P. 20–30.
13. *Leboda R., Charnas B., Sidorчук V.V.* Physicochemical and technological aspects of hydrothermal modification of complex sorbents and catalysts. Part I. Modification of porous and crystalline structures // Adsorp. Sci. Technol. – 1997. – V. 15, N 3. – P. 189–214.
14. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 440 с.
15. *Parsons S.* Advanced oxidative processes for water and wastewater treatment, IWA Publishing, UK, 2004.

16. *Bruckman A., Krebs A., Bolm C.* Organocatalytic reactions: effects of ball milling, microwave and ultrasound irradiation // *Green Chem.* – 2008. – V. 10, N 11. – P. 1131–1141.
17. *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, N 1. – P. 133–139.
18. *Wu T.-N.* Environmental perspectives of microwave applications as remedial alternatives: Review // *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management.* – 2008. – V. 12, N 12. – P. 102–115.
19. *Bayot D.A., Devillers M.M.* Precursors routes for the preparation of Nb based multimetallic oxides, *Progress in Solid State Chemistry Research.* Buckley R.W. (Ed.). – New York: Nova Science Publishers, 2007. – P. 117–164.
20. *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, N 2. – P. 464–469.
21. *Хайніке Г.* Трибохимия. – Москва: Мир, 1977. – 582 с.
22. *Suslick K.S., Hyeon T., Fang M., Cichowlas A.* Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts // *Mater. Sci. Eng.* – 1995. – V. 204, N 1–2. – P. 186–192.
23. *Kim S.-Y., Chang T.-S., Shin C.-H.* Enhancing effects of ultrasound treatment on the preparation of TiO₂ photocatalysts // *Catal. Lett.* – 2007. – V.118, N 3. – P. 224–230.
24. *Marković S., Mitrić M., Starčević G., Uskoković D.* Ultrasonic agglomeration of barium titanate powder // *Ultrason. Sonochem.* – 2008. – V. 15, N 1. – P. 16–20.
25. *Franco F., Pérez-Maqueda L.A., Pérez-Rodríguez J.L.* The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 274, N 1. – P. 107–117.
26. *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.
27. *Lemercier 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, N 4. – P. 679–684.
28. *Sydorchuk V., Khalameida S., Zazhigalov V. et al.* Influence of mechanochemical activation in various media on structure of porous and non-porous silicas // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – V. 257, N 2. – P. 446–450.
29. *Zhao Y., Zhou X., Ye L., Tsang S.C.E.* Nanostructured Nb₂O₅ catalysts // *Nano Reviews.* – 2012. – V. 3. – P. 17631.
30. *Li G., Wang X., Ma X.* Tetra nial VNb₉O_{24.9}-based nanorods: a novel form of lithium battery anode with superior cyclability // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V. 1. – P. 12409–12412.
31. *Pan L., Wang Y., Wang X.J. et al.* Hydrogen photochromism in Nb₂O₅ powders // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16, N 38. – P. 20828–20833.
32. *Chen F., Zhao J., Hidaka H.* Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO₂/SiO₂ composite photocatalyst // *Int. J. Photoenergy.* – 2003. – V. 5, N 4. – P. 209–217.
33. *Fu H., Zhang S., Xu T., Zhu Y., Chen J.* Photocatalytic degradation of RhB by fluorinated Bi₂WO₆ and distributions of the intermediate products // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – V. 42, N 6. – P. 2085–2091.
34. *Крюков А.И., Строук А.Л., Кучмий С.Я., Походенко В.Д.* Нанофотокатализ. – Киев: Академперіодика, 2013. – 618 с.
35. *Wu T., Liu G., Zhao J. et al.* Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of Rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, N 30. – P. 5845–5851.
36. *Fan Y., Chen G., Li D. et al.* Highly selective deethylation of rhodamine B on TiO₂ prepared in supercritical fluids // *Int. J. Photoenergy.* – 2012. – V. 2012. – P. 173865–173872.
37. *Сидорчук В., Халамейда С., Давиденко Л., Закутевський О.* Фізико-хімічні та фотокаталітичні дослідження композиції ZnO-SnO₂ еквімолярного складу, модифікованої шляхом гідротермальної та термічної обробки // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2017. – Т.8, № 2. □ С. 120–132.
38. *Сидорчук В., Халамейда С., Skubiszewska-Zięba J., u др.* Механохимическая деструкция сафранина Т, катализируемая оксидами // *Журн. прикл. химии.* – 2012. – Т. 85, № 2. – С. 198–201.
39. *Сидорчук В., Халамейда С., Skubiszewska-Zięba J. та ін.* Фото- та механокаталітична деградація сафраніну Т в присутності дисперсного ніобату літію // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2012. – Т. 3, № 3. – С. 265–272.
40. *Халамейда С.В., Сидорчук В.В., Зажигалов В.О. та ін.* Механохімічна, мікрохвильова та ультразвукова деградація сафраніну в присутності різних форм діоксиду титану // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2011. – Т. 2, № 3. – С. 235–241.

REFERENCES

- Borowski M. *Peroovskites: Structure, Properties and Uses*. (Nova Science Publishers, 2010).
- Volk T., Wohlecke M. *Lithium niobate. Defects, Photorefraction and Photoelectric Switching*. (Berlin-Heidelberg: Springer. 2008).
- Sydorchuk V., Khalameida S., Zazhigalov V. Study of interaction in the system lithium compound – niobium oxide under mechanochemical treatment. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2012. **3**(1):53. [in Ukrainian].
- Khalameida S., Sydorchuk V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Zazhigalov V. Prepared of nanodispersed lithium niobate by mechanochemical route. *J. Therm. Anal. Calorim*. 2014. **115**(1):579.
- Aegerter A.M. Sol–gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2001. **68**(3–4): 401.
- Tanabe K. Catalytic application of niobium compounds. *Catal. Today*. 2003. **78**(1–4): 65.
- Wieczorek-Ciurowa K., Gamrat K. Mechanochemical synthesis as an example of green processes. *J. Therm. Anal. Calor*. 2007. **88**(1): 213.
- Cintas P., Luche J. L. Green Chemistry. The sonochemical approach. *Green Chemistry*. 1999. **1**(3):115.
- Byrappa K., Adschiri T. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater*. 2007. **53**(2):117.
- Gedanken A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrason. Sonochem*. 2004. **11**(2): 47.
- Boldyrev V.V. Mechanochemistry and sonochemistry. *Ultrason. Sonochem*. 1995. **2**(2):143.
- Varma R.S. “Greener” chemical synthesis using mechanochemical mixing or microwave and ultrasound irradiation. *Green Chem. Lett. Rev*. 2007. **1**(1): 20.
- Leboda R., Charnas B., Sidorchuk V.V. Physicochemical and technological aspects of hydrothermal modification of complex sorbents and catalysts. Part I. Modification of porous and crystalline structures. *Adsorp. Sci. Technol*. 1997. **15**(3):189.
- Phenelonov V.B. *Introduction to the physical chemistry of forming supramolecular structures of adsorbents and catalysts*. (Novosibirsk: SO RAN, 2004). [in Russian].
- Parsons S. *Advanced oxidative processes for water and wastewater treatment*. (IWA Publishing, UK, 2004).
- Bruckman A., Krebs A., Bolm C. Organocatalytic reactions: effects of ball milling, microwave and ultrasound irradiation. *Green Chem*. 2008. **10**(11): 1131.
- Cotto M.C., Emiliano A., Nieto S., Duconge J., Roque-Malherbe R. Degradation of phenol by mechanical activation of a rutile catalyst. *J. Colloid Interface Sci*. 2009. **339**(1): 133.
- Wu T.-N. Environmental perspectives of microwave applications as remedial alternatives: Review. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*. 2008. **12**(12): 102.
- Bayot D.A., Devillers M.M. *Precursors routes for the preparation of Nb based multimetallic oxides*. Progress in Solid State Chemistry Research, Buckley R.W. (Ed.) (New York: Nova Science Publishers, 2007.).
- Gupta V.K, Jain R., Mittal A., Mathur M. Sikarwar S. Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO₂ catalyst. *J Colloid Interface Sci*. 2007. **309**(2): 464.
- Heinike G. *Tribochemistry*. (Moscow: Mir, 1977). [in Russian].
- Suslick K.S., Hyoen T., Fang M., Cichowlas A. Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts. *Mater. Sci. Eng*. 1995. **204**(1–2): 186.
- Kim S.-Y., Chang T.-S., Shin C.-H. Enhancing effects of ultrasound treatment on the preparation of TiO₂ photocatalysts. *Catal. Lett*. 2007. **118**(3): 224.
- Marković S., Mitrić M., Starčević G., Uskoković D. Ultrasonic agglomeration of barium titanate powder. *Ultrason. Sonochem*. 2008. **15**(1): 16.
- Franco F., Pérez-Maqueda L.A., Pérez-Rodríguez J.L. The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite. *J. Colloid Interface Sci*. 2004. **274**(1): 107.
- 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. **42**(17): 7180.
- Lemercier 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. **58**(4): 679.
- Sydorchuk V., Khalameida S., Zazhigalov V., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Wieczorek-Ciurowa K. Influence of mechanochemical activation in various media on structure of porous and non-porous silicas. *Appl. Surf. Sci*. 2010. **257**(2): 446.
- Zhao Y., Zhou X., Ye L., Tsang S. C. E. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. *Nano Reviews*. 2012. **3**: 17631.
- Li G., Wang X., Ma X. Tetra nal VNb₉O_{24,9}-based nanorods: a novel form of lithium battery anode with superior cyclability. *J. Mater. Chem. A*. 2013. **1**: 12409.
- Pan L., Wang Y., Wang X.J., Qu H., Zhao J., Li Y., Gavriluk A. Hydrogen photochromism in Nb₂O₅ powders. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2014. **16**(38): 20828.

32. Chen F., Zhao J., Hidaka H. Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO₂/SiO₂ composite photocatalyst. *Int. J. Photoenergy*. 2003. **5**(4): 209.
33. Fu H., Zhang S., Xu T., Zhu Y., Chen J. Photocatalytic degradation of RhB by fluorinated Bi₂WO₆ and distributions of the intermediate products. *Environ. Sci. Technol.* 2008. **42**(6): 2085.
34. Kryukov A., Stroyuk A., Kuchmiy S., Pokhodenko V. *Nanophotocatalysis*. (Kyiv: Nanoperiodika, 2013). [in Russian].
35. Wu T., Liu G., Zhao J., Hidaka H., Serpone N. Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions. *J. Phys. Chem. B*. 1998. **102**(30): 5845.
36. Fan Y., Chen G., Li D., Luo Y., Lock N., Jensen A.P., Mamakhel A., Mi J., Iversen S.B., Meng Q., Iversen B.B. Highly selective deethylation of rhodamine B on TiO₂ prepared in supercritical fluids. *Int. J. Photoenergy*. 2012. **2012**: 173865.
37. Sydorhuk V., Khalameida S., Davydenko L., Zakutevsky O. Physical-chemical and photocatalytic studies of equimolar composition ZnO-SnO₂ modified *via* hydrothermal and thermal treatment. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2017. **8**(2): 120. [in Ukrainian].
38. Sydorhuk V., Khalameida S., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Zazhigalov V. Mechanochemical degradation of safranin T catalyzed by oxides. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. **85**(2): 187.
39. Sydorhuk V., Khalameida S., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Zazhigalov V., Davydenko L. Photo- and mechanocatalytic degradation of safranin T in the presence of dispersed lithium niobate. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2012. **3**(3): 265. [in Ukrainian].
40. Khalameida S., Sydorhuk V., Zazhigalov V., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R. Mechanochemical, microwave and ultrasonic degradation of safranin in the presence of different titanium dioxide kinds. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2011. **2**(3): 235. [in Ukrainian].

Надійшла 05.06.2016, прийнята 18.04.2017