

УДК 544.72

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ СПОЛУК ЛІТІЮ З ПЕНТАОКСИДОМ НІОБІЮ ПРИ МЕХАНОХІМІЧНІЙ ОБРОБЦІ

В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда*, В.О. Зажигалов

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

Досліджено вплив механохімічної та наступної термічної обробки на повітрі та у воді на взаємодію карбонату та гідроксиду літію з пентаоксидом ніобію з різною питомою поверхнею. Продукти реакції вивчено за допомогою рентгенофазового та термогравіметричного аналізу, ІЧ-спектроскопії, адсорбції азоту. Встановлено, що високоенергетична механохімічна обробка сприяє частковому перетворенню карбонату літію й оксиду ніобію в метаніобат літію та активуванню реагентів, що полегшує їхню взаємодію на стадії термообробки. Аналогічні результати одержано для системи гідроксид літію – оксид ніобію. Синтезовано поруватий метаніобат літію з високою питомою поверхнею.

ВСТУП

Метаніобат літію LiNbO_3 (МНЛ), який має перовскітну структуру, належить до найперспективніших електрокерамічних матеріалів з широким колом застосування [1]. В той же час МНЛ використовується як катализатор та носій катализаторів [2, 3], виявив цікаві фотокаталітичні властивості, зокрема в процесі генерування водню [4–6]. Виходячи з останнього, а також з необхідності приготування щільної кераміки при низьких температурах, важливою задачею є синтез ніобату літію в нанодисперсному стані з високою питомою поверхнею [1, 7–9].

Найпоширеніший спосіб синтезу МНЛ – це твердофазна реакція карбонату літію та пентоксиду ніобію при температурі > 1000 °С протягом 24 годин [1, 10]. В таких умовах, внаслідок випаровування Li -компонента, може порушуватись співвідношення Li/Nb і неможливо одержати порошки з високою питомою поверхнею. Існуючі рідкофазні методи синтезу лише частково розв'язують вказану проблему, оскільки передбачають додаткову стадію термообробки прекурсорів при $500\text{--}600$ °С [1, 7–9, 11–13]. З іншого боку, відомо, що один з перспективних методів для одержання високодисперсних керамічних порошків, в тому числі перовскітів – це механохімічна обробка (МХО) [1, 14–16].

Однак для приготування ніобатів цей підхід не такий ефективний, як для інших складних оксидів. Так, ніобат натрію утворюється лише в результаті 100-годинної МХО [17], а змішаний K,Na -ніобат – після додаткової термообробки: в останньому випадку, таким чином, реалізується механохімічна активація реагентів [18]. Повідомлень про прямий механохімічний синтез МНЛ в літературі немає. Крім того, опубліковані роботи, присвячені синтезу та властивостям МНЛ, практично не містять результатів вимірювання його питомої поверхні та поруватості структури.

Метою представленого дослідження є вивчення взаємодії між деякими сполуками літію та пентаоксиду ніобію під час механохімічної та наступної термічної обробки і аналіз фазового складу та структури одержаних продуктів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як вихідні речовини були використані карбонат та моногідрат гідроксиду літію та пентаоксид ніобію з різною величиною питомої поверхні: 2 та 474 $\text{m}^2/\text{г}$, надалі $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}2$ та $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}474$ (перший з них має кристалічну структуру, а другий є рентгеноаморфним). МХО здійснювали на повітрі (суха МХО) та в воді за допомогою планетарного кульового млина Pulverisette–6 (Fritsch GmbH) з камерою,

* контактний автор svkhal@ukr.net
ХФТП 2012. Т. 3. № 1

виготовленою з нітриду кремнію. Як робочі тіла використовувались 25 куль з нітриду кремнію діаметром 10 мм (загальна маса куль – 40 г). Оскільки при синтезі МНЛ реагенти важко піддаються активуванню, було застосовано високу інтенсивність МХО – 600 та 850 об/хв. Тривалість обробки – 1–5 годин. Температура наступної термічної обробки (ТО) визначалась за результатами термогравіметричного аналізу і складала 450, 600 та 700 °С. ДТА–ТГ криві записано в інтервалі температур 20–800 °С на апараті Derivatograph-C системи F.Paulik, J.Paulik and L.Erdey (MOM) при швидкості нагрівання 10 °/хв. Рентгенофазовий аналіз (РФА) проведено на дифрактометрі PW 1830 (Philips) з використанням CuK_α випромінювання. Спектри FT-IR одержано в режимі відбиття на спектрометрі “Spectrum-One” (Perkin-Elmer) та подано в координатах рівняння Кубелки-Мунка. Для вимірювання готувалась порошкоподібна суміш зразків з висушеним бромідом калію при співвідношенні зразок : $\text{KBr} = 1 : 20$. Величини питомої поверхні S та параметри поруватості структури (об’єм та діаметр мезопор $V_{\text{ме}}$ та $d_{\text{ме}}$) розраховували з ізотерм адсорбції-десорбції азоту, які одержано з використанням аналізатора ASAP 2405N (Micromeritics Instrument Corp). Загальний об’єм пор V_Σ визначено шляхом просочування висушеної наважки зразка водою з рідкою фази.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Карбонат літію, який має температуру топлення 723 °С та розкладається лише при досягненні температури кипіння (1310 °С), важко вступає в твердофазну реакцію навіть з високодисперсним пентаоксидом ніобію. Це видно з даних ДТА-ТГ. Так, нагрівання вихідної стехіометричної суміші вказаних реагентів до 500 °С не призводить до будь-яких змін. Лише в інтервалі температур 510–745 °С спостерігається широкий ендоефект з максимумом при 685 °С, який супроводжується значною втратою маси $\Delta m_{\text{екс}} = 10.9$ мас. % (рис. 1, крива 1). Оскільки теоретичне значення $\Delta m_{\text{теор}} = 11.8$ мас. %, можна припустити, що вказані ефекти відповідають утворенню МНЛ. Це підтверджується результатами РФА (рис. 2, крива 1): на дифрактограмі зразка, одержаного шляхом термообробки еквімолярної суміші Li_2CO_3 та Nb_2O_5 –2 при 700 °С, наявні всі рефлекси тригонального МНЛ (JCPDS 78-250), які позначені символом *. Разом з тим є домішка

ніобата літію LiNb_3O_8 . При використанні Nb_2O_5 –474 в таких же умовах як домішка утворюється інший ніобат літію – Li_3NbO_4 .

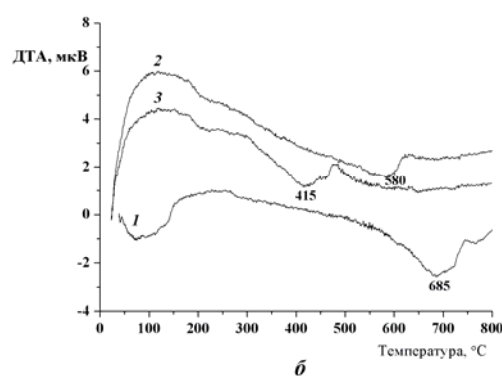
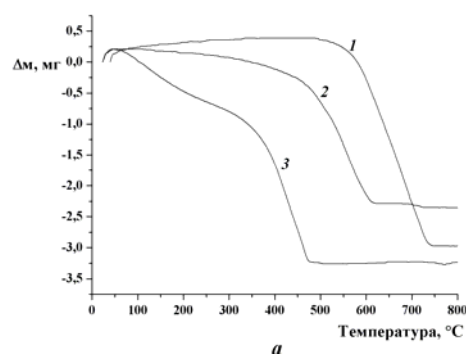


Рис. 1. Криві ТГ (а) та ДТА (б) для вихідної суміші $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (1) та після її МХО у воді (2) і на повітрі (3)

МХО реакційної суміші у воді при інтенсивності 850 об/хв. спричинює зміщення ендоефекту та втрату маси в область 455–620 °С з максимумом при 580 °С (рис. 1, крива 2). Ще більше знижується температура цього процесу після МХО реагентів на повітрі при 850 об/хв: вони відбуваються при 310–480 °С з максимумом на кривій ДТА при 415 °С (рис. 1, крива 3). Для оброблених у воді і на повітрі сумішей втрата маси $\Delta m_{\text{екс}}$ складає відповідно 8.9 та 7.1 мас. %. Те, що одержані величини менші, ніж $\Delta m_{\text{теор}}$, може свідчити про часткове утворення МНЛ вже на стадії МХО, що підтверджується даними РФА, одержаними для активованих зразків – прекурсорів. Рентгенограма суміші, модифікованої у водному середовищі, є суперпозицією ліній оксиду ніобію та карбонату літію і містить лише малоінтенсивні рефлекси МНЛ при $2\theta = 23.79^\circ$ (площина 012) та $\text{Li}_{1.7}\text{Nb}_2\text{O}_5$ при $2\theta = 12.50$ і 18.66° (рис. 2, крива 2). В той же час на дифрактограмі зразка, обробленого на повітрі, є більш інтенсивні рефлекси МНЛ при

$2\theta = 23.67$ (012), 32.20 (104) та 57.40° (018) (крива 3).

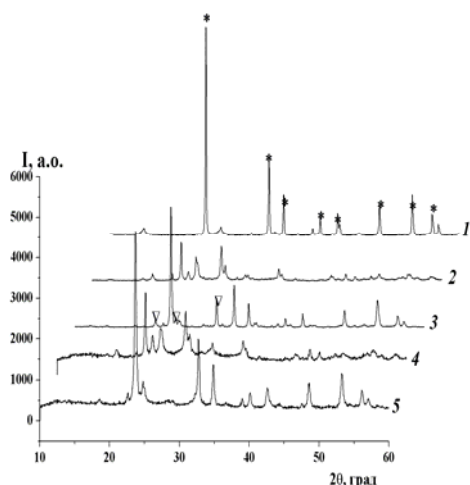


Рис. 2. Дифрактограми для вихідної суміші $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$, термообробленої при 700°C (1), після її МХО у воді (2) та додаткової термообробки при 600°C (3), після МХО на повітрі (4) та додаткової термообробки при 450°C (5)

Термообробка зразка, активованого у воді, при 600°C призводить до утворення суміші двох ніобатів: МНЛ, що є переважаючою фазою, та LiNb_3O_8 (рис. 2, крива 4). Остання фаза також має деякі досить інтенсивні рефлекси, наприклад при $2\theta = 21.56; 24.47; 30.32; 42.66^\circ$. З іншого боку, наступне прожарювання при 450°C зразка, підданого МХО на повітрі, має наслідком формування практично чистого МНЛ, що дає повний набір високоінтенсивних ліній на дифрактограмі (рис. 2, крива 5).

Спектри FT-IR в основному підтверджують результати, одержані за допомогою рентгенофазового аналізу. Так, зразки, синтезовані шляхом МХО на повітрі і у воді, містять смуги поглинання при $632\text{--}637$ та 802 см^{-1} , які характерні для МНЛ [1, 19, 20], що видно з рис. 3 (крива 3). З іншого боку, в спектрах цих зразків є також інтенсивні смуги поглинання при $519, 862, 724, 1460$ та 1520 см^{-1} , які відповідають коливанням зв'язку Li-O та карбонат-іону в Li_2CO_3 (рис. 3, криві 1, 3). Наступна термообробка спричиняє зникнення вказаних смуг поглинання, що свідчить про повне руйнування карбонату літію. Натомість, з'являються нові смуги поглинання, що можуть бути віднесені до структури МНЛ, а саме досить інтенсивна смуга 785 та плечі при 637 і 677 см^{-1} (рис. 3, крива 4).

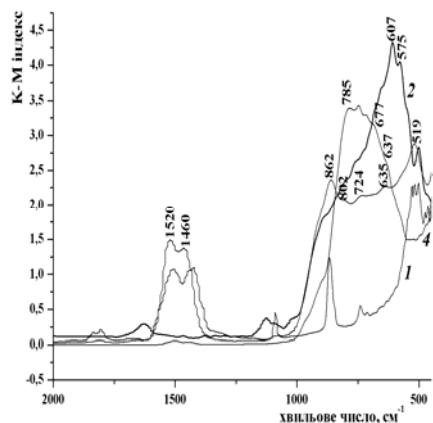


Рис. 3. Спектри FT-IR для Li_2CO_3 (1), Nb_2O_5 (2), суміші $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ після МХО на повітрі (3) та додаткової ТО при 450°C (4)

Оскільки моногідрат гідрооксиду літію потенційно є більш реакційно здатною сполукою, а як другий компонент було використано оксид ніобію з високою питомою поверхнею ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}474$), для проведення реакції було випробувано менш інтенсивну МХО – при 600 об/хв. Однак навіть досить тривала обробка на повітрі (5 годин) при такому навантаженні не спричинила формування фази МНЛ (рис. 4, крива 1). Так, на дифрактограмі суміші, підданій сухій МХО, залишився головний, сильно розширений та дещо зміщений, пік $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (при $2\theta = 25.96^\circ$). Інші рефлекси належать фазам LiNb_3O_8 та оксиду ніобію і мають невисоку інтенсивність. Крім того, на дифрактограмі спостерігається сильний фон. Все це, перш за все, свідчить про руйнування кристалічної структури та аморфізацію вихідних реагентів. З іншого боку, МХО в воді призводить до появи на рентгенограмах шістьох широких рефлексів з максимумами, близькими до відповідних рефлексів МНЛ (рис. 4, крива 3); при цьому максимальну інтенсивність має пік при $2\theta = 42.15^\circ$, що відповідає площині (202), а не рефлекс при $2\theta = 23.73^\circ$ (згідно табличних даних). Слід додати, що спектр FT-IR (який не наводиться) містить інтенсивну смугу поглинання при 675 см^{-1} , що характерна для МНЛ, як вже згадувалось вище. Таким чином, обробка у воді протягом 5 годин при 600 об/хв спричинює формування дефектної дрібнокристалічної

фази МНЛ (розмір кристалітів, розрахований в напрямку площини 202 з використанням рівняння Шеррера, $D_{202} = 7.5$ нм).

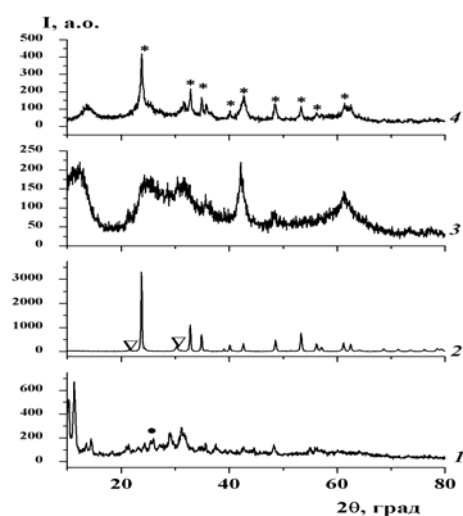


Рис. 4. Дифрактограми для суміші $\text{LiOH} + \text{Nb}_2\text{O}_5$: після МХО при 600 об/хв на повітрі (1) та додаткової термообробки при 450 °С (2), після МХО при 600 об/хв у воді (3) та додаткової термообробки при 600 °С (4)

Наступна термообробка активованої на повітрі суміші при 450 °С сприяє повному перетворенню реагентів в ніобати літію, причому лише три малоінтенсивні рефлекси належать фазі LiNb_3O_8 (рис. 4, крива 2, найінтенсивніші рефлекси позначені символом ▽), а найбільш інтенсивні належать фазі МНЛ. Таким чином, в таких умовах формується практично чистий МНЛ. Те ж саме спостерігається для суміші, активованої шляхом МХО у воді (рис. 4, крива 4): в результаті термообробки відбувається удосконалення кристалічної структури внаслідок релаксації дефектів та збільшення розміру кристалітів: збільшення значень I_{012} та D_{012} .

Однак підвищення інтенсивності до 850 об/хв при меншій тривалості (1 година) не призводить до утворення МНЛ на стадії МХО. Більш того, дифрактограми вихідної та оброблених на повітрі і у воді сумішей практично не відрізняються між собою (рис. 5, криві 1–3): вони містять виключно рефлекси $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (позначені символом ●), які тільки дещо зміщені для оброблених зразків у порівнянні з вихідним гідроксидом літію. Але ефект активування все ж має місце, про що свідчить порівняння рентгенограм, одержаних для всіх згаданих сумішей, підданих додатковій

термообробці (рис. 5, криві 4–6), (слід відзначити, що температура наступного відпалювання була вибрана, виходячи з результатів ДТА-ТГ, як і у випадку суміші Li_2CO_3 та Nb_2O_5). Так, вихідна суміш, оброблена при 700 °С, крім переважаючої фази МНЛ, ще має в своєму складі досить високу концентрацію оксиду ніобію (наприклад, піки при $2\theta = 28.45, 43.01, 62.44^\circ$, які позначені символом о) та ніобатів літію з іншим співвідношенням Li/Nb , а саме LiNb_3O_8 та Li_3NbO_4 (їх найінтенсивніші рефлекси позначені символами відповідно ▽ та ◆). В той же час, термообробка активованої на повітрі суміші навіть при 450 °С сприяє більш повній конверсії її компонентів в МНЛ при значно меншому вмісті залишкового оксиду ніобію в продуктах реакції (рис. 5, крива 5). З іншого боку, прожарювання при 600 °С реагентів, активованих у воді, має наслідком утворення суміші двох ніобатів літію без домішки оксиду ніобію. Характерною ознакою цього прожареного зразка є те, що переважаючою фазою є LiNb_3O_8 , а не МНЛ, що видно з дифрактограми 6 на рис. 5. Спектри FT-IR підтверджують формування ніобатів під час термообробки активованих реагентів: вони містять смуги поглинання при 802, 588 та 440 cm^{-1} , які також характерні для ніобатів літію [20].

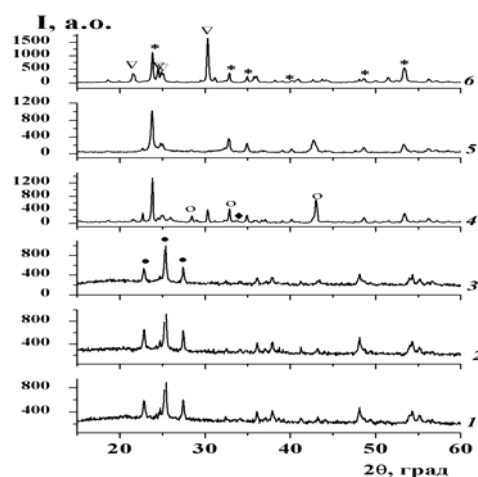


Рис. 5. Дифрактограма для вихідного LiOH (1) та суміші $\text{LiOH} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ після МХО на повітрі (2), у воді (3), суміш вихідна після ТО при 700 °С (4), суміші $\text{LiOH} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ після МХО на повітрі після ТО при 450 °С (5), суміші $\text{LiOH} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ після МХО у воді після ТО при 600 °С (6)

Виходячи з результатів, одержаних з допомогою диференційно-термічного та рентгенофазового аналізу та FT-IR спектроскопії, можна констатувати, що протягом механохімічної обробки, перш за все, відбувається активування компонентів, тобто підвищення їхньої реакційної здатності, зокрема, за рахунок збільшення дефектності структури [21]. Про це свідчить, наприклад, підвищення фону на дифрактограмах механооброблених зразків. Очевидно також, що ефект активування при сухій МХО є більш значим: так, при використанні суміші на основі карбонату літію температура взаємодії компонентів під час наступної термообробки на повітрі знижується на 270 °С у порівнянні з неактивованою сумішшю. Слід додати, що подібний результат отримано в роботі [18]. З іншого боку, на стадії

МХО відбувається також часткова взаємодія компонентів з утворенням фази МНЛ та інших ніобатів, про що свідчать наведені вище результати РФА та FT-IR. Вказана хімічна реакція, судячи з одержаних результатів, легше та більш повно відбувається при використанні гідроксиду літію.

Дифрактограми зразків, отриманих прожарюванням прекурсорів (механооброблених зразків) при 450–700 °С, практично не мають фону та містять повний набір рефлексів МНЛ, причому їхня інтенсивність значно більша, ніж на дифрактограмах самих прекурсорів (див. таблицю). Крім того, самі рефлекси звужуються, що вказує на збільшення розміру первинних кристалітів D_{012} , який був розрахований за формулою Шеррера.

Таблиця. Деякі параметри кристалічної та поруватої структури отриманих зразків

Зразок	I_{012}	D_{012} , нм	D_s , нм	S , м ² /г	$V_{\text{ме}}$, см ³ /г	$V_{\text{ма}}$, см ³ /г	V_{Σ} , см ³ /г	$d_{\text{ме}}$, нм
Li ₂ CO ₃ + Nb ₂ O ₅ ТО 700 °С	4765	23.8	185	7	0.01	-	0.01	-
Li ₂ CO ₃ + Nb ₂ O ₅ МХО суха 850 об/хв	965	17.5	120	14	0.06	-	0.06	18.5
Li ₂ CO ₃ + Nb ₂ O ₅ МХО суха 850 об/хв + ТО 450 °С	4665	19.8	95	14	0.06	-	0.06	46.7
Li ₂ CO ₃ + Nb ₂ O ₅ МХО вода 850 об/хв	115	11.6	210	8	0.02	0.29	0.31	5.8
Li ₂ CO ₃ + Nb ₂ O ₅ МХО вода 850 об/хв + ТО 600 °С	2855	20.8	725	2	0.03	0.38	0.41	13.4
LiОН + Nb ₂ O ₅ ТО 700 °С	1260	20.6	540	4	0.02	-	0.02	-
LiОН + Nb ₂ O ₅ МХО суха 600 об/хв	-	-	840	3	-	-	-	-
LiОН + Nb ₂ O ₅ МХО суха 600 об/хв + ТО 450 °С	800	12.6	810	4	-	-	-	-
LiОН + Nb ₂ O ₅ МХО суха 600 об/хв + ТО 600 °С	3185	15.7	215	7	0.02	-	0.02	-
LiОН + Nb ₂ O ₅ МХО вода 600 об/хв	185	4.0	1905	1	-	-	-	-
LiОН + Nb ₂ O ₅ МХО вода 600 об/хв + ТО 450 °С	350	8.2	290	6	0.01	-	0.01	-
LiОН + Nb ₂ O ₅ МХО суха 850 об/хв	-	-	30	59	0.10	-	0.09	5.8
LiОН + Nb ₂ O ₅ МХО суха 850 об/хв + ТО 450 °С	985	15.5	50	32	0.09	0.03	0.12	10.0
LiОН + Nb ₂ O ₅ МХО вода 850 об/хв	-	-	250	7	0.03	0.40	0.43	-
LiОН + Nb ₂ O ₅ МХО вода 850 об/хв + ТО 600 °С	1070	14.3	145	11	0.03	0.46	0.49	-

Таким чином, ефект активування реагентів та їх взаємодія на стадії МХО спричиняє утворення МНЛ в більш м'яких умовах порівняно зі звичайним твердофазним синтезом. Так, практично повне перетворення активованих при сухій МХО компонентів (прекурсорів) в МНЛ відбувається при 450 °С, що може підвищити його дисперсність. Адсорбційні вимірювання

(рис. 6) та розрахунки, проведені на основі ізотерм адсорбції-десорбції азоту, підтверджують цю гіпотезу. По-перше, під час сухої МХО суміші на основі LiОН•Н₂O та Nb₂O₅-2 спостерігається істотне збільшення питомої поверхні прекурсора – до 59 м²/г (див. таблицю). Це пов'язано з тим, що МХО грубодисперсних речовин (які мають низьку питому поверхню S), як правило, призводить

до їхнього диспергування [21]. В той же час використання Li_2CO_3 та високодисперсного Nb_2O_5 -474, навпаки, призводить до зниження величини S активованого зразка до $14 \text{ м}^2/\text{г}$. Слід також зазначити, що МХО в водному середовищі веде до формування прекурсорів, які мають значно нижчу питому поверхню, ніж піддані сухій МХО (таблиця). Останнє, очевидно, обумовлене більш інтенсивним масопереносом в присутності води, який спричинює, як відомо [22], зниження дисперсності твердих тіл.

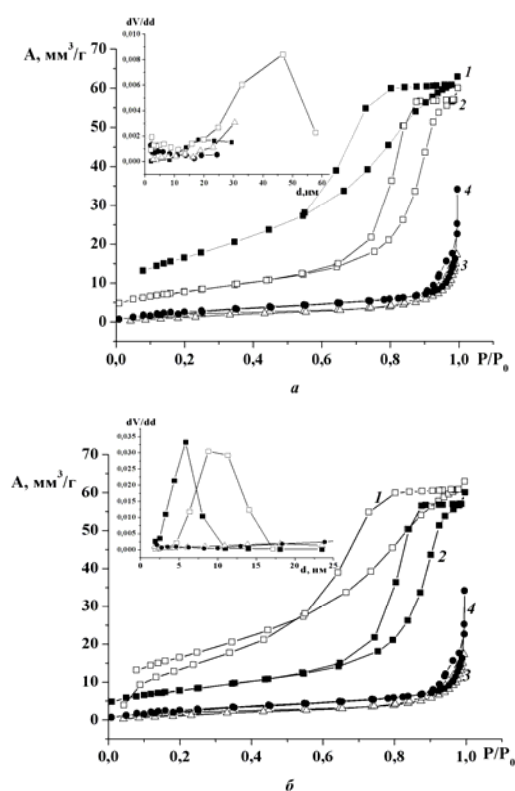


Рис. 6. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту та криві розподілу об'єму пор за розмірами для сумішей $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (а) та $\text{LiOH} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ після МХО на повітрі (1) та додаткової термообробки при 450°C (2), після МХО у воді (3) та додаткової термообробки при 600°C (4)

Ще одна особливість високоінтенсивної МХО – формування поруватих матеріалів з непоруватих порошків, що може відбуватися за двома механізмами, описаними в [22, 23]:

1) консолідація частинок порошків (агломерація) внаслідок механічної дії з утворенням каркасу поруватого тіла

(трансформація вільно-дисперсних матеріалів у зв'язано-дисперсні [23, 24]);

2) генерування поруватості внаслідок утворення більш щільних фаз після розкладу карбонату літію та дегідратації $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Очевидно, що при МХО у воді внесок першого механізму значно більший за рахунок масопереносу в місця контактів між частинками, що спричинює зміцнення каркасу та утворення більш високо-поруватих зразків після сушки активованих у воді сумішей. Це видно з таблиці, загальний об'єм пор V_Σ для прекурсорів, одержаних у воді, досягає $0.5 \text{ см}^3/\text{г}$. Порівняння величин, $V_{\text{ме}}$ та V_Σ свідчить про те, що поруватість прекурсорів, активованих у водному середовищі, представлена в основному макропорами. В той же час прекурсор, підданий сухій МХО, є чисто мезопоруватим, оскільки ізотерми адсорбції-десорбції мають капілярно-конденсаційний гістерезис (рис. 6). Останнє підтверджується також кривими розподілу об'єму пор за розмірами, які мають максимуми в області мезопоруватості: 5.8 – 18.5 нм (див. таблицю). З рис. 6 також видно, що зразки, одержані шляхом МХО на повітрі, є одноріднопоруватими з чіткими максимумами в області мезопор (рис. 6, криві 1, 2), а зразки, синтезовані за допомогою МХО у воді, таких максимумів не мають (рис. 6, криві 3, 4).

Наступна термічна обробка прекурсорів, яка має за мету удосконалення кристалічної структури ніобату літію, спричиняє зменшення питомої поверхні як наслідок рекристалізації (власне зростання первинних кристалітів) та агрегування первинних кристалітів в більші полікристалічні зерна. Так, з даних таблиці видно збільшення D_{012} , та укрупнення зерен (зростання величини D_s , обчисленої з величини питомої поверхні). Особливістю прекурсорів, одержаних в результаті МХО (перш за все сухої), у порівнянні зі звичайними твердофазними зразками є менша різниця між D_s та D_{012} , що свідчить про менший ступінь агрегування первинних кристалітів для механохімічних зразків. Як наслідок цього, величини питомої поверхні для зразків, які синтезовані з активованих прекурсорів, є значно вищі, ніж для зразків МНЛ, які одержані з неактивованих сумішей. Об'єм мезопор не змінюється відносно при термообробці прекурсорів, хоча максимум на кривих розподілу зміщується в бік більших розмірів

пор (рис. 6). З іншого боку, загальний об'єм пор зразків ніобату літію дещо зростає з підвищенням температури прожарювання, очевидно, за рахунок завершення розкладу вихідних сполук літію; приріст поруватості відбувається внаслідок утворення нових макропор.

ВИСНОВКИ

Механохімічна обробка реакційних сумішей, що містять карбонат або гідроксид літію та пентаоксид ніобію, при інтенсивності 850 об/хв спричиняє часткову конверсію реагентів у метаніобат літію (механохімічний синтез) та механохімічне активування компонентів суміші, яке є більш значне при використанні як середовища повітря, а не води. Активовані компоненти реагують при наступній термообробці при 450–600 °С, що на 100–250 °С нижче, ніж неактивовані реагенти. При цьому формується практично чистий метаніобат літію з досить високою величиною питомої поверхні (в межах 14–32 м²/г), що істотно вище, ніж описано в літературі.

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

ЛІТЕРАТУРА

1. 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.
2. Swaan H.M., Li Y., Seshan K. et al. The oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of ethane over a niobium promoted lithium doped magnesium oxide catalyst // *Catal. Today.* – 1993. – V. 16. – P. 537–546.
3. Inoue Y., Watanabe Y. Use of LiNbO₃ for design of device-type catalysts with activity controllable functions // *Catal. Today.* – 1993. – V. 16. – P. 487–494.
4. Xiaoyan L., Kenji K., Kazuya T. et al. Photocatalytic nanoparticle deposition on LiNbO₃ nanodomains patterns via photovoltaic effect // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91, N. 4. – P. 44101–44101.
5. Giocordi J.L., Rohrer G.S. Spatially selective photochemical reduction of silver on the surface of ferroelectric barium titanate // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 241–245.
6. 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.
7. Su T. T., Jiang H., Gong H. et al. Preparation of nanocrystalline lithium niobate powders at low temperature // *Cryst. Res. Technol.* – 2010. – V. 45. – P. 977–982.
8. Liu M., Xue D., Luo C. Facile synthesis of lithium niobate squares by a combustion method // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 89. – P. 1551–1556.
9. Liu M., Xue D. An efficient approach for the direct synthesis of lithium niobate powders // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177. – P. 275–280.
10. Bhagavannarayana G., Ananthamurthy R.V., Budakoti G.C. et al. A study of the effect of annealing on Fe-doped LiNbO₃ by HRXRD, XRT and FTIR // *J. Appl. Cryst.* – 2005. – V. 38. – P. 768–771.
11. Kominami H., Inoue M., Inui T. Formation of niobium double oxides by the glycothermal method // *Catal. Today.* – 1993. – V. 16. – P. 309–317.
12. Camargo E.R., Kakuyama M. Low temperature synthesis of lithium niobate powders based on water-soluble niobium malato complexes // *Solid State Ionics.* – 2002. – V. 151. – P. 423–418.
13. Wang L.H., Yuan D.R., Duan X.L. et al. Synthesis and characterization of the lithium niobate powders by sol-gel method // *Cryst. Res. Technol.* – 2007. – V. 42. – P. 321–324.
14. Indris S., Bork D., Heitjans P. Nanocrystalline oxide ceramics prepared by high-energy ball milling // *J. Mater. Synth. Process.* – 2000. – V. 8. – P. 245–250.
15. Stojanovic B.D. Mechanochemical synthesis of ceramic powders with perovskite structure // *J. Mater. Process. Technol.* – 2003. – V. 143–144. – P. 78–81.
16. Rojac T., Kosec M., Malic B., Holc J. The application of milling map in the mechanochemical synthesis of ceramic oxides // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 26. – P. 3711–3716.
17. Rojac T., Kosec M., Malic B., Holc J. The mechanochemical synthesis of NaNbO₃ using different ball-impacts energies // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91. – P. 1559–1565.
18. Rojac T., Bencan A., Ursic H. et al. Synthesis of a Li- and Ta-modified (K,Na)NbO₃ solid solution by mechanochemical activation // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91. – P. 3789–3791.
19. Baran E.J., Botto I.L., Muto F. et al. Vibrational spectra of the ilmenite modifications of LiNbO₃

- and NaNbO_3 // J. Mater. Sci. Lett. – 1986. – V. 5. – P. 671–672.
20. Zeng H. C., Tung S. K. Synthesis of lithium niobate gels using a metal alkoxide–metal nitrate precursor // Chem. Mater. – 1996. – V. 8. – P. 2667–2672.
21. Хайнике Г. Трибохимия. – Москва: Мир, 1977. – 582 с.
22. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 440 с.
23. Recommendations for the characterization of porous solids. Technical Report // Pure Appl. Chem. – 1994. – V. 66. – P. 1739–58.
24. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.І., Глазкова О.М. та ін. Г. Колоїдна хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 304 с.

Надійшла 11.08.2011, прийнята 18.01.2012

Исследование взаимодействия соединений лития с пентаоксидом ниобия при механохимической обработке

В.В. Сидорчук, С.В. Халамейда, В.А. Зажигалов

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

Исследовано влияние механохимической и последующей термической обработки на воздухе и в воде на взаимодействие карбоната и гидроксида лития с пентаоксидом ниобия с различной удельной поверхностью. Продукты реакции изучены с помощью рентгенофазового и термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии, адсорбции азота. Установлено, что высокоэнергетическая механохимическая обработка способствует частичному превращению карбоната лития и оксида ниобия в метаниобат лития и активированию реагентов, что облегчает их взаимодействие на стадии термообработки. Аналогичные результаты получены для системы гидроксид лития – оксид ниобия. Синтезирован пористый метаниобат лития с высокой удельной поверхностью.

Study on interaction between lithium compounds and niobium pentaoxide under mechanochemical treatment

V.V. Sydorчук, S.V. Khalameida, V.A. 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*

The influence of mechanochemical and following thermal treatment in air and in water on the interaction of lithium carbonate and hydroxide with niobium pentoxide possessing different specific surface area has been studied. Reaction products have been studied by the help of XRD, DTA-TG, FT-IR, and nitrogen adsorption. It has been found that high-energy mechanochemical treatment promotes partial transformation of lithium carbonate and niobium oxide into lithium methaniobate as well as activation of reagents which facilitates their interaction at the stage of thermal treatment. Similar results have been obtained for the lithium hydroxide – niobium oxide system. Porous lithium methaniobate has been synthesized with high specific surface area.