



تهیه نانودیسپرس نیوبات لیتیم بوسيله روش مکانوشیمیایی

مترجم: عباس حاجی پور

چکیده

برهمکنش در مخلوط کربنات لیتیم- پنتوکسید نیوبوم در طول عملیات مکانوشیمیایی در هوا و آب بررسی شد. نمونه‌های تهیه شده با استفاده از Raman، FTIR، XRD، DTA-TG و اسپیکتروسکوپی UV-Vis، جذب-دفع نیتروژن و TEM بررسی شدند. فعال‌سازی واکنش‌دهنده‌ها و سنتز مستقیم مکانوشیمیایی در به ترتیب ۸۵۰-۶۰۰ rpm و ۱۰۰۰ rpm مشاهده شدند. نمونه‌های متانیوبات لیتیم تهیه شده بوسیله آسیاب کردن، دیسپرسی، ساختار ناقص زیادی دارند، و فعالیت فوتوکاتالیتی تحت پرتوهای نور مرئی را بهبود دادند.

مقدمه

متانیوبات لیتیم (LMN) که دارای ساختار پروسکیت می‌باشد، یکی از امیدوارکننده‌ترین مواد الکتروسرامیک با محدوده وسیعی از کاربردها می‌باشد. ضمناً، LMN و همچنین دیگر مواد حاوی Li به عنوان کاتالیست و بستر کاتالیست استفاده می‌شوند و خواص فوتوکاتالیتی مناسب، بخصوص در فرآیند تولید هیدروژن نشان می‌دهند. بر اساس مقالات و لزوم نیاز به تهیه سرامیک فشرده در دماهای پایین، سنتز نیوبات لیتیم در حالت نانودیسپرس با مقدار زیاد مساحت سطح مخصوص، مطمئناً یک وظیفه مهم می‌باشد. روشی که بسیار زیاد برای تهیه LMN استفاده می‌شود، واکنش حالت جامد بین کربنات لیتیم و پنتوکسید نیوبوم در بالای دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. تحت این شرایط، تهیه پودر با مساحت سطح مخصوص بالا غیر ممکن می‌باشد. در مقابل، انحراف از استوکیومتری به دلیل تخییر ترکیبات لیتیم، محتمل می‌باشد. می‌دانیم که MChT (آسیاب کردن) عملیات مکانوشیمیایی متعلق به روش‌های با عملکرد بسیار بالا تهیه پودرهای پروسکیت بسیار ریز می‌باشد. با این حال، تا کنون این روش برای نیوبات‌ها همانند اکسیدهای پیچیده دیگر موثر نمی‌باشد. بنابراین، نیوبات سدیم تنها پس از ۹۶ ساعت عملیات در ۳۰۰ rpm تشکیل می‌شود، در حالی که K، Na- نیوبات پس از عملیات حرارتی دیگر مخلوط پدیدار می‌شود، و تحت ۷۰۰-۳۵۰ rpm در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد فعال می‌شود. بنابراین، سنتز مکانوشیمیایی (MChS) در حالت اول ممکن می‌باشد و فعال‌سازی مکانوشیمیایی واکنش‌دهنده‌ها (MChA) در حالت دوم بدست آورده می‌شود. به عبارت دیگر، افزایش واکنش‌پذیری اجزاء، سبب کاهش دمای فعل و انفعال آنها در طول مرحله تکلیس بعدی می‌شود که در مرحله دوم انجام می‌شود. در مقالات و ثبت اختراعات، هیچگونه اطلاعاتی درباره MChS مستقیم نیوبات لیتیم وجود ندارد. به نظر ما، بازده کم آسیاب کردن که در حالت‌های بالا اشاره شد، می‌تواند به استفاده از نیروی انرژی نا کافی در طول آسیاب کردن باشد.

نمونه‌های آسیاب شده نیز بررسی شد. بررسی ساختار و خواص فوتوکاتالیتی نمونه‌های بدست آمده، هدف دوم این پژوهش می‌باشد.

بخش تجربی

پودرهای کربنات لیتیم (Fluka) و پنتوکسید نیوبوم (Alfa Aesar) در نسبت مولی ۱:۱ به عنوان واکنش‌دهنده اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. Nb_2O_5 دارای ساختار بلوری فاز ارتورومبیک (JCPDS N 30-873) و مساحت سطح مخصوص $S=2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ می‌باشد. هر دو واکنش‌دهنده از درجه آزمایشگاهی بودند. آسیاب پر انرژی با استفاده از آسیاب ساچمه‌ای نوع (Pulverisette-7) (Fritsch) در هوا و آب بوسیله ساچمه‌های ZrO_2 و Si_3N_4 انجام شد. نسبت وزنی ساچمه به نمونه $R_m=50-15$ بود. سرعت چرخش و زمان آسیاب کردن به ترتیب ۱۰۰۰-۶۰۰ و ۵-۱ ساعت بود. آسیاب کردن شامل سیکل‌های ۱۵ دقیقه‌ای بود، که پس از هر سیکل، عکس آن انجام می‌شد. بررسی‌های XRD واکنش‌دهنده‌های اولیه و نمونه‌های آسیاب شده با استفاده از پراش سنج Philips PW 1830 با پرتوهای $CuK\alpha$ انجام شدند. اندازه بلورهای اولیه D_{012} ماده LMN بر طبق رابطه شرر محاسبه شد. منحنی‌های DTA و TG با استفاده از دستگاه Derivatograph-C (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely) در محدوده دمای ۷۰۰-۲۰ درجه سانتیگراد در نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه ثبت شدند. جرم نمونه‌ها ۳۰ میلی گرم بود.

طیف‌های FTIR انعکاس در محدوده $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ با استفاده از اسپکترومتر Spectrum-One (Perkin-Elmer) ثبت شدند. نسبت پودرهای نمونه و KBr ۲۰:۱ بود. KBr در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد در مدت ۲ ساعت قبل از اندازه‌گیری‌ها خشک شد. طیف‌های رامان با استفاده از اسپیکتروسکوپی رامان (Renishaw) in Via Reflex (انگلستان) بوسیله لیزر Ar با طول موج ۵۱۴ نانومتر ثبت شدند. این طیف‌ها بر طبق رابطه کیوبلکا-مانک ارائه شدند. طیف‌های انعکاس پراکنده UV-Vis پودرها بوسیله اسپکترومتر Lambda 35 UV-Vis (Perkin-Elmer) ثبت شدند. $BaSO_4$ نمونه مرجع بود. ایزوترم‌های دفع-جذب N_2 در WK با استفاده از آنالیزور اتوماتیک جذب گاز ASAP 2405N (Micromeritics Instrument Corp.) پس از خارج شدن گازهای نمونه‌ها



ماده تشکیل شده در مرحله اول Li₂O در دمای بالا باشد.

در نتیجه، آسیاب کردن با انرژی زیاد تحت سرعت چرخش بالا (۶۰۰-۱۰۰۰ rpm) و نسبت وزن ساچمه به نمونه $R_m = 15-30$ جهت تحقق سنتز مکانو شیمیایی مستقیم LMN بررسی شدند. با این حال، تنها فعال سازی واکنش دهنده‌ها در ۶۰۰ rpm برای مدت ۵ ساعت با استفاده از ۲۵ ساچمه از Si₃N₄ و $R_m = 15$ (شکل ۲، منحنی b) بدست آورده شد. کاهش وزن برای این نمونه در منحنی TG تقریباً مشابه مخلوط اولیه می‌باشد (جدول ۱). بنابراین، پیش ماده LMN در این مرحله تشکیل می‌شود. اما حرارت دهی نمونه آسیاب شده منجر به انتقال آن به LMN سه وجهی (JCPDS 78-250) در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد (شکل ۲، منحنی c، واکنش‌های فاز LMN با علامت * نشان داده شده‌اند) می‌شود که ۵۰ درجه سانتیگراد کمتر از مخلوط اولیه می‌باشد. افزایش شدت آسیاب کردن خشک تا ۸۵۰ rpm سبب انتقال اثر اندو و کاهش وزن در محدوده ۴۸۰-۳۵۰ درجه سانتیگراد با حداکثر در دمای ۴۲۰ درجه سانتیگراد (شکل ۱ a، b، منحنی ۳) و کم شدن کاهش وزن از ۱۰/۹ m/m (مخلوط غیر فعال) به ۷/۱ m/m (جدول ۱) می‌شود. اثر دوم می‌تواند به صورت شواهد انتقال جزئی واکنش دهنده‌ها به LMN در طول آسیاب کردن شدید باشد. در واقع، برخی واکنش‌ها LMN در منحنی پراش این نمونه، برای مثال حدود ۲θ برابر با ۲۳/۶۵ و ۳۲/۷۰ درجه، وجود دارد (شکل ۲، منحنی d). تکلیس آن در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد منجر به تشکیل

در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت، اندازه‌گیری شدند. حجم مزو منافذ V_{me} و مساحت سطح مخصوص S از نتایج جذب تعیین شدند. حجم ماکرو منافذ V_{ma} و حجم کل منافذ V_{Σ} از برنامه‌های جیوه که با استفاده از Carlo Erba Porosimeter ۲۰۰۰ بدست آورده شدند، محاسبه شد. تصاویر TEM دستگاه JEM100CXII (ژاپن) بدست آورده شدند.

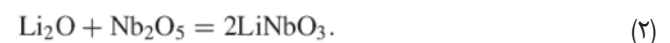
آزمایش فعالیت فوتوکاتالیستی با استفاده از تجزیه رنگزای نساجی safranin T در محیط مایع (محلول $0.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) انجام شد. این واکنش با استفاده از دو روش انجام شد: (i) تحت پرتو دهی فرابنفش در راکتور کوارتز مجهز به لامپ Hg که قدرت ۳۰ وات و حداکثر تابش در ۲۳۴ نانومتر دارد؛ (ii) در راکتور شیشه‌ای با استفاده از لامپ تخلیه Na با شدت بالا GE Lucalox (مجارستان) با توان ۷۰ وات که تنها در ناحیه مرئی پرتو دهی می‌کند.

نسبت محلول کاتالیست به رنگزا ۷۵ میلی گرم به ۱۵۰ میلی لیتر بود. محلول اولیه و محلول پس از تجزیه رنگزا به صورت اسپکتروفتومتری در طول موج حداکثر ۵۲۰ نانومتر (PerkinElmer Instruments, Lambda 35) پس از سانتیفریوژ مخلوط واکنش (۱۰ دقیقه در ۸۰۰۰ rpm) آنالیز شد. محاسبه ثابت‌های سرعت تخریب نوری K_d^{uv} و K_d^{vis} (به ترتیب تحت پرتو دهی UV و مرئی) بر اساس تغییر غلظت محلول پس از برقرار شدن تعادل جذب بود.

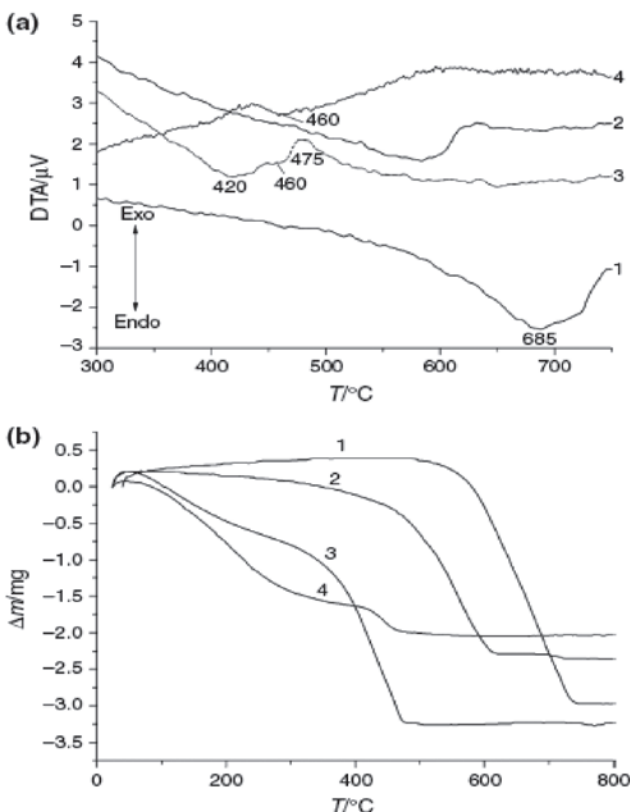
نتایج و بحث

تغییرات ترکیب فاز

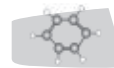
بر طبق اطلاعات مرجع کربنات لیتیم کاملاً در بالای ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد تخریب می‌شود. با این حال، نتایج DTA-TG نشان می‌دهند که حرارت دهی مخلوط $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ با نسبت مولی ۱:۱ همراه با اثر اندو با حداکثر در دمای ۶۸۵ درجه سانتیگراد (شکل ۱ a، منحنی ۱) می‌باشد و به دلیل کاهش وزن در $\Delta t_{\text{endo}} = 500-754^\circ\text{C}$ (منحنی ۱، b، منحنی ۱). این کاهش وزن Δm_{exp} برابر با ۱۰/۹ m/m (جدول ۱)، در حالیکه کاهش وزن طبق روابط (۱، ۲) محاسبه می‌شود:



Δm_{theor} برابر با ۱۲/۹ m/m می‌باشد. مقایسه مقادیر ارائه شده نشان می‌دهد که تخریب کربنات لیتیم در این شرایط نا کامل می‌باشد. بنابراین، تمام پنتوکسید نیوبوم به LMN تبدیل نمی‌شود. در نتیجه، نمودار پراش نمونه تهیه شده توسط تکلیس در ۷۰۰ درجه سانتیگراد از مخلوط اولیه باز هم حاوی واکنش‌های Nb_2O_5 ، برای مثال در ۲θ برابر با ۲۹/۴۲، ۳۱/۳۳ درجه (واکنش‌ها فاز Nb_2O_5 بوسیله علامت Δ نشان داده شده‌اند) و نیوبات لیتیم LiNb_3O_8 در ۲θ برابر با ۲۱/۳۹ درجه (واکنش این نیوبات بوسیله علامت o نشان داده شده است) (شکل ۲، منحنی a) می‌باشد. وجود فاز LiNb_3O_8 می‌تواند به دلیل بخار شدن بخشی از

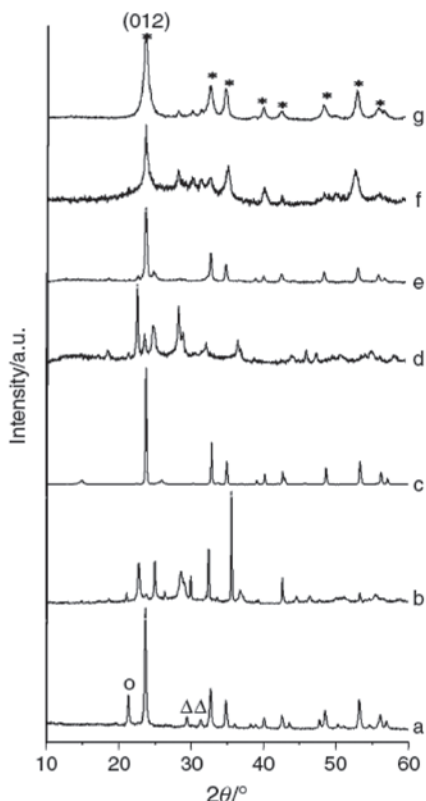


شکل ۱. منحنی‌های (a) DTA و (b) TG برای مخلوط اولیه (۱) و پس از آسیاب کردن در ۸۵۰ rpm در آب (۲)، هوا (۳) و پس از آسیاب کردن در هوا در ۱۰۰۰ rpm (۴)



جدول ۱. نتایج DTA-TG برای مخلوط $\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ پس از آسیاب کردن در شرایط مختلف

N	Conditions	$\Delta t_{\text{endo}}/^\circ\text{C}$	$t_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	$\Delta m_{\text{exp}}/\% \text{ m/m}$
1	Initial mixture	500-750	685	10.9
2	MChT air 600 rpm	480-720	650	10.6
3	MChT air 850 rpm	360-475	420	7.1
4	MChT H ₂ O 850 rpm	460-620	585	8.9
5	MChT air 1,000 rpm	400-485	460	1.1



شکل ۲. الگوهای XRD برای مخلوط اولیه تکلیس شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد (a) نمونه آسیاب شده در ۶۰۰ rpm (b) و نمونه تکلیس شده در ۶۵۰ درجه سانتیگراد (c)، نمونه آسیاب شده در هوا در ۸۵۰ rpm (d)، و نمونه تکلیس شده در ۴۵۰ درجه سانتیگراد (e)، نمونه آسیاب شده در هوا در ۱۰۰۰ rpm (f) و نمونه تکلیس شده در ۴۵۰ درجه سانتیگراد (g). علائم تشخیص فازها به شکل زیر می‌باشند: مثلث تو خالی Nb_2O_5 ، دایره تو خالی LiNb_3O_8 ، ستاره LiNbO_3

بررسی‌های اسپکتروسکوپی

طیف‌های FTIR و رامان نحوه تشکیل LMN در طول آسیاب کردن یا تکلیس بعدی نمونه‌های آسیاب شده را تأیید می‌کنند. بنابراین، طیف FTIR نمونه آسیاب شده در ۸۵۰ rpm، ارائه نشده است، حاوی باند جذبی در حدود $637-632$ ، 788 ، 802 cm^{-1} و مربوط به LMN و پیک‌ها در 519 ، 862 ، 734 ، 1460 ، 1520 cm^{-1} که مشخصات ارتعاشات Li-O در Li_2CO_3 است، می‌باشد. شدت باندهای آخر به صورت شدید پس از تکلیس بعدی کاهش می‌یابد. طیف نمونه آسیاب شده ۱۰۰۰ rpm تنها باندهای مربوط به LMN را نشان می‌دهد.

به طور مشابه، طیف رامان نیز برای نمونه سنتز شده در ۱۰۰۰ rpm در هوا تنها باندهای LMN را نشان می‌دهد (شکل ۴). پیک‌ها در 236 ، 632 cm^{-1} و باند پهن بین 800 و 900 cm^{-1} (منحنی b) وجود دارد که مربوط به فاز LMN می‌باشند. طیف رامان برای نمونه تهیه شده در ۸۵۰ rpm در هوا و حرارت دهی شده در ۴۵۰ درجه حاوی مجموعه بزرگتری از باندها می‌باشد که مربوط به LMN می‌باشند: 156 ، 239 ، 276 ، 322 ، 372 ، 434 ، 619 ، 876 cm^{-1} (شکل ۳، منحنی c).

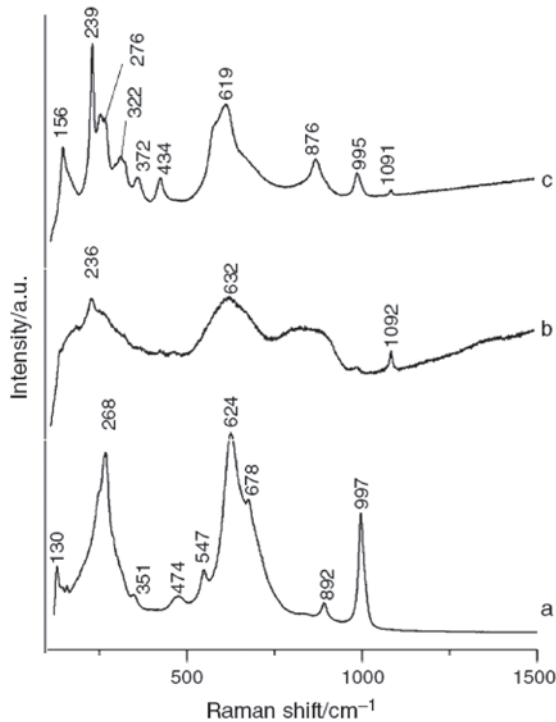
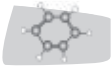
بررسی ساختار تخلخل

مساحت سطح مخصوص S بوسیله اندازه بلورها (وابستگی symbate) و درجه

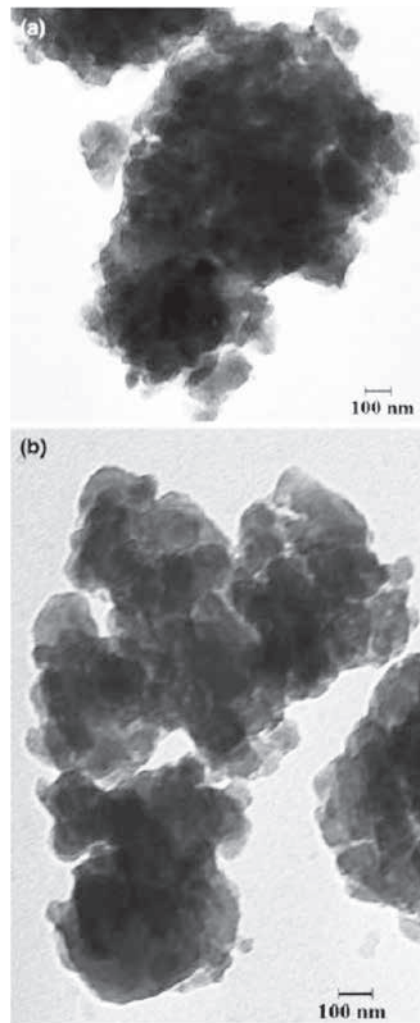
LMN تقریباً خالص با ساختار بلوری بهبود یافته می‌شود. بنابراین، تمام واکنش‌ها، شدت بالاتری و عرض کوچکتر دارند (شکل ۲، منحنی e). برای مثال، شدت I_{012} از صفحه ۰۱۲ در ستون ۳ جدول ۲ ارائه شده است. آسیاب کردن در آب در rpm ۸۵۰ سبب اثر کمتر می‌شود که از نتایج DTA-TG مشاهده می‌شود: اثر اندو در حدود ۵۸۵ درجه سانتیگراد حداکثر می‌باشد و کاهش وزن برابر با $8/9 \text{ m/m} \%$ (شکل a، b، منحنی ۲) می‌باشد. در نتیجه، LMN پس از آنیلینگ اضافی در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد تشکیل می‌شود.

تشدید بیشتر آسیاب کردن با استفاده از ساچمه‌های ZrO_2 ، افزایش سرعت چرخش تا ۱۰۰۰ rpm و نسبت جرمی ساچمه‌ها به نمونه تا ۳۰، بدست آورده شد. می‌توان مشاهده کرد که حتی یک ساعت آسیاب کردن خشک تحت این شرایط منجر به تشکیل فاز LMN می‌شود، تنها اثر اندو ضعیف با حداقل کاهش وزن در منحنی TG، یعنی $1/1 \text{ m/m} \%$ ، در دمای $400-485$ درجه سانتیگراد مشاهده شدند (شکل a، b، منحنی‌های ۴). منحنی پراش این نمونه آسیاب شده حاوی مجموعه‌ای کامل از واکنش‌های LMN (شکل ۲، منحنی f) است که شدت تیز بودن پس از تکلیس دیگر در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد (منحنی g) افزایش می‌یابد، اگرچه اندازه بلور D_{012} تغییر نمی‌کند (جدول ۲، ستون ۴).

برخی مشخصات ساختار بلوری و متخلخل نمونه‌های LMN سنتز شده در جدول ۲ ارائه شده است. می‌توان مشاهده کرد که تمام نمونه‌های تهیه شده بوسیله روش مکانو شیمیایی، اندازه بلور کوچک‌تر D_{012} در مقایسه با نمونه سنتز شده بوسیله برهمکنش حالت جامد دارند. نمونه‌های آسیاب شده در rpm ۱۰۰، مقدار حداقل D_{012} را دارند. ضمناً، درجه تجمع بلورهای اولیه در ذرات چند بلوری یعنی نسبت D_s/D_{012} ، بطوریکه اندازه ذرات $D_s = 6 \rho^{-1} S^{-1} \times 10^3$ ، اندکی متفاوت از آنچه برای نمونه آسیاب شده در آب انتظار می‌رفت، می‌باشد. تلفیق بلورها در شبکه سخت متخلخل به دلیل انتقال جرم در محیط مایع در حالت دوم اتفاق می‌افتد. تصاویر TEM ارائه شده در شکل ۳ برای نمونه آسیاب شده (تصویر b) و حرارت دهی شده پس از آسیاب کردن (تصویر a)، ذرات با اندازه $120-300$ نانومتر را نشان می‌دهند. این مقادیر به صورت مشهود مربوط به تراکم‌های چند بلوری (ذرات) می‌باشد. همانطور که از ستون ۴ جدول ۲ مشاهده می‌شود، اندازه ذرات D_s برای نمونه‌های ۵ و ۸، در وسط فاصله اشاره شده در بالا، یعنی به ترتیب ۹۵ و ۷۵ نانومتر، می‌باشد.



شکل ۴. طیف‌های رامان برای نمونه‌های LMN (a)، Nb_2O_5 تهیه شده از طریق آسیاب کردن در 1000 rpm (b)، و آسیاب کردن در 850 rpm (c) سپس تکلیس در دمای 850°C درجه سانتیگراد

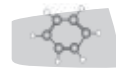


شکل ۳. تصاویر TEM برای نمونه‌های تهیه شده از طریق آسیاب کردن در هوا در 850 rpm و تکلیس در دمای 450°C درجه سانتیگراد (a) و آسیاب شده در 1000 rpm

طریق فاز مایع، زاید می‌باشد. در نتیجه، ماکرو منافذ همراه با مزو منافذ تحت این شرایط زیاد می‌شوند. نمونه‌های آسیاب شده در آب دارای مقدار حداکثری حجم کل منافذ V_{Σ} می‌باشند (جدول ۲، ستون ۷).

روش دوم بر پایه حذف محصولات بی دوام برای مثال بوسیله تخریب نمک‌ها، می‌باشد. روش دوم در طول برهمکنش کربنات لیتیم با پنتوکسید نیوبیوم انجام می‌شود (رابطه‌های ۱، ۲). همانطور که از نتایج DTA-TG مشاهده می‌شود، که در بالا شرح داده شده است، تخریب کربنات لیتیم در طول آسیاب کردن شروع می‌شود و در تکلیس بعدی پیش ماده‌ها خاتمه می‌یابد. به دلیل اختلاف بین دانسیته اجزای اولیه و محصولات واکنش‌های (۱) و (۲)، حداقل می‌باشد (برای مثال، دانسیته Nb_2O_5 و $LiNbO_3$ به ترتیب برابر با $4/60$ و $4/65 \text{ g cm}^{-3}$ می‌باشد)، تاثیر این مکانیزم در تشکیل تخلخل نیز کم می‌باشد. این نتیجه می‌تواند بوسیله مقایسه مقادیر حجم مزو منافذ برای نمونه‌های آسیاب شده و نمونه‌های تکلیس شده بعدی در جدول ۲ مشاهده شود. عموماً، نمونه‌های آسیاب شده مزو متخلخل با حجم مزو متخلخل $V_{Me} = 0.3 - 0.6 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3$ و اندازه مزو منافذ بین $46 - 3/5$ نانومتر می‌باشند. ایزوترم‌های بدست آمده برای آنها بر خلاف نمونه تهیه شده بوسیله تکلیس مخلوط غیر فعال (منحنی a) شامل هیستروزیس موئینگی - میعان می‌باشد (شکل ۵، منحنی‌های b-c). علاوه بر این، نمونه‌های آسیاب شده در آب حاوی مزو منافذ می‌باشند که حجم آنها برابر تقریباً $1 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3$ می‌باشد.

تجمع آنها (وابستگی antibate) تعیین می‌شود. بنابراین، نمونه آسیاب شده در 1000 rpm ، بیشترین مقدار S را دارد (جدول ۲، ستون ۶). این نتیجه می‌تواند بوسیله کم‌تری تهیه آن توضیح داده شود. بزرگی S پس از تکلیس بعدی نمونه‌های آسیاب شده کاهش می‌یابد، زیرا فرآیندهای باز متبلورسازی و کلوخه سازی تحت این شرایط انجام می‌شوند. تشکیل جامدهای متخلخل از ذرات غیر متخلخل پودرها می‌تواند عموماً بوسیله دو روش ساختمانی و تفریقی، تحقق یابد. روش اول بر پایه تلفیق توده‌ها با ذرات کمتر فشرده در تجمعات می‌باشد که حاوی تماس‌های فازی بین ذرات می‌باشد. بنابراین، قالب سخت مواد جامد متخلخل تشکیل می‌شود. این روش در طول آسیاب کردن پر انرژی بدست آورده می‌شود. بنابراین، ایزوترم جذب-دفع نیتروژن (شکل ۵، منحنی‌های b) و حرارت‌دهی، که بر اساس آنها ساخته شده (جدول ۲)، نشان‌دهنده تشکیل ساختار متخلخل می‌باشد. می‌توان مشاهده کرد که ایزوترم‌های اشاره شده حاوی چرخه هیستروزیس می‌باشند که مشخصه مزو منافذ می‌باشد. تشکیل ساختار متخلخل سخت در طول آسیاب کردن در آب به دلیل انتقال جرم از



جدول ۲. تاثیر شرایط آسیاب کردن بر برخی پارامترهای پیش ماده‌ها و نمونه‌های LMN

N	Conditions	I_{012}	D_{012}/nm	D_s/nm	$S/m^2 g^{-1}$	$V_{\Sigma}/cm^3 g^{-1}$	$V_M/cm^3 g^{-1}$	d_{m0}/nm
1	TT 700 °C	4,765	23.8	185	7	0.01	0.01	-
2	MChT air 600 rpm	-	-	325	4	0.02	0.02	-
3	Sample N2 calcined at 650 °C	-	-	215	6	0.02	0.02	-
4	MChT air 850 rpm	965	17.5	120	14	0.06	0.06	18.5
5	Sample N4 calcined at 450 °C	4,665	19.8	95	14	0.06	0.06	46.7
6	MChT H ₂ O 850 rpm	115	11.6	210	8	0.31	0.02	5.8
7	Sample N6 calcined at 600 °C	2,855	20.8	725	2	0.41	0.03	13.4
8	MChT air 1,000 rpm	435	9.8	75	18	0.04	0.04	3.5
9	Sample N8 calcined at 450 °C	980	10.4	85	16	0.05	0.05	6.2

خواص الکترونی

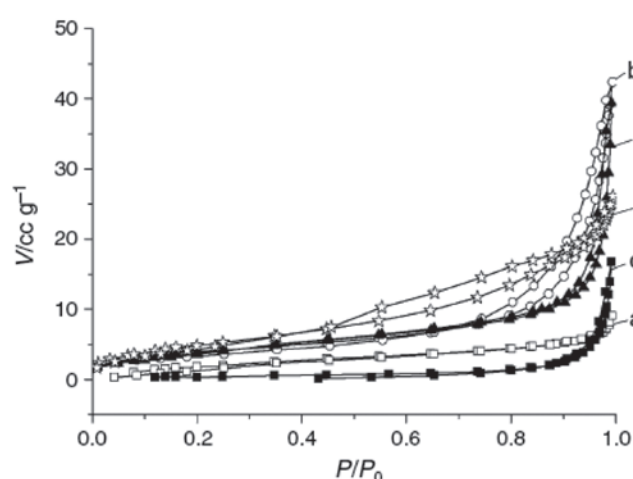
نشان می‌دهد که می‌تواند به فاز اولیه LMN مربوط باشد (منحنی b). تکلیس بعدی این نمونه آسیاب شده در ۴۵۰ درجه سانتیگراد منجر به تشکیل LMN با ناخالصی Nb₂O₅ می‌شود که در بالا با توجه به نتایج XRD اشاره شده است (شکل ۲، منحنی d). بنابراین، دو لبه جذب در طیف نمونه تکلیس شده وجود دارد که مربوط به فازهای اشاره شده: ۳۸۴ نانومتر - Nb₂O₅ و ۲۸۸ نانومتر - LMN، می‌باشد. طیف‌های مشابه در مقالات شرح داده شده است. نتایج بدست آمده برای نمونه تهیه شده بوسیله آسیاب کردن پر انرژی در ۱۰۰۰ rpm، قابل توجه می‌باشد. بنابراین، لبه جذب برای این نمونه آسیاب شده، که LMN غیر بلوری می‌باشد (اندازه بلور حدود ۱۰ نانومتر)، به سمت ناحیه موج بلند شیفت پیدار کرد (منحنی d). این نتیجه به معنی باریک شدن نوار ممنوعه تا ۳/۸۹ eV می‌باشد. نقص‌های ساختاری اتفاق افتاده در طول آسیاب کردن خشک می‌تواند سبب این اثر شود که قبلاً برای تیتانات باریوم اشاره شده است. ضمناً، عملیات حرارتی بعدی این نمونه در ۴۵۰ درجه سانتیگراد منجر به اثر عکس می‌شود، یعنی نوار ممنوعه تا ۴/۱۳ eV پهن می‌شود.

باید متذکر شد که مقدار Eg برای LMN، که ما از طیف‌های UV-Vis محاسبه کردیم، عموماً با نتایج ارائه شده در مقالات مطابقت دارد. می‌دانیم که این پارامتر، که بوسیله روش‌های مختلف تعیین شد، در محدوده وسیع متغیر است و به نسبت Li/Nb حساس می‌باشد.

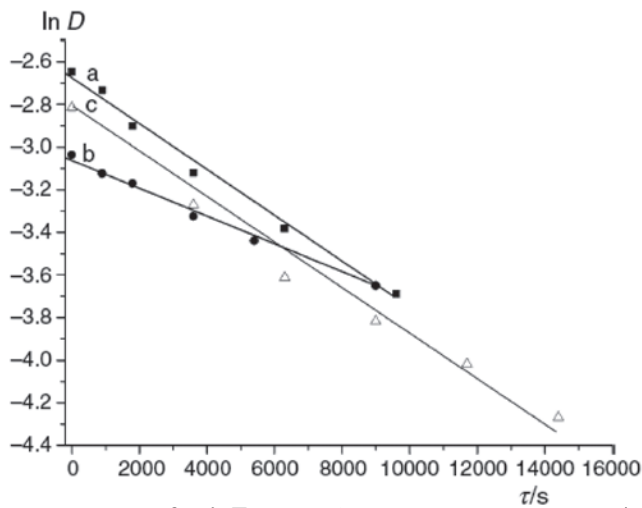
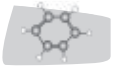
فعالیت فوتوکاتالیستی

نمونه‌های LMN تهیه شده به عنوان فوتوکاتالیست در واکنش تخریب safranin T تحت پرتودهی فرابنفش و مرئی بررسی شدند. ظرفیت جذب بالا نسبت به رنگزا، ویژگی LMN می‌باشد. بنابراین، غلظت رنگزا در محلول ۲-۱/۵ برابر تنها به دلیل جذب سطحی کاهش می‌یابد. نتایج بدست آمده تخریب فوتوکاتالیسی، به طور مطلوبی توسط رابطه سینتیکی درجه اول (شکل ۷) توصیف می‌شود. مقادیر ثابت سرعت تخریب فوتوکاتالیسی، که از منحنی‌های سینتیکی محاسبه شده است، در جدول ۳ ارائه شده است (ستون ۵، ۶). مشاهده می‌شود که بهترین نمونه LMN (نمونه ۵ از جدول ۲ و نمونه مشابه ۴ از جدول ۳)، در

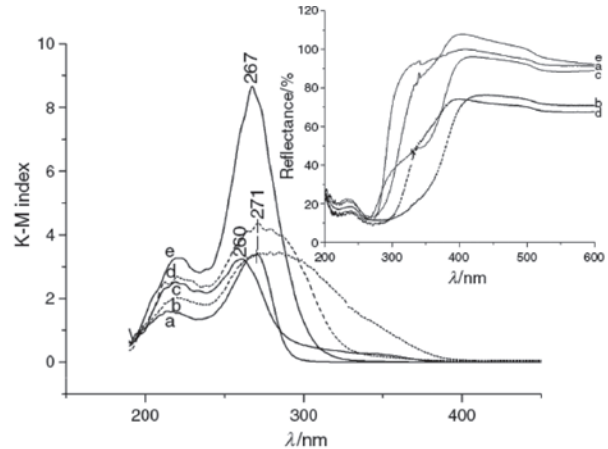
طیف‌های UV-Vis برای ارزیابی خواص الکترونی نمونه‌های تهیه شده هدف ثبت شد. نمونه‌هایی از این طیف‌ها در شکل ۶ آورده شده است. طیف Nb₂O₅ اولیه که ارائه نشده است، برای اکسیدها معمول می‌باشد. این ماده، باند وسیعی با حداکثر در حدود ۳۱۷ نانومتر حاصل می‌کند که مربوط به انتقال الکترون از والانس به نوار رسانایی می‌باشد، و لبه جذب $\lambda=382$ nm دارد. این مربوط به مقدار نوار ممنوعه $E_g = 3.25$ eV می‌باشد که با نتایج منتشر شده، مطابقت دارد. طیف a در شکل ۶ متعلق به نمونه LMN تهیه شده توسط روش حالت جامد متداول می‌باشد. این طیف حاوی باند در ۲۷۱ نانومتر و λ در ۲۸۵ نانومتر می‌باشد که مربوط به $E_g = 4.35$ eV می‌باشد (جدول ۳، ستون ۳). آسیاب کردن خشک مخلوط لبه جذب برای پنتوکسید نیوبوم و انحراف نامعلوم در حدود ۳۲۰-۳۳۰ نانومتر را



شکل ۵. ایزوترم‌های جذب-دفع نیترژن برای مخلوط اولیه تکلیس شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد (a)، نمونه آسیاب شده در هوا در ۸۵۰ rpm (b)، و سپس تکلیس شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد (c)، نمونه آسیاب شده در آب در ۸۵۰ rpm و سپس تکلیس شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد (d)، نمونه‌های آسیاب شده در هوا در ۱۰۰۰ rpm



شکل ۷. منحنی‌های سینتیکی تخریب فوتوکاتالیتی safranin T در حضور مخلوط $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$: پس از MChT در هوا در ۱۰۰۰ rpm (a)، تکلیس مشابه در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد (b) تحت تابش UV، پس از MChT در هوا در ۱۰۰۰ rpm (c) تحت تابش نور مرئی



شکل ۶. طیف‌های UV-Vis مخلوط‌های $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$: پس از تکلیس در ۷۰۰ درجه سانتیگراد (a) MChT هوا در ۸۵۰ rpm (b)، پس از تکلیس بعدی مشابه در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد (c) MChT هوا در ۱۰۰۰ rpm (d)، پس از تکلیس مشابه در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد (e)

نتیجه‌گیری

آسیاب کردن پر انرژی خشک مخلوط کربنات لیتیم-پنتوکسید نیوبوم در ۱۰۰۰-۸۵۰ rpm منجر به تشکیل متانیوبات لیتیم می‌شود. بنابراین، سنتز مستقیم مکانوشیمیایی LMN در این شرایط تحقق می‌یابد. LMN تهیه شده، پودرهای غیر دیسپرس و کم تجمع یافته با اندازه بلور ۲۰-۱۰ نانومتر و مساحت سطح مخصوص $14-18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ می‌باشد. آسیاب کردن در ۱۰۰۰ rpm منجر به تهیه تقریباً LMN خالص بدون تکلیس اضافی می‌شود. فعال سازی مکانوشیمیایی واکنش دهنده‌ها و تبدیل جزئی آنها به LMN تحت ۸۵۰-۶۰۰ rpm مشاهده شد.

این عمل سبب کاهش در دمای تشکیل LMN تا ۴۵۰-۵۵۰ درجه سانتیگراد در طول تکلیس بعدی، یعنی ۲۵۰-۵۰ درجه سانتیگراد کمتر از برهمکنش حالت جامد واکنش دهنده‌های غیر فعال، می‌شود. نمونه‌های آسیاب شده دارای ساختار ناقص می‌باشند و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیتی را بهبود می‌دهند. مهم است که نمونه‌های تهیه شده متانیوبات لیتیم، فعالیت بالایی تحت نور مرئی نشان می‌دهند و مقدار K_d به $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ می‌رسد. احتمالاً این چنین پودرها نیز باید، قابلیت کلوخه سازی بهبود یافته برای تهیه سرامیک فشرده در دمای پایین‌تر را داشته باشند.

فعالیت تحت پرتودهی فرابنفش مشابه دی اکسید تیتانیوم P ۲۵ با مساحت سطح مخصوص $58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ می‌باشد که به عنوان یک فوتوکاتالیست مطلوب مورد توجه می‌باشد. بنابراین، ثابت سرعت K_d^{uv} تعیین شده پس از تخریب نوری safranin در حضور P ۲۵ تحت شرایط مشابه برابر با $1.81 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ می‌باشد، اگرچه مساحت سطح مخصوص آن، بسیار کوچکتر است.

طیف‌های UV-Vis برای نمونه‌های آسیاب شده (شکل ۶ منحنی‌های b, d) نشان می‌دهند که جذب پرتو با طول موج بیشتر از ۴۰۰ نانومتر برای نمونه به ۳۰٪ می‌رسد. این عمل سبب فعالیت فوتوکاتالیتی بالاتر نمونه آسیاب شده با استفاده از نور مرئی می‌شود. این نتیجه برای مثال با مقایسه نمونه‌های آسیاب شده و تکلیس شده، مشهود می‌باشد (جدول ۳). قابل توجه است که نمونه آسیاب شده ۳، که حاوی مقدار زیادی Nb_2O_5 می‌باشد (شکل ۲، منحنی d)، نیز فعالیت بالایی نشان می‌دهد. این نتیجه می‌تواند توسط وجود نقص ذاتی، برای مثال مکان‌های خالی اکسیژن در نمونه‌های آسیاب شده، که سبب افزایش فعالیت فوتوکاتالیتی تحت پرتودهی نور مرئی می‌شوند، توضیح داد. این نقص‌ها سبب افزایش جذب نور مرئی و باریک شدن نوار ممنوعه می‌شوند. همانطور که در بالا اشاره شد، تکلیس بعدی، بهبود ساختار بلوری LMN را افزایش می‌دهد. در نتیجه، E_g برای نمونه‌های تکلیس شده افزایش می‌یابد و K_d در مقابل برای فرآیند فوتوکاتالیتی در ناحیه مرئی کاهش می‌یابد.

جدول ۳. خواص الکترونی و فوتوکاتالیتی نمونه‌های LMN

N	Milling conditions	λ/nm	E_g/eV	$K_d^{uv} \times 10^4/\text{s}^{-1}$	$K_d^{vis} \times 10^4/\text{s}^{-1}$
1	Initial mixture TT 700 °C	271	4.35	0.93	0.02
2	MChT air 600 rpm + TT 650 °C	282	4.40	0.77	0.05
3	MChT air 850 rpm	-	-	0.82	0.54
4	MChT air 850 rpm + TT 450 °C	288	4.30	1.75	0.11
5	MChT air 1,000 rpm	319	3.89	1.10	0.98
6	MChT air 1,000 rpm + TT 450 °C	300	4.13	0.70	0.18