

Sinteza nanocevi niobijum(V)-oksida i nanocevi litijum-niobata, srebrom dopiranog niobijum(V)-oksida i ispitivanje njihovih fotokatalitičkih dejstava na kristal violetu

Ispitivan je uticaj katalizatora na bazi niobijuma na fotokatalitičku degradaciju boje kristal violet i upoređena njihova fotokatalitička aktivnost sa titanijum(IV)-oksidom. Katalizatori na kojima su vršena ispitivanja bili su niobijum(V)-oksid, nanocevi niobijum(V)-oksida, nanocevi litijum-niobata, srebrom dopiran niobijum pentoksid i titanijum dioksid. Ispitivanje se vršilo praćenjem promene absorbance vodenog rastvora boje u koju su bili dodati fotokatalizatori i ozračivani UV svetlom. Kao izvor zračenja koristila se UV lampa. Dobijeni rezultati ukazuju na to da se litijum-niobat najbolje pokazao u razgradnji kristal violeta. Podaci takođe ukazuju na to da su svi dobijeni katalizatori bolji od najčešće korišćenog katalizatora titanijum dioksida.

Uvod

Niobijum(V)-oksid je termodinamički najstabilniji predstavnik svih niobijumovih oksida. Predmet je od interesa za istraživanje jer ima široku primenu u katalizama, Li-jonskim baterijama i detektorima. Od posebnog značaja su njegove nanostrukture, kao što su nano sfere, nano šipke i nano pojasevi. Prilikom formiranja nanočestica povećava se aktivna površina niobijum pentoksida, samim tim i njihova fotokatalitička aktivnost (Zhou *et al.* 2008).

Fotokatalitička degradacija je proces u kome se organska jedinjenja razlažu u prisustvu svetla i poluprovodnika. Jedan od najviše korišćenih poluprovodnika u industriji je titanijum(IV)-oksid. U poluprovodnike spada i niobijum pentoksid.

Proces razlaganje počinje zračenjem poluprovodnika elektromagnetnim zračenjem koje ima energiju veću od energetskeg razmaka poluprovodnika. Tada elektroni prelaze iz valentne trake u provodnu traku. Prilikom prelaza elektrona u valentnoj traci ostaje pozitivno naelektrisan šupljina (h^+). Tako se stvaraju provodni elektroni i valentne šupljine. Fotodegradacija se najčešće izvodi u vodenoj sredini, u suspenziji poluprovodnika u vodi (Čorović 2011):

1. $Nb_2O_5 + h^+ (UV) \rightarrow Nb_2O_5(e^- + h^+)$
2. $Nb_2O_5(h^+) + H_2O \rightarrow Nb_2O_5 + H^+ + OH^*$
3. $Nb_2O_5(h^+) + OH^- \rightarrow Nb_2O_5 + OH^*$
4. $Nb_2O_5(e^-) + O_2 \rightarrow Nb_2O_5 + O_2$
5. $O_2^{*-} + H^+ \rightarrow HO_2^*$
6. Organski molekul + OH^* →
→ proizvodi degradacije
7. Organski molekul + h^+ →
→ proizvodi oksidacije
8. Organski molekul + e^- → proizvodi
redukcije

Šupljine mogu reagovati sa vodom ili OH^- i dati OH^* , dok elektroni mogu reagovati sa bojom i redukovati ih (Houas *et al.* 2001).

U proizvodnji poluprovodnika dopiranje se koristi kao postupak kojim se strani joni ciljano unose u njegovu strukturu. Dopiranjem se dobijaju nova svojstva poluprovodnika, i tako može da se poboljša fotokatalitička aktivnost (Rauf *et al.* 2011).

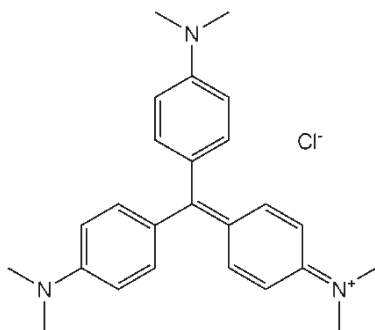
Momčilo Milosavljević (1998), Klek, Spasoja Spaića 32, učenik 3. razreda Zrenjaninske gimnazije

MENTORI:

Miloš Pešić, ISP

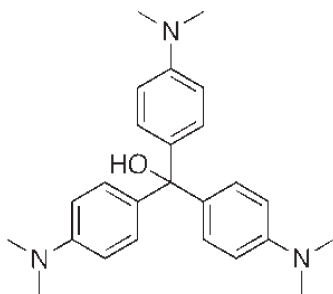
Ilija Bobinac, Tehnološki fakultet Univerziteta u Novom Sadu

Kristal violet je boja koja se koristi u mikrobiologiji za bojenje Gram-pozitivnih bakterija. Iako se više ne koristi kao lek, i dalje se nalazi na listi lekova Svetke zdravstvene organizacije. Kristal violet se koristi u tekstilnoj industriji. Boja se primenjuje uglavnom u štamparskoj industriji i u za izradu mastila za naliv pera. Dokazano je da kristal violet ima toksičan efekat na miševе i pacove (Hodge *et al.* 1983).



Slika 1. Strukturna formula boje kristal violet

Figure 1. Structural formula of crystal violet dye



Slika 2. Strukturna formula karbinolnog oblika boje kristal violet, koj se javlja u baznoj sredini

Figure 2. Structural formula of carbinol form of crystal violet dye, which forms in basic environment

U baznoj sredini kristal violet (slika 1) prelazi u svoj karbinolni oblik (slika 2), koji je bezbojan, zato što hidroksilni nukleofilno napadaju centralni elektrofilan ugljenikov atom. Cilj rada je da se ispita fotokatalitičko dejstvo nanocevi niobijum pentoksida, nanocevi litijum-niobata i srebrom dopiranog niobijum pentoksida na boju kristal violet.

Materijal i metode

Sinteza nano tuba. Kao polazno jedinjenje za sintezu nanotuba niobijum(V)-oksid korišćena je niobijumska kiselina. Jedna od standardnih procedura za dobijanje niobijumske kiseline je da se niobijum pentoksid (Merck) prethodno rastvori u odgovarajućoj količini fluorovodonične kiseline. Količina fluorovodonične kiseline zavisi od temperature na kojoj je niobijum pentoksid dobijen. Rastvor niobijuma i fluora se potom razblaži sa 50% (zapreminskih) rastvorom etanola. pH rastvora se zatim podesi na 9.0 koristeći vodeni rastvor amonijaka. Tako se dobija beli talog niobijumske kiseline, koji se potom filtrira i ispira smešom vode i etanola sa ciljem da se otklone svi F-joni. Talog se zagreva na 80°C tokom 6 sati, nakon čega se zagreva na 580°C stepeni u pećnici tokom 6 sati. Potom se hladi na vazduhu do sobne temperature (Zhou *et al.* 2008).

Sinteza nanotuba litijum-niobata. Sinteza nanotube litijum niobata vršena je tako što su nanotube žarene sa litijum-hidroksidom u masenom odnosu 11 : 1. Žarenje je vršeno na 500°C tokom 4 sata. Dobijeni katalizator je hlađen na sobnoj temperaturi (Zielinska *et al.* 2013).

Dopiranje niobijum(V)-oksida. Da bi se dopirao niobijum(V)-oksid srebrom, koristi se metoda mokre impregnacije. Srebro-nitrat se prvo rastvara u vodi. U rastvor se zatim dodaje niobijum(V)-oksid. Potom se rastvor zagrevao tri sata na 80 stepeni uz mešanje. Nakon toga materijal je sušen na 100°C tokom 10 sati, pa je zagrevan na 500°C tokom 3 sata, i zatim se hlađio na sobnoj temperaturi. Procenat srebra koji je dodat iznosi 2%, međtim postoji mogućnost da se svo srebro nije ugradilo u niobijum(V)-oksid (Collazzo *et al.* 2012).

Ispitivanje fotokatalitičkog dejstva na kristal violetu. Prvi korak je pravljenje rastvora kristal violeta koncentracije 12 µM. Iz dobijenog rastvora uzimani su uzorci od 25 mL u koje je dodavano po 0.0150 g katalizatora. Dobijene suspenzije ozračivane su pod UV svetlom uz mešanje. Fotokatalitička degradacija odvijala se pod UV svetlom (Philips TUV 30W/G30 T8 UV-c Hg). Čaše u kojima se odvijala fotokatalitička degradacija napravljene su od PYREX stakla, jer PYREX staklo ne absorbuje UV svetlo. Alikvoti

su uzimani nakon 5, 10, 20, 30, 40 i 55 min od početka reakcije. Alikvoti su potom centrifugirani na 14 500 obrtaja/min tokom 5 min i merena im je apsorbanca.

Ispitani katalizatori su bili nanotube niobijum(V)-oksid, nanotube litijum-niobata, srebrom dopiran niobijum(V)-oksid, titan(IV)-oksid i niobijum(V)-oksid. Niobijum(V)-oksid je služio kao kontrola, dok je titanijum(IV)-oksid korišćen u svrhe upoređivanja sintetisanih katalizatora sa komercijalnim. Svako merenje je vršeno tri puta i kao tačka na grafiku uzeta je srednja vrednost.

Karakterizacija. Korišćena je skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), na uređaju JSM-6460LV, JEOL na Prirodnomatematickom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu. Karakterizovani su nanocevi Nb_2O_5 , nanocevi LiNbO_3 , $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ag}$ i Nb_2O_5 prah iz koga su sintetisani ostali katalizatori.

bijum(V)-oksida može se primetiti prisustvo nanocevi, ali one ne preovlađuju. Veličina nanocevi je ista kod litijum-niobata i niobijum(V)-oksida i iznosi od 55 do 122 nm, što je u skladu sa referentim radovima (Zhou *et al.* 2008), a jedina razlika je ta što u referentim radovima preovlađuju nanocevi, dok ovde to nije slučaj. Mogući razlog za to je verovatno odnos etanola i vode kojim je razblaživana suspenzija niobijumske kiseline, jer se u referentnom radu navodi da je dobijeno više nanotuba kad je korišćen veći procenat etanola u smeši za razblaživanje. Kod niobijum(V)-oksida i niobijum(V)-oksida dopiranog srebrom ne primećuje se prisustvo nanocevi. To se poklapa sa njihovim fotokatalitičkim sposobnostima.

Slika 4 prikazuje nanocevi litijum-niobata i nanocevi niobijum(V)-oksida. Nanotube su istih dimenzija i razlika u fotokatalitičkoj aktivnosti ne može se tražiti u strukturi katalizatora.

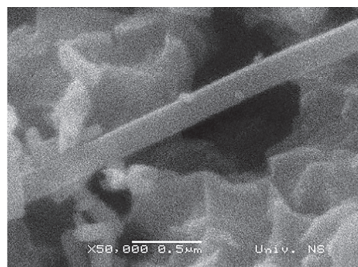
Rezultati i diskusija

Karakterizacija katalizatora

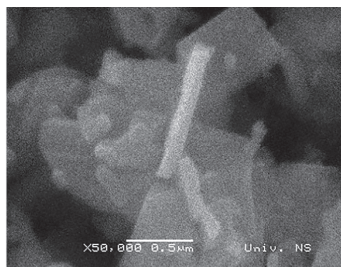
Na slici 3 su prikazane SEM slike korišćenih katalizatora. Kod litijum-niobata i nanocevi nio-

Fotodegradacija kristal violeta

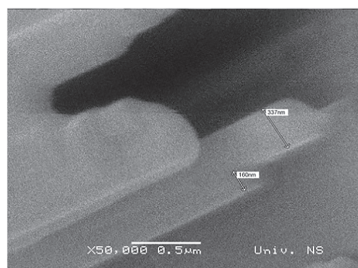
Zavisnost stepena degradacije od vrste korišćenog katalizatora prikazana je na slici 5. Iz dobijenih podataka zaključuje se da se kao najbolji katalizator u razgradnji boje pokazao liti-



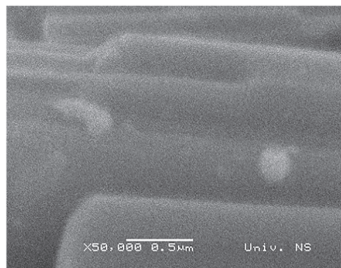
A) Nanocevi LiNbO_3



B) Nanocevi Nb_2O_5



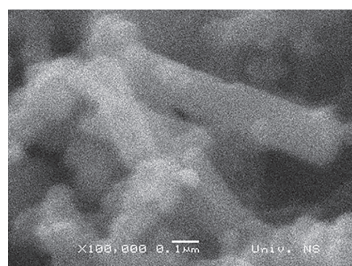
C) Nb_2O_5



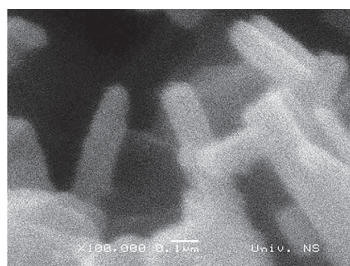
D) Nb_2O_5 dopiran srebrom

Slika 3. SEM slike korišćenih katalizatora sa uveličanjem od 50 hiljada puta

Figure 3. SEM images of used catalysts, magnified 50 thousand times



A) Nanocevi Nb_2O_5



B) Nanocevi LiNbO_3

Slika 4. SEM slike nanocevi litijum-niobata i niobijum(V)-oksida sa uvećanjem od 100 hiljada puta

Figure 4. SEM images of lithium niobate nanotubes and niobium(V)-oxide, magnified 100 thousand times

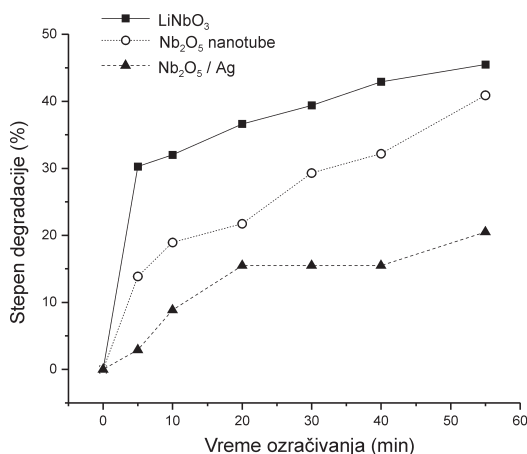
jum niobat, potom nanotube Nb_2O_5 pa srebrom dopiran Nb_2O_5 . Ispitan je takođe uticaj TiO_2 i čistog Nb_2O_5 . U slučaju TiO_2 i Nb_2O_5 nije došlo do promene absorbance u datim uslovima, tj. nije izmerena degradacija boje. Razlog tome je da je korišćeno suviše malo katalizatora po jedinici zapremine. Iz toga sledi da su sintetisani katalizatori bolji od polaznog katalizatora i da su efikasniji od titanijum dioksida koji se koristi u industriji u svrhe fotodegradacije.

Promena fotokatalitičke aktivnosti kod $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ag}$ u odnosu na čist niobijum(V)-oksid, upućuje da je dopiranje uspelo, dok se iz povećanja fotokatalitičke aktivnosti nanocevi nio-

bijum (V)-oksida, u odnosu na nemodifikovan Nb_2O_5 , zaključuje da je došlo do povećanja aktivne površine i stvaranje nanocevi. Razlog za povećanje fotokatalitičke aktivnosti kod nanocevi litijum-niobata upućuje da je i njihova sinteza, takođe uspeła. Jedno od mogućih razloga je to da je suspenzija litijum-niobata blago bazna i da je pH na površini litijum-niobata iznad tačke nultog naelektrisanja. Tačka nultog naelektrisanja je pH vrednost na kome je površinski naboj jednak nuli. Ako se poluprovodnik nalazi u sredini koja je iznad tačke nultog naelektrisanja, imaće negativno naelektrisanu površinu. Pošto je kristal violet katjonska boja, u vodi disosuje na pozitivne jone, i stvoriće se privlačna sila između negativno naelektrisanog poluprovodnika i pozitivno naelektrisanе boje. Ovaj proces doprinosi boljoj apsorpciji boje na poluprovodnik i brže degradacije (Guilard *et al.* 2003).

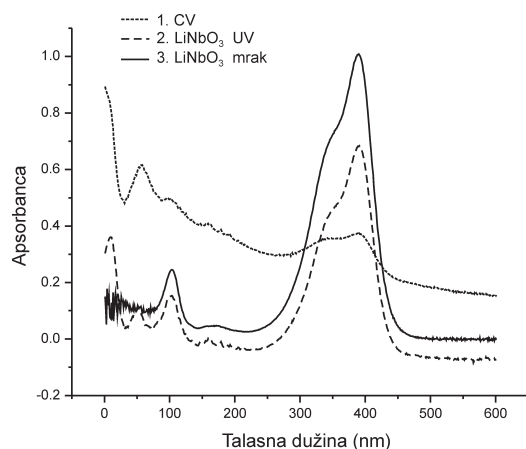
Drugi mogući razlog je taj da je deo kristal violeta prešao u karbinolni oblik, koji je bezbojan. Dokaz za to je što se prilikom ostavljanja u mraku preko noći, rastvor kristal violeta obezbojio. Da bi se ispitalo šta se desilo snimljen je spektar kristal violeta nakon stajanja preko noći sa litijum-niobatom.

Sa spektara prikazanih na slici 6 može se zaključiti da boja nije prešla u karbinolni oblik. To se zaključuje na osnovu apsorpcionih maksimuma, koji se nisu pomerili nakon stajanja u mraku (uporediti krive 3 i 2). Da je boja promenila oblik došlo bi do pomeranja apsorpcionog pika sa 590 nm ka nižim talasnim dužinama, što se dešava kod kristal violeta u baznoj sredini (Adams i Rosenstein 1914). Još jedan mogući razlog je taj da je preko noći LiNbO_3 adsorbovao jedan deo boje.



Slika 5. Uticaj sintetisanih katalizatora na stepen degradacije kristal violeta u zavisnosti od vremena osvetljavanja

Figure 5. Influence of synthesised catalysts on the degradation of crystal violet as a function of irradiation time



Slika 6. Spektri kristal violeta pre degradacije (1), tokom degradacije (2) i nakon stajanja u mraku (3) u suspenziji LiNbO_3

Figure 6. UV/Vis spectrum of crystal violet before degradation (1), during degradation (2) and after staying in the dark (3) in a suspension of LiNbO_3

U tabeli 1 prikazan je procenat degradirane boje nakon 55 min.

Tabela 1. Stepen degradacije za svaki katalizator nakon 55 min

Vrsta katalizatora	Procenat degradacije nakon 55 min
Niobijum(V)-oksid	nije primećena promena
Titanijum(IV)-oksid	nije primećena promena
Litijum-niobat	45.5
Srebrom dopiran niobijum(V)-oksid	22.9
Nanotube niobijum(V)-oksida	40.9

Zaključak

Kao najbolji katalizator u reakciji fotodegradacije kristal violeta pokazale su se nanotube litijum niobata. Svi sintetisani katalizatori pokazali su se boljim i od komercijalnog TiO_2 i od početne

supstance Nb_2O_5 . Time se zaključuje da je modifikacija dala pozitivni rezultat. Trebalo bi ispitati katalizatore na anjonskim bojama, da bi se ispitala apsorpcija anjonskih boja na katalizatorima, pogotovo, nano tubama litijum niobata. Potrebno je ispitati i apsorpciju anjonskih boja na katalizatorima, i to pogotovo nano tubama litijum-niobata.

Literatura

Adams E. Q., Rosenstein L. W. 1914. The colour and ionization of crystal violet. *Journal of the American chemical society*, **36** (7): 1452.

Collazzo G. C., Paz D. S., Jahn S. L., Carreno N. L. V., Folleto E. L. 2012. Evaluation of niobium oxide doped with metals in photocatalytic degradation of leather dye. *Latin American applied research*, **42** (1): 51.

Ćorović M. 2011. Ispitivanje katalitičkog dejstva ZnO , SnO_2 i njihovih kompozitnih smeša na fotokatalitičku degradaciju boje oranž II. *Petničke sveske*, 69: 379.

Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J-M. 2003. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **158**: 27.

Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J-M. 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, **31**: 145.

Hodge H. C., Indra J., Drobeck H. P., Duprey L. P., Tainter M. L. 1983. Acute oral toxicity of methylrosaniline chloride. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **22** (1): 1.

Rauf M. A., Meetani M. A., Hisaindee S. 2011. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO_2 doped with selective transition metals. *Desalination*, **276**: 13.

Zielinska B., Janus M., Kalenczuk R. J. 2013. Preparation, characterization and photocatalytic activity of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiNbO}_3$ composite. *Central European Journal of Chemistry*, **11** (6): 920.

Zhou Y., Quie Z., Lu M., Zhang A., Ma Q. 2008. Preparation and spectroscopic properties of Nb_2O_5 nanorods. *Journal of Luminescence*, **128** (8): 1369.

Momčilo Milosavljević

Synthesis of Niobium(V)-Oxide Nanotubes, Lithium-Niobate Nanotubes and Silver Doped Niobium(V)-Oxide and Determination of Their Influence on the Photocatalytic Degradation of Crystal Violet

The aim of this research was to determine the effect of catalysts based on niobium on the photocatalytic degradation of crystal violet dye. Catalysts used include niobium(V)-oxide, lithium-niobate nanotubes, silver doped niobium(V)-oxide and titanium(IV)-oxide. Determination of photocatalytic degradation was done on an aqueous solution of crystal violet, which contained catalyst. The source of irradiation was UV light. Results show that lithium-niobate is proven to be the most effective catalyst in the degradation of crystal violet. Data also show that all synthesized catalyst prove to be better in degradation than titanium(IV)-oxide, which is currently the most commonly used for that purpose. 