

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
CHEMIJOS FAKULTETAS  
TAIKOMOSIOS CHEMIJOS KATEDRA

Rūta Stankevičiūtė

Pagrindinių studijų programa Nanomedžiagų chemija – 2 kursas

**Įvairių lantano molibdatų sintezė ir tyrimas**

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovas:

Doc. dr. Artūras Žalga

Įvertinimas:

Vilnius, 2016

# TURINYS

ĮVADAS	3
1. LITERATŪROS APŽVALGA	5
1.1. Lantano molibdatų gavimas įvairiais sintezės būdais	5
1.2. Lantano molibdatų kristalinės struktūros	12
1.3. Pakeisti lantano molibdatai	18
1.4. Lantano molibdatų panaudojimo sritys	21
1.5. Termogravimetrinės ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos teoriniai pagrindai	24
2. EKSPERIMENTO METODIKA	27
2.1. Reagentai	27
2.2. Sintezė	27
2.3. Tyrimų aparatūra	29
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	32
3.1. Terminės analizės ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos rezultatai	32
3.2. Rentgeno spindulių difrakcinė analizės rezultatai	36
3.3. Skenuojančios mikroskopijos analizės rezultatai	40
3.4. Infraraudonosios spektroskopijos analizės rezultatai	44
3.5. Ultravioletinės regimosios šviesos atspindžio spektroskopijos analizės rezultatai	47
3.6. Plačiajuostės impedanso spektroskopijos analizės rezultatai	49
IŠVADOS	50
SUMMARY	52
LITERATŪRA	53
PRIEDAS	62

## IVADAS

Lantano molibdatai šiuo metu yra gerai žinomi junginiai, plačiai tyrinėjami moksle bei taikomi pramonėje. Nors pirmasis  $\text{La}_2\text{MoO}_6$  molinės sudėties dvikomponentis oksidas struktūriškai pilnai apibūdintas Sillen su bendraautoriais „Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie“ moksliniame žurnale dar 1943 metais [1], tačiau didžiausias susidomėjimas lantano molibdatais atsirado tik prieš gerą dešimtmetį. Tuomet buvo pastebėtas  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (LAMOX). Šiam junginiui būdingas itin aukštas joninis laidumas padidintose temperatūrose, kuris pasireiškia dėl staigaus fazinio virsmo [2-3]. Minėtasis kristalinės fazės pasikeitimas įvyksta 560–580 °C temperatūriniame intervale, kuomet stebima monoklininės (pseudo kubinės) kristalinės gardelės transformacija į kubinę kristalinę formą [4]. Be to, šio virsmo metu mokslininkai pastebėjo ženkliai padidėjusį deguonies jonų laidumą ( $\sim 6 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), kuris buvo aukštesnis nei itriu stabilizuotame cirkonio okside (YSZ) [5]. Ši laidumo vertė yra artima kitiems kietiesiems elektrolitams: legiruotiems perovskito tipo junginiams [6], pirochloritams [7-8] ar bismuto vanadatams (BIMEVOX) [9]. Toks išaugęs joninis lantano molibdato laidumas aukštose temperatūrose gali būti sėkmingai pritaikytas kieto kuro elementuose (SOFC) [10]. LAMOX tipo junginių padidintas deguonies jonų laidumas aukštose temperatūrose gali būti paaiškinamas tuo, jog laisvoji elektronų pora išplečia medžiagos kristalinę struktūrą, o toks padidėjimas sukuria palankias sąlygas oksidų migracijai tarp ligandų ( $\text{O}^{2-}$ ) ir kompleksodarių ( $\text{Mo}^{6+}$ ) [11]. Šiuo atveju tokie deguonies jonų laidininkai vadinami kietaisiais elektrolitais, o juose krūvį perneša deguonies jonai ir tokiu būdu sukuriamas joninis laidumas, kuris paprastai yra žymiai didesnis nei elektroninis laidumas. Nors, kaip jau minėta anksčiau, elektroninis laidumas tokiose medžiagose yra mažesnis nei joninis, tačiau atsiradusi galimybė pernešti ne tik deguonies atomus, bet ir elektronus tuo pačiu metu, yra itin aktuali savybė tokių junginių panaudojimui kietojo kuro elementų celėse, deguonies jutikliuose bei kituose su šiais efektais susijusiuose įrenginiuose [12]. Kita vertus, žinant tai, jog lantano molibdatai pasižymi labai įvairiomis kristalinėmis struktūromis, todėl jiems būdinga plati molinės sudėties įvairovė:  $\text{La}_{2,4}\text{Mo}_{1,6}\text{O}_8$ ,  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2(\text{MoO}_4)$ ,  $\text{La}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)$ ,  $\text{LaMo}_5\text{O}_8$ ,  $\text{La}_2(\text{Mo}_4\text{O}_{15})$ ,  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ir t.t. Mokslinėje spaudoje galima rasti nemažai informacijos apie juos. Be to, visi lantano molibdatai turi vieną iš esminių savybių, kuri leidžia atlikti priemaišinių junginių įvedimą (legiravimas ar pakeitimas) paprastai ir plačiame moliniame intervale. Dėl šios priežasties yra nesudėtinga kurti daugiafunkcines medžiagas, kurias būtų galima panaudoti įvairiuose įrenginiuose: šviesą emituojančiuose dioduose [13], jonų laidininkuose [14].

Kita vertus, norint susintetinti reikiomomis savybėmis pasižymintį junginį itin svarbiu aspektu tampa šio junginio kristalinė struktūra, morfologija, dalelių dydis. Todėl yra reikšminga pasirinkti tokį sintezės metodą, kuris būtų tiek lengvai kontroliuojamas (kontroliuojant sintezės temperatūrą, laiką, tirpiklius), tiek paprastai atliekamas bei universalus dėl pramoninio jo pritaikymo. Vienas iš dažniausiai pasirenkamų sintezės metodų yra kietafazė sintezė, kadangi šis metodas pasižymi universalumu sintezuojant įvairius junginius [15-17]. Tačiau šis taikomas sintezės būdas taip pat turi pasižymėti ekonomiškumu ir minimaliu kenksmingumu aplinkai. Visas šias savybes atitinka vandeninė zolių – gelių sintezė [18]. Todėl šiame magistriniame darbe ir buvo pasirinkta vandeninė zolių – gelių sintezės technologija, remiantis kuria išsikeltas **darbo tikslas** susintetinti skirtingos molinės sudėties legiruotus ir pakeistus vienfazius lantano molibdatos, juos apibūdinti bei įvertinti jų optines ir laidumo charakteristikas. Šiam tikslui įgyvendinti buvo išsikelti šie uždaviniai:

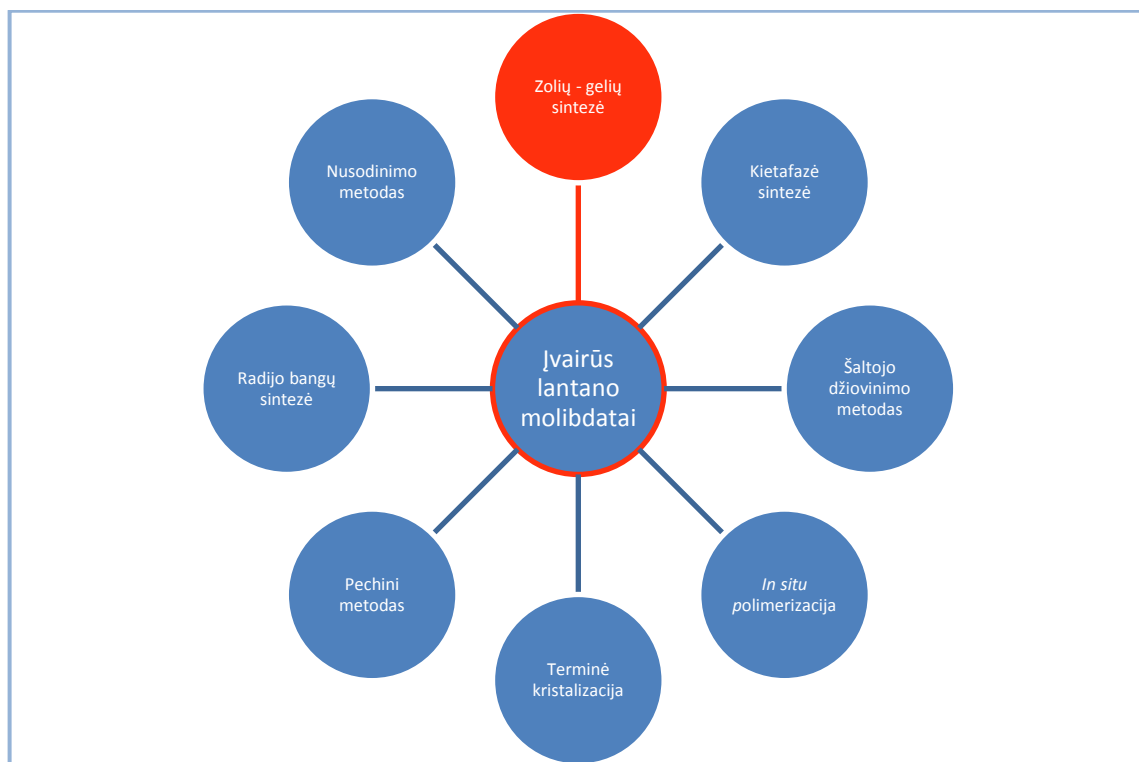
- Panaudojant termogravimetrinę (TG) ir diferencinę skenuojančiąją kalorimetrinę (DSC) analizės metodais nustatyti gautųjų La–Mo–O, M–La–Mo–O (M=Li, Na, K, Rb ir Cs), Eu–La–Mo–O nitratinų-tartratinų ir nitratinų-citratinų gelių terminio skilimo procesus.
- Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) metodu įvertinti aukštos temperatūros iškaitintų gelių ir susiformavusių keraminių oksidų kristalines fazes.
- Infraraudonosios spektroskopijos (FT–IR) tyrimu patvirtinti gautų junginių fazinį neorganinės dalies grynumą ir M–O cheminių ryšių savituosius virpesius galutinių junginių kristalinėje gardelėje.
- Panaudojant skenuojančiąją elektroninę mikroskopiją (SEM) apibūdinti kristalinių fazių paviršiaus morfologiją bei dalelių dydžius.
- Ultravioletinės regimosios šviesos atspindžio spektroskopijos (UV–Vis) pagalba ištirti La<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> legiruito Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ir iškaitinto 600 °C temperatūroje optines savybes.
- Plačiajuostės impedanso spektroskopijos (PIS) metodu išmatuoti La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> laidumo priklausomybę nuo temperatūros.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

Apžvelgiant mokslinę literatūrą galima pastebėti, kad įvairūs lantano molibdato junginiai ( $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$ ,  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{LaMMo}_2\text{O}_8$  ( $M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  ir  $\text{Cs}$ ),  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ), dėl savo unikalių savybių, tokių kaip joninis laidumas ar liuminescencija, yra sintezuojami pasitelkiant įvairius sintezės metodus. Naudojamas sintezės metodas turi reikšmingos įtakos gautojo junginio morfologijai, kristaliniai struktūrai bei savybėms. Dėl šios priežasties šiame skyrelyje bus apžvelgiamos skirtingos sintezės metodikos, medžiagų savybės, morfologijos ypatumai ir dažniausiai pasitaikančios lantano molibdatų kristalinės struktūros.

## 1.1. Lantano molibdatų gavimas įvairiais sintezės būdais

Dėl savo išskirtinių savybių lantano molibdatai yra plačiai sintetinami įvairiausiais sintezės metodais, kurių bendra schema yra pateikta 1 paveiksle. Šios technologijos, jų esmė, bendri principai ir sąlygos bus trumpai aptariami šiame skyrelyje.



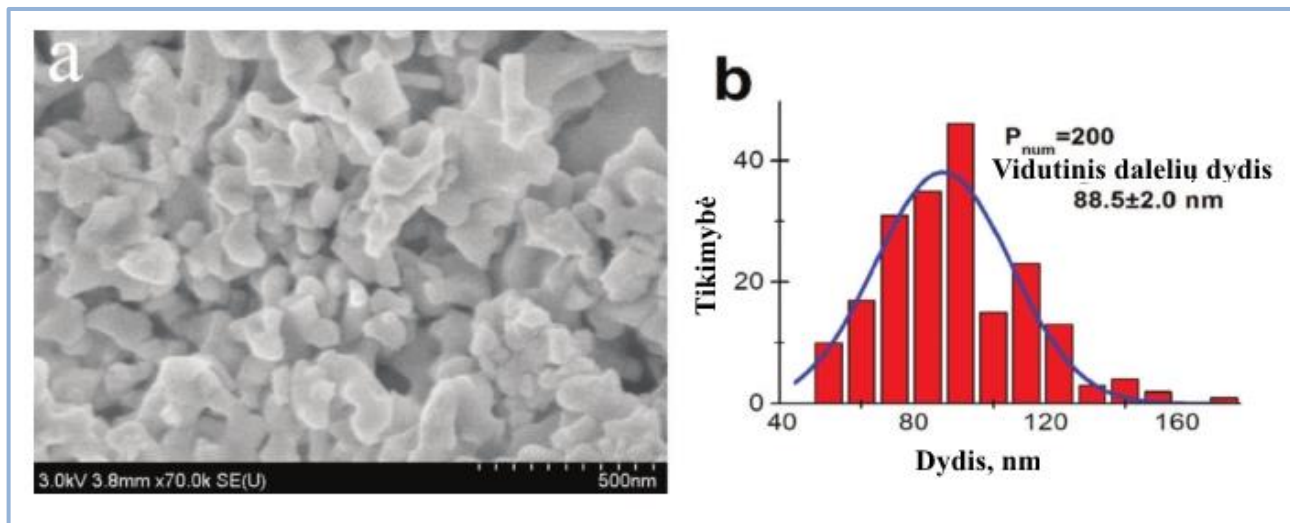
**1 pav.** Lantano molibdatų sintezės būdai (išskirtas zolių – gelių sintezės metodas, kadangi būtent šis metodas buvo pasirinktas magistriniame darbe)

Vienas populiariausių bei plačiausiai naudojamų sintezės metodų yra tradicinė kietafazė sintezė, kuri pasižymi savo paprastumu ir ekonomišku, kadangi nereikalingas tirpiklis. Dėl šios priežasties sintezės procesas pagreitėja ir supaprastėja, nes tampa nebereikalinga papildoma stadija – tirpiklio pašalinimas [10, 19-23]. Pagrindinis šios technologijos privalumas yra tai, kad galima susintetinti įvairiausių junginius, tokius kaip:  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  [24],  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_{2-y}\text{A}_y\text{O}_{9-\delta}$  ( $\text{A}=\text{W}, \text{Al}, \text{Ga}$ ) [25],  $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8$  [26],  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  [27],  $\text{La}_3\text{MMo}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M}=\text{In}, \text{Ga}, \text{Al}$ ) [28-29],  $\text{La}_2\text{Mo}_{1,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_9\cdot\text{Ho}$  [30]. Tačiau reikia atsižvelgti į tai, jog siekiant užtikrinti aukštą gautojo junginio kokybę reikia tinkamai homogenizuoti pradines medžiagas, kurios yra galutinio daugiakomponenčio oksido pagrindas. Kietafazės sintezės metodu homogenišką pradinių medžiagų susimaišymą užtikrinti nėra paprasta. Dėl šios priežasties paprastai pasitelkiami įvairūs malūnai: malimo, smulkinimo ir maišymo įrenginiai [31], kuriuose pradinis mišinys homogenizuojamas per kelias valandas, kartais procesas gali užtrukti ir dieną ar dvi. Taip pat pradinių komponentų homogenizacijai gali būti naudojamas lakus tirpiklis (acetonas, etanolis), kuris, kaip sumaišanti terpė, pilamas į reakcijos mišinį grūdant keramikinėje grūstuvėje [32].

Verta paminėti ir tai, kad kartais pasitelkiant kietafazę sintezę yra reikalingas papildomas kaitinimas. Pavyzdžiui S. Georges siekdamas gauti kubinę LAMOX tipo junginio kristalinę gardelę pirmiausiai homogenizavo pradinius reagentus  $500\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, vėliau papildomai kaitindamas  $950\text{ }^\circ\text{C}$  [10]. Tokiu būdu yra užtikrinamas grynos kristalinės fazės gavimas. Taip pat vienas iš pagrindinių sintezės sąlygų, siekiant užtikrinti grynos kristalinės fazės gavimą, yra pasirinkta kaitinimo temperatūra ir laiko intervalas, kuriame ji yra palaikoma. Apžvelgiant mokslinę literatūrą galima pastebėti, kad autoriai dažnai pasirenka pradinę  $500\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrą, kurioje suskyla iš aplinkos absorbavusi drėgmė bei kiti pašaliniai produktai [10, 24, 31]. Vėliau vykdant kaitinimą didesnėje nei  $900\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje susiformuoja tikslinis produktas. Yra galimas pirmojo junginio kaitinimo išvengimas kaitinant pradinius reagentus aukštoje temperatūroje ilgesnį laiką. Šiuo atveju I. R. Evans sintezuojamą junginį kaitino 3 dienas. Nenuostabu, kad kietafazės sintezės metu gautojo junginio dalelės yra gaunamos pakankamai didelės – kelių mikrometrų dydžio, kadangi nėra užtikrinama dalelių dydžio kontrolė atominame lygmenyje [33].

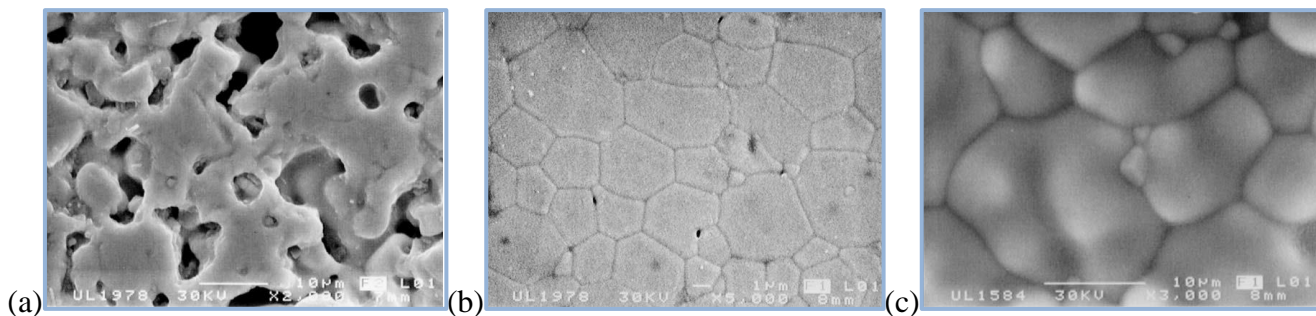
Taip pat gerai žinomas sintezės metodas – nusodinimo metodas. Šiuo atveju, siekiant susintetinti įvairius lantano molibdatos ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  [34],  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3\cdot\text{Eu}^{3+}$  [35]), pradiniai reagentai ištirpinami pasirinktame tirpiklyje atskirose stiklinėse. Tirpiklio parinkimas yra itin svarbus, kadangi pradinės medžiagos turi gerai tirpti pasirinktame tirpiklyje, kuris turėtų pasižymėti tuo, kad jį galima lengvai pašalinti (išgarinti). Vėliau sumaišant skirtingose stiklinėse esantys tirpalai ir tirpiklio garinimo metu susiformuoja baltos spalvos nuosėdos. Jas būtina kelis kartus perplauti distiliuotu vandeniu, pilnai

atskirti skystą fazę nuo kietos centrifuguojant ir gerai išdžiovinti 80 °C temperatūroje. Šiuo sintezės metodu buvo gautos  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$  sferinės dalelės (2 pav.), kurių dydis svyruoja nuo 50 iki 180 nm, tačiau vidutinis dalelių dydis yra 88,5 nm [35].



**2 pav.**  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$  (a) SEM nuotrauka ir (b) dalelių dydžio pasiskirstymo kreivė [35]

Vienas iš naujausių ir sąlyginai plačiai taikomas metodas – šaltojo džiovavimo sintezės būdas. Ši technologija yra pagrįsta tuo, kad ištirpusių pradinių medžiagų mišinys, šiuo atveju lantano (III) oksidas ištirpinamas praskiestoje azoto rūgštyje, o Mo (VI) oksidas – amoniako tirpale, yra šaldomas skystu azotu arba sausu ledu, tam tikrame slėgyje keletą dienų. Vėliau gauta sausa medžiaga yra kaitinama 400 °C temperatūroje [36]. Šis metodas yra vienas iš tinkamiausių norint susintetinti nanometrinio dydžio daleles [37].



**3 pav.** (a) Kietafazės, (b) šaltojo džiovavimo 950 °C, (c) šaltojo džiovavimo 1100 °C sintezės metu gautų  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  SEM nuotraukos [36]

Marrero – Lopez 2004 metais palygino kietafazės ir šaltojo džiovavimo sintezės būdais gautųjų junginių paviršiaus morfologiją. Šiuo atveju akivaizdu, kad sintezės būdas ir naudojamos sąlygos turi reikšmingos įtakos gautojo junginio paviršiaus struktūrai. Kaip matyti iš 3 pav., pasitelkiant kietafazės sintezės metodiką gautasis junginys pasižymi sąlyginai dideliu porų susidarymu, gautosios medžiagos tankumas ~80%, tuo tarpu pasitelkiant šaltojo džiovavimo metodą galima gauti pakankamai tankias medžiagas (>95%), kurių tankumas didėja didinant kaitinimo temperatūrą [36]. Šio sintezės metodo vienas iš privalumų yra tas, kad galima gauti gryną kristalinę fazę sąlyginai žemoje 500 °C temperatūroje [38].

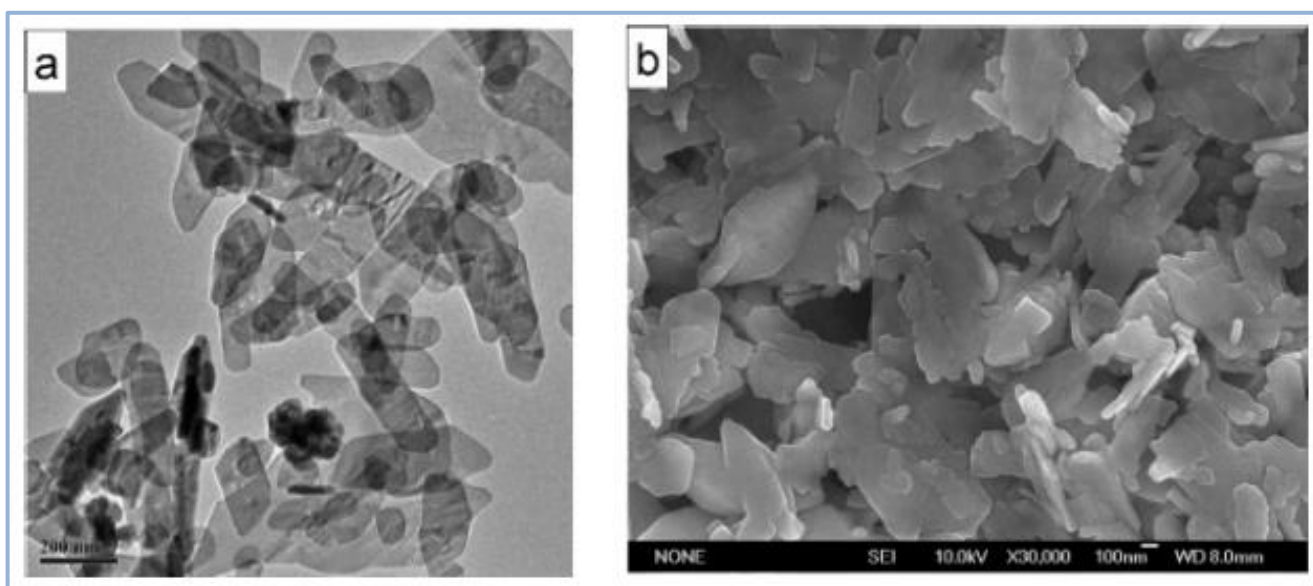
Taip pat verta paminėti ir kitą sintezės metodą – mikrobangų sintezės metodus. Šio sintezės metodo esmė yra ta, kad pradinių medžiagų oksidai kartu su elementine anglimi yra sudedami į silicio dioksido tigliuką. Apytiksliai 0,1 g grafito naudojama siekiant susintetinti 1 g sintetinės medžiagos. Sistema yra veikama mikrobangomis mikrobangų krosnelėje keletą minučių. Šio sintezės metodo privalumai yra tie, kad tai sąlyginai greitas procesas (~ 5 min.) bei ekonomiškas, nes nenaudojami jokie papildomi tirpikliai. Tačiau pagrindinis šio metodo trūkumas yra tai, kad atsiranda galimybė gauti negryną junginį dėl pridedamos anglies, kurios galima atsikratyti papildomai kaitinant junginį 1000 °C temperatūroje [39].

Panašus į zolių – gelių sintezės metodą yra Pechini metodas, kuriuo galima susintezuoti  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  [40],  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9\text{:X}$  (X=Na, K, Rb) [41]. Trumpai šį metodą galima aprašyti taip: pradinių medžiagų ištirpinimas kartu su kompleksodariu, kuris užtikrina metalų kompleksų susidarymą. Panašiu principu pagrįsta ir zolių – gelių sintezė, tačiau esminis skirtumas yra tas, kad papildomai yra pridedama etilenglikolio, kuris užtikrina stabilaus gelio susiformavimą [41]. Pechini sintezės metode yra privalomas papildomas, 500 °C temperatūroje, kaitinimas tam, kad būtų pašalinti nepageidaujami organiniai junginiai [40]. Taip pat galima papildomai pridėti kompleksų su metalais sudarančių reagento: etilendiamintetraacto rūgšties (EDTA), kuris stabilizuoja sistemą ir neleidžia susidaryti nuosėdoms geliacijos proceso metu [42]. Tačiau šis sintezės metodas sąlyginai komplikuojasi dėl tinkamų organinių medžiagų bei kaitinimo temperatūros parinkimo.

Terminė kristalizacija – vienas iš geriausiai žinomų sintezės būdų siekiant susintetinti norimą lantano molibdatą. Sintezės eiga panaši į nusodinimo metodą, tačiau šiuo atveju reagentai yra ištirpinami pasirinktuose tirpikliuose ir pridedamas nedidelis kiekis vandenilio peroksido. Tirpalai yra maišomi ~80 °C temperatūroje, jiems tapus visiškai skaidriems stiklinė yra talpinama į 45 °C krosnį, kurioje išsikristalيزuoja norimas junginys [43]. Šis metodas pasižymi tuo, kad yra sąlyginai universalus, kadangi sintezuojamų junginių morfologiją, kristalinę struktūrą galima kontroliuoti keičiant įvairias

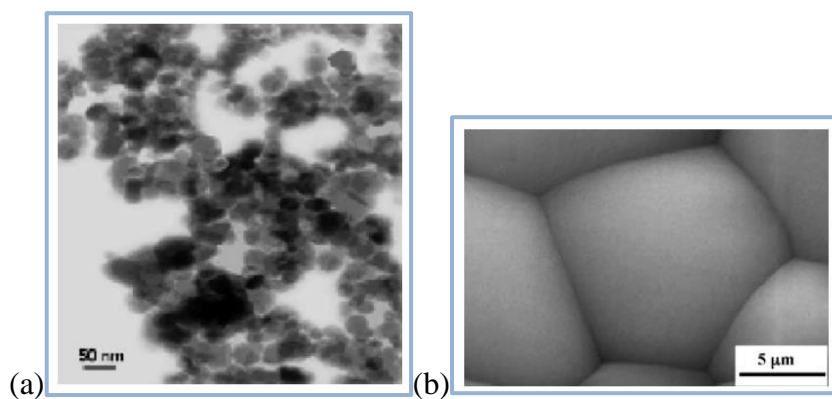


reakcijos sąlygas: reagentų prigimtis, jų kiekius, tirpalo pH, reakcijos temperatūrą, laiką ir slėgį. Pasitelkiant terminę kristalizaciją W. Bu ir kiti (2007 metais) susintezavo  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  pasižymintį nanosnaigių morfologija. Kaip matyti iš 4 pav. pateiktų SEM (skenuojančios elektroninės mikroskopijos) ir TEM (peršviečiamosios elektroninės mikroskopijos) nuotraukų, šie nano dariniai yra ~200 nm dydžio [44]. Taip pat sintezuojant  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3\text{:Yb}$ , Er nanodaleles buvo pastebėta, kad pasitelkiant šį metodą galima susintetinti sąlyginai monodispersines sferines nanodaleles, kurių vidutinis dydis yra 50 nm [45].



**4 pav.**  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  nanosnaigių (a) TEM ir (b) SEM nuotraukos [44]

Šiuo metu vienas iš plačiai naudojamų sintezės būdų yra *in situ* polimerizacija. Mokslinėje literatūroje yra publikuota įvairiausių lantano molibdatų susintetintų šiuo metodu, tai yra:  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  [46],  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  ( $0,2 \leq x \leq 0,8$ ) [47]. Šis sintezės metodas gali būti aprašomas taip: stochiometrinis reagentų ištirpinimas distiliuotame vandenyje ir gautojo tirpalo supylimas į akrilo rūgšties ir vandens tirpalą (7:3 masės vienetais). Tam, kad būtų inicijuojama polimerizacija, pridedamas nedidelis kiekis iniciatoriaus, šiuo atveju  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Vėliau gautieji lantano ir molibdeno poliakrilatai yra džiovinami 120 °C temperatūroje ir siekiant pašalinti organinę fazę iš gautojo junginio papildomai kaitinama 520 °C temperatūroje. Gautosios dalelės dažniausiai sferinės gali būti ~25 nm dydžio, tačiau pakaitinus aukštesnėje temperatūroje galima gauti sąlyginai tankias struktūras, kaip matosi iš 5 paveikslo [46-47].



**5 pav.**  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  iškaitinto 800 °C temperatūroje (a) TEM ir (b) SEM nuotraukos [46]

Tačiau vienas iš paprasčiausių būdų susintezuoti įvairius grynus bei pakeistus lantano molibdatos ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  [48-49],  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  [50-51],  $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8$  [52],  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}$  [50],  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$  [53]) yra zolių – gelių sintezės metodas. Šis sintezės metodas pasižymi tuo, kad pradiniai reagentai yra ištirpinami pasirinktame tirpiklyje, kuris proceso eigoje yra išgarinamas taip suformuojant stabilų zolį. Šiuo atveju galima teigti, kad susidaro koloidinė sistema, kurioje dispersinė fazė – kietos junginio dalelės, o dispersinė terpė – tirpiklis. Zolio stabilumui didžiausios įtakos turi pasirinktas ligandas, kuris sudaro kompleksus su metalo jonais ir taip yra užtikrinamas skaidraus zolio susidarymas (nesusiformuojant nuosėdoms). Visiškai išdžiovinus zolį gaunamas porėtas gelis, tai yra dispersinė terpė – kieta medžiaga, dispersinė fazė – likęs tirpiklis. Iškaitinus atitinkamose temperatūrose yra susintetinamas norimas produktas. Skirtingų ligandų ir tirpiklių naudojimas šio sintezės metodo eigoje leidžia išskirti keletą skirtingų zolių – gelių sintezės metodų, tokių kaip: citratinis [34], naudojant EDTA [48] bei kiti [54]. Populiariausias būdas yra pasitelkiant citrinų rūgštį kaip ligandą.

Šiame magistriniame darbe pateiktas naujumas yra tas, kad didžioji dauguma sintezių buvo atliekamos pasitelkiant tartratinį – vandeninį zolių – gelių sintezės būdą [50], kuris yra ekonomiškai, universalus, nes yra tinkamas naudojant įvairius pradinius reagentus bei ekologiškas, kadangi naudojamas tirpiklis yra distiliuotas vanduo, todėl tirpiklio garinimas nesuteikia papildomų komplikacijų. Taip pat verta pabrėžti, kad būtent šis sintezės metodas yra pakankamai universalus, tai yra galima naudoti įvairius pradinius reagentus ir gauti norimus junginius. Be to, šiuo atveju galima gauti atitinkamus junginius sąlyginai žemose 500–600 °C temperatūrose, lyginant su kitais sintezės būdais [50].

Galimi sintezės būdai, kurie buvo paminėti mokslinėje literatūroje taip pat apibendrinami 1 lentelėje, kurioje taip pat atskleidžiami ir detaliau apibūdinami saviti kiekvieno sintezės metodo išskirtinumas ir bendri privalumai bei trūkumai.

**1 Lentelė.** Įvairių lantano molibdatų sintezės metodų privalumai ir trūkumai

Sintezės metodas	Sintezės metodo privalumai ir trūkumai	Literatūros šaltinis
Kietafazė sintezė	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Paprastas</li> <li>+ Ekonomiškas</li> <li>- Sunku užtikrinti mišinio homogeniškumą</li> <li>- Sąlyginai ilgas procesas</li> <li>- Reikalinga aukšta kaitinimo temperatūra</li> </ul>	[10, 19-33]
Zolių – gelių sintezė	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Universalus</li> <li>+ Ekonomiškas</li> <li>+ Ekologiškas</li> <li>+ Sąlyginai greitas</li> <li>- Tinkamo ligando parinkimas</li> <li>- Tinkamas tirpiklio panaudojimas</li> </ul>	[34, 48-54]
Šaltojo džiovavimo metodas	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Gaunamos nanometrinio dydžio dalelės</li> <li>+ Gaunamos tankios struktūros</li> <li>+ Gaunama kristalinė struktūra sąlyginai žemoje temperatūroje</li> <li>- Reikalingas skystas azotas</li> <li>- Procesas trunka kelias dienas</li> </ul>	[36-38]
Nusodinimo metodas	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Paprastas</li> <li>+ Greitas</li> <li>- Tinkamas tirpiklio parinkimas</li> </ul>	[34-35]
<i>In situ</i> polimerizacija	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Galimybė gauti nanometrinio dydžio sferines daleles</li> <li>- Reikalingas iniciatorius</li> <li>- Reikalingas organinės kilmės reagentas, kuris polimerizuotų metalų katijonus</li> <li>- Būtinai papildomas kaitinimas</li> </ul>	[46-47]

### 1 Lentelės tęsinys. Įvairių lantano molibdatų sintezės metodų privalumai ir trūkumai

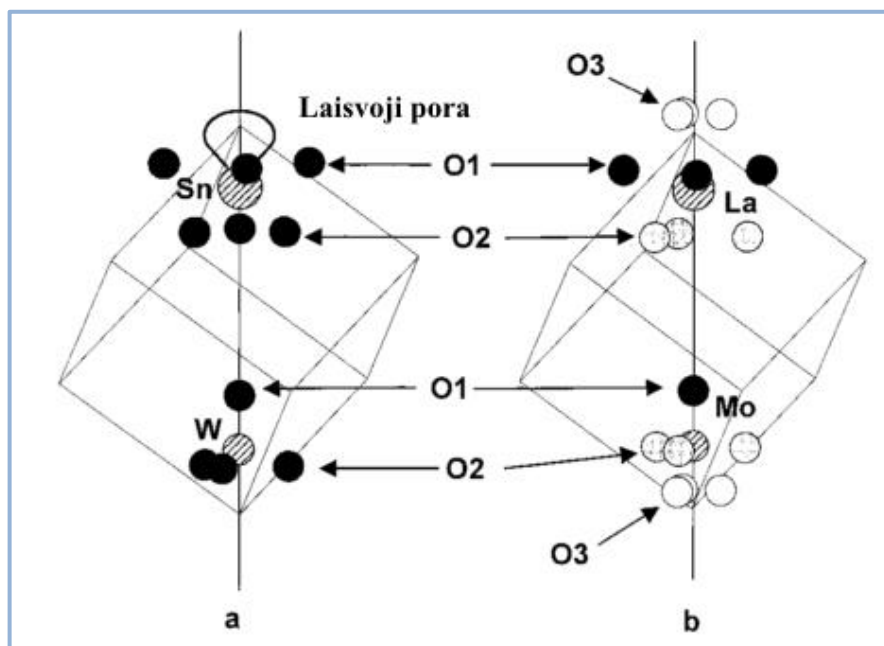
Sintezės metodas	Sintezės metodo privalumai ir trūkumai	Literatūros šaltinis
Terminė kristalizacija	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Lengvai kontroliuojamas dalelių dydis ir morfologija</li> <li>+ Lengvai gaunama norima kristalinė struktūra</li> <li>- Reikalingas papildomo organinio junginio pridėjimas</li> <li>- Sąlyginai ilgas sintezės metodas</li> </ul>	[43-45]
Pechini metodas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reikalingas papildomas etilenglikolio pridėjimas</li> <li>- Būtinasi papildomas kaitinimo etapas</li> </ul>	[40-42]
Mikrobangų sintezės metodas	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Labai greitas procesas</li> <li>- Reikalingas papildomas grafitinės anglies pridėjimas</li> <li>- Būtinasi papildomas kaitinimas</li> </ul>	[39]

## 1.2. Lantano molibdatų kristalinės struktūros

Kai kurie lantano molibdatai pasižymi unikalia savybe – faziniu virsmu, kuris įtakoja šios medžiagos panaudojimo sritis. Galima teigti, kad būtent ši savybė yra glaudžiai susijusi su lantano molibdato kristaline struktūra, kuri ir bus aptariama šiame skyrelyje.

Dominuojanti lantano molibdato ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) fazė žemoje temperatūroje yra  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Mokslinės literatūros duomenimis kristalinės  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  struktūros rentgeno spindulių atspindžiai kambario temperatūroje gali būti suindeksuoti pasitelkiant monoklininę kristalinę gardelę, kurios parametrai:  $a=14,325(3) \text{ \AA}$ ,  $b=21,482(4) \text{ \AA}$ ,  $c=28,585(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta=90,40(3)^\circ$  ir erdvinė grupė P21. Ši  $2 \times 3 \times 4$  superstruktūra yra susijusi su aukštai temperatūrai būdinga kubine  $\beta$  struktūra. Verta paminėti, kad yra stebimas mažas monoklininės gardelės iškraipymas. Atsižvelgiant į gardelės parametrus ir simetriją, galima daryti išvadą, kad  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  struktūra yra sudaryta iš 312 kristališkai nepriklausomų atomų: 48 La, 48 Mo, 216 O. Ši struktūra nėra itin būdinga neorganinėms medžiagoms ir savo sudėtingumu gali būti labiau prilyginama sąlyginai mažam baltymui [33]. Lantano ir molibdeno katijonai alternuoja tarpusavyje ir suformuoja šiek tiek iškreiptus gretasienius ir apibrėžia fiksuotas (LaMo) plokštumas, kurios yra statmenos trims pagrindinėms kristalografinėms plokštumoms. Ši

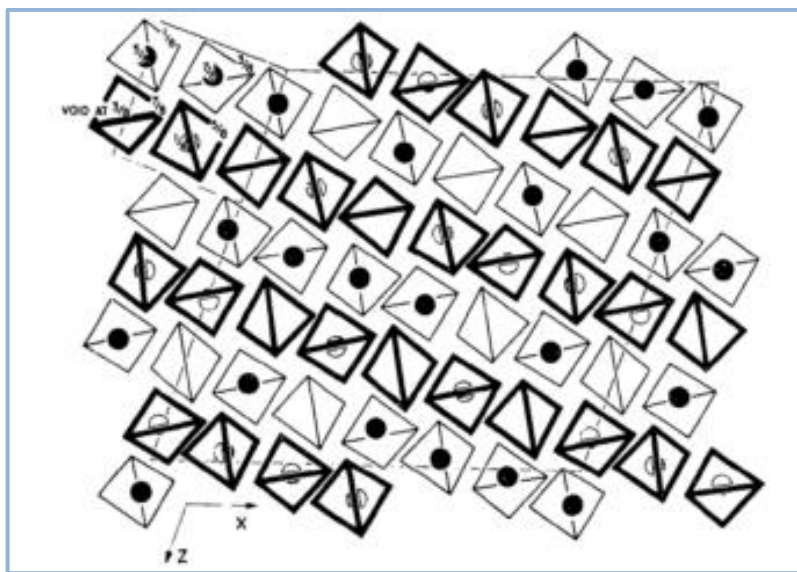
kristalinė struktūra panaši į aukštatemperatūrinę kubinę  $\beta\text{-SnWO}_4$ , kurioje galima aptikti tą pačią erdvinę grupę bei susiformuoja toks pats katijoninis išsidėstymas, kaip pavaizduota 6 paveiksle.



**6 pav.**  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ir  $\beta\text{-SnWO}_4$  kristalinės struktūros [4]

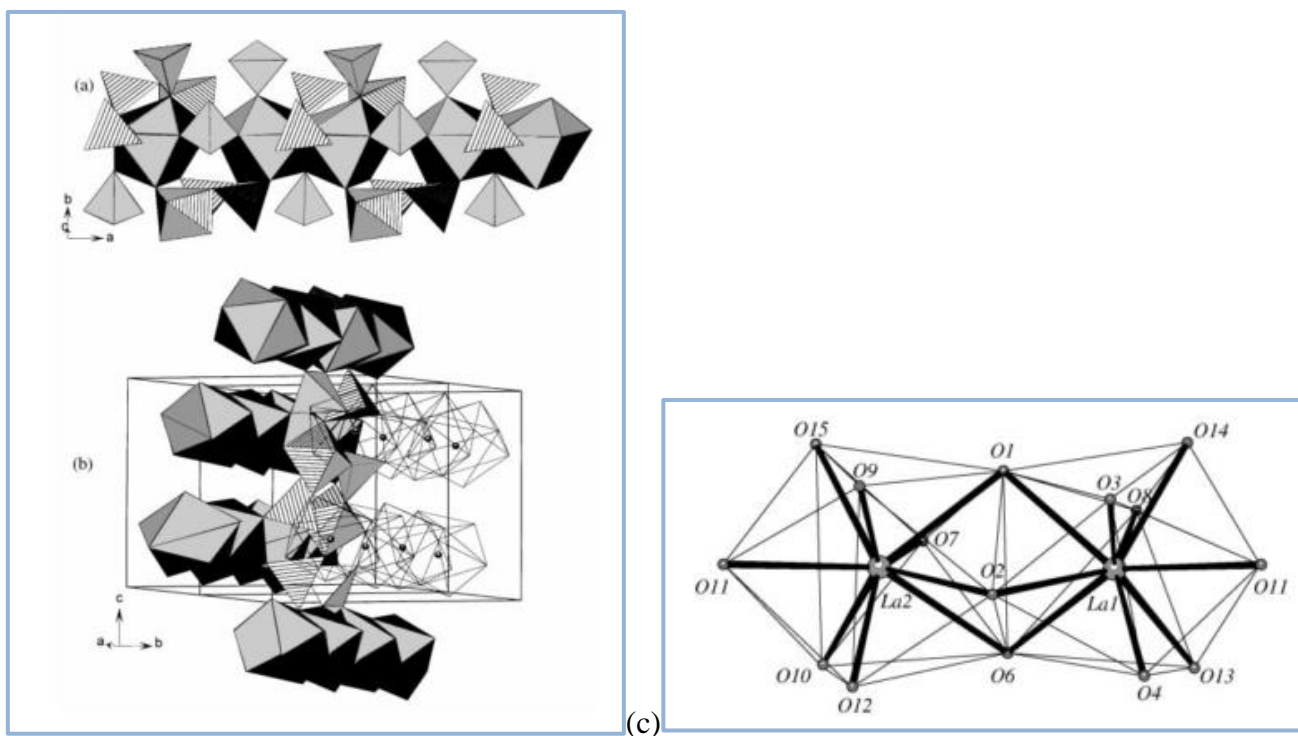
Tačiau šiame junginyje deguonies atomo stochiometrija skiriasi dėl žemesnio katijonų oksidacijos laipsnio. Darant pakeitimą  $\text{Sn}^{2+}$  į  $\text{La}^{3+}$ , katijonai yra panašaus dydžio, bet be laisvos poros todėl susidaro dvi papildomos vakansijos, kurių viena yra užimta papildomu deguonies atomu, kuris kompensuoja katijoninių vakancijų padidėjimą ( $\text{La}_2 \rightarrow \square + \text{O}$ ). Šiuo atveju simboliu „ $\square$ “ yra išreiškiama vakansija. Todėl formulė tampa  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{8+\square}$  ir būtent ši susidariusi nauja vakansija leidžia vykti deguonies jonų pernešimui [4]. Verta pabrėžti, kad atsiranda galimybė molibdeno jonui redukuotis vandenilio atmosferoje ir būtent ši lantano molibdato savybė yra neigiama, siekiant gautuosius junginius panaudoti SOFC gamyboje. Šiuo atveju molibdenas redukuojasi ir susiformuoja mišri  $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$  fazė, kurioje galima aptikti  $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$  jonus [56]. Tačiau ši neigiama savybė išnyksta vykdant pakeitimą su mažiau besiredukuojančiu katijonu. Vienas iš geriausiai tinkamų katijonų galėtų būti volframo [4]. Autoriai pastebėjo, kad  $\text{La}_2\text{Mo}_{0,6}\text{W}_{1,4}\text{O}_{30}$  netenka 36 kartais mažiau deguonies nei  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Taip pat Hebb – Wagner poliarizacijos tyrimo metodu nustatė, kad 750 °C temperatūroje elektronų pernešimas yra apie  $10^{-3}$  aplinkos slėgyje (jonų pernešimo skaičius – 0,999), o susidariusi fazė yra stabili iki  $10^{-12}$  deguonies atmosferoje.

Vienas iš plačiausiai žinomų lantano molibdatų yra  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  junginys, todėl yra verta plačiau aptarti šio junginio kristalinę struktūrą. Šio junginio, kaip ir  $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ , yra panaši į gerai žinomą  $\text{CaWO}_4$  kristalinę struktūrą, kuri yra geriau žinoma šelito tipo pavadinimu. Vadinasi šią lantano molibdato kristalinę struktūrą būtų galima išreikšti  $\text{La}_{2/3}\square_{1/3}\text{MoO}_4$  formule. Todėl  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  struktūrą galima vadinti defektine šelito struktūra, vien dėl to, kad atsiradusios katijoninės vakansijos gali sąveikauti viena su kita, taip ją deformuodamos. Atsižvelgiant į mokslinėje literatūroje pateikiamus duomenis galima pastebėti, kad lantano molibdate ( $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) yra trijų katijoninių vakansijų sąveika, kuri nėra būdinga, kitų deformuotų šelito tipo junginių struktūroms ( $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ ,  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ ). Kristalinė  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  gardelė galėtų būti aprašyta taip: joje yra trys nepriklausomi La, penki nepriklausomi Mo ir aštuoniolika nepriklausomų O atomų. Lantano atomai pasižymi KS=8 (KS – koordinacinis skaičius) deguonies atomų atžvilgiu. Vidutiniai La–O ryšio ilgiai, kiekvienam nepriklausomam lantano atomui yra 2,5198, 2,5202 ir 2,5201 Å. Taip pat yra svarbus ir deguonies atstumas iki dviejų katijoninių vakancijų, kuris šiuo atveju yra 2,711 ir 2,729 Å. Akivaizdu, kad šis atstumas yra 0,2 Å ilgesnis nei ryšio La–O ilgis, o tai galima paaiškinti elektrostatinė stūma, kuri atsiranda tarp neigiamai įkrautų deguonies atomų, kadangi perteklinio neigiamo krūvio nekompensuoja La atomas. Tuo tarpu deguonies aplinka penkiems skirtingiems Mo atomams yra beveik idealus tetraedras, o ryšio ilgiai varijuoja tarp 1,73 ir 1,82 Å. Taip pat nėra antro deguonies atomo šalia Mo mažesniu nei 2,8 Å atstumu, o tarp atominiai O–Mo–O kampai yra tarp 104,0° ir 116,5° [57].



**7 pav.**  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  kristalinė struktūra, čia juodi ir balti taškai atspindi La atomus virš ir po  $\text{MoO}_4$  tetraedrais [57]

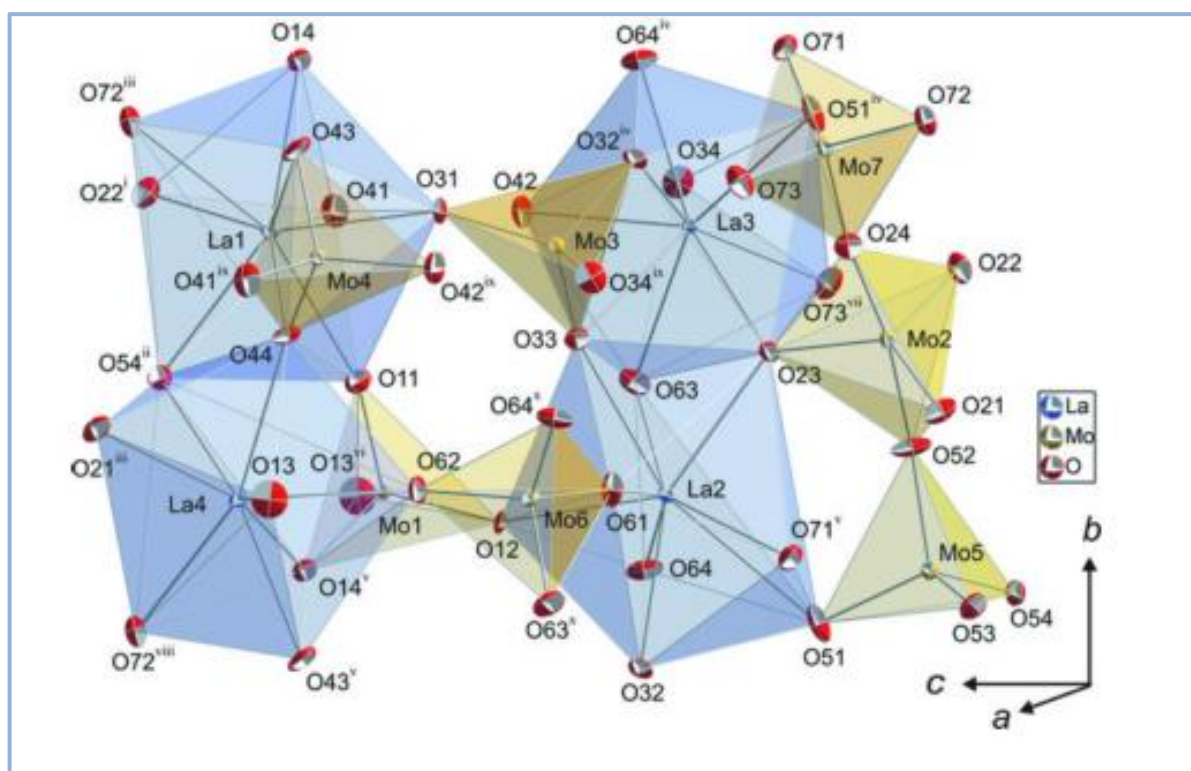
Taip pat yra žinoma ir kita, panaši į  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  kristalinė struktūra, kuri pasižymi tuo, kad turi perteklinį molibdeno atomų skaičių, tai yra  $\text{La}_2\text{Mo}_5\text{O}_{15}$ . Ši kristalinė struktūra turi monoklininę kristalinę gardelę, kurios erdvinė grupė yra  $P2_1/n$ . Pasitelkiant elektronų difrakciją buvo nustatyti gardelės parametrai:  $a=9,039(3) \text{ \AA}$ ,  $b=12,777(3) \text{ \AA}$ ,  $c=10,644(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta=90,24(2)^\circ$ . Kaip parodyta 8 pav., La1 ir La2 koordinaciniai poliedrai yra panašūs savo forma per veidrodinę plokštumą, tačiau sunkiai aprašomi kaip normalūs poliedrai. La1 atomas yra apsuptas aštuoniais deguonies atomais, kurie yra 2,36–2,57  $\text{\AA}$  atstumu, tuo tarpu devintasis deguonies atomas yra toliau (3,03  $\text{\AA}$ ). Nors ir La2 atomas yra apsuptas taip pat devynių deguonies atomų, jų visų atstumai varijuoja nuo 2,41 iki 2,70  $\text{\AA}$ . Tuo tarpu struktūroje esantys molibdeno atomai nepasižymi vienoda poliedrine koordinacija. Tai yra Mo1 ir Mo2 koordinaciniai poliedrai yra beveik taisyklingi tetraedrai, tuo tarpu Mo3 jau pasižymi iškraipyta trigonine bipiramide ir vienintelis Mo4 visoje struktūroje pasižymintis iškraipyta oktaedrine koordinacija, kurią suformuoja šeši deguonies atomai nutolę 1,73 ir 2,44  $\text{\AA}$  atstumu, o O–Mo4–O kampai yra tarp  $70^\circ$  ir  $107^\circ$  [58].



**8 pav.** (a)  $\text{La}_2\text{O}_{14}$  grandinė apsupta molibdeno poliedrų, (b)  $\text{Mo}_6\text{O}_{22}$  struktūra apsupta  $\text{La}_2\text{O}_{14}$  grandinės (La poliedrai pažymėti tamsiai pilka, o Mo tetraedrai šviesiai pilka spalva), (c) koordinacinis poliedras tarp La1 ir La2 atomų [58]



Taipogi galima išskirti ir sąlyginai retai sintezuojamą lantano molibdato oksido kristalinę struktūrą  $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$ , kuri parodyta 9 paveiksle. Šis junginys pasižymi ortorombine kristaline struktūra, erdvinė grupė  $\text{Pca}2_1$ , o kristalinės gardelės parametrai  $a=14,1443(14)$  Å,  $b=7,2931(4)$  Å,  $c=22,9916(13)$  Å. Struktūra susideda iš alternuojančių  $\text{LaO}_8$  ir  $\text{LaO}_9$  poliedrų bei  $\text{MoO}_4$  ir  $\text{MoO}_5$  poliedrų, kurie yra lygiagrečiai išsidėstę (001) plokštumai. Statmenai šiam sluoksniuotam dariniui  $\text{LaO}_8$  ir  $\text{LaO}_9$  poliedrai susijungia kraštinėmis bei paviršiumi, taip suformuodami grandinę išilgai (010) plokštumai. Šios grandinės yra susijungusios tarpusavį per  $\text{MoO}_4$  tetraedrus, o atstumas tarp susiformavusių grandinių yra  $1/2a=7,072$  Å. Panašios kristalinės struktūros formavimas gali būti stebimas  $\text{Eu}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$  bei  $\text{Gd}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$  atvejais [59].

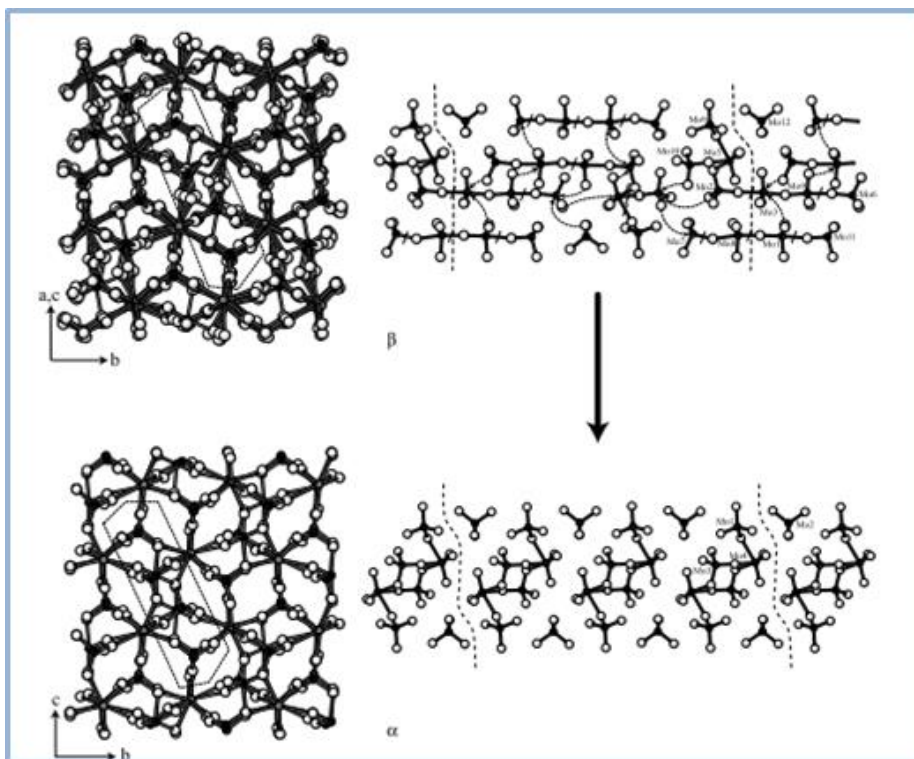


**9 pav.** Kristalinė  $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$  struktūra [59]

Galima išskirti kitą lantanoidų molibdatų šeimą  $\text{R}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ , kur R – lantanoidas. Akivaizdu, kad priklausomai nuo R prigimties, tai yra priklausomai nuo to, koks lantanoidas buvo panaudotas, priklauso kristalinė gardelė. Šiuo atveju plačiau bus aptariamas tik  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ , kuris pasižymi  $\alpha$  ir  $\beta$  struktūromis.  $\beta$ - $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  pasižymi asimetriniu elementariuoju narveliu, kurį sudaro 6 La, 12 Mo ir 45 O atomai. Visi La atomai, išskyrus vieną, yra apsupti 9 deguonies atomų, La–O ryšio ilgis  $2,345(9)$  –  $3,041(9)$  Å. Tuo tarpu vienas La atomas pasižymi  $\text{KS}=10$  ir sudaro ilgiausią  $2,949(9)$  Å ryšį. Kaip ir



kitų struktūrų atvejais  $\text{LaO}_n$  poliedrai yra susijungę tarpusavyje sudarydami grandinę [101] plokštumos kryptimi. Kristalinė  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  struktūra yra sąlyginai panaši į  $\beta$  struktūrą. Šios dvi struktūros yra pavaizduotos 10 paveiksle.



**10 pav.** Kristalinės  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  ir  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  struktūros [60]

Esminiai šių struktūrų skirtumai yra geriausiai matomi, kai žvelgiama į šias struktūras lygiagrečiai [100] ir [101] plokštuma. Šių struktūrų transformaciją galima aprašyti šiomis formulėmis:

$$a_{\alpha} \approx \frac{(a_{\beta} + c_{\beta})}{3} \quad (\text{I})$$

$$b_{\alpha} \approx b_{\beta} \quad (\text{II})$$

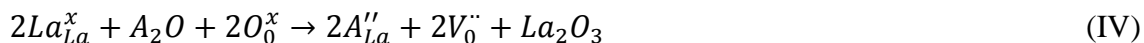
$$c_{\alpha} \approx \frac{(a_{\beta} + c_{\beta})}{2} \quad (\text{III})$$

Kaip ir  $\beta$  struktūros, taip ir  $\alpha$  struktūros atveju, susidaro linijinė lantanato grandinė, kuri yra 6,5 % labiau išsiplėtusi, dėl skirtingų poliedrų alternacijos [60].

### 1.3. Pakeisti lantano molibdatai

Šiuo metu mokslinėje literatūroje galima pastebėti, kad vis dažniau mokslininkų dėmesį patraukia ne tik La–Mo–O tipo junginiai ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ), bet ir daugelis pakeistų ar legiruotų lantano molibdatų. Šiuo atveju yra galimi keli pakeitimo variantai: lantano jono pakeitimas  $\text{M}^{1+}$ ,  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{M}^{3+}$  jonais, molibdeno jono pakeitimas  $\text{M}^{5+}$ ,  $\text{M}^{6+}$  jonais, deguonies jono pakeitimas fluoridu, lantano molibdato legiravimas įvairiais lantanoidais. Šiame skyrelyje bus trumpai aptariami įvairūs lantano molibdatai, jų sintezė bei savybės.

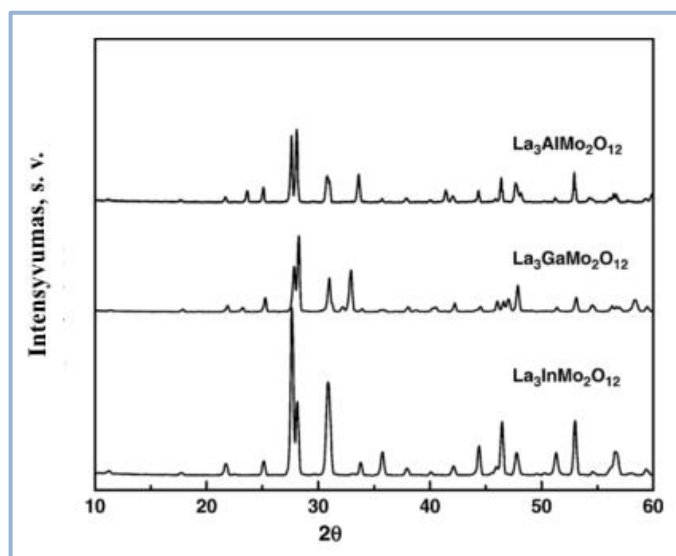
Faziniu perėjimu  $560\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje pasižymintis LAMOX ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ), turi trūkumą siekiant jį panaudoti kaip kietąjį elektrolitą kieto kuro elementuose dėl to, kad įvykus faziniam virsmui jo laidumas drastiškai sumažėja. Siekiant stabilizuoti  $\beta$  fazę galimi įvairūs pakeitimai, kurie mažintų valentinių katijonų skaičių, dėl padidėjusios deguonies vakansijų koncentracijos [61]. Žiūrint iš teorinės pusės daugiausiai deguonies vakansijų turėtų įnešti monovalenčiai katijonai, kaip parodyta IV formulėje.



Tačiau šiuo atveju kiti du konkurenciniai procesai turi būti įskaityti: koncentracijos padidėjimas didesnę judrumą turinčių vietų bei pridėdamo jono dydžio, didėjant jonui mažėja judėjimas. Autoriai pastebėjo, kad pridėjus 5 % natrio yra stebimas jonų laidumo padidėjimas aukštesnėje temperatūroje, nesustabdant fazinio virsmo. Tuo tarpu pridėjus tą patį kiekį kalio ir rubidžio įvyksta kubinės fazės stabilizavimas kambario temperatūroje, tačiau sumažėja joninis laidumas [41]. Taip pat pastebėta, kad itin didelės reikšmės turi kaitinimo temperatūra. Norint sėkmingai gauti vienfazius šarminių metalų lantano molibdatus, kaitinimo temperatūra turėtų būti žemesnė nei  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , kadangi aukštesnėje temperatūroje pagal XRD duomenis galima matyti, kad būdinga fazė išnyksta ir pradeda dominuoti grynam lantano molibdatui būdinga kristalinė struktūra [62].

Vienas iš būdų pagerinti lantano molibdato ( $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) laidumą galėtų būti priedo įvedimas. Šiuo atveju mokslininkai, pasitelkiant kietafazę sintezės metodą susintetino  $\text{La}_3\text{MMo}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M}=\text{In}, \text{Ga}, \text{Al}$ ) junginius. Atsižvelgiant į 11 pav. pateiktą rentgenogramą galima pastebėti, kad visi šie junginiai yra sąlyginai panašūs  $2\theta=20^\circ$  ir  $30^\circ$  intervale, vadinasi visi jie gali pasižymėti panašia kristaline struktūra, tai yra monoklinine. Tačiau esminiai skirtumai rentgenogramoje yra matomi  $2\theta=45^\circ\text{--}50^\circ$  ir  $2\theta=30^\circ\text{--}40^\circ$  intervaluose, kuriuose nei smailių intensyvumas, nei jų skaičius neatitinka. To priežastimi

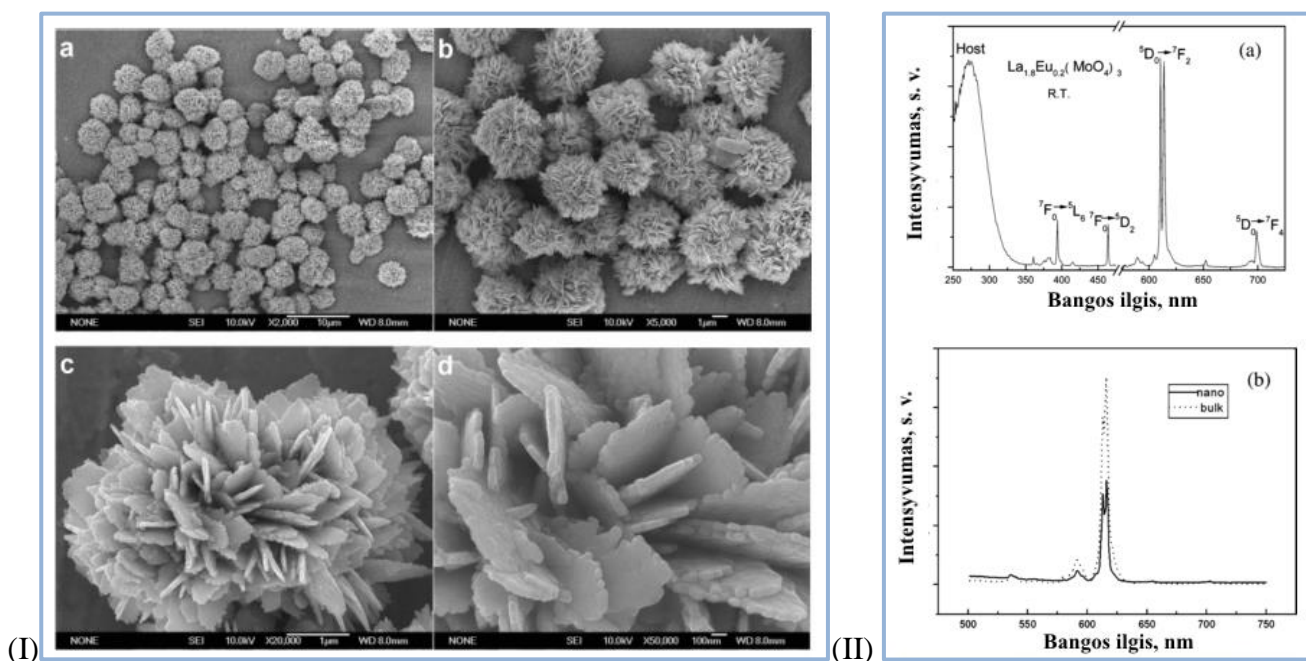
galėtų būti kristalinės gardelės iškraipymas, vadinasi kristalinės gardelės taisyklingumą iš dalies nulemia priemaišinio atomo prigimtis. Taip pat svarbu tai, kad visi šie junginiai yra termiškai stabilūs iki 1000 °C, tačiau iš DTA (diferencinės terminės analizės) kreivių galima pastebėti tai, kad 500–600 °C intervale visais atvejais yra stebimas fazinis virsmas. Verta paminėti, kad jonų laidumas mažėja šia tvarka:  $\text{La}_3\text{GaMo}_2\text{O}_{12} > \text{La}_3\text{AlMo}_2\text{O}_{12} > \text{La}_3\text{InMo}_2\text{O}_{12}$ . Tai rodo, kad elementarioji kristalinė gardelė turi reikšminės įtakos anijonų migracijai.  $\text{La}_3\text{GaMo}_2\text{O}_{12}$  pasižymi geriausiu jonų laidumu 800 °C temperatūroje, kuris yra  $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  [28].



**11 pav.**  $\text{La}_3\text{MMo}_2\text{O}_{12}$  (M=In, Ga, Al) rentgenograma [28]

Viena iš perspektyviausių lantano molibdato panaudojimo sričių yra šviesą emituojančiuose dioduose. Tam, kad būtų sėkmingai įgyvendinta ši pramonės sritis yra tikslinga legiruoti lantano molibdatą kitais lantanoidais, kurie pasižymėtų fotoluminescencinėmis savybėmis. Šiuo atveju dažniausiai sutinkamas legiravimas yra europio jonais. N. Zhang 2007 metais susintezavo  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{xEu}$  gėlės tipo mikrostruktūras, kurios pateiktos 12 pav. Iš pavaizduotų SEM nuotraukų galimi matyti, kad šios mikrostruktūros yra susijungusios tiek tarpusavyje, tiek paviršiais, atitinkamomis jungtimis. Šis  $\text{Eu}^{3+}$  jonais legiravimas gali būti panaudojamas konstruojant luminescencinius nanoįrenginius, kurie gali sugeneruoti raudoną šviesą. Autoriai  $\text{La}_{1,8}\text{Eu}_{0,2}(\text{MoO}_4)_3$  sužadinimą išmatavo esant emisijos bangos ilgiui 614 nm ir iš spektro matosi (12 pav.), kad atsiranda viena sužadinimo smailė trumpajame ultraviolete (250–300 nm). Šios smailės atsiradimas gali būti siejamas su krūvio pernaša tarp deguonies ir kaimyninio molibdeno jonų. Taip pat stebimos dvi

sužadavimo smailės apie 394 ir 464 nm, kurios yra tiesiogiai siejamos su  $\text{Eu}^{3+} \text{ } ^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  ir  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  perėjimais [63].



**12 pav.** (I)  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$  mikrostruktūros SEM nuotraukos ir (II) emisijos bei sužadavimo spektrai [63]

Tačiau lantano molibdatas galima legiruoti ne tik  $\text{Eu}^{3+}$  jonais siekiant gauti fotoluminescenciją pasižyminčius junginius, bet ir kitais lantanoidais. F. Meng 2012 metais susintetino  $(\text{La}_{1.99}\text{Ln}_{0.01})\text{MoO}_6$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Pr}, \text{Tb}$ ) junginius, kurių sužadavimo ir emisijos spektruose matomos charakteringos  $\text{Ln}^{3+}$  jono smailės, vadinasi galima susintezuoti įvairius šviesą emituojančius diodus, kuomet parenkamas tinkamas šviesą generuojantis priedas [64]. Atsižvelgiant į tris pagrindines charakteristikas: intensyvus  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  perėjimas mėlynajame ir ultravioletinėje regione, terminis ir cheminis stabilumas volframo – molibdeno sistemoje bei šių jonų sukurtų tetraedrų joninis spindulių panašumas ( $\text{Mo}^{6+} - 4,1 \text{ nm}$  ir  $\text{W}^{6+} - 4,2 \text{ nm}$ ) suteikia galimybę sukurti mišrius junginius. Šiuo atveju autoriai pasirinko  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{MoO}_4)_y(\text{WO}_4)_{1-y}$  junginį kaip priimančią kristalinę gardelę, kurią legiravo  $\text{Eu}^{3+}$  jonais. Tam, kad padidintų emisijos intensyvumą esant  $\sim 616 \text{ nm}$  sužadavimo bangos ilgiui buvo taip pat pridedamas  $\text{La}^{3+}$  jonai, kurie pakeistų kristalinės gardelės struktūrą prie liuminescuojančių centrų taip sukuriant raudoną šviesą emituojantį  $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.34-1.5x}\text{Eu}_{0.08}\text{La}_x(\text{MoO}_4)_y(\text{WO}_4)_{1-y}$  junginį [65].

Mokslinėje literatūroje galima aptikti įvairių legiravimų ir pakeitimų būtent lantano molibdato atveju. Šiuo atveju galima išskirti  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  junginį, kurio įvairūs legiravimo ir pakeitimo būdai yra pateikiami 2 lentelėje.

**2 Lentelė.**  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  legiravimo ir pakeitimo būdai

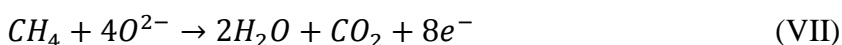
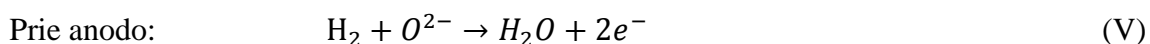
Formulė	Junginys		
	$\text{M}^{1+}$	$\text{M}^{2+}$	$\text{M}^{3+}$
$\text{La}_{2-x}\text{Mo}_2\text{O}_9$	$\text{La}_{2-x}\text{K}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ [41, 61-62, 66-68] $\text{La}_{2-x}\text{Na}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ [41, 61] $\text{La}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ [41, 61] $\text{La}_{2-x}\text{Cs}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ [62]	$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ [61, 67, 69-70] $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ [61, 66, 71] $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ [61, 66] $\text{La}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ [72]	$\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ [47] $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ [55, 73-76] $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ [66-68, 72, 75, 77] $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ [75-76] $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ [75] $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ [76] $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$ [38, 78]
$\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{O}_9$	$\text{M}^{5+}$		$\text{M}^{6+}$
	$\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_9$ [14] $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{Ta}_y\text{O}_9$ [14] $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{Re}_y\text{O}_9$ [66]		$\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_9$ [66, 75] $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ [34, 39, 55, 66, 75, 77, 79-80] $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{S}_y\text{O}_9$ [66, 81] $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{V}_y\text{O}_9$ [66, 77, 82] $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{Sb}_y\text{O}_9$ [83]
$\text{La}_{2-x}\text{Mo}_{2-y}\text{O}_9$	$\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ (A=Sm, Bi) [84] $\text{La}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ [85] $\text{La}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$ [30]		
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-z}$	$\text{X}^{1-}$		
	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-x}\text{F}_x$ [66, 86]		

Apžvelgiant 2 lentelėje pateiktus duomenis, akivaizdu, kad vienas iš labiausiai dominuojančių pakeitimų yra molibdeno pakeitimas volframo katijonu. Būtent šis pakeitimas leidžia efektyviai stabilizuoti lantano molibdato kristalinę struktūrą. Verta paminėti, kad legiruojuojant lantano molibdatą tiek šarminiais, tiek lantanoidais šiam junginiui yra suteikiamos papildomos savybės, kurios sudaro galimybę pritaikyti lantano molibdatą ne tik kieto kuro elementuose arba įrenginiuose, kuriems yra būtinas aukštas jonų laidumas, bet ir šviesą emituojančiuose dioduose.

#### 1.4. Lantano molibdatų panaudojimo sritys

Lantano molibdatai gali būti pritaikyti įvairiausiose srityse konstruojant prietaisuose, kuriuose yra poreikis naujų medžiagų, pasižyminčių itin geru jonų laidumu. Galima išskirti kelias panaudojimo sritis, todėl apie jas plačiau bus aptariama šiame skyrelyje.

Viena iš perspektyviausių sričių, kurioje galėtų būti pritaikyti lantano molibdato įvairūs junginiai yra kietojo kuro elementai. Visų pirma, būtų naudinga aprašyti kuro elementą. Kuro elementas – tai energijos konversijos prietaisas, kuris cheminę energiją, gautą iš kuro dujų, paverčia elektrine energija ir šiluma be tarpinio kuro deginimo etapo. Kuro elementai pasižymi didesniu energijos gavimo našumu, nei tradiciniai termomechaniniai metodai. Veikimo principas yra panašus į baterijos veikimą. Tai yra elektrocheminė reakcija, kuri sugeneruoja elektros srovę, šiuo atveju vandenilio dujos (kuras) reaguoja su deguonies dujomis (iš oro) per elektrodus ir jonams laidžiu elektrolitu. Tačiau pagrindinis skirtumas tarp baterijos ir kuro elemento yra tas, kad kuro elementas neišsieikvoja ir jam nereikalingas įkrovimas. Kuro elementai gali būti klasifikuojami pagal chemines elektrolito savybes. Nuo elektrolito cheminių savybių priklauso tai, kokioje temperatūroje kuro elementas veikia ir kokią maksimalų našumą gali sugeneruoti. Kietojo kuro elementai (SOFC) yra patys efektyviausi iš kuro elementų. Vienas iš jų pagrindinių savybių yra tai, kad galimas platus kuro pasirinkimas: jie gali gerai funkcionuoti tiek pasirenkant natūralias dujas, tiek vandenilį. Taip pat, kadangi elektrolitas šiuo atveju yra kietas, SOFC konstrukcijoje nėra judančių dalių, todėl būtent SOFC galėtų būti pritaikyti naudojimui patalpose. Jų veikimas aukštose temperatūrose suteikia galimybę panaudoti išmetamąsias dujas arba šilumą uždaruose procesuose, taip pat ši jų savybė užtikrina, kad anglies monoksido dujos yra paverčiamos anglies dioksidu, taip sumažinama tarša, kurią sukelia, kiti elektros energijos generavimo būdai [87-88]. Kietojo kuro elementuose, kuriuose kuras yra vandenilio dujos, vyksta šios reakcijos:



Kietojo kuro elementas susideda iš dviejų elektrodų (anodo ir katodo) ir kietojo elektrolito. Šioje konstrukcijoje labai svarbus elektrolitas, kadangi būtent jis apsprendžia temperatūrų intervalą, kuriame efektyviai gali funkcionuoti SOFC, taip pat jis turi užtikrinti, kad elektrodai nesąveikautų tarpusavyje, kadangi priešingu atveju bus blokuojamas elektronų judėjimas. Taip pat verta paminėti, kad elektrolitas kontroliuoja krūvininkų judėjimą taip užtikrindamas krūvio balansą.

Visi kietojo kuro elemento komponentai turi atitikti šias savybes: atitinkamas cheminis, fazinis, morfologinis bei dimensinis stabilumas, itin geras laidumas, cheminis suderinamumas su kitais komponentais, panašus šilumos plėtimosi koeficientas, siekiant išvengti trūkių prietaiso veikimo metu,

tankus elektrolitas, kuris neleistų naudojamoms dujoms kontaktuoti, porėtas anodas ir katodas, siekiant pagerinti dujų pernešimą į reakcijos vietą [89].

Pirmasis SOFC veikiantis 1000 °C temperatūroje buvo sukonstruotas 1937 metais vokiečių mokslininkų Baur ir Preis. Šiame SOFC naudotas elektrolitas buvo 10 masės %  $\text{ZrO}_2$  MgO arba 15 masės %  $\text{ZrO}_2$   $\text{Y}_2\text{O}_3$  [90]. Net ir šiuo metu vienas plačiausiai naudojamų kietųjų elektrolitų išliko cirkoniu stabilizuotas itrio oksidas. Deguonies jonų laidumas šio junginio 1000 °C temperatūroje yra apie 0,1 S/cm. Tačiau būtent dėl tokios aukštos, bet optimalios YSZ (itriu stabilizuotas cirkonio oksidas) veikimo temperatūros, atsiranda šio elektrolito trūkumas parenkant kitus SOFC komponentus [91]. Konstruojant SOFC atsiranda platus kietojo elektrolito pasirinkimas, galima naudoti klasikinį variantą – itriu stabilizuotą cirkonio oksidą [92-93], nikeliu stabilizuotą YSZ [94], variu stabilizuotą YSZ [95], bismutu ir niobiu stabilizuotą cirkonio oksidą [96] bei GDC–YSZ (gadolinio oksidu stabilizuotas YSZ) [97]. Tačiau remiantis naujausia literatūra, galima pastebėti, kad yra galimybė taip pat naudoti įvairiausių lantano molibdato junginius (LAMOX grupės junginius). Viena iš pagrindinių priežasčių, kodėl šie junginiai galėtų būti pritaikyti yra tai, kad itin geras jonų laidumas pasireiškia žemesnėje temperatūroje, nei YSZ junginiuose. Tai turi reikšminės įtakos SOFC įrenginio konstrukcijai, kadangi ženkliai palengvėja kitų komponentų parinkimas.

Taip pat verta pabrėžti, kad tiek lantanas, tiek molibdenas yra tinkami naudoti selektyviai oksidacijai [19]. Yra gerai žinoma, kad molibdenu ir vanadžiu paremti oksidiniai katalizatoriai gali būti naudojami, kaip selektyvūs oksidatoriai verčiant angliavandenilius į aldehydus, o tai yra vienas iš svarbiausių pramoninių katalizinių procesų. Vykdam heterogeninę organinių junginių katalizę būtent nanometrinio dydžio junginiai galėtų pasižymėti unikaliomis savybėmis, būtent dėl jų dydžio. Autoriai citratiniu zolių – gelių sintezės metu susintetino 40 – 80 nm dydžio  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  daleles, kurios buvo naudojamos selektyviam tolueno oksidavimui. Pastebėta, kad didinant  $\text{La}/(\text{La}+\text{Mo})$  molinį santykį, katalizės efektyvumas iš pradžių padidėja ir staigiai sumažėja. Šiuo atveju didžiausias katalizinis efektyvumas yra pastebėtas, kai minėtasis molinis santykis yra artimas 0,2 ir galima teigti, kad lantano molibdatas gali būti pritaikomas kaip katalizatorius selektyviam tolueno oksidavimui [49].

Kita itin plati įvairių lantano molibdatų panaudojimo sritis galėtų būti – šviesą emituojančiuose dioduose (LED). Šviesą emituojantys diodai – tai p – n tipo puslaidininkis, kuris emituoja šviesą, kai yra paveikiamas tinkama įtampa. Šviesa yra emituojama tada, kai sužadinti elektronai rekombinuoja su skylutėmis ir taip yra išlaisvinama fotonų energija. Šis procesas yra vadinamas fotoluminescencija, o sugeneruota šviesos spalva priklauso nuo draudžiamosios juostos pločio. Sukonstruoti šviesą emituojantys diodai gali būti įvairaus pobūdžio, tai yra taškiniai, dvidimensiniai bei tridimensiniai, šiuo

atveju gaunama šviesa gali būti sukombinuota iš kelių spalvų. Kuo šviesą emituojantys diodai yra pranašesni už kitus šviesos šaltinius? Visų pirma tuo, kad jie yra sąlyginai mažų matmenų ( $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ ), taip pat, jei LED sukonstruotas atitinkamai gerai, tai jie pasižymi tuo, kad sunaudoja sąlyginai mažai energijos su maža įtampa ( $<4\text{ V}$ ) ir mažu srovės stipriu (paprastai mažiau nei  $700\text{ mA}$ ). Kitas reikšminis privalumas yra tas, kad jie turi ilgą gyvavimo trukmę kuri gali siekti iki  $50\,000$  valandų bei sąlyginai mažą šiluminę kaitrą. Vadinasi visa naudojama energija yra panaudojama efektyviai be didelių energijos nuostolių, kuriais pasižymi tradiciniai šviesos gavimo šaltiniai (kaitrinės, fluorescencinės lempos). Taip pat LED veikia plačiame temperatūros intervale (nuo  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  iki  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ir būtent tai padeda užtikrina, kad sukonstruotas LED gali greitai pradėti savo darbą [98].

Taigi šis optoelektroninis įrenginys susideda iš kelių komponentų: dažo bei išorinės pakuotės. Dažas paprastai būna puslaidininkinis monokristalinis sluoksnis, kuris užtikrina laisvų elektronų ir skylių įnešimą į įrenginį ir būtent šis komponentas yra atsakingas už šviesos emisiją, elektronų sužadinimo metu. Išorinė pakuotė šiuo atveju užtikrina elektrinį kontaktą tarp elektrodų, terminį eikvojimąsi, mechaninį atsparumą, optines savybes, cheminę apsaugą. Nenuostabu, kad šviesą emituojančiuose dioduose pagrindinė ir svarbiausia medžiaga yra būtent dažas. Šios puslaidininkinės medžiagos savybės gali būti lengvai keičiamos vykdant įvairius legiravimus siekiant padidinti tiek neigiamų krūvininkų skaičių, tiek teigiamų krūvininkų skaičių puslaidininkyje, taip sukuriant n arba p tipo puslaidininkius [99]. Kieto kūno medžiagos, kurių pagrindas yra retųjų žemės elementų molibdatai  $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$  ir  $\text{R}_2\text{MoO}_6$  (R – retasis žemės elementas) pasižymi įdomiomis savybėmis, kurios pasireiškia elektronų šuoliais 4f sluoksnyje ir yra itin jautrios šių medžiagų kompozicijai, junginio struktūrai, šiuo atveju itin didelės reikšmės kristaliniam laukui ir matricai, kurioje yra išsidėstę retųjų žemės elementų jonai [63].

## **1.5. Termogravimetrinės ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos teoriniai pagrindai**

Šiame magistriniame darbe vienas iš pagrindinių tyrimų metodų yra termogravimetrinė (TG) ir diferencinė skenuojanti kalorimetrija (DSC), dėl to yra tikslinga trumpai apžvelgti šį plačiai taikomą tyrimo metodą.

Terminė analizė yra analizės metodas, kurio pagalba yra tiriamos medžiagų savybės priklausomai nuo temperatūros. Tai vienas iš seniausių analizės metodų, kuris savo istorijos eigoje išsivystė į daugybę skirtingų analizės krypčių (3 lentelė). Šiuo metu terminę analizę galima panaudoti tiriant



mineralus, neorganines medžiagas, metalus, keramiką, elektronines medžiagas, polimerus, organines medžiagas, vaistus, maistines medžiagas bei gyvus organizmus. Pasitelkiant šį tyrimo metodą, galima išgauti informaciją apie medžiagos skilimo temperatūras, terminį stabilumą, absorbuotų iš aplinkos dujų kiekį, priemaišų kiekį, fazinių virsmų temperatūras. Apibendrinant galima teigti, kad tai kokybinis analizės metodas [100]. Įprastinėje diferencinėje terminėje analizėje reakcijos šiluma yra matuojama kaip šilumos skirtumas pačioje medžiagoje [101].

**3 Lentelė.** Termogravimetrinės analizės kryptys

<b>Metodas</b>	<b>Sutrumpinimas</b>	<b>Išmatuota medžiagos savybė</b>
<b>Diferencinė terminė analizė</b>	DTA	Temperatūrų skirtumas
<b>Diferencinė skenuojanti kalorimetrija</b>	DSC	Entalpija
<b>Termogravimetrinė analizė</b>	TGA	Masė
<b>Dinaminė mechaninė analizė</b>	DMA	Deformacija
<b>Dielektrinė terminė analizė</b>	DEA	Deformacija
<b>Išsiskyrusių dujų analizė</b>	EGA	Dujų skilimas
<b>Termo – optinė analizė</b>	TOA	Optinės savybės

Dabartinė terminės analizės tyrimų sritis yra įvairi ir dinaminė. Nors ir nenaujas tyrimo metodas, tačiau atsiranda vis daugiau pažangių analizės aparatūrų, metodų bei pritaikymo galimybių, kurie atsiranda tiek prekyboje, tiek mokslinėje literatūroje. Remiantis teorija visi terminės analizės tyrimo metodai paprasčiausiai yra pagrįsti specifinės medžiagos savybės pokyčio funkcinė priklausomybė nuo temperatūros. Atsižvelgiant į istorijos eigą galima pastebėti, kad terminė analizė nebuvo pilnai suprasta iki tol, kol makroskopinės šilumos ir temperatūros savybės nebuvo teisingai apibrėžtos ir mikroskopinė šių dydžių kilmė, molekulių judesiai nebuvo tinkamai aprašyti. Todėl nenuostabu, kad terminė analizė tapo populiareesnė tik po to, kai nusistovėjo klasikinė termodinamika, kartu su labiau išsivysčiusia medžiagotyra [102].

Diferencinė skenuojanti kalorimetrija (DSC) teoriškai išsivystė iš pradinių diferencinės terminės analizės (DTA) aparatūros. Pagrindinis skirtumas tarp šių dviejų analizės metodų yra tas, kad DTA matuoja temperatūros skirtumą, tuo tarpu DSC tyrimo metode yra galimybė išmatuoti entalpijos pokytį. Klasikiniame DTA matavime yra išmatuojama temperatūra tarp mėginio ir palyginamosios medžiagos,

kuri nepereina jokio fazinio virsmo matuojamajame temperatūrų intervale. Tačiau šis metodas turi tam tikrų trūkumų, dėl kurių sunku nustatyti bei išmatuoti entalpijos pokytį. Tačiau šią problemą išsprendė sukurtas naujas DSC metodas, kuris tiesiogiai matuoja šilumos srauto kiekį.

Termogravimetrinė analizė (TGA) tai terminės analizės metodas, kurio metu fizikinės ir cheminės medžiagos savybės yra matuojamos keliant temperatūrą (pastovus temperatūros kėlimo greitis) arba priklausomai nuo laiko (pastovi temperatūra arba pastovi masės netektis). TGA gali suteikti informacijos apie antrosios eilės fazinį virsmą: garavimą, sublimaciją, absorbciją, desorbciją, taip pat ir apie cheminius virsmus: chemosorbciją, dehidrataciją, skilimą, oksidaciją – redukciją. Pagrindiniai TGA taikymai yra šie: medžiagų charakterizavimas pagal skilimo mechanizmą, skilimo mechanizmo bei reakcijos kinetikos nustatymas, organinių ir neorganinių medžiagų kiekio tiriamojoje medžiagoje nustatymas [103].

## 2. EKSPERIMENTO METODIKA

Aptarus publikuotą mokslinę literatūrą, šiame skyriuje bus aprašomi tiriamojo darbo metu, laboratorijoje, naudoti reagentai, apibendrinama sintezių eiga bei trumpai apibūdinami analizės prietaisai ir aparatūra, kurie buvo naudojami tiriant susintezuotas medžiagas

### 2.1. Reagentai

Šiame magistriniame darbe susintezuotų junginių sintezei buvo naudojami šie reagentai:

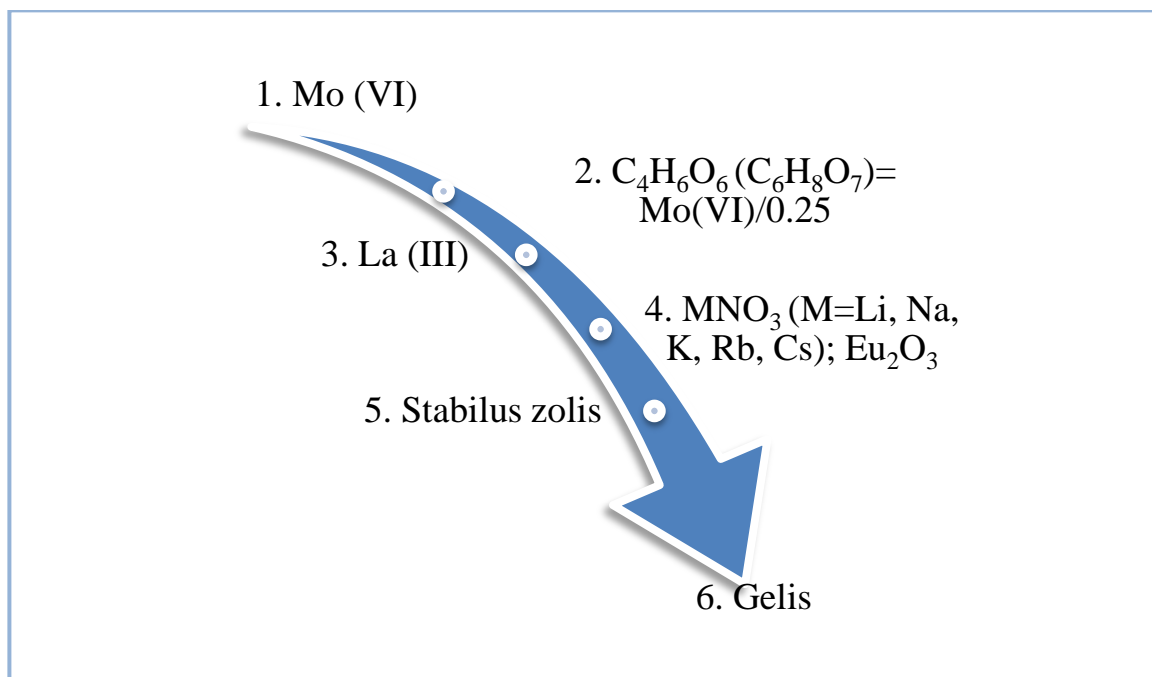
- molibdeno (VI) oksidas  $\text{MoO}_3$  (99,95 % Alfa Aesar);
- amonio molibdatas (VI) tetrahidratas  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99 % Alfa Aesar);
- lantano (III) oksidas  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99,99 % Alfa Aesar);
- lantano (III) karbonatas hidratas  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99,9 % Alfa Aesar);
- lantano (III) nitratas heksahidratas  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,9 % Alfa Aesar);
- europio (III) oksidas  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99,99 %, Alfa Aesar);
- ličio nitratas  $\text{LiNO}_3$  (99,98 %, Alfa Aesar);
- natrio nitratas  $\text{NaNO}_3$  (99,98 %, Alfa Aesar);
- kalio nitratas  $\text{KNO}_3$  (99,98 %, Alfa Aesar);
- rubidžio nitratas  $\text{RbNO}_3$  (99,98 %, Alfa Aesar);
- cezio nitratas  $\text{CsNO}_3$  (99,98 %, Alfa Aesar);
- vyno rūgštis  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (99,5 %, Sigma–Aldrich);
- citrinų rūgštis  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (99,5 %, Sigma–Aldrich);
- 25 % amoniako tirpalas  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Merck);
- 65 % azoto rūgšties  $\text{HNO}_3$  tirpalas (Merck).

### 2.2. Sintezės metodika

Mokslinis tiriamasis magistro darbas buvo atliktas pasitelkiant vandeninį zolių – gelių sintezės metodą, Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Taikomosios chemijos katedroje. Principinė šio metodo schema yra pateikiama 13 paveiksle. Šio sintezės metodo pasirinkimą lėmė tai, kad lyginant ją su mokslinėje literatūroje publikuotais kitais lantano molibdatų gavimo būdais, ji pasižymi savo

universalumu, ekonomišku, paprastumu, ekologiškumu bei galimybe gauti faziškai gryną tikslinį junginį gerokai žemesnėse temperatūrose.

Atliekamą sintezę galima trumpai aprašyti taip: visų pirma molibdeno (VI) oksidas yra ištirpinamas nedideliame kiekyje distiliuoto vandens, kuris yra pašarminamas keliais mililitrais koncentruoto amoniako tirpalu. Gautas skaidrus tirpalas yra garinamas tol, kol pridėtas amoniako kiekis yra pilnai išgarinamas.



**13 pav.** Principinė zolių – gelių sintezės schema naudota šiame magistro darbe

Tuo tarpu lantano (III) oksidas arba lantano (III) karbonato hidratas yra ištirpinamas kitoje stiklinėje azoto rūgšties tirpale. Gautasis tirpalas yra garinamas tol, kol tirpale nebelieka azoto rūgšties. Norint įsitikinti, kad tirpaluose nebėra amoniako ir azoto rūgšties, yra naudojamas lakmuso popierėlis, kuris yra palaikomas virš stiklinėlių. Jeigu pradiniai reagentai yra amonio molibdatas (VI) tetrahidratas ir lantano (III) nitratas heksahidratas, jie yra tirpinami minimaliame kiekyje distiliuoto vandens. Prieš sumaišant skaidrius pradinių medžiagų tirpalus, molibdeno tirpalas yra parūgštinamas vyno rūgšties arba citrinų rūgšties pertekliumi. Šiuo atveju vyno ir citrinų rūgštys taip pat yra ir ligandai. Tirpalas yra maišomas uždaroje stiklinėje 80 – 85 °C temperatūroje tol, kol tampa visiškai skaidrus. Jeigu reikia, tuomet yra dedamas priedo arba legiruojamos medžiagos atitinkamas kiekis. Tirpalas pradedamas lėtai garinti atidengiant stiklinę. Nugaravus 90 % tirpiklio susiformuoja stabilus zolis. Tai yra susidaro koloidinė sistema, kurios dispersinė terpė – vanduo, o dispersinė fazė – gautasis junginys. Toliau garinant tirpiklį susidaro porėtas gelis, kurio atveju dispersinė terpė su dispersine faze susikeičia

vietomis. Gautasis gelis džiovinamas džiovinimo krosnyje ir sutrinamas keramikinėje grūstuvėje. Gautieji gelio milteliai yra kaitinami pasirinktose temperatūrose. Visi naudoti reagentai ir susintetinti junginiai yra pateikiami 4 lentelėje.

**4 Lentelė.** Magistriniame darbe susintetinti junginiai

Pavadinimas	Molinė sudėtis	Pradiniai reagentai
Tartratinis lantano molibdatas	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{MoO}_3$ , $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$
Citratinis lantano molibdatas	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	$\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{MoO}_3$ , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
Tartratinis LAMOX tipo	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$
Citratinis LAMOX tipo	$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
Šarminių metalų lantano molibdatai	$\text{MLaMo}_2\text{O}_8$ (M=Li, Na, K, Rb, Cs)	$\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{MoO}_3$ , $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , $\text{MNO}_3$ (M=Li, Na, K, Rb, Cs)
Karbonatinis – tartratinis lantano molibdatas, legiruotas x% $\text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} \cdot x\text{Eu}$	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{MoO}_3$ , $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , $\text{Eu}_2\text{O}_3$
Nitratinis – tartratinis lantano molibdatas, legiruotas x% $\text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} \cdot x\text{Eu}$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , $\text{Eu}_2\text{O}_3$

### 2.3. Tyrimų aparatūra

Šiame skyrelyje trumpai bus aptariama naudojamų tyrimų aparatūra bei analizės tyrimų atlikimo metodika, kuri buvo pasitelkta tiriant šiame magistro darbe susintetintų junginių terminio skilimo mechanizmą, kristalinę struktūrą, paviršiaus morfologiją, junginių fazinį neorganinės dalies grynumą ir M–O cheminių ryšių savitieji virpesiai galutinių junginių kristalinėse gardelėse.

Siekiant įvertinti susintezuoto junginio skilimo mechanizmą buvo atlikta termogravimetrinė ir diferencinė skenuojanti kalorimetrinė (TG–DSC) analizė pasitelkiant Perkin Elmer STA6000 prietaisą. Galima trumpai aprašyti šio analizės metodo atlikimo eigą. Pirmiausiai nustatoma bazinė linija. Tuomet atliekami terminės analizės etapai be tiriamosios medžiagos. Šiuo atveju kaitinamas korundinis ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tigliukas 30–1000 °C temperatūros intervale, keliant temperatūrą 20 °C/min greičiu. Naudojamas slėgis (2,5 bar) bei oro srautas 20 mL/min. Tada į tigliuką įdedamas nedidelis kiekis tiriamosios medžiagos

(~10 mg). Mėginys su tigliuku įleidžiamas į krosnį ir palaukiama, kol nusistovės krosnies temperatūra, tada užduodama norima kaitinimo programa. Ataušinus krosnį likusi medžiaga išimama iš tigliuko, kuris po to gerai išvalomas. O gautieji tyrimų rezultatai yra apdorojami *Pyris* bei *Origin.Pro8.6* kompiuterinėmis programomis.

Susintezuotų junginių kristalinė struktūra ir fazinė sudėtis buvo įvertinta pasitelkiant rentgeno spindulių difrakcinę analizę (XRD). Rentgenogramos buvo užrašytos standartiniu 1.5 2θ/min greičiu su Rigaku MiniFlex II difraktometru naudojant CuKα<sub>1</sub> spinduliuotę. Mėginių XRD analizė buvo atliekama šia seka: į bandinio laikiklį įdedami milteliai taip, kad jie neišbyrėtų pavertus laikiklį 90 °C kampu atkreipiant dėmesį į bandinio paviršiaus aukštį. Jeigu bandinys bus arba aukščiau, arba žemiau nei bandinio laikiklio kraštai atsiras galimybė stebėti 2θ kampų poslinkį rentgenogramoje ir gautieji rezultatai bus netikslūs. Taip pat itin svarbu atliekant miltelių XRD mėginio ruošimo metu tiriamųjų miltelių smarkiai nespausti, kadangi taip gali atsirasti tikimybė užfiksuoti tik vieną dominuojančią kristolografinę plokštumą, o tai kenkia analizės tyrimo patikimumui. Tinkamai paruoštas mėginys su laikikliu yra įdedamas į rentgeno kamerą ir kompiuterinės programos pagalba prietaisas yra užprogramuojamas matavimui. Gautosios rentgenogramos yra apdorojamos *PDXL* kompiuterine programa, kurioje esanti kristolografinė duomenų bazė suteikia galimybę identifikuoti bandinio kristalinę sudėtį.

Siekiant įvertinti M–O cheminių ryšių savituosius virpesius gautose kristalinėse gardelėse ir nustatyti amorfinės fazės buvimą gautuosiuose junginiuose buvo atlikta infraraudonosios spektroskopijos (FT–IR) analizė. Šiam tikslui buvo panaudotas Perkin Elmer Frontier FT–IR spektrometras. Analizės atlikimo eigą trumpai galima aprašyti taip: prieš atliekant matavimą prietaiso optika yra atšaldoma skystu azotu ir užrašomas bazinis spektras, tai yra užrašomas aplinkos (oro) spektras, šią procedūrą patartina kartoti po dešimties matavimų. Nedidelis kiekis tiriamųjų miltelių yra patalpinamas ant padėklo ir prispaudžiamas analizatoriaus smigiui bei užrašomas tiriamosios medžiagos spektras, pagal užprogramuotas sąlygas. Gautieji FT–IR spektrai yra sutvarkomi *Origin.Pro8.6* programa.

Gautųjų junginių paviršiaus morfologijos nustatymui buvo panaudotas skenuojantis Hitachi TM3000 (Japonija) elektroninis mikroskopas. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) matavimas ir pavyzdžio paruošimas gali būti aprašomas taip: ant stovelio yra užklijuojamos anglies lipnios juostelės, kurios ne tik prilipdo mėginį prie stovelio, bet ir užtikrina pakankamą elektroninį laidumą siekiant gauti kokybiškas ir tikslias nuotraukas. Ant šių juostelių yra užnešamas nedidelis kiekis tiriamojo junginio, o neprilipę milteliai yra nupučiami suspaustu oru arba azotu, siekiant išvengti

SEM prietaiso užteršimo. Sureguliuojamas stovelio aukštis ir kartu su mėginiu patalpinamas į prietaisą, kuris yra išvakuumuojamas. Pasitelkiant integruotą kompiuterinę programą pasirenkama norima bandinio vieta ir atitinkamas didinimas bei padaroma vaizdo nuotrauka.

Išskaitintų La–Mo–O tartratinių gelių ultravioletinės regimosios šviesos atspindžio (UV–Vis) matavimai buvo atliekami kambario temperatūroje naudojant Perkin Elmer Lamda 35 UV/VIS spektrofotometrą 800–200 nm bangos ilgio intervale. Bandinių UV–Vis analizė buvo atliekama šia tvarka: pirmiausiai tiriamieji išskaitinto mėginio milteliai buvo priklijuoti ir lygiai paskirstyti ant plokščio laikiklio paviršiaus. Paruoštas mėginys patalpintas į spektrofotometrą taip, kad tiriamasis paviršius visiškai uždengtų šviesos sklidimo kelią, kadangi priešingu atveju atsiranda galimybė gauti nekorektiškus rezultatus. Tada 120 nm per minutę greičiu atliekamas šviesos atspindžio matavimas 8° posvyrio kampu 800–200 nm intervale. Gautosios kreivės apdorotos ir apibūdintos panaudojant *Origin.Pro8.6* programinę įrangą.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Šiame skyriuje yra pateikiami lantano molibdatų ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) tartratinio ir citratinio bei legiruočių šarminiais metalais gelių terminės (TG–DSC) analizės bei išskaitintų junginių skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM), rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) ir infraraudonosios spektroskopijos (FT–IR) analizių rezultatai. Taip pat pateikti išskaitintų La–Mo–O karbonatinio–tartratinio ir nitratinio–tartratinio gelių legiruočių x%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ultravioletinės regimosios šviesos atspindžio (UV–Vis) spektrai. Be to, aptariami  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  plačiajuostės impedanso spektroskopijos (PIS) tyrimų rezultatai.

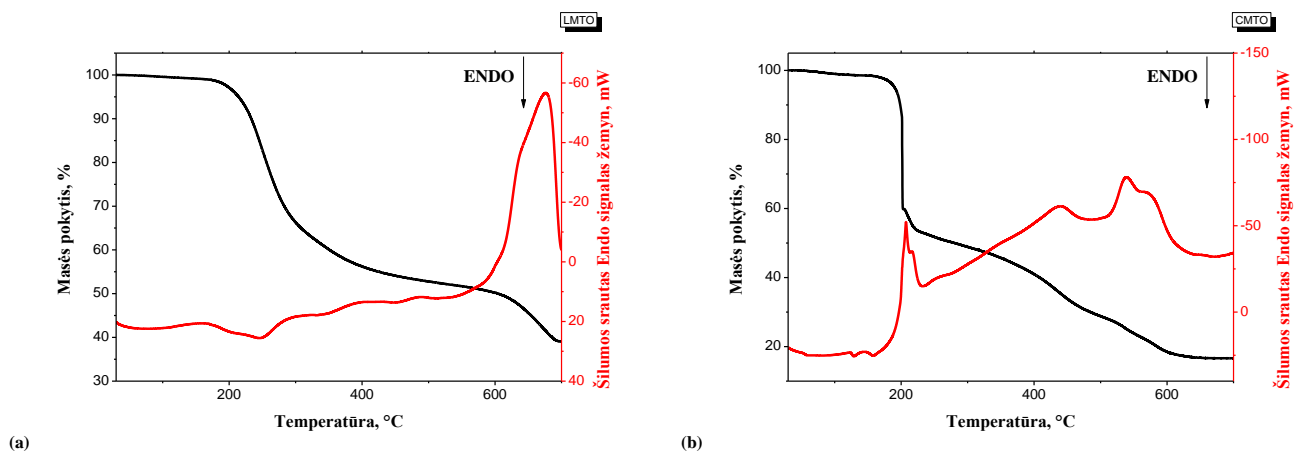
#### 3.1. Terminės analizės ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos rezultatai

Pasitelkiant terminę analizę (TG) galima tiksliai nustatyti tiriamojo pavyzdžio masės pokyčio, kuris yra susijęs su fizikiniais arba cheminiais virsmis, priklausomybę nuo temperatūros. Tuo tarpu diferencinė skenuojanti kalorimetrija (DSC) parodo energetinių virsmų priklausomybę nuo temperatūros. Visi lantano molibdatų (La–Mo–O) ir šarminių metalų lantano molibdatų (M–La–Mo–O (M=Li, Na, K, Rb ir Cs)) geliai buvo tiriami vienodomis sąlygomis. Tai yra: oro srautas 20 mL/min aplinkos slėgyje, temperatūros intervalas nuo 30 iki 700 °C. Ši temperatūra buvo pasirinkta dėl to, kad didžiausi ir esminiai gelio skilimo mechanizmų skirtumai yra stebimi būtent 30–700 °C intervale. Keliant temperatūrą, stebimi likutinės anglies degimo procesai [50]. Visais atvejais pasirinktas temperatūros kėlimo greitis yra 20 °C/min, o buvo tirama 10 mg gautojo gelio.

Tartratinio ir citratinio lantano molibdato gelių, kurie buvo gauti naudojant pradinius reagentus – oksidus, TG–DSC kreivės yra pateikiamos 14 pav. Priede pateikiamos visų junginių TG–DSC rezultatų lentelės, kurios yra sudarytos naudojantis „Pyris Data Analysis“ programa pagal gautas kreives bei atsižvelgiant į diferencinės terminės analizės kreives (DTA), gautas sudiferencijavus TG kreives.

Gautose TG–DSC kreivėse galima išskirti kelis intervalus (14 pav.). Pirmasis temperatūros intervalas 30–150 °C tiek tartratinio, tiek citratinio gelio atveju pasižymi nedidele masės netektimi, tai yra ~1,29 %. Vadinasi šie tiriamieji geliai nepasižymi intensyvia vandens absorbcija iš aplinkos. Tartratinio gelio atveju stebimas charakteringas zolių – gelių sintezės būdu sintezuotų junginių endoterminis susidariusių metalų tartratų skilimas 141–279 °C temperatūros intervale. Šiuo atveju masės netektis yra didžiausia, lyginant su kitais skilimo intervalais, tai yra 31,03 %.

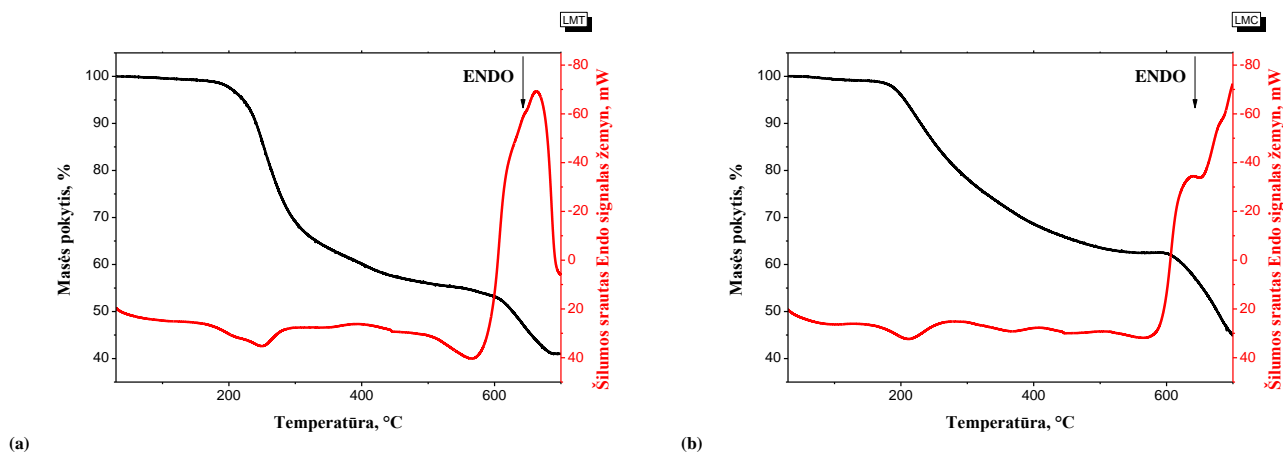




**14 pav.** Lantano (III) molibdato ( $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) (a) tartratinio ir (b) citratinio oksidinių gelių TG–DSC kreivės

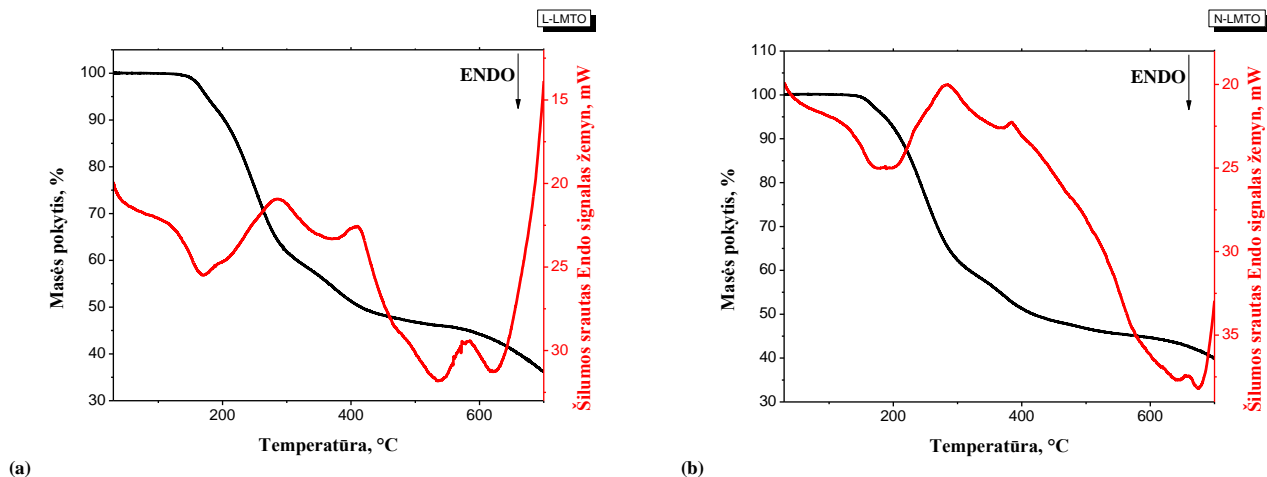
Tačiau citratinio gelio atveju galima pastebėti kiek kitokią situaciją. Šiuo atveju atsiranda du nedideli endoterminiai procesai, kurių vidutinė entalpija yra  $\langle H \rangle = 7,33 \text{ J/g}$  ir  $\langle H \rangle = 13,60 \text{ J/g}$  temperatūrų  $123\text{--}140^\circ\text{C}$  ir  $141\text{--}175^\circ\text{C}$  intervaluose, o didžiausia masės netektis ( $44,47\%$ ) yra  $176\text{--}218^\circ\text{C}$  intervale. Šis skirtumas gali būti tiesiogiai siejamas su skirtingais citrinų ir vyno rūgšties skilimais. Kitas esminis skirtumas yra  $466\text{--}490^\circ\text{C}$  intervale, kuriame citratinio gelio atveju stebimas endoterminis procesas, kurio metu masės netektis yra  $3,49\%$ .

Penkioliktame paveiksle yra pateikiamos TG–DSC kreivės, kurios yra gautos tiriant  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  tipo junginių gelius, sintetintus pasitelkiant vyno ir citrinų rūgštis. Pastebėta, kad tartratinei zolių – gelių sintezei reagentų prigimtis šiuo atveju neturi reikšminės įtakos, kadangi tiek 14 pav. (a), tiek 15 pav. (a) gautos kreivės yra panašaus pobūdžio. Vadinasi skilimo procesas panašus. Naudojant citrinų rūgštį, to paties negalima pasakyti, kadangi lyginant gautąsias kreivės (14 pav. (b) ir 15 pav. (b)) matosi akivaizdūs skirtumai. Visų pirma, sintetinant La–Mo–O junginius naudojant amonio molibdatą ir lantano (III) nitrata, masės netektis tiriamajame intervale yra mažesnė nei naudojant oksidus ( $\sim 56,91\%$ ). Taip pat nėra stebimas  $176\text{--}218^\circ\text{C}$  temperatūrų intervale esantis egzoterminis procesas ir bendras skilimo procesas panašesnis į gelių, kurie buvo susintetinti pasitelkiant vyno rūgštį.



**15 pav.** Lantano molibdato ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) (a) tartratinio ir (b) citratinio nitratinio gelių TG–DSC kreivės

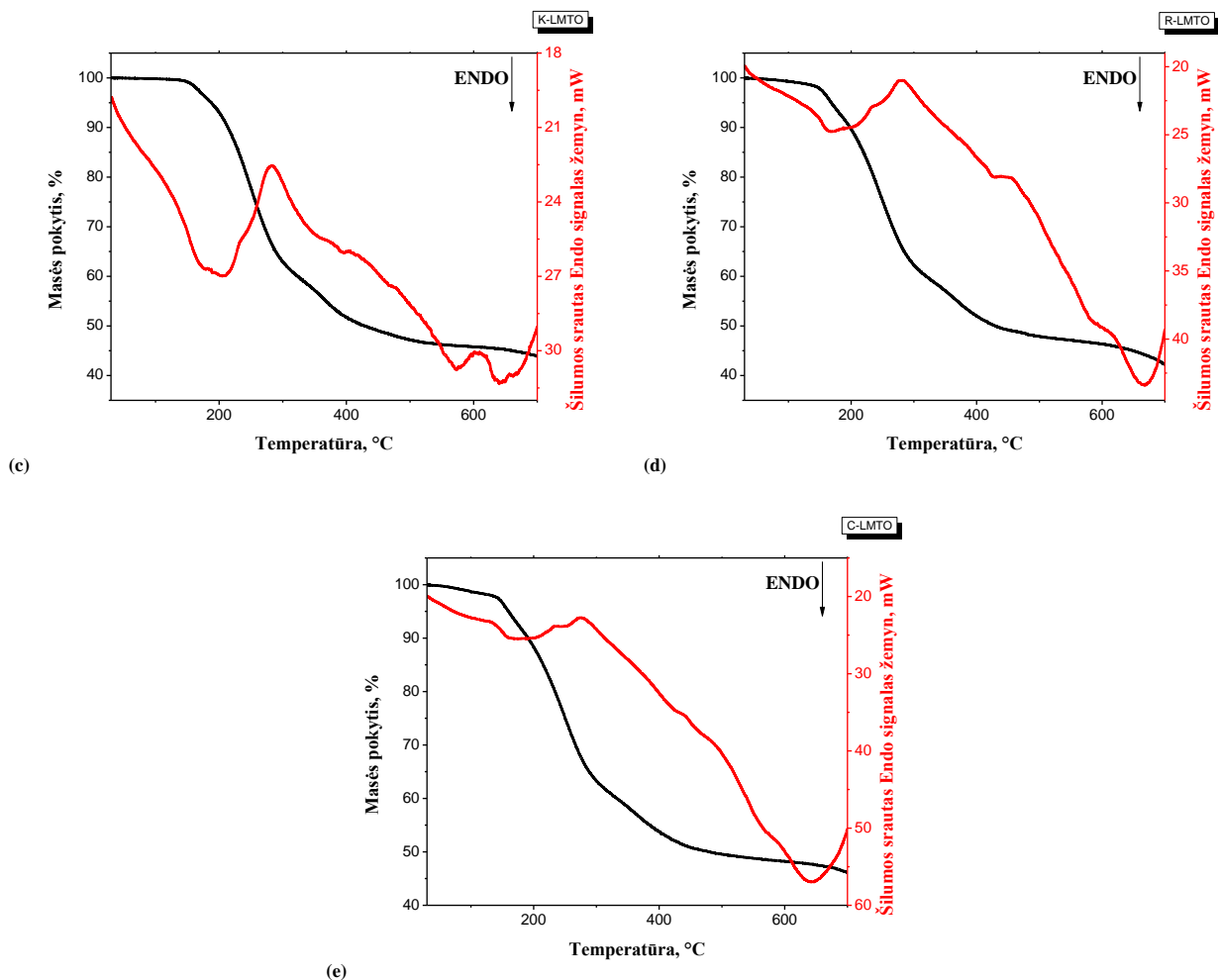
Apibendrinant 14 ir 15 paveiksluose pateiktas TG–DSC kreives akivaizdu, kad skilimo procesai skiriasi priklausomai nuo to, koks ligandas (vyno ar citrinų rūgštis) yra naudojamas. Taip pat naudojant citrinų rūgštį tampa svarbi ir reagento prigimtis. Lantano (III) molibdato ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) citratinio gelio masės netektis yra pakankamai didelė (83,86 %) lyginant su tartratinio gelio atveju, kurio suminė masės netektis ~60,30 % tiriamajame 30–700 °C temperatūros intervale.



**16 pav.** Ličio lantano molibdato (a), natrio lantano molibdato (b) tartratinio gelių TG–DSC kreivės

Apžvelgiant šarminių metalų lantano molibdatų TG–DSC kreives, kurios pavaizduotos 16 pav., pirmiausia galima išskirti 30–150 °C temperatūros intervalą, kuriame masės netektis svyruoja nuo 0,6 iki 2,3 %, priklausomai nuo junginio. Šis temperatūros intervalas gali būti siejamas su drėgmės, absorbuoto vandens iš aplinkos, kristalinio vandens esančio gelyje skilimu. Vadinasi, kuo daugiau

vandens gelis absorbavo, tuo didesne masės netektimi jis pasižymės būtent šiame temperatūros intervale. Apžvelgiant gautuosius rezultatus, galima teigti, kad mažiausiai drėgmės absorbuoja ličio lantano molibdato tartratinis gelis ( $\Delta m=0,66\%$ ), tuo tarpu labiausiai vandenį linkęs absorbuoti – cezio lantano molibdato tartratinis gelis ( $\Delta m=2,39\%$ ).



**16 pav.** tęsinys. Kalio lantano molibdato (c), rubidžio lantano molibdato (d), cezio lantano molibdato (e) tartratinųjų gelių TG – DSC kreivės

Skilimo procesus temperatūros intervaluose 150–190 °C ir 191–230 °C galima sieti su susidariusių metalų tartratų arba nesureagavusios vyno rūgšties skilimu. Visais nagrinėjamais atvejais šiame temperatūros intervale pirmiausiai stebimas endoterminis ( $\langle H \rangle = 25 \text{ J/g}$ ) procesas, kuris yra lydymas stipraus egzoterminio proceso ( $\langle H \rangle = -76 \text{ J/g}$ ). Taip pat verta pastebėti, kad trečiajame intervale (191–230 °C) stebima didžiausia masės netektis ( $\sim 30\%$ ), o tai gali būti traktuojama kaip susidariusių metalų tartratų skilimo įrodymas. Verta atkreipti dėmesį į 500–700 °C temperatūros

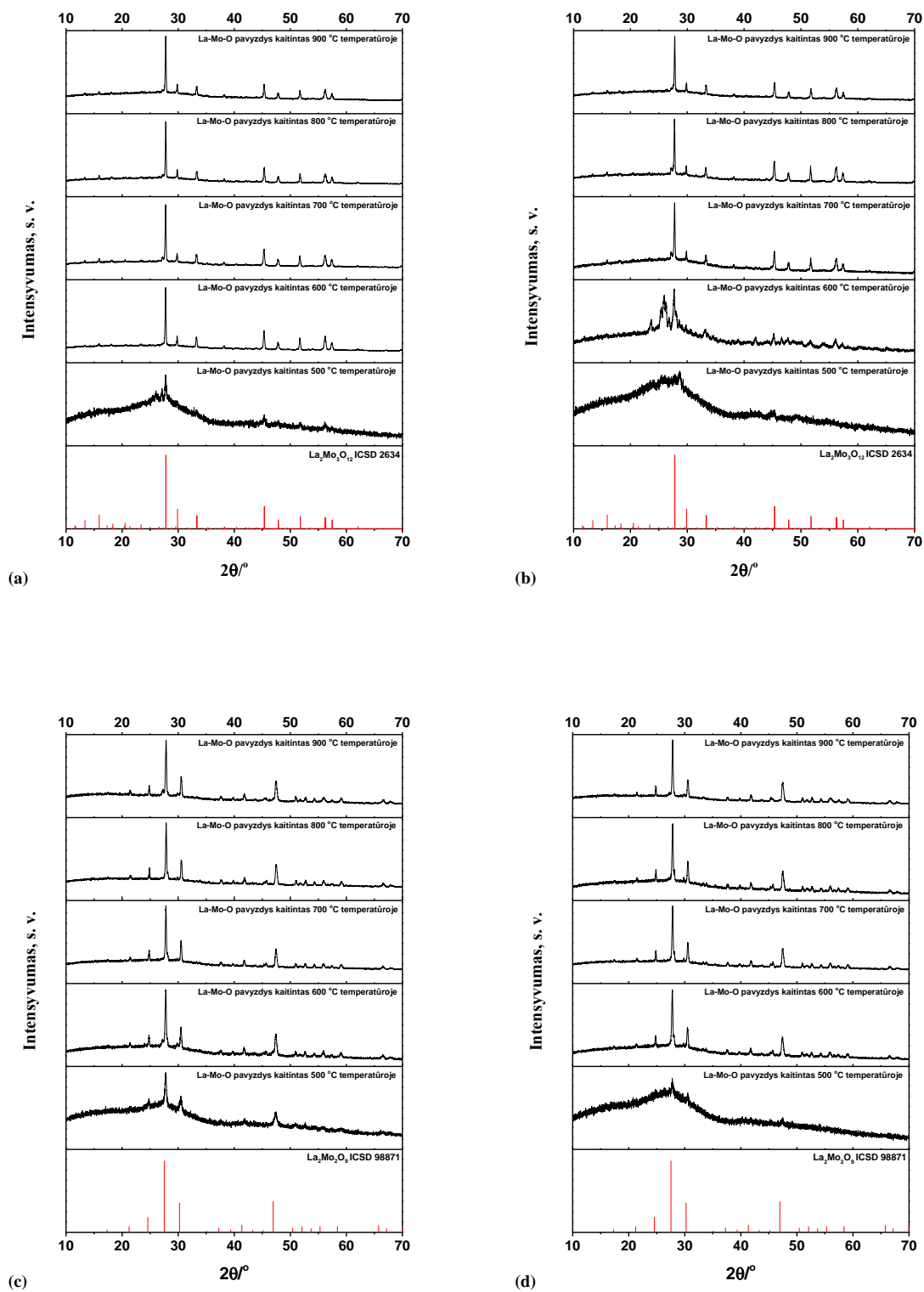
intervalą, kadangi jame galima pamatyti esminius šių gelių skirtumus. Šešiolikto paveikslo (a), (b), (c) dalyse yra akivaizdu tai, kad vyksta du egzoterminiai procesai, ko negalima akcentuoti kitais atvejais. Vadinasi galėjo įvykti fazinės sudėties kitimas, kurį patvirtina mažas masės pokytis. Toliau keliant temperatūrą yra stebima intensyvaus egzoterminio proceso pradžia, kuris tiesiogiai gali būti siejamas su likutinės elementinės anglies skilimu. Visame tyrimo temperatūros intervale (30–700 °C) didžiausiu masės netekimu pasižymi ličio lantano molibdato tartratinis gelis (65,40 %), tuo tarpu mažiausiu – cezio lantano molibdato tartratinis gelis (53,54 %).

Apibendrinant visų šarminių metalų lantano molibdatų TG–DSC kreives galima daryti išvadą, kad terminio skilimo procesas yra panašus kaip ir šių junginių stabilumas šiame temperatūrų intervale.

### **3.2. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai**

Pasitelkiant rentgeno spindulių difrakcinę analizę (XRD) galima įvertinti gautųjų junginių kristališkumą, kristalinės fazės sudėtį. Šis metodas pasižymi tuo, kad tai yra nedestruktyvus medžiagos kristalinės struktūros nustatymas, kuris nereikalauja didelio kiekio tiriamojo junginio. Šiame skyrelyje yra pateikiamos visos gautos rentgenogramos iškaitinus gautuosius junginius skirtingose temperatūrose. Visos rentgenogramos yra užrašytos tomis pačiomis sąlygomis, tai yra naudojant  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  spinduliuotę bei standartiniu 1,5  $2\Theta/\text{min}$  greičiu.

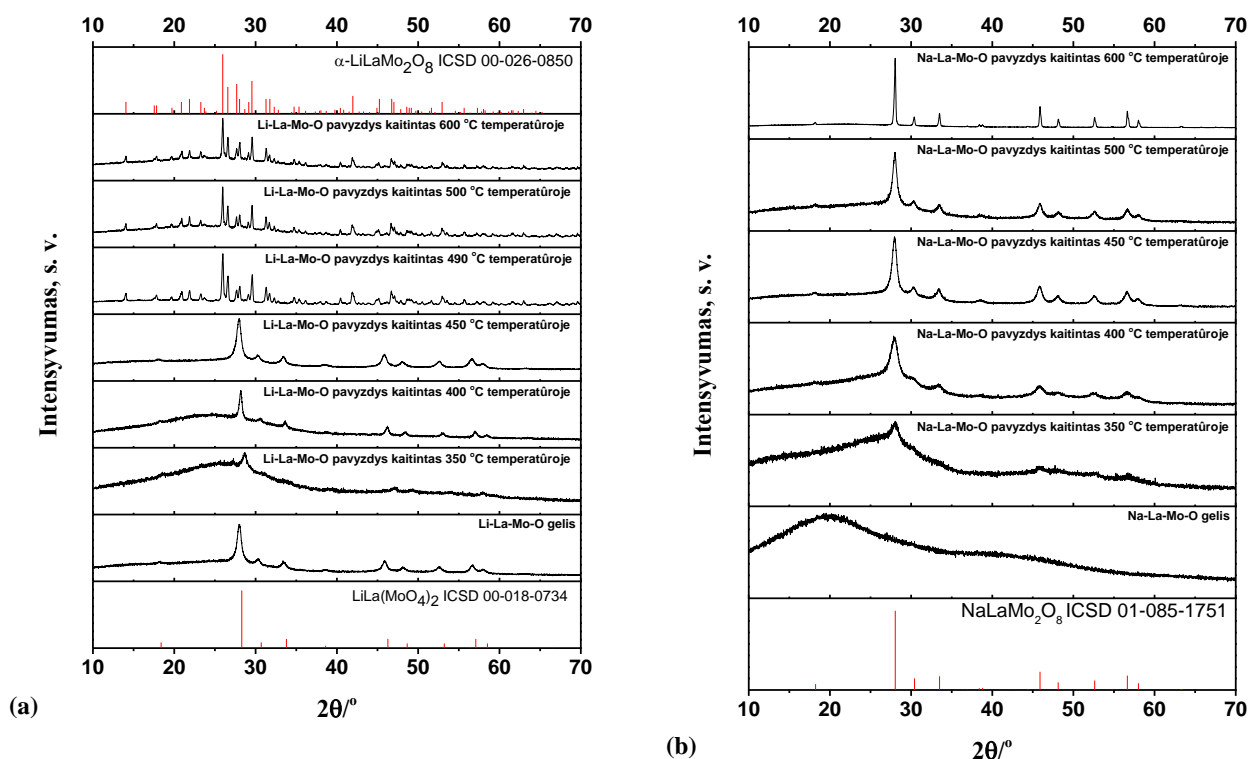
Lantano molibdato tartratinio ir citratinio gelių iškaitintų 500, 600, 700, 800, 900 °C temperatūrose rentgenogramos yra pateiktos 17 pav. (a) ir (b) dalyse. Abiem atvejais susiformuoja lantano (III) molibdatas, kuriam yra būdinga  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  kristalinė fazė (ICSD: 2634). Pastebėta, kad sintetinant  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  tartratinio zolių – gelių sintezės būdu, kristalinei fazei būdingos smailės pradeda ryškėti jau prie 500 °C temperatūros. Keliant temperatūrą (>600 °C) susidaro vienfazis lantano molibdatas. Tuo tarpu citratiniu būdu sintetinto  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  atveju 500 °C temperatūroje nesimato jokių charakteringų smailių – junginys amorfinis. Gryna kristalinė fazė susiformuoja 100 °C aukštesnėje temperatūroje nei tartratinio atveju, o tai gerai koreliuoja su TG–DSC rezultatais. Sintetinant  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  junginius (17 pav. (c) ir (d)) galima išvelgti panašias tendencijas. Tai yra, iškaitinus junginį, kuris buvo susintetintas pasitelkiant vyno rūgštį, 500 °C temperatūroje jau galima stebėti  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (ICSD: 98871) kristalinei struktūrai būdingas smailes, kurios keliant temperatūrą intensyvėja; vienfazis junginys gaunamas 600 °C temperatūroje.



**17 pav.**  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  susintetinto (a) tartratinu, (b) citratiniu ir  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  susintetinto (c) tartratinu, (d) citratiniu zolių – gelių sintezės būdu ir iškaitintų skirtingose temperatūrose rentgenogramos

Sintetinat junginį su citrinų rūgštimi (17 pav. (d)) vienfazis junginys rentgenogramoje susidaro tik 600 °C temperatūroje. Taip pat galima pastebėti, kad keliant temperatūrą smailės šiek tiek platėja, vadinasi dalelių dydis mažėja

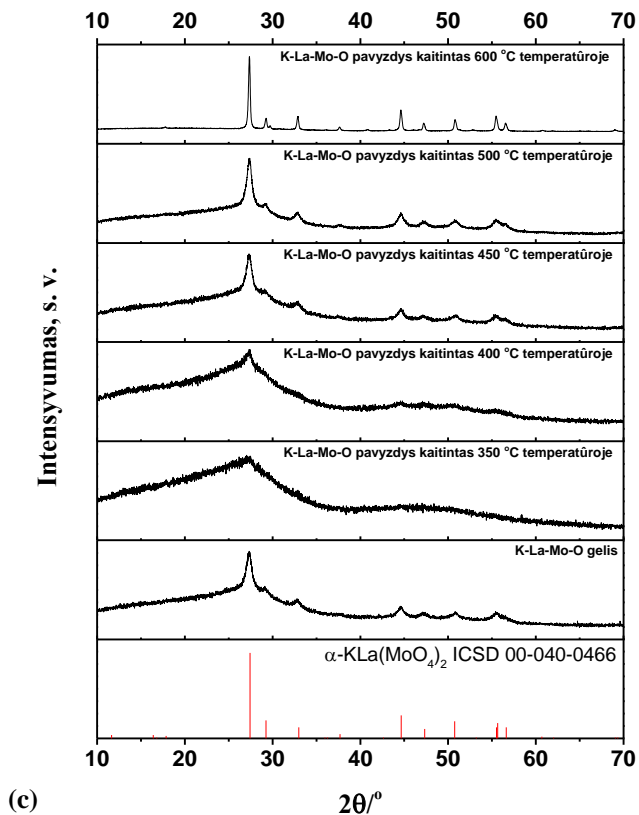
Iš pateiktų šarminių metalų lantano molibdatų rentgenogramų akivaizdžiai matosi, kad ličio lantano molibdato atveju (18 pav. (a)) gelyje yra stebimas  $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$  kristalinei fazei būdingų smailių atsiradimas (ICSD: 00-018-0734). Šiai fazei būdingos smailės išlieka ir intensyvėja keliant temperatūrą iki 450 °C. Pakėlus temperatūrą iki 490°C matomas akivaizdus kristalinės fazės pasikeitimas, tai gerai koreliuoja su TG–DSC tyrimo rezultatais, kuriuose būtent šiame temperatūros intervale yra stebimas endoterminis procesas (priedas 5 lentelė). Taigi šiuo atveju aukštesnėje temperatūroje galima išskirti vienfazį  $\alpha\text{-LiLaMo}_2\text{O}_8$  (ICSD: 00-026-0850).



**18 pav.** Ličio lantano molibdato (a), natrio lantano molibdato (b) rentgenogramos.

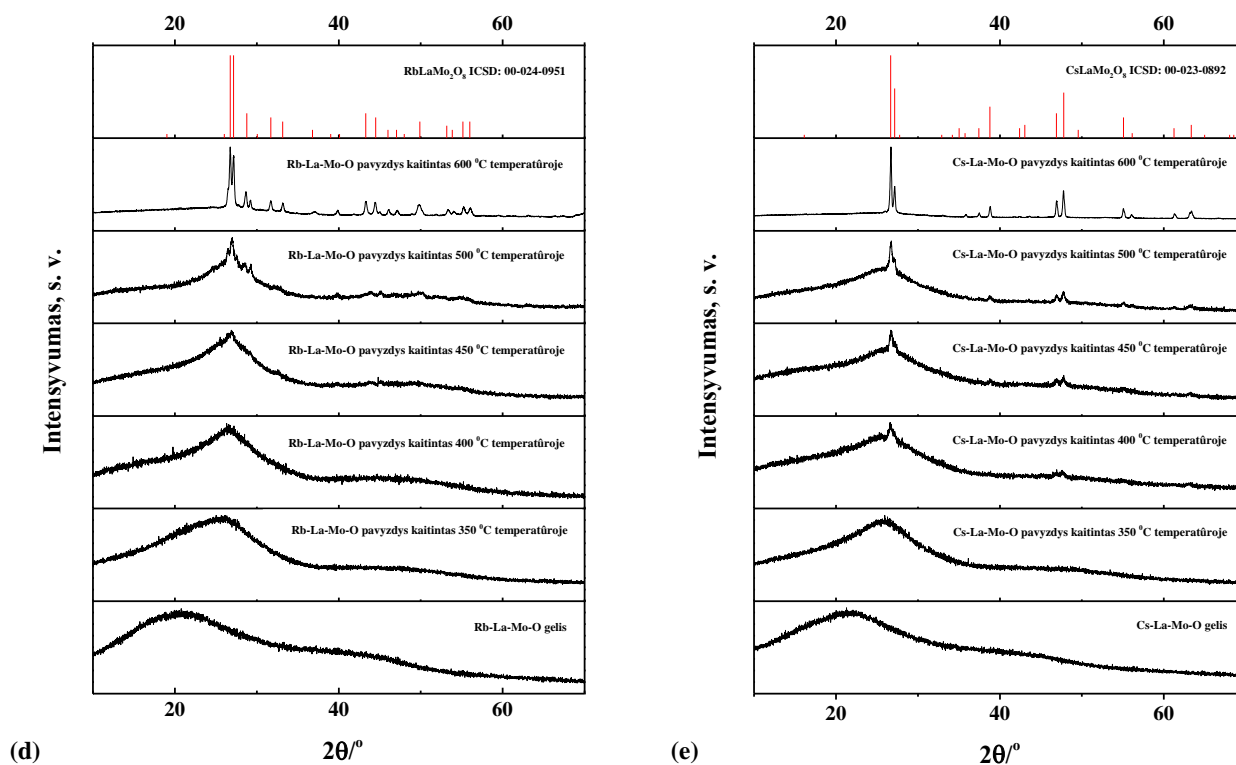
Natrio lantano molibdato atveju (18 pav. (b)) gautasis gelis yra amorfinis. Keliant temperatūrą stebimas  $\text{NaLaMo}_2\text{O}_8$  (ICSD: 01-085-1751) kristalinės fazės susiformavimas. Verta paminėti, kad jau 350 °C temperatūroje atsiranda šiai kristalinei fazei būdingos smailės. Ypač akivaizdžiai yra matoma smailė ties 28°. Keliant temperatūrą amorfinis pobūdis mažėja ir 500 °C temperatūroje matomas

kristalinis junginys. Galima įžvelgti panašumų tarp kalio lantano molibdato ir ličio lantano molibdato, kadangi ir kalio lantano molibdato atveju gautas gelis pasižymi kristalinei  $\alpha\text{-KLaMo}_2\text{O}_8$  (ICSD: 00-040-0466) fazei būdingomis smailėmis. Verta pažymėti, kad pakėlus temperatūrą iki 350 °C kristalinė fazė nebestebima (matoma amorfiniui junginiui būdinga rentgenograma), tačiau keliant temperatūrą susiformuoja ta pati kristalinė fazė, kuri buvo stebima gelyje. Ir šiuo atveju 600 °C temperatūroje stebimas kalio lantano molibdatas ( $\alpha\text{-KLaMo}_2\text{O}_8$ ).



**18 pav.** tęsinys. Kalio lantano molibdato (c) rentgenograma

Tiek rubidžio, tiek cezio lantano molibdatai gali būti nagrinėjami kartu, kadangi gautosios rentgenogramos, esant skirtingai iškaitinimo temperatūrai, pasižymi panašiomis tendencijomis (18 pav. (d), (e)). Abiem atvejais gautasis gelis yra amorfinis, tačiau keliant temperatūrą iki 500 °C rubidžio atveju, ir iki 400 °C cezio atveju yra stebimas kristalinės fazės susidarymo užuomazgos. 600 °C temperatūroje susiformuoja kristaliniai vienfaziai  $\text{RbLaMo}_2\text{O}_8$  (ICSD: 00-024-0951) ir  $\text{CsLaMo}_2\text{O}_8$  (ICSD: 00-023-0892).



**18 pav.** tęsinys. Rubidžio lantano molibdato (d), cezio lantano molibdato (e) rentgenogramos

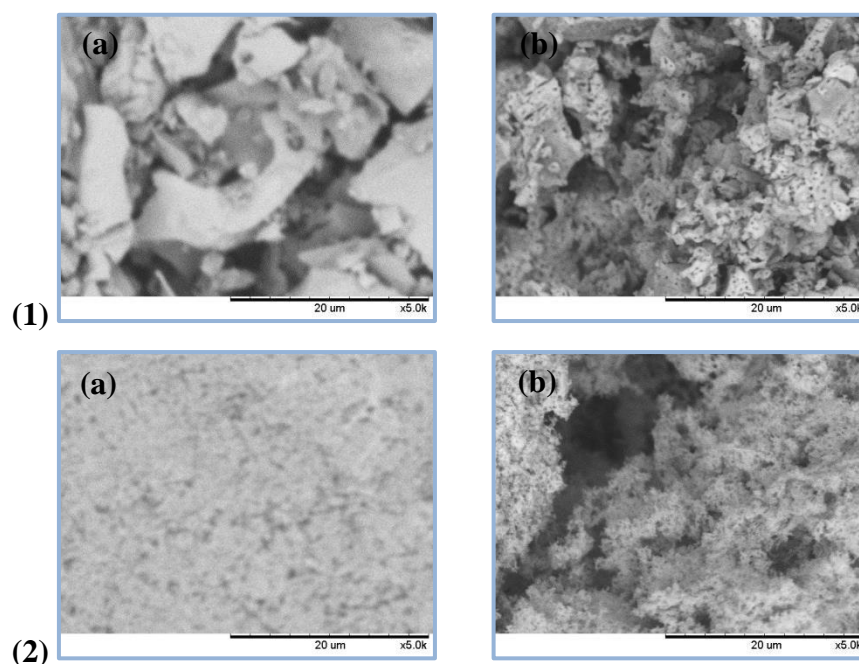
Apibendrinant visas gautųjų junginių rentgenogramas galima daryti išvadą, kad 600 °C temperatūra yra pakankama ir optimaliausia siekiant gauti vienfazius šarminių metalų lantano molibdatus, kurių fazinė sudėtis galėtų būti išreikšta  $M\text{LaMo}_2\text{O}_8$  (M – šarminis metalo atomas) formule. Verta paminėti, kad vandeninė tartratinė zolių – gelių sintezė yra tinkama, siekiant susintetinti šiuos junginius

### 3.3. Skenuojančios mikroskopijos analizės rezultatai

Šiame skyrelyje bus apžvelgiamas gautų junginių skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) analizės rezultatai. Šis metodas yra vienas iš tiksliausių siekiant nustatyti gautųjų junginių paviršiaus morfologiją, susintetintų dalelių dydžius. Visi šiame magistro darbe susintetinti junginiai nepasižymi stipriomis magnetinėmis ar dielektrinėmis savybėmis, todėl atliekant SEM analizę buvo naudojama anglinė juostelė mėginio priklijavimui prie padėklo.

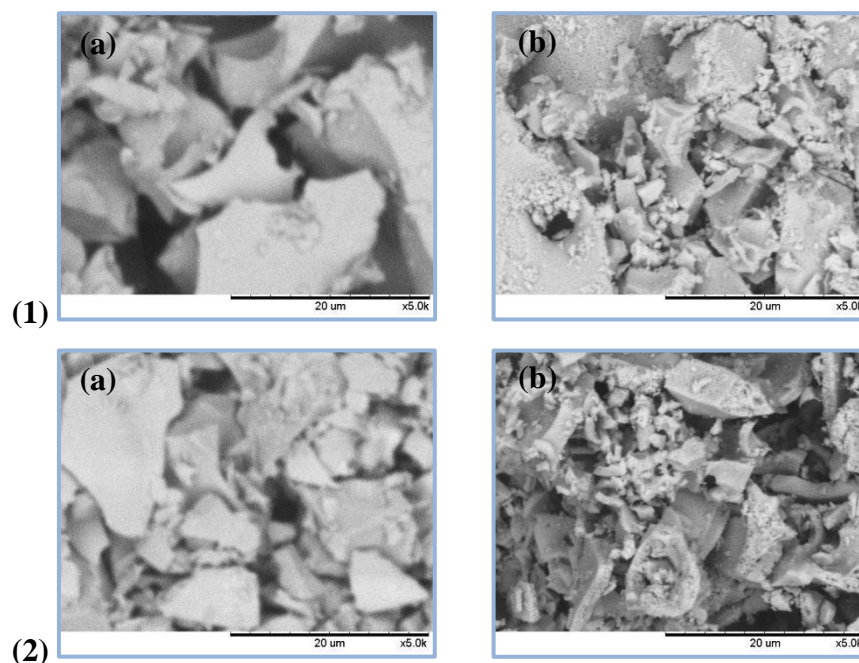


Devynioliktoje paveikslė pateikiamos SEM nuotraukos, kurios buvo gautos iškaitinus tartratinį ir citratinį lantano molibdatą ( $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) 400 ir 600 °C temperatūrose. Kaip matyti iš gautųjų SEM nuotraukų, paviršiaus morfologija ženkliai skiriasi. Tartrate zolių – gelių sinteze susintetinto  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  atveju 400 °C temperatūroje matomas netvarkingų kelių mikrometrų dydžio dalelių susidarymas, o pakėlus temperatūrą iki 600 °C dalelės aglomeruojasi ir susiformuoja poros, kurios galėjo atsirasti dėl organinės anglies skilimo. Tuo tarpu naudojant sintezės metu citriną rūgštį 400 °C temperatūroje susiformuoja sferinės (~500 nm) dalelės, kurios keliant temperatūrą aglomeruojasi.



**19 pav.**  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  susintetinto (1) tartratinio ir (2) citratinio zolių – gelių sintezės būdu ir iškaitintų 400 °C (a) ir 600 °C (b) skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotraukos

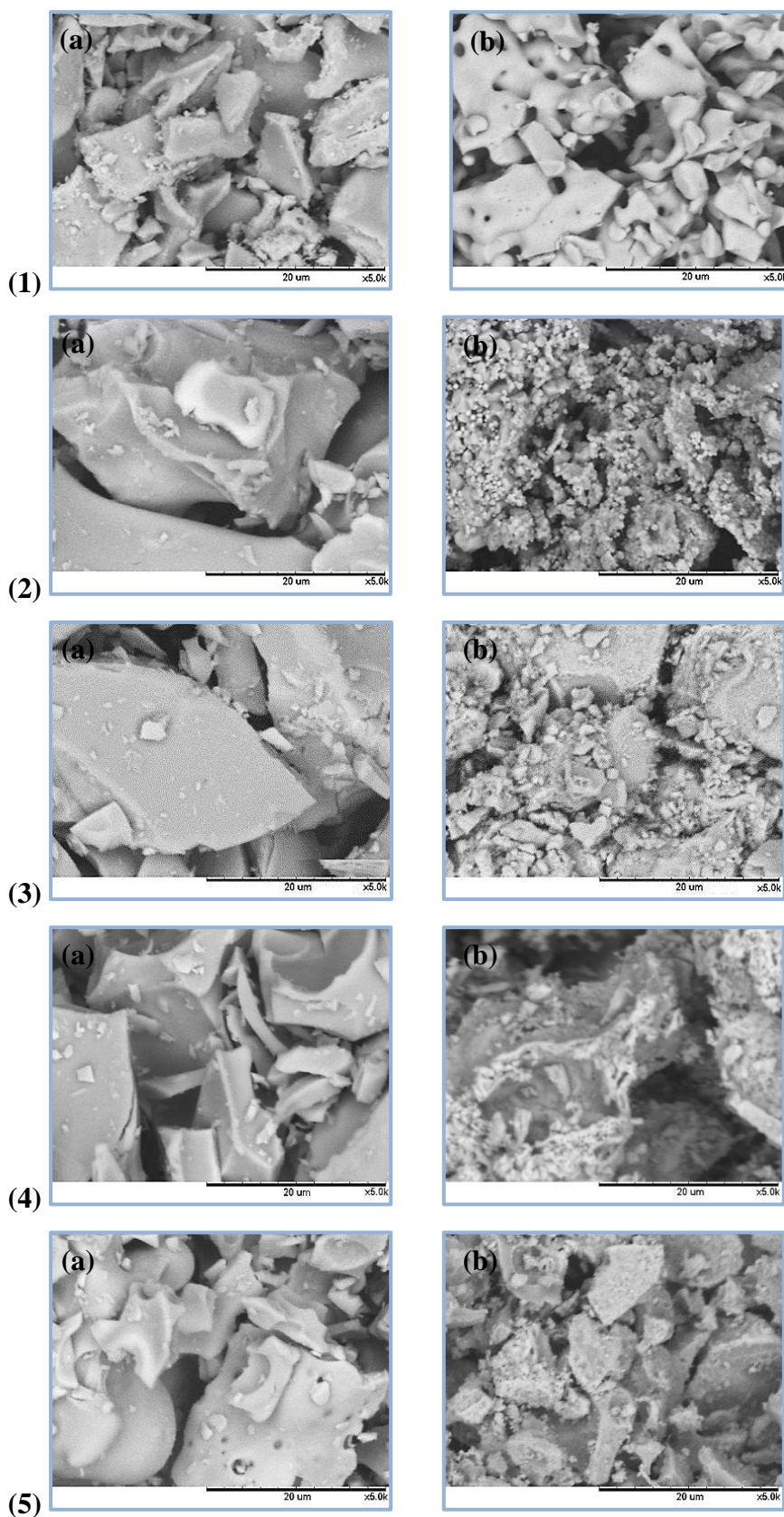
Išanalizavus  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  SEM nuotraukas (20 pav.) ir jas palyginus su gautomis  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , galima pastebėti esminį panašumą – dalelių dydžiui įtakos turi pasirinkto ligando prigimtis. Tai yra, abiem atvejais dalelės yra mažesnės naudojant citriną rūgštį. Kaip ir  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  junginio atveju, 400 °C temperatūroje dalelės yra kelių mikrometrų dydžio ir netaisyklingos formos, tuo tarpu pakėlus temperatūrą iki 600 °C susiformuoja itin mažos poros.



**20 pav.**  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  susintetinto (1) tartratinu ir (2) citratiniu zolių – gelių sintezės būdu ir iškaitintų 400 °C (a) ir 600 °C (b) skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotraukos

Kaip matyti iš 21 pav. (1) dalyje pateiktų nuotraukų ličio lantano molibdatas, iškaitintas 400 °C temperatūroje susidaro 4 – 10 μm agregatai, ant kurių yra stebimos 1 μm dydžio dalelės, kurios yra tolygiai pasiskirsčiusios visame paviršiuje. Pakėlus temperatūrą iki 600 °C yra matoma išsilydžiusioms dalelėms būdinga morfologija. Tačiau verta pabrėžti, kad susidaro poros, o tai gerai koreliuoja su TG–DSC rezultatais.

Taip pat, kaip ir ličio lantano molibdatas, natrio lantano molibdatas (21 pav. (2)) pasižymi panašiomis tendencijomis, tačiau 600 °C temperatūroje susiformuoja 1 μm dydžio sferinės formos dalelės. Kalio, rubidžio ir cezio lantano molibdatų paviršiaus morfologijai (21 pav. (3), (4), (5)) temperatūros kėlimas reikšminės įtakos neturi. Visais trim atvejais paviršiaus morfologija yra panaši: kelių mikrometrų dydžio dalelių formavimasis ant didesnių agregatų. Taip pat pastebėta panaši morfologija ir pakėlus temperatūrą, tačiau galima įžvelgti, kad cezio lantano molibdato atveju susiformuoja 0,5 μm dydžio dalelės.



**21 pav.** Ličio lantano molibdato (1), natrio lantano molibdato (2), kalio lantano molibdato (3), rubidžio lantano molibdato (4), cezio lantano molibdato (5) iškaitintų 400 °C (a) ir 600 °C (b) skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotraukos

Apibendrinant gautas skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotraukas galima teigti, kad visi susintetinti junginiai pasižymi panašia paviršiaus morfologija bei panašiu dalelių dydžiu. Verta pabrėžti, kad temperatūros įtaka šarminių metalų lantano molibdatams dalelių dydžiui nėra reikšminė.

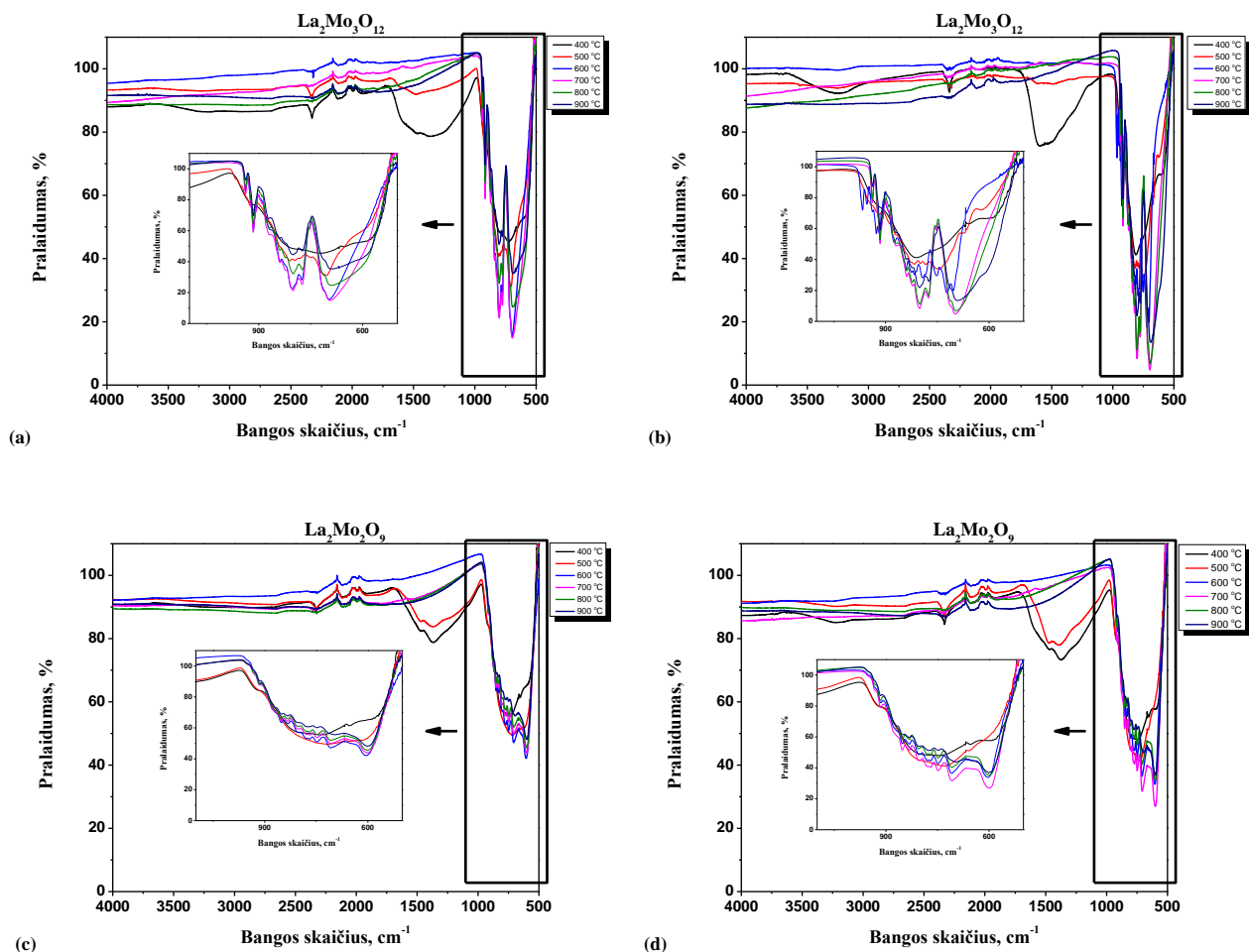
### 3.4. Infraraudonosios spektroskopijos analizės rezultatai

Infraraudonoji spektroskopija (FT–IR) suteikia informacijos apie susidariusius ryšius, jų intensyvumą bei pobūdį. Taip pat šio analizės metodo pagalba įmanoma išskirti tam tikrų funkcinių grupių ryšių vibracijas. Nagrinėjant tartratinį ir citratinį lantano molibdatų ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ir  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) bei šarminių metalų lantano molibdatų iškaitintų skirtingose temperatūrose FT–IR spektrus, kurie buvo užrašyti viduriniajame IR (nuo  $4000\text{ cm}^{-1}$  iki  $500\text{ cm}^{-1}$ ), stebime kristalinės gardelės ryšių pokytį, kuris priklauso nuo iškaitinimo temperatūros.

Gautieji FT–IR spektrai yra pateikiami 22 ir 23 paveiksluose. Siekiant užtikrinti rezultatų patikimumą fono spektras buvo užrašomas prieš kiekvieną naują junginių seriją. Spektro užrašymo sąlygos visais atvejais yra vienodos, tai yra: 10 skenavimų per sekundę, nuo  $4000\text{ cm}^{-1}$  iki  $500\text{ cm}^{-1}$  bangos skaičiaus.

Lantano (III) molibdato ( $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) abiem atvejais (22 pav. (a) ir (b))  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje stebima plati smailė, esanti  $1750\text{ cm}^{-1} - 1100\text{ cm}^{-1}$  bangos skaičiaus intervale. Ji yra tiesiogiai susijusi su C–C ryšio susidarymu ir likutinės elementinės anglies buvimu mėginyje. Tuo tarpu  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  atveju (22 pav. (c) ir (d)) ši smailė stebima ir  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, kuri išnyksta keliant kaitinimo temperatūrą, tai patvirtina ir gautosios rentgenogramos.

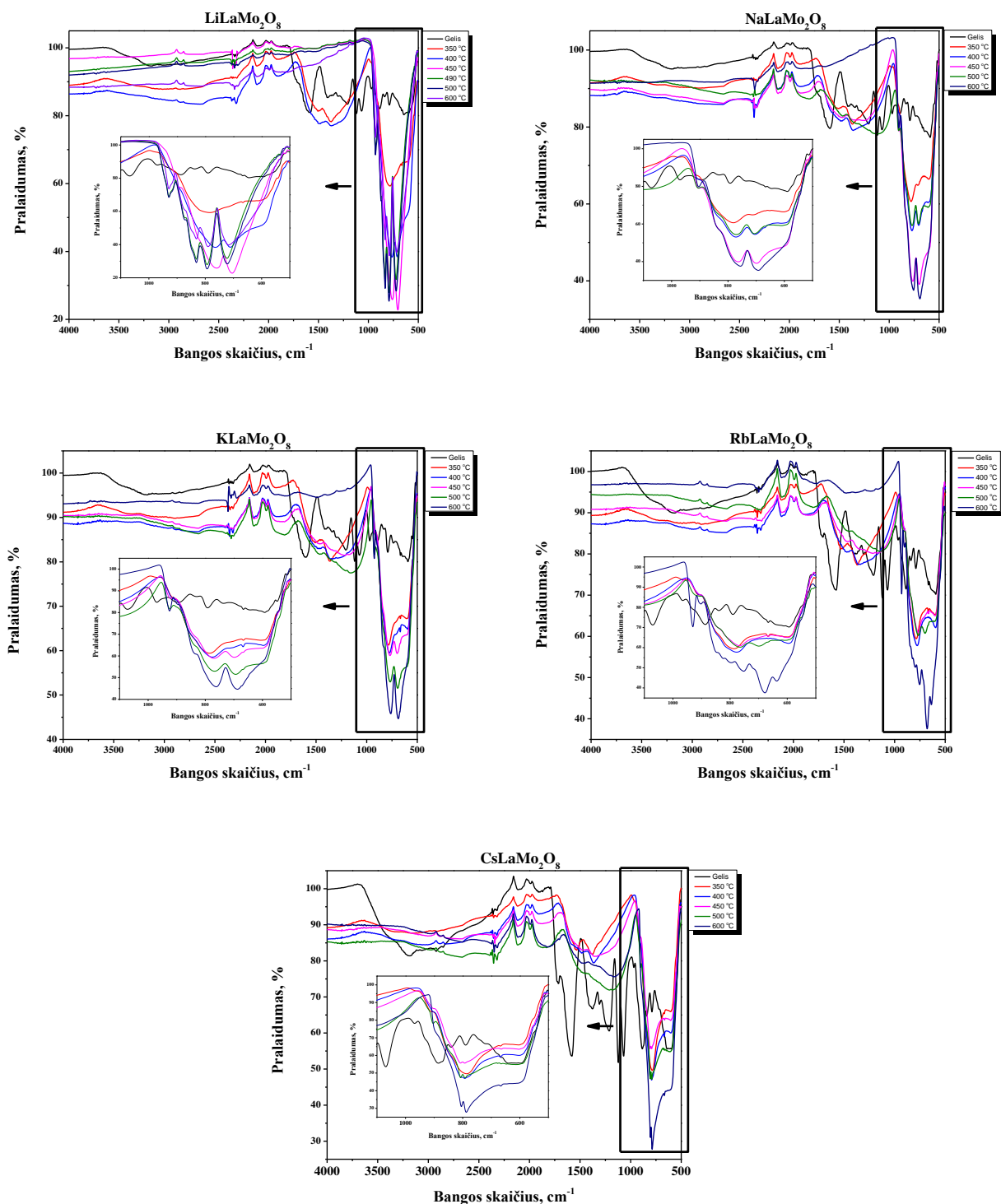
Bangos skaičių intervale ( $1000\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$ ) galima stebėti Mo–O ryšio savituosius virpesius. Kaip matyti iš pateiktųjų spektrų, keliant temperatūrą šio ryšio savitojo virpesio smailė intensyvėja, kadangi susiformuoja kristalinė gardelė, kuriai yra būdingi šio tipo virpesiai, o tai taip pat gerai koreliuoja su XRD duomenimis.



**22 pav.**  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  susintetinto tartratinio (a) ir citratinio (b) zolių – gelių sintezės būdu bei  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  susintetinto tartratinio (c) ir citratinio (d) zolių – gelių sintezės būdu ir iškaitintų skirtingose temperatūrose FT–IR spektrai

Visų šarminių metalų lantano molibdato tartratinio gelių atveju (23 pav.) stebima labai plati smailė prie bangos skaičių nuo  $3500\text{ cm}^{-1}$  iki  $2500\text{ cm}^{-1}$ , kuri yra tiesiogiai susijusi su O–H funkcinės grupės egzistavimu susintetintuose geluose. Šios funkcinės grupės buvimas gali būti paaiškintas drėgmės absorbcija iš aplinkos. Verta pabrėžti, kad intensyviausia ir labiausiai išplitusi tokia smailė yra cezio lantano molibdato gelio atveju, o tai patvirtina TG–DSC rezultatai. Taip pat visais atvejais smailė yra intensyvi prie  $1600\text{ cm}^{-1}$ , kuri atitinka C=O ryšį, atsiradusį dėl vyno rūgšties pertekliaus sintezės eigoje.





**23 pav.** Šarminių metalų lantano molibdatų iškaitintų skirtingose temperatūrose FT–IR spektrai

Keliant temperatūrą smailės, esančios 1750  $\text{cm}^{-1}$  – 1100  $\text{cm}^{-1}$  bangos skaičiaus intervale, intensyvumas mažėja. Kaip ir aukščiau minėtuose junginiuose ši smailė yra susijusi su C–C ryšiu. Įdomu pastebėti, kad tik ličio lantano molibdato atveju stebimas visiškasis šios smailės sumažėjimas jau

net esant 490 °C temperatūrai. Tuo tarpu to negalima pasakyti apie kitus junginius net 600 °C temperatūroje.

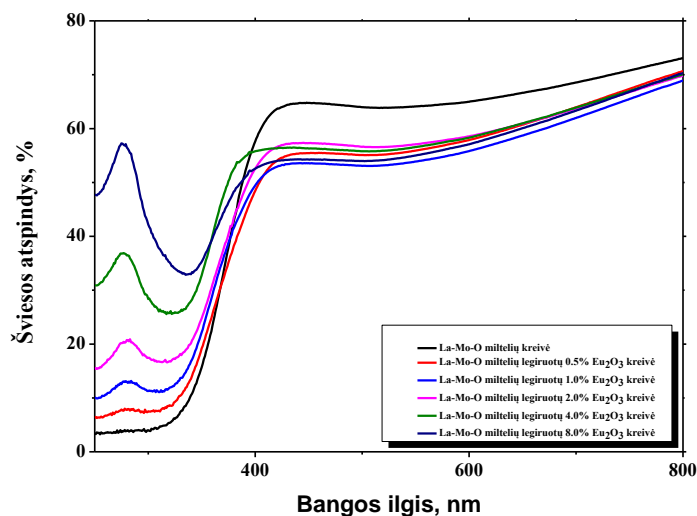
Smailių pobūdis 1000  $\text{cm}^{-1}$  – 500  $\text{cm}^{-1}$  bangos skaičių intervale yra panašus ličio, natrio, kalio lantano molibdatų atvejais. Keliant temperatūrą iš vienos plačios smailės susiformuoja kelios kitos, sąlyginai intensyvios smailės. Tuo tarpu rubidžio ir cezio lantano molibdatų atveju pakėlus temperatūrą iki 600 °C smailė tik labiau išplatėja bei matomas keletas kitų smailių persiklojimas.

Apibendrinant gautuosius šarminių metalų lantano molibdatų FT–IR spektrus galima teigti, kad ličio lantano molibdato atveju 500 °C temperatūra yra pakankama siekiant gauti norimą junginį, kuriame nebūtų elementinės anglies pėdsakų. Kitų nagrinėtų junginių atveju to teigti negalima.

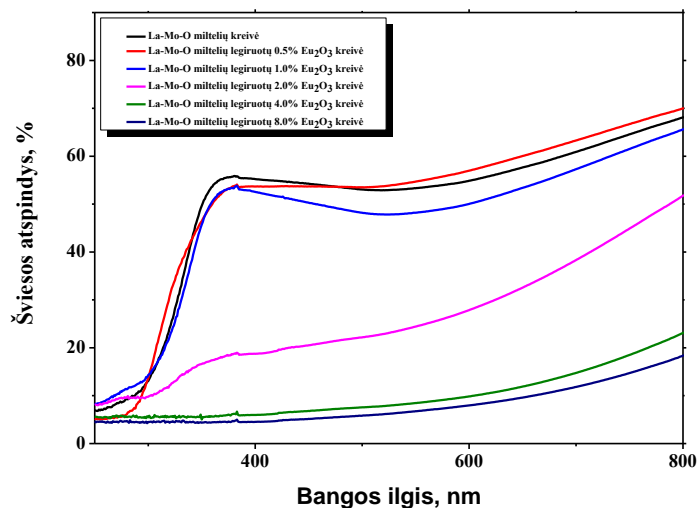
### **3.5. Ultravioletinės regimosios šviesos atspindžio spektroskopijos analizės rezultatai**

Susintetintų karbonatinių – tartratinų ir nitratinų – tartratinų lantano molibdatų ( $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) legiruotų x%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (x=0,5; 1; 2; 4; 8 %) ir iškaitintų 600 °C temperatūroje ultravioletinės regimosios šviesos atspindžio (UV–Vis) spektrai pateikiami 24 paveikslo (1) ir (2) dalyse, atitinkamai. Šis optimalus ir nedestruktyvus spektroskopijos analizės metodas yra tinkamas siekiant ištirti susintetintų junginių optines savybes. Šiuo atveju gautieji spektrai parodo šviesos atspindžio intensyvumą pasirinktame bangos ilgio intervale (200–800 nm).

Išanalizavę gautuosius spektrus stebime akivaizdžią tendenciją: 250–350 nm bangos ilgio intervale karbonatinio – tartratinio lantano molibdato atveju (24 pav. (1)) yra stebima intensyvi smailė, kuri gali būti tiesiogiai siejama su europio buvimu junginyje. Mėginyje, kuris nebuvo legiruotas europiu, ši smailė nepastebėta. Taip pat galima įžvelgti akivaizdžią šviesos atspindžio priklausomybę nuo europio kiekio. Šiuo atveju didžiausias šviesos atspindys 58 % yra stebimas legiruojant lantano molibdatą 8 % europiu.



(1)



(2)

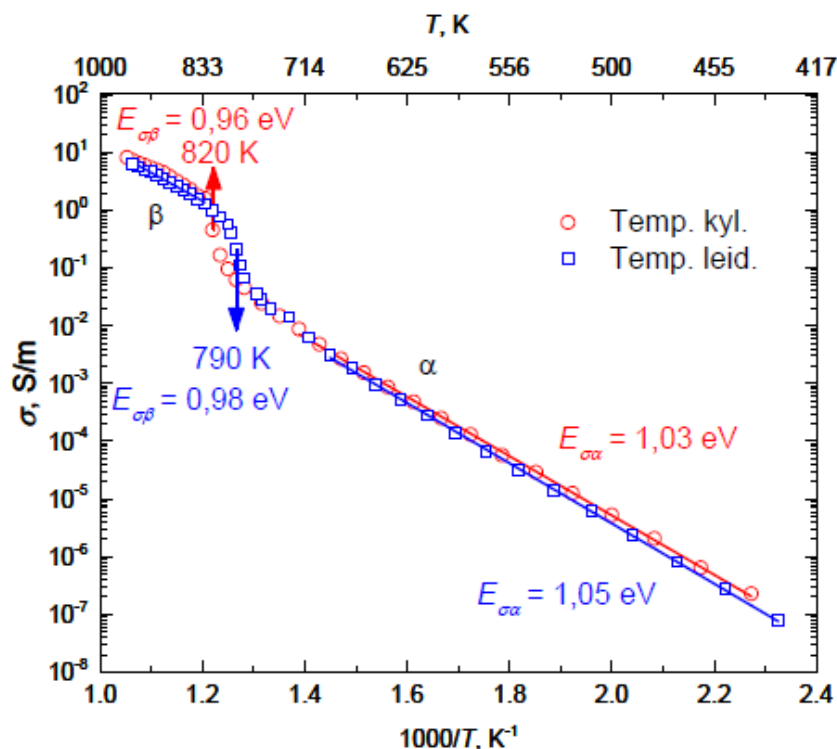
**24 pav.**  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  karbonatinio – tartratinio (1) ir nitratinio – tartratinio (2) gelių legiruotų x%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  kaitintų 5 valandas 600 °C temperatūroje šviesos atspindžio spektrai

Verta atkreipti dėmesį į tai, kad nitratinio – tartratinio lantano molibdato atveju (24 pav. (2)) nėra stebimos aukščiau minimos tendencijos. Kaip matyti iš pateiktojo spektro, nelegiruoto nitratinio – tartratinio  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  atveju šviesos atspindys visame tyrinėjamame bangos ilgio intervale yra 5 % mažesnis. Tačiau didinant europio kiekį stebimas šviesos absorbcijos padidėjimas, kadangi tiek 4 %, tiek 8 % legiravimo atveju šviesos atspindys sumažėja iki 20 %. Apibendrinus gautuosius spektrus galima daryti išvadą, kad įvedamas europio kiekis ir reagentų prigimtis turi reikšminę įtaką optinėms  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{xEu}$  savybėms.



### 3.6. Plačiajuostės impedanso spektroskopijos analizės rezultatai

Plačiajuostė impedanso spektroskopija (PIS) suteikia galimybę įvertinti susintetintų junginių savitojo laidumo priklausomybę nuo temperatūros bei galima pastebėti fazinį virsmą aukštesėse temperatūrose. PIS analizės metodas buvo panaudotas tam, kad patikrinti ar  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  junginys pasižymi faziniu virsmu 500–550 °C temperatūros intervale. Gautas rezultatas yra pateikiamas 25 paveiksle. Savitasis laidumas buvo matuojamas tiek temperatūros kėlimo, tiek aušimo metu 144–727 °C (417–1000 K) temperatūros intervale.



**25 pav.**  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  keramikos kristalitų savitojo laidumo priklausomybė nuo temperatūros

Iš pateikto grafiko matyti, kad  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  pasižymi faziniu perėjimu, kuris įvyksta temperatūros kėlimo metu esant 547 °C temperatūrai. Tuo tarpu aušimo metu fazinis perėjimas įvyksta 517 °C temperatūroje. Dominuojančios  $\alpha$  fazės aktyvacijos energija yra  $1,04 \pm 0,01$  eV, o aukštesnėse temperatūrose dominuojančios  $\beta$  fazės  $E_a = 0,97 \pm 0,01$  eV. Taip pat tiriamajame temperatūros intervale keliant temperatūrą savitasis laidumas didėja tiesiškai nuo  $10^{-7}$  iki  $10^1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

## IŠVADOS

- Vandeniniu zolių – gelių sintezės metodu sėkmingai susintetinti La–Mo–O ir M–La–Mo–O (M=Li, Na, K, Rb, Cs) junginiai. Pasitelkiant rentgeno spindulių difrakcinę analizę nustatyta, kad 600 °C kaitinimo temperatūra jau yra tinkama vienfaziams La<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ir LaMMo<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (M=Li, Na, K, Rb, Cs) junginiams gauti.
- Termogravimetrinės ir diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos rezultatai parodo, kad visi junginiai susintetinti vandenine – tartrate zolių – gelių sinteze pasižymi panašiu terminio skilimo procesu, o didžiausia masės netektis (~65 %) yra ličio lantano molibdato atveju. Tuo tarpu lyginant gautuosius La–Mo–O gelius naudojant vyno arba citrinų rūgštį, pastebimi esminiai skirtumai dėl skirtingo citrinų rūgšties skilimo.
- Apžvelgiant nuotraukas, gautas skenuojančios elektroninės mikroskopijos būdu, pastebėta, kad visi junginiai pasižymi panašia paviršiaus morfologija bei panašiu dalelių dydžiu, kuris 400 °C kaitinimo temperatūroje yra 1–4 mikrometrų visais La–Mo–O, M–La–Mo–O (M=Li, Na, K, Rb, Cs) atvejais, kai atliekama vandeninė – tartratinė zolių – gelių sintezė. Tuo tarpu sintetinant La–Mo–O naudojant citrinų rūgštį, gaunamos 500 nm dydžio sferinės La<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> dalelės. Temperatūros įtaka dalelių dydžiui nėra lemiantis veiksnys. Didinant temperatūrą dalelės yra linkusios aglomeruotis ir stebimas porų susidarymas.
- Apibendrinant gautus infraraudonosios spektroskopijos spektrus galima daryti išvadą, kad gelių kaitintų 400 °C temperatūroje išskiriama plati smailė 1750 cm<sup>-1</sup> – 1100 cm<sup>-1</sup> bangos skaičiaus intervale yra tiesiogiai susijusi su C–C ryšiu ir likutinės elementinės anglies buvimu mėginyje. Tuo tarpu bangos skaičių intervale 1000 cm<sup>-1</sup> – 500 cm<sup>-1</sup> stebimi Mo–O ryšio savitieji virpesiai, kurie keliant temperatūrą intensyvėja. Ličio lantano molibdato (LiLaMo<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ir lantano molibdato (La<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) atveju 500 °C temperatūra yra pakankama siekiant gauti norimą junginį, kuriame nebūtų elementinės anglies pėdsakų. Apie kitus junginius to teigti negalima.

- Iš susintetintų karbonatinių – tartratinių ir nitratinių – tartratinių lantano molibdatų ( $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) legiruotų  $x\%$   $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $x=0,5; 1; 2; 4; 8 \%$ ) ir iškaitintų  $600\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje ultravioletinės regimosios šviesos atspindžio spektrų galima daryti išvadą, kad optinės susintetintos medžiagos savybės priklauso ne tik nuo legiruojamos medžiagos kiekio, bet ir nuo pasirinktų pradinių reagentų prigimties.
- Pasitelkiant plačiajuostę impedanso spektroskopiją buvo nustatyta  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  savitojo laidumo priklausomybė nuo temperatūros bei patvirtintas būdingasis fazinis struktūrinis virsmas iš žematemperatūrinės  $\alpha$  fazės į aukštatemperatūrinę  $\beta$  fazę  $517\text{--}547\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrų intervale.

**VILNIUS UNIVERSITY**  
**FACULTY OF CHEMISTRY**  
**DEPARTMENT OF APPLIED CHEMISTRY**

**Ruta Stankeviciute**

**Synthesis and investigation of various lanthanum molybdates**

Graduation Thesis

**SUMMARY**

The industry at this moment requires multifunctional new materials with the particular properties. Various lanthanum molybdates do meet now day's requirements for the good ion conductivity and chemical stability in low and high temperatures. In order to produce these kinds of materials it is important to have suitable synthesis technique, which can be environment friendly, easy, cheap and controllable. One of the best an aqueous synthesis method is the aqueous sol-gel synthesis, in order to produce various lanthanum molybdates not only for the laboratory uses but in industry.

In this work, I report the synthesis of La–Mo–O tartrate and citrate gels with initial composition for  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ceramics prepared by aqueous sol–gel synthesis route using tartaric and citric acid as a complexing agent. Moreover,  $\text{LaMo}_2\text{O}_8$  oxide doped with alkaline metals by aqueous sol-gel synthesis method was also prepared. The thermal decomposition of the all gels, which is the critical stage of this preparation technique, investigated in detail. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and UV–Vis spectroscopy used for the determination of crystal structure, surface morphology samples annealed at 400 and 600 °C temperatures, respectively. Optical and thermal conductivity properties were also reported in this work.

## LITERATŪRA

1. Sillen, L.G., Lundborg, K.,  $\text{La}_2\text{MoO}_6$ , ein Lanthanoxymolybdat mit Schichtenstruktur, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, **252** (1943), p. 2-8.
2. Alekseev F. P., Getman A. I., Koshcheev G. G., Mokhorev M. V., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **14** (1969), p. 1558.
3. Fournier J. P., Fournier J., Kohlmuller R., Etude des systemes  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  et des phases  $\text{Ln}_6\text{MoO}_{12}$ . *Bulletin de la Société Chimique de France*, (1970).
4. Goutenoire F., Isnard O., Retoux R., Lacorre P., Crystal Structure of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , a New Fast Oxide-Ion Conductor. *Chemistry of Materials*, **12** (2000), p. 2575-2580.
5. Subbarao E. C., Zirconia-an overview. *American Ceramic Society*, **3** (1981), p. 1-24.
6. Kendall K. R., Navas C., Thomas J. K., Loye H. C., Recent developments in perovskite-based oxide ion conductors. *Solid State Ionics*, **82** (1995), p. 215-223.
7. Tuller H. L., Semiconduction and mixed ionic-electronic conduction in nonstoichiometric oxides: impact and control. *Solid State Ionics*, **94** (1997), p. 63-74.
8. Kramer S. A., Tuller H. L., A novel titanate-based oxygen ion conductor:  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Solid State Ionics*, **82** (1995), p. 15-23.
9. Abraham F., Boivin J. C., Mairesse G., Nowogrocki G., The BIMEVOX series: a new family of high performances oxide ion conductors. *Solid State Ionics*, **40-41** (1990), p. 934-937.
10. Georges S., Goutenoire F., Bohnke O., Steil M. C., Skinner S. J., Wiemhöfer H.-D., Lacorre P., The LAMOX Family of Fast Oxide-Ion Conductors: Overview and Recent Results. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **7** (2004), p. 51-57.
11. Galy J., Meunier G., Stereochimie des Elements Comportant des Paires Non Liees: Ge (II), As (III), Se (IV), Br (v), Sn (II), Sb (III), Te (IV), I (V), Xe (VI), Tl (I), Pb (II), et Bi (III) (Oxydes, Fluorures et Oxyfluorures). *Journal of Solid State Chemistry*, **13** (1975), p. 142-159.
12. Fang Q., Wang X., Cheng Z., Zhang G., Research status of novel  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based oxide-ion conductors. *Frontiers of Materials Science in China*, **1** (1) (2007), p. 7-15.
13. Guo C., Gao F., Xu Y., Liang L., Shi F. G., Yan B., Efficient red phosphors  $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4 : \text{Eu}^{3+}$  (Ln = La, Gd and Y) for white LEDs. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **42** (9) (2009), p. 095407.

14. Khadasheva Z. S., Venskorskii N. U., Safronenko M. G., Mosunov A. V., Politova E. D., Stefanovich S. Y., Synthesis and Properties of  $\text{La}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_9$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) Ionic Conductors. *Inorganic Materials*, **38** (11) (2002), p. 1168-1171.
15. Xu J., Sonne M., Pryds N., Kleinke H., Thermoelectric properties of molybdenum oxides  $\text{LnMo}_8\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$  and  $\text{Sm}$ ). *Journal of Alloys and Compounds*, **489** (2) (2010), p. 353-356.
16. Georges S., Goutenoire F., Lacorre P., Steil M. C., Sintering and electrical conductivity in fast oxide ion conductors  $\text{La}_{2-x}\text{R}_x\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$  ( $\text{R}: \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$ ). *Journal of the European Ceramic Society*, **25** (16) (2005), p. 3619-3627.
17. Georges S., Salaun M., Redox cycling and metastability of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based ceramics. *Solid State Ionics*, **178** (37-38) (2008), p. 1898-1906.
18. Braziulis G., Janulevicius G., Stankeviciute R., Zalga A., Aqueous sol-gel synthesis and thermoanalytical study of the alkaline earth molybdate precursors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2** (118) (2014), p. 613-621.
19. Jacquens J., Farrusseng D., Georges S., Viricelle J. P., Gaudillère C., Corbel G., Lacorre P., Tests for the Use of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based Oxides as Multipurpose SOFC Core Materials. *Fuel Cells*, **10** (3) (2010), p. 433-439.
20. Corbel G., Mestiri S., Lacorre P., Physicochemical compatibility of CGO fluorite, LSM and LSCF perovskite electrode materials with  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  fast oxide-ion conductor. *Solid State Sciences*, **7** (10) (2005), p. 1216-1224.
21. Voronkova V. I., Yanovskii V. K., Kharitonova E. P., Oxygen-conducting crystals of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ : Growth and main properties. *Crystallography Reports*, **50** (5) (2005), p. 874-876.
22. Vega-Castillo J., Mogni L., Corbel G., Lacorre P., Caneiro A., On the thermodynamic stability of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$  oxide-ion conductor. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** (11) (2010), p. 5890-5894.
23. Subasri R., Nafe H., Aldinger F., On the electronic and ionic transport properties of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Materials Research Bulletin*, **38** (15) (2003), p. 1965-1977.
24. Corbel G., Lacorre P., Compatibility evaluation between  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  fast oxide-ion conductor and Ni-based materials. *Journal of Solid State Chemistry*, **179** (5) (2006), p. 1339-1344.
25. Li D., Wang X. P., Zhuang Z., Wang J. X., Li C., Fang Q. F., Reducibility study of oxide-ion conductors  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_{2-y}\text{A}_y\text{O}_{9-\delta}$  ( $\text{A}=\text{W}, \text{Al}, \text{Ga}$ ) assessed by impedance spectroscopy. *Materials Research Bulletin*, **44** (2) (2009), p. 446-450.

26. Brahma S., Choudhary R. N. P., Thakur A. K., Shivashankar S. A., Structural, Thermal and Electrical Property of Polycrystalline  $\text{LaLiMo}_2\text{O}_8$ . *New Journal of Glass and Ceramics*, **02** (01) (2012), p. 7-12.
27. Pang L.-X., Sun G.-B., Zhou D.,  $\text{Ln}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (Ln=La, Nd): A novel group of low loss microwave dielectric ceramics with low sintering temperature. *Materials Letters*, **65** (2) (2011), p. 164-166.
28. Xia T., Li J., Li Q., Liu X., Meng J., Cao X., Synthesis, structural characterization and electrical property of new oxide ion conductors:  $\text{La}_3\text{MMo}_2\text{O}_{12}$  (M=In, Ga and Al). *Solid State Ionics*, **177** (37-38) (2006), p. 3267-3273.
29. Hutchinson T. P., Radosavljević Evans I., Comment on new oxide ion conductors  $\text{La}_3\text{MMo}_2\text{O}_{12}$  (M = In, Ga, Al). *Solid State Ionics*, **178** (31-32) (2008), p. 1660-1662.
30. Borah L., Paik B., Pandey A., Effect of Ho substitution on the ionic conductivity of  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_9$  oxygen ion conductor. *Solid State Sciences*, **14** (3) (2012), p. 387-393.
31. Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O., Retoux R., Laligant Y., Designing fast oxide-ion conductors based on  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Nature*, **404** (2000), p. 856-858.
32. Malavasi L., Kim H. J., Billinge S. J. L., Proffen T., Tealdi C., Flor G., Nature of the Monoclinic to Cubic Phase Transition in the Fast Oxygen Ion Conductor  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  (LAMOXY). *Journal of the American Chemical Society*, **129**(2007), p. 6903-6907.
33. Radosavljevic Evans I., Howard J. A. K., Evans J. S. O., The Crystal Structure of  $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  and the Structural Origin of the Oxide Ion Migration Pathway. *Chemistry of Materials*, **17** (2005), p. 4074-4077.
34. Marrero-López D., Peña-Martínez J., Pérez-Coll D., Núñez P., Effects of preparation method on the microstructure and transport properties of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  based materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **422** (1-2) (2006), p. 249-257.
35. Tian Y., Chen B., Hua R., Sun J., Cheng L., Zhong H., Li X., Zhang J., Zheng Y., Yu T., Huang L., Yu H., Optical transition, electron-phonon coupling and fluorescent quenching of  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3\text{:Eu}^{3+}$  phosphor. *Journal of Applied Physics*, **109** (5) (2011), p. 053511.
36. Marrero-López D., Ruiz-Morales J. C., Núñez P., Abrantes J. C. C., Frade J. R., Synthesis and characterization of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  obtained from freeze-dried precursors. *Journal of Solid State Chemistry*, **177** (7) (2004), p. 2378-2386.

37. Marrero-Lopez D., Canalesvazquez J., Ruizmorales J., Rodriguez A., Irvine J., Nunez P., Synthesis, sinterability and ionic conductivity of nanocrystalline  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  powders. *Solid State Ionics*, **176** (23-24) (2005), p. 1807-1816.
38. Marrero-López D., Núñez P., Abril M., Lavín V., Rodríguez-Mendoza U. R., Rodríguez V. D., Synthesis, electrical properties, and optical characterization of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  nanocrystalline phosphors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **345-346** (2004), p. 377-381.
39. Collado J. A., Aranda M. A. G., Cabeza A., Olivera-Pastor P., Bruque S., Synthesis, Structures, and Thermal Expansion of the  $\text{La}_2\text{W}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_9$  Series. *Journal of Solid State Chemistry*, **167** (1) (2002), p. 80-85.
40. Tealdi C., Malavasi L., Ritter C., Flor G., Costa G., Lattice effects in cubic  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ : Effect of vacuum and correlation with transport properties. *Journal of Solid State Chemistry*, **181** (3) (2008), p. 603-610.
41. Tealdi C., Chiodelli G., Malavasi L., Flor G., Effect of alkaline-doping on the properties of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  fast oxygen ion conductor. *Journal of Materials Chemistry*, **14** (24) (2004), p. 3553.
42. Kodaira, C. A., Brito H. F., Felinto M. C. F. C., Luminescence investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  ion in the  $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$  matrix (RE=La and Gd) produced using the Pechini method. *Journal of Solid State Chemistry*, **171** (1-2) (2003), p. 401-407.
43. Rocha R. A., Muccillo E. N. S., Particle size effect on formation and stability of  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  ionic conductor. *Journal of Alloys and Compounds*, **443** (1-2) (2007), p. 149-154.
44. Bu W., Xu Y., Zhang N., Chen H., Hua Z., Shi J., Controlled Construction of Uniform Pompon-Shaped Microarchitectures Self-Assembled from Single-Crystalline Lanthanum Molybdate Nanoflakes. *American Chemical Society*, **23** (2007), p. 9002-9007.
45. Yi G., Sun B., Yang F., Chen D., Zhou Y., Cheng J., Synthesis and Characterization of High-Efficiency Nanocrystal Up-Conversion Phosphors: Ytterbium and Erbium Codoped Lanthanum Molybdate. *Chemistry of Materials*, **14** (2002), p. 2910-2914.
46. Subramania A., Saradha T., Muzhumathi S., Synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  fast oxide-ion conductor by an in-situ polymerization method. *Materials Research Bulletin*, **43** (5) (2008), p. 1153-1159.
47. Subramania A., Saradha T., Muzhumathi S., Synthesis, sinterability and ionic conductivity of nanocrystalline Pr-doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  fast oxide-ion conductors. *Journal of Power Sources*, **167** (2) (2007), p. 319-324.



48. Cheng H., Wang H., Li L., Lu Z., Qian D., Facile synthesis of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  nanoparticles via an EDTA complexing approach. *Rare Metals*, **27** (4) (2008), p. 340-344.
49. Kuang W., Fan Y., Qiu J., Chen Y., Ultrafine La-Mo and Ce-Mo complex oxide particle catalysts for selective oxidation of toluene. *Chemistry of Materials*, **8**(1998), p. 19-20.
50. Stankeviciute R., Zalga A., Sol-gel synthesis, crystal structure, surface morphology, and optical properties of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  ceramic. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **118** (2) (2014), p. 925-935.
51. Sheik Saleem S., Aruldas G., Raman and Infrared Spectra of Lanthanum Molybdate. *Journal of Solid State Chemistry*, **42** (1982), p. 158-162.
52. Kessler V. G., Panov A. N., Turova N. Y., Solution Stoichiometry Control for Pure  $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8$  Phases in Sol-Gel Preparation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **8** (1997), p. 1049-1051.
53. Brizé V., Georges S., Kodjikian S., Suard E., Goutenoire F.,  $\text{La}_6\text{Mo}_8\text{O}_{33}$ : a new ordered defect scheelite superstructure. *Journal of Solid State Chemistry*, **177** (7) (2004), p. 2617-2627.
54. Braziulis G., Stankeviciute R., Zalga A., Sol-gel derived europium doped  $\text{CaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$  with complex microstructural and optical properties. *Materials science* **20**(2014), p. 90-96.
55. Marrero-López D., Canales-Vázquez J., Zhou W., Irvine J. T. S., Núñez P., Structural studies on  $\text{W}^{6+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  substituted  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  materials. *Journal of Solid State Chemistry*, **179** (1) (2006), p. 278-288.
56. Goutenoire F., Retoux R., Suard E., Lacorre P., Ab Initio Determination of the Novel Perovskite-Related Structure of  $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$  from Powder Diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, **142** (1999), p. 228-235.
57. Jeitschko W., Crystal Structure of  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  a new ordered defect Scheelite type. *Acta Crystallographica*, **B29** (1973), p. 2074.
58. Dubois F., Goutenoire F., Laligant Y., Suard E., Lacorre P., Ab-Initio Determination of  $\text{La}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  Crystal Structure from X-rays and Neutron Powder Diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, **159** (1) (2001), p. 228-233.
59. van der Wolf B., Held P., Becker P., The lanthanum(III) molybdate(VI)  $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$ . *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, **65** (Pt 8) (2009), p. i59.
60. Naruke H., Yamase T., Structural investigation of  $\text{R}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  (R=La, Nd, Sm), and polymorphs of the  $\text{R}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$  (R=rare earth) family. *Journal of Solid State Chemistry*, **173** (2) (2003), p. 407-417.

61. Marrero-López D., Pérez-Coll D., Ruiz-Morales J. C., Canales-Vázquez J., Martín-Sedeño M. C., Núñez P., Synthesis and transport properties in  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$  ( $\text{A}=\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) series. *Electrochimica Acta*, **52** (16) (2007), p. 5219-5231.
62. Kolesnikova D. S., Kharitonova E. P., Voronkova V. I., Synthesis and phase transitions of oxide-ion conducting compound  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  doped with alkaline metals. *Crystallography Reports*, **56** (2) (2011), p. 315-320.
63. Zhang N., Bu W., Xu Y., Jiang D., Shi J., Self-Assembled Flowerlike Europium-Doped Lanthanide Molybdate Microarchitectures and Their Photoluminescence Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111** (2007), p. 5014-5019.
64. Meng F., Zhang X., Li H., Seo H. J., Synthesis and spectral characteristics of  $\text{La}_2\text{MoO}_6:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Tb}$ ) polycrystals. *Journal of Rare Earths*, **30** (9) (2012), p. 866-870.
65. Cao F., Tian Y., Chen Y., Xiao L., Wu Q., Novel red phosphors for solid-state lighting:  $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.34-1.5x}\text{Eu}_{0.08}\text{La}_x(\text{MoO}_4)_y(\text{WO}_4)_{1-y}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, **475** (1-2) (2009), p. 387-390.
66. Goutenoire F., Isnard O., Suard E., Bohnke O., Laligant Y., Retoux R., Lacorre P., Structural and transport characteristics of the LAMOX family of fast oxide-ion conductors, based on lanthanum molybdenum oxide  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Journal of Materials Chemistry*, **11**(2001), p. 119-124.
67. Fang Q. F., Liang F. J., Wang X. P., Zhang G. G., Cheng Z. J., Anelastic and dielectric studies of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based oxide-ion conductors. *Materials Science and Engineering: A*, **442** (1-2) (2006), p. 43-48.
68. Fang Q. F., Wang X. P., Zhang G. G., Yi Z. G., Damping mechanism in the novel  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based oxide-ion conductors. *Journal of Alloys and Compounds*, **355** (1-2) (2003), p. 177-182.
69. Marozau I. P., Shaula A. L., Kharton V. V., Vyshatko N. P., Viskup A. P., Frade J. R., Marques F. M. B., Transport properties and thermal expansion of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based solid electrolytes. *Materials Research Bulletin*, **40** (2) (2005), p. 361-371.
70. Subasri R., Matusch D., Näfe H., Aldinger F., Synthesis and characterization of  $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ ;  $\text{M}=\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  or  $\text{Ba}^{2+}$ . *Journal of the European Ceramic Society*, **24** (1) (2004), p. 129-137.
71. Baijun Y., Ming L., Jiayun Z., Structural and electrical properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-\delta}$ . *Journal of Rare Earths*, **31** (4) (2013), p. 428-434.

72. Takai S., Doi Y., Torii S., Zhang J., Putra T. Y. S. P., Miao P., Kamiyama T., Esaka T., Structural and electrical properties of Pb-substituted  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  oxide ion conductors. *Solid State Ionics*, **238** (2013), p. 36-43.
73. Bo Q. B., Feng J., Wang H. Y., Meng J., Synthesis of new solid solutions on neodymium-stabilized  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Chinese Chemical Letters*, **14** (2) (2003), p. 197-200.
74. Corbel G., Durand P., Lacorre P., Comprehensive survey of  $\text{Nd}^{3+}$  substitution In  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  oxide-ion conductor. *Journal of Solid State Chemistry*, **182** (5) (2009), p. 1009-1016.
75. Kong X., Hou C., Hao Q., Liu C., Wang X., Fang Q., First principle study of structural, phase stabilization and oxygen-ion diffusion properties of  $\beta\text{-La}_{2-x}\text{L}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  (L=Gd, Sm, Nd and Bi) and  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_9$  (M=Cr, W). *Solid State Ionics*, **180** (14-16) (2009), p. 946-951.
76. Georges S., Thermal, structural and transport properties of the fast oxide-ion conductors  $\text{La}_{2-x}\text{R}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  (R=Nd, Gd, Y). *Solid State Ionics*, **161** (3-4) (2003), p. 231-241.
77. Marozau I. P., Marrero-López D., Shaula A. L., Kharton V. V., Tsipis E. V., Núñez P., Frade J. R., Ionic and electronic transport in stabilized  $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  electrolytes. *Electrochimica Acta*, **49** (21) (2004), p. 3517-3524.
78. Li X., Yang Z., Guan L., Liu C., Li P., Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$  red phosphor by the flux method. *Journal of Crystal Growth*, **310** (12) (2008), p. 3117-3120.
79. Georges S., Bohnke O., Goutenoire F., Lalignat Y., Fouletier J., Lacorre P., Effects of tungsten substitution on the transport properties and mechanism of fast oxide-ion conduction in  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Solid State Ionics*, **177** (19-25) (2006), p. 1715-1720.
80. Marrerolopez D., Penamartinez J., Ruizmorales J., Perezcoll D., Martinsedeno M., Nunez P., Applicability of  $\text{La}_2\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$  materials as solid electrolyte for SOFCs. *Solid State Ionics*, **178** (23-24) (2007), p. 1366-1378.
81. Mhadhbi N., Corbel G., Lacorre P., Bulou A., Partial substitution of  $\text{Mo}^{6+}$  by  $\text{S}^{6+}$  in the fast oxide ion conductor  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ : Synthesis, structure and sulfur depletion. *Journal of Solid State Chemistry*, **190**(2012), p. 246-256.
82. Arandiyán H. R., Parvari M., Preparation of La-Mo-V mixed-oxide systems and their application in the direct synthesis of acetic acid. *Journal of Natural Gas Chemistry*, **17**(2008), p. 213-224.
83. Alekseeva O. A., Verin I. A., Sorokina N. I., Kharitonova E. P., Voronkova V. I., Structure and properties of antimony-doped lanthanum molybdate  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ . *Crystallography Reports*, **56** (3) (2011), p. 435-442.

84. Yang J., Gu Z., Wen Z., Yan D., Preparation and characterization of solid electrolytes LaAMoWO (A=Sm, Bi). *Solid State Ionics*, **176** (5-6) (2005), p. 523-530.
85. Jin T., Madhavarao M., Cheng C., Tsai D., Hung M., Structural stability and ion conductivity of the Dy and W substituted La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. *Solid State Ionics*, **178** (5-6) (2007), p. 367-374.
86. Arulraj A., Goutenoire F., Tabellout M., Bohnke O., Lacorre P., Synthesis and Characterization of the Anionic Conductor System La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9-0.5x</sub>F<sub>x</sub> (x = 0.02–0.30). *Chemistry of Materials*, **14** (2002), p. 2492-2498.
87. Boudghene Stambouli A., Traversa E., Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **6** (2002), p. 433-455.
88. Ivers-Tiffée E., Weber A., Herbsrütt D., Materials and technologies for SOFC-components. *Journal of European Ceramic Society*, **21** (2001), p. 1805-1811.
89. Minh N. Q., Ceramic Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society*, **76** (3) (1993), p. 563-588.
90. Baur E., Preis H., Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, **43** (1937), p. 727-732.
91. Yamamoto O., Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochimica Acta*, **45** (2000), p. 2423-2435.
92. Kuo C.-W., Lee Y.-H., Fung K.-Z., Wang M.-C., Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the phase transition and growth of YSZ nanocrystallites prepared by a sol–gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351** (4) (2005), p. 304-311.
93. Amézaga-Madrid P., Antúnez-Flores W., González-Hernández J., Sáenz-Hernández J., Campos-Venegas K., Solís-Canto O., Ornelas-Gutiérrez C., Vega-Becerra O., Martínez-Sánchez R., Miki-Yoshida M., Microstructural properties of multi-nano-layered YSZ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, **495** (2) (2010), p. 629-633.
94. Maček J., Novosel B., Marinšek M., Ni–YSZ SOFC anodes - Minimization of carbon deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, **27** (2-3) (2007), p. 487-491.
95. Tucker M. C., Lau G. Y., Jacobson C. P., Visco S. J., De Jonghe L. C., Cu–YSZ cermet solid oxide fuel cell anode prepared by high-temperature sintering. *Journal of Power Sources*, **195** (10) (2010), p. 3119-3123.

96. Wang S.-F., Hsu Y.-F., Huang Y.-C., Wei W.-C., Solid oxide fuel cells with YSZ-BNO Bi-layer electrolyte film deposited by magnetron sputtering. *Ceramics International*, **37** (7) (2011), p. 2095-2100.
97. Morales M., Roa J. J., Capdevila X. G., Segarra M., Piñol S., Mechanical properties at the nanometer scale of GDC and YSZ used as electrolytes for solid oxide fuel cells. *Acta Materialia*, **58** (7) (2010), p. 2504-2509.
98. Chang M.-H., Das D., Varde P. V., Pecht M., Light emitting diodes reliability review. *Microelectronics Reliability*, **52** (5) (2012), p. 762-782.
99. Lafont U., Zeijl H. v., Zwaag S. v. d., Increasing the reliability of solid state lighting systems via self-healing approaches: A review. *Microelectronics Reliability*, **52** (1) (2012), p. 71-89.
100. Ozawa, T., Thermal analysis - review and prospect. *Thermochimica Acta*, **355** (2000), p. 35-42.
101. Boersma S. L., A Theory of Differential Thermal Analysis and New Methods of Measurement and Interpretation. *Journal of The American Ceramic Society*, **38** (2) (1954), p. 281-284.
102. Cheng S. Z. D., Li C. Y., Calhoun B. H., Zhu L., Zhou W. W., Thermal analysis: the next two decades. *Thermochimica Acta*, **355**(2000), p. 59-68.
103. Coats A. W., Redfern J. P., Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst*, **88** (1053) (1963), p. 906-924.

## PRIEDAS

### 1. Terminės analizės ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos rezultatų lentelės

**1 Lentelė.** Lantano molibdato ( $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) tartratinio gelio TG–DSC rezultatai

Temperatūros intervalas, °C	Masės			Šilumos			
	Netektis, %	Pradžia, °C	Likutis, %	Srautas, mJ	Pradžia, °C	Pabaiga, °C	Entalpija, J/g
30 – 140	1,35	105,43	98,65	448,31	31,69	139,29	43,73
141 – 279	31,03	261,29	67,62	998,30	168,91	278,25	97,38
280 – 466	14,29	294,15	53,33	-486,20	283,39	465,56	-47,42
467 – 588	2,342	512,13	50,99	510,18	501,66	587,86	49,76
589 – 700	11,29	685,96	39,70	-8776,69	613,06	695,58	-856,10
Suminė masės netektis	<b>60,30</b>						

**2 Lentelė.** Lantano molibdato ( $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ) citratinio gelio TG–DSC rezultatai

Temperatūros intervalas, °C	Masės			Šilumos			
	Netektis, %	Pradžia, °C	Likutis, %	Srautas, mJ	Pradžia, °C	Pabaiga, °C	Entalpija, J/g
30 – 122	1,22	119,40	98,79	471,48	46,47	121,09	46,49
123 – 140	0,34	128,35	98,44	74,38	124,16	138,87	7,33
141 – 175	1,33	174,50	97,12	137,95	149,07	172,89	13,60
176 – 218	44,47	201,51	52,64	-2182,69	198,28	217,42	-215,23
219 – 465	21,32	316,75	30,33	-3140,60	346,34	464,80	-309,68
466 – 490	3,49	480,63	26,84	105,49	467,36	467,36	10,40
491 – 700	10,70	605,06	16,14	-4992,21	517,06	607,14	-492,26
Suminė masės netektis	<b>83,86</b>						

**3 Lentelė.** Lantano molibdato ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) tartratinio gelio TG–DSC rezultatai

Temperatūros intervalas, °C	Masės			Šilumos			
	Netektis, %	Pradžia, °C	Likutis, %	Srautas, mJ	Pradžia, °C	Pabaiga, °C	Entalpija, J/g
30 – 158	0,74	143,49	99,26	449,17	30,05	157,54	44,11
159 – 282	28,83	255,15	70,43	1530,10	173,86	281,45	150,25
283 – 448	13,35	330,31	57,08	-738,95	344,18	447,60	-72,56
449 – 597	2,80	532,06	54,28	2818,18	503,38	596,36	276,73
598 – 700	11,93	671,64	42,35	-15216,71	600,15	690,34	-1494,21
Suminė masės netektis	<b>57,65</b>						

**4 Lentelė.** Lantano molibdato ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) citratinio gelio TG–DSC rezultatai

Temperatūros intervalas, °C	Masės			Šilumos			
	Netektis, %	Pradžia, °C	Likutis, %	Srautas, mJ	Pradžia, °C	Pabaiga, °C	Entalpija, J/g
30 – 139	1,08	115,45	98,92	454,49	35,12	138,74	45,05
140 – 244	12,18	200,22	86,74	659,44	170,35	243,96	65,37
245 – 357	15,91	291,05	70,83	-631,92	244,86	356,73	-62,64
358 – 446	5,64	435,51	65,19	-261,49	374,12	445,38	-25,92
447 – 523	1,80	492,72	63,39	-153,35	470,61	526,99	-15,20
524 – 572	0,48	532,13	62,91	344,04	532,97	571,05	34,10
572 – 700	19,82	690,70	43,09	-16561,23	597,31	695,05	-1641,70
Suminė masės netektis	<b>56,91</b>						

**5 Lentelė.** Ličio lantano molibdato tartratinio gelio TG–DSC rezultatai

Temperatūros intervalas, °C	Masės			Šilumos			
	Netektis, %	Pradžia, °C	Likutis, %	Srautas, mJ	Pradžia, °C	Pabaiga, °C	Entalpija, J/g
30 – 135	0,66	33,89	99,34	-215,68	37,01	134,64	-40,25
136 – 190	6,98	161,94	92,37	108,63	150,88	187,60	20,27
191 – 323	33,16	305,33	59,21	-404,72	219,94	318,86	-75,53
324 – 410	9,38	376,76	49,83	141,33	328,23	389,97	26,38
411 – 580	5,63	561,28	44,20	1350,67	425,42	570,53	252,08
581 – 700	9,60	666,43	34,60	1968,77	681,30	699,90	367,44
Suminė masės netektis	<b>65,40</b>						

**6 Lentelė.** Natrio lantano molibdato tartratinio gelio TG–DSC rezultatai

Temperatūros intervalas, °C	Masės			Šilumos			
	Netektis, %	Pradžia, °C	Likutis, %	Srautas, mJ	Pradžia, °C	Pabaiga, °C	Entalpija, J/g
30 – 150	1,55	34,02	98,45	-97,72	30,48	139,28	-19,91
151 – 218	11,18	189,23	87,28	168,35	152,64	183,63	34,29
219 – 310	27,48	221,28	59,80	-359,33	222,14	310,45	-73,19
311 – 369	5,49	318,91	54,31	30,10	314,46	338,81	6,13
370 – 409	3,84	378,41	50,47	-6,59	377,47	398,95	-6,59
410 – 700	10,15	672,71	40,32	2548,60	564,81	696,27	519,13
Suminė masės netektis	<b>59,68</b>						

**7 Lentelė.** Kalio lantano molibdato tartratinio gelio TG–DSC rezultatai

Temperatūros intervalas, °C	Masės			Šilumos			
	Netektis, %	Pradžia, °C	Likutis, %	Srautas, mJ	Pradžia, °C	Pabaiga, °C	Entalpija, J/g
30 – 147	1,29	41,75	98,71	-480,90	37,55	145,95	-92,08
148 – 229	14,15	210,15	84,56	244,59	163,45	227,06	46,83
230 – 306	23,22	230,09	61,35	-189,43	232,09	290,57	-36,27
307 – 360	5,82	329,07	55,52	26,39	327,17	334,43	5,05
361 – 395	3,88	365,07	51,65	-4,62	367,50	378,35	-0,88
396 – 700	10,18	407,80	41,47	1640,19	478,62	684,17	314,05
Suminė masės netektis	<b>58,53</b>						

**8 Lentelė.** Rubidžio lantano molibdato tartratinio gelio TG–DSC rezultatai

Temperatūros intervalas, °C	Masės			Šilumos			
	Netektis, %	Pradžia, °C	Likutis, %	Srautas, mJ	Pradžia, °C	Pabaiga, °C	Entalpija, J/g
30 – 148	2,18	99,29	97,82	-33,01	128,25	147,95	-6,58
149 – 190	5,96	172,05	91,86	46,82	149,42	173,37	9,34
191 – 323	32,87	248,73	58,99	-447,46	209,01	292,77	-89,22
324 – 443	9,49	367,66	49,50	88,97	391,94	427,12	17,74
444 – 700	7,62	679,35	41,89	2374,32	619,94	698,77	473,44
Suminė masės netektis	<b>58,12</b>						

**9 Lentelė.** Cesio lantano molibdato tartratinio gelio TG–DSC rezultatai

Temperatūros intervalas, °C	Masės			Šilumos			
	Netektis, %	Pradžia, °C	Likutis, %	Srautas, mJ	Pradžia, °C	Pabaiga, °C	Entalpija, J/g
30 – 137	2,39	92,60	97,61	53,09	56,14	81,43	9,91
138 – 184	6,76	158,08	90,86	62,03	151,23	167,74	11,58
185 – 322	30,37	210,99	60,49	-567,43	188,02	317,52	-105,92
323 – 445	9,51	340,69	50,98	30,96	401,71	429,26	5,78
446 – 700	4,52	673,41	46,46	4611,94	582,26	698,50	860,89
Suminė masės netektis	<b>53,54</b>						