

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS FAKULTETAS
TAIKOMOSIOS CHEMIJOS KATEDRA

Žygimantas Žulonas

Pagrindinių studijų programa nanomedžiagų chemija – 2 kursas

Šarminių metalų indžio molibdatų sintezė ir apibūdinimas

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovas:

Doc. dr. Artūras Žalga

Įvertinimas:

Vilnius, 2016

TURINYS

ĮVADAS	3
1. LITERATŪROS APŽVALGA	4
1.1. Įvairių dvigubų ir trigubų molibdatų panaudojimas	4
1.2. Įvairių dvigubų ir trigubų molibdatų galimi sintezių metodai	8
2. EKSPERIMENTO METODIKA	11
2.1. Reagentai	11
2.2. Sintezės	12
2.3. Tyrimų aparatūra	12
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	15
3.1. Šarminių metalų indžio molibdatų tartratinių gelių terminė analizė	15
3.2. Šarminių metalų indžio molibdatų Rentgeno spindulių difrakcijos analizė	20
3.3. Šarminių metalų indžio molibdatų SEM analizė	26
3.4. Šarminių metalų indžio molibdatų FT–IR analizė	32
IŠVADOS	35
SUMMARY	36
LITERATŪRA	37

IVADAS

Daugelio šiandienos mokslininkų ir technologų dėmesį atkreipia specifine kompozicine struktūra, kristalografine orientacija ir kristališkumu pasižyminčios neorganinės medžiagos, todėl yra dedami didžiuliai ištekliai į naujų sintezės metodų kūrimą ir gaunamų junginių modifikavimą [1-5]. Dėl per pastarąjį dešimtmetį augančio susidomėjimo lazeriais, reguliuojamo bangos ilgio spinduliuotės šaltiniais ir netiesinės optikos sistemomis, didelis dėmesys yra skiriamas molibdatų junginiams. Plačiai tiriama dvigubi molibdatai ir volframatai apibrėžiamų bendra $M^I M^{III} (M^{IV} O_4)_2$ formule, kur M^I yra Na, K, Rb, Cs; M^{III} – Al, In, Sc; o M^{IV} – Mo ir W [6]. Šie junginiai pasižymi aibe skirtingų naudingų savybių, kurias kombinuojant yra žengiami dideli žingsniai tikslesnių analizės metodų ir naujoviškų daugiakomponenčių junginių link.

Sintezėms yra pritaikytas daugiau nei vienas tinkamas metodas, su įvairiomis variacijomis, todėl gaunamos medžiagos tarpusavyje gali skirtis grynumu, priemaišomis, struktūra ar dalelių dydžiu. Dėl to iškyla poreikis kategorizuotai tirti ir charakterizuoti visus aktualius junginius.

Atsižvelgiant į iškeltas problemas, šio darbo tikslas yra vandeniniu zolių-gelių metodu susintetinti vienfazius kristalinius junginius – $LiInMo_2O_8$, $NaInMo_2O_8$, $KInMo_2O_8$, $RbInMo_2O_8$ ir $CsInMo_2O_8$. Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

- Susintetinti šarminių metalų indžio molibdatus pasitelkiant vandeninį nitratų tartratinį zolių-gelių sintezės metodą.
- Panaudojant termogravimetrinę diferencinę skenuojančią kalorimetrinę (TG-DTA) analizę nustatyti X-In-Mo-O (kur X=Li, Na, K, Rb, Cs) tartratinų gelių terminio skilimo mechanizmus.
- Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) metodu nustatyti susintetintų ir prie tam tikrų temperatūrų iškaitintų mėginių fazinę sudėtį.
- Panaudojant skenuojančiąją elektroninę mikroskopiją (SEM) įvertinti gautų junginių paviršiaus morfologiją bei dalelių dydžius.
- Infraraudonosios Furje transformuotos spektroskopijos (FT-IR) tyrimu papildyti duomenis apie gautų junginių metalas-deguonis ryšius, bei įvertinti kompleksinės organinės dalies likučių buvimą po iškaitinimų.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Analizuojant mokslinę literatūrą rasti platūs ir įvairūs dvigubų ir trigubų molibdatų (įskaitant ir šarminių metalų indžio molibdatus) pritaikymai ir sintezių būdai. Jie apžvelgiami tolesniuose poskyriuose.

1.1. Įvairių dvigubų ir trigubų molibdatų panaudojimas

Įvairūs viengubi ir dvigubi molibdatai pasižymi įdomiomis savybėmis ir yra tiriami dėl savo plataus pritaikymo:

- įvairiuose katalitiniuose procesuose;
- lazerių pramonėje [7];
- fosforų gamyboje;
- jonų mainų ir elektroninio bei optinio laidumo tyrimuose;
- feroelastiškumo ir antiferoelektriškumo;
- kristalų asimetriškumo centro atžvilgiu (Non-centrosymmetric crystals).

Apžvalginuose straipsniuose, nagrinėjančiuose atsinaujinančios energijos problemas minimi įvairių struktūrų molibdatai [8], kaip fotokatalizatoriai naudojantys susieikvojančius reagentus vandens skaldymui. Deja, tokių reagentų poreikis nukelia tiriamus molibdatus į antrą vietą, už junginių kurie veikia be papildomų priedų (1 pav.).

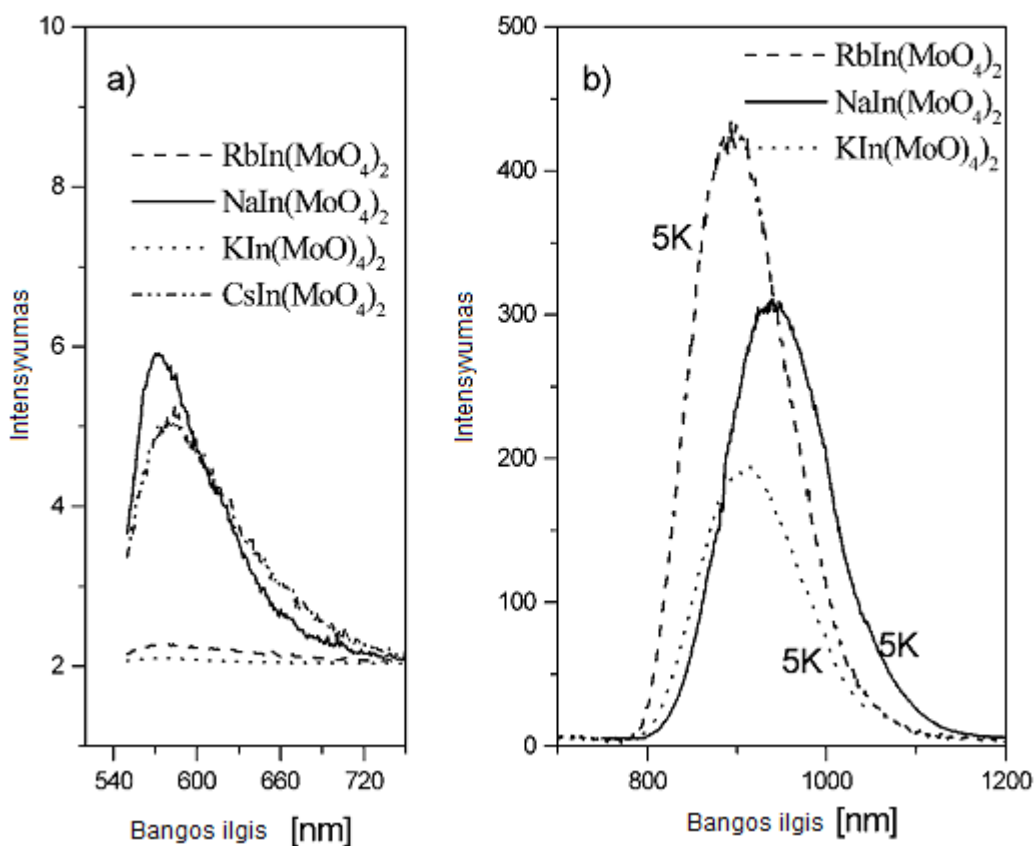
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu															

i)	:d ⁰ jonai	} Kristalinės ir energetinės struktūros konstravimui
	:d ¹⁰ jonai	
	:Nemetalai	
ii)		Kristalinės struktūros konstravimui
iii)		Priemaišų formavimui
iv)		Naudojami kaip ko-katalizatoriai

Pav. 1: Elementų naudojamų heterogeniniams katalizatoriams išdėstymas pagal paskirtį [8].

Žvelgiant iš kitos pusės, dvigubi molibdatai turi tendenciją formuoti naudingų pavidalų karkasus aktyvesniems komponentams [9-15]. Mokslinėje literatūroje pateikiamoje informacijoje vyrauja kelios kryptys, tačiau beveik visuose eksperimentuose yra naudojami optiškai aktyvūs (pavyzdžiui chromo (III)) arba retųjų žemių (itrio (III), neodimio(III), erbio (III) ir t.t.) , jonai. Legiruojant molibdatinius junginius yra pasiekama reikiama minėtų jonų koncentracija, kurios kritinė riba reikalinga veikimui siekia 0,3-0,8 atominių %. Žinoma, eksperimentai, kuriuose tiriamos optinės emisijos ir sugertys yra atliekami su monokristalais, kas ženkliai apriboja tinkamų sintezių kieki.

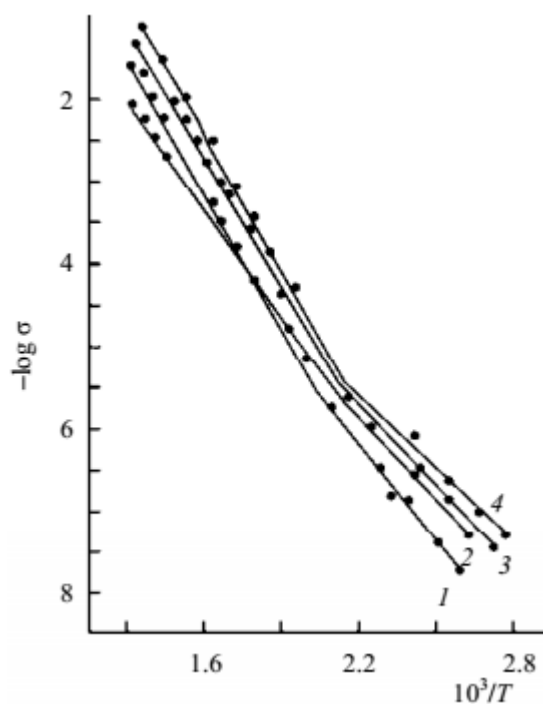
Mokslininkus tiriančius šarminių metalų indžio molibdatus domina jų optinės savybės – elektronų absorbcija, sužadinimas ir emisija žemose temperatūrose (2 pav.) (5 – 300 K intervaluose) [8]. Kaip minėta prieš tai, patys junginiai tėra karkasai, o optinį aktyvumą suteikia chromo (III) jonai. Dėl skirtingų šarminių metalų jonų dydžių išskyla galimybė tirti struktūras primenančias volframito (naudojant Li^+) ir šeelito (naudojant Na^+ , K^+ , Rb^+ ir Cs^+ jonus). Legiruojant, chromo jonai pakeičia indį kristalinėje gardelėje, sukeldami minimalų kristalo parametrų pokytį.



Pav. 2: Kristalų emisija 5 K temperatūroje naudojant 488 nm Ar lazerį sužadinimui [15].

Tyrėjai pastebi, kad nors chromo (III) jonai atsakingi už raudonos regimos spinduliuotės emisijas, nuo legiranto koncentracijos nepriklausė emisijos 574 nm spektro dalyje. Vėliau nustatyta, kad tai yra būdinga tiriamų molibdatų struktūros savybė [16-19].

Apžvelgiant kitokias molibdatinių junginių savybes, dėmesį atkreipia daugiafaziai junginiai, kurių struktūra atitinka natrio superjoninių laidininkų (NASICON) [20-21] tipus, kuriuos dažniausiai sudaro fosfatai. Tokie junginiai pasižymi aukštu cheminiu ir terminiu stabilumu, minimaliu terminiu plėtimusi ir aukštu joniniu laidumu (pav. 3). Atlikti tyrimai keičiant jonus, sudarančius tam tikrus struktūros elementus. Oktaedrinis – pagrindiniams kobalto, geležies, indžio jonams ir tetraedrinis skeletinėms fosfatų, arsenatų, molibdatų, volframatų bei sulfatų jonų sistemoms. Tokiose sistemose šarminių metalų atomai užpildo struktūrines tuštumas ir priklausomai nuo pagrindinių (oktaedrinės struktūras sukurančių) komponentų dydžio, gali laisvai jomis judėti, sukurdami joninių kanalų funkciją ir ženkliai padidindami laidumą [21].



Pav. 3: Elektrinio laidumo priklausomybė nuo temperatūros NASICON struktūros junginiuose:

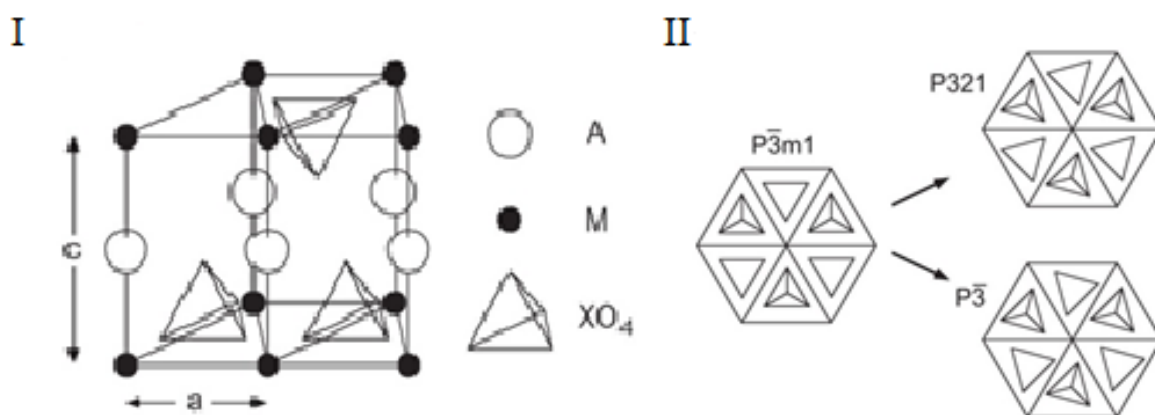
- (1) $\text{NaCoFe}(\text{MoO}_4)_3$, (2) $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}(\text{MoO}_4)_3$, (3) $\text{Na}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{1.3}(\text{MoO}_4)_3$ ir (4) $\text{Na}_{0.6}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}(\text{MoO}_4)_3$ [21].

Taipogi aptinkami įdomūs tyrėjų pastebėjimai molibdatams ir panašias struktūras turintiems junginiams medžiagų inžinerijos srityse [22-25]. Straipsniuose vertinami fizinių sistemų parametrų – įtempio ir elastiškumo pokyčiai sukeliančys struktūrinį perėjimą į stabilų, bet kitokio išsidėstymo kristalinę gardelę. Molibdatuose buvo stebimi perėjimai iš monoklininių į ortorombines gardeles.

Gilinantis į molibdatų struktūras, atrasta, kad pasitelkiant tam tikras organines medžiagas gaunami junginiai pasižymi asimetrija kristalo geometrinio centro atžvilgiu. Tai turi plačius pritaikymus optikos ir pjezomechanikos srityse, kur vien neorganiniai junginiai netenkina visų reikalavimų [26-28]. Sėkmingai susintetinti, tokie junginiai atveria naujas galimybes kuriant spinduliuotės šaltinius Ramano spektroskopijos įrangai.

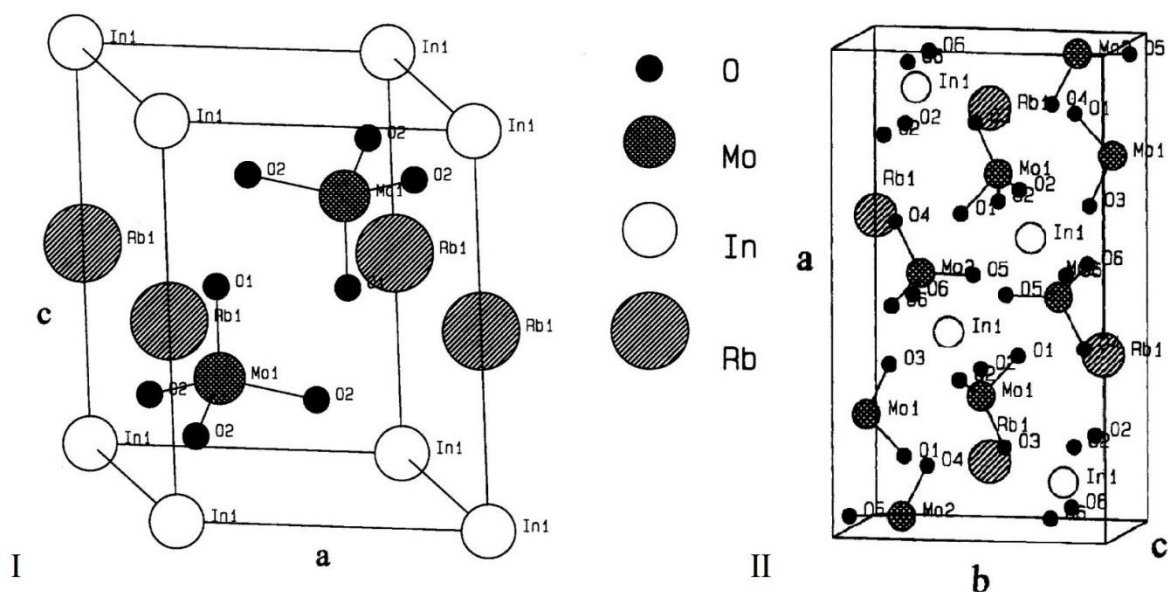
Kaip minėta anksčiau, indžio molibdatai yra tinkami legiravimui optiškai aktyviais jonais, kaip Eu^{3+} ar Cr^{3+} . Kadangi natrio, kalio, rubidžio ir cezio indžio molibdatų struktūros kyla iš šeelito ir yra tarpusavyje izostrukūriškos [29], todėl gaunami junginiai pasižymi unikaliais tarpusavio skirtumais. Legiruojuojant, aktyvūs jonai okupuoja In^{3+} katijonų pozicijas ir yra apsupami dviejų neekvivalenčių konfiguracijų MoO_4^{2-} anijonų. Tai leidžia tyrėjams lyginti naudojamų priemonių aktyvumo priklausomybę nuo kristalinės gardelės parametrų.

Kita svarbi struktūrinių poveikių grupė yra tiriama naudojant magnetinėmis savybėmis pasižyminčius komponentus (4 pav.) [30]. Indį pakeičiant geležimi, kristalizacija įvyksta sluoksniais, kurie atskiria aktyvią dalį nemagnetiniais anijonais. Taip sudėlioti junginiai demonstruoja dvi-dimensines magnetines savybes, o esant tokio tipo kristalinėms gardelėms, anijonų grupės turi sąlyginę laisvę sukrtis pagal c ašį, taip sukurdamos paralelias, bet skirtingas struktūras.



Pav. 4: Magnetinėmis savybėmis pasižyminčių jonų: I) erdvinis atskyrimas, kur A = K, Rb, Cs; M – trivalenčiai jonai, o X – Mo arba W; II) kristalinės orientacijos rotacija [30].

Esant lengvam perėjimui (5 pav.) tarp kelių paralelių kristalinių būsenų, turimus monokristalus galima lengvai perorientuoti keičiant temperatūrą ar slėgį, taip gaunant reaktyvius “išmanius” produktus, kurie yra izosimetriški panašioms junginiams [31-32].



Pav. 5: Temperatūrinis $\text{RbIn}(\text{MoO}_4)_2$ perėjimas iš I) trigoninės į II) ortorombinę struktūras [32].

1.2. Įvairių dvigubų ir trigubų molibdatų sintezių metodai

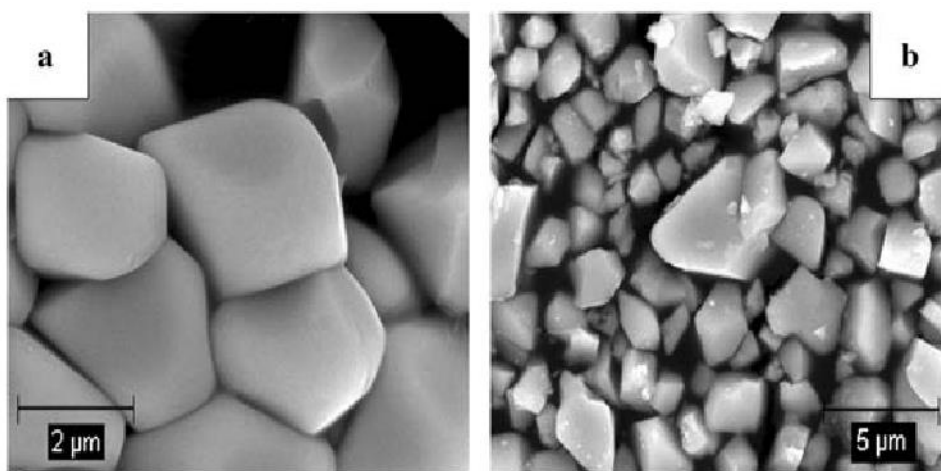
Nagrinėjamoje literatūroje yra minimi keli skirtingi naudojamų sintezių metodai, kuriais gaunami pageidaujamos struktūros ir kitų savybių dvigubi ir trigubi molibdatai. Į šį sąrašą įeina:

- Zolių-gelių metodai [33];
 - Pechini metodas [10];
- Kietfazė sintezė [37];
- Klevtsov metodas (staigus lydalo aušinimas) [34];
- Hidroterminė sintezė [35-36];
- Czochralski metodas [11-14];

Zolių-gelių sintezės yra plačiai taikomos įvairių medžiagų gamybai. Šie metodai pasižymi geru dalelių dispersiškumu terpėje, o susidaręs polimerinis apvalkalas netik išlaiko komponentus pusiausvyroje, bet ir atstoja karkasą. Naudojant įvairius kompleksuojančius agentus, pavyksta susintetinti medžiagas kurių komponentai kitais atvejais nederėtų kartu, reaguotu tarpusavyje ar tiesiog suformuotų nepageidaujamą kristalinę fazę. Skirtinguose šaltiniuose kompleksavimo funkcija patikima įvairioms organinėms rūgštims (dažniausiai citrinos ar vyno), ar jų mišiniams su polihidroksiliniaisi alkoholiais. Tirpaluose esantiems metalų jonams ar kompleksams sudarant vandenilinius ar kovalentinius ryšius su šiais reagentais, yra išvengiama jų tarpusavio sąveikos. Vėlesniuose sintezių etapuose kaitinant gautus gelius, polimeriniai karkasai yra termiškai suskaidomi, o neorganiniai komponentai kristalizuojasi pagal sintezės metu apspręstą stochiometriją. Vėlesni

kaitinimo efektai pradeda reikštis palyginti žemose temperatūrose – kartais net prie 300 °C. To pagrindinė priežastis yra visiška jonų dispersija paruošimo metu [33].

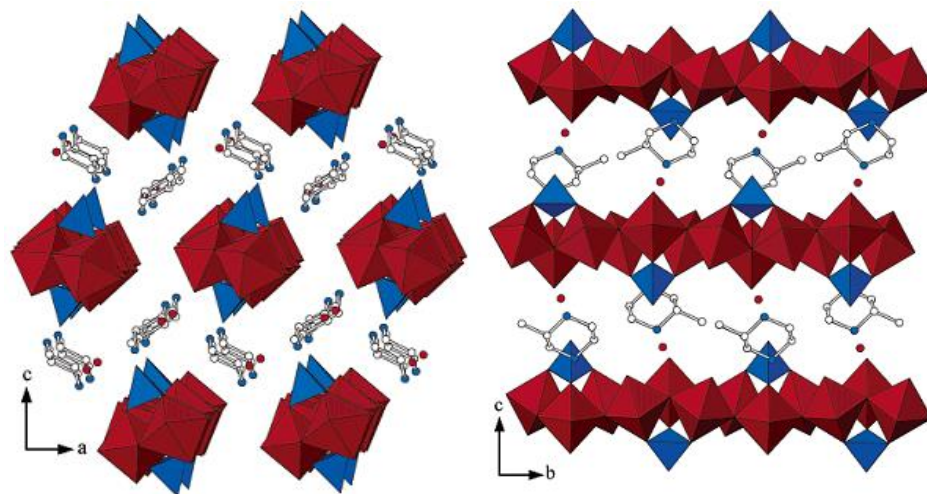
Kitas dažnai taikomas ir sąlyginai paprastas metodas yra kietafazės sintezės. Ši sintezių rūšis turi kelias svarbias šakas, tačiau mus dominantiems junginiams dažniausiai yra naudojamos sulydimo arba dalinio tirpinimo metodikos. Tokiu atveju reikiami kiekiai naudojamų oksidų ar druskų yra sugrūdami kartu ir iškaitinami specifinėje atmosferoje ar ampulėse prie aukštų temperatūrų. Alternatyviai - stochiometriški kiekiai reaguojančių druskų yra grūdami kartu, naudojant lakius organinius tirpiklius darbo palengvinimui. Tokie mechaniškai apdoroti mišiniai yra kaitinami palyginti žemesnėse temperatūrose, bet maksimali jonų dispersija ir galutinio junginio kristalizacija yra vis tiek pasiekiamos. Deja šis metodas nėra galutinai tinkamas sintetinant junginius su komponentais jautriais aukštai temperatūrai [33, 37].



Pav. 6: Morfologiniai skirtumai stebimi tarp a) zolių-gelių ir b) kietafazės sintezės metodais paruoštų $\text{LiEu}(\text{MoO}_4)_2$ mėginių iškaitintų 800 °C [33].

Šeštame paveiksle pavaizduoti dalelių, gautų zolių-gelių ir kietafazės sintezių metodais, morfologijos skirtumai. Kaip matome nors dalelių dydžiai yra panašūs, jų pasiskirstymas skiriasi, o pirmuoju atveju dalelės yra glausčiau sukibusios [33].

Hidroterminė sintezė siūlo tarpinį variantą lyginant su prieš tai aptartais, tačiau jos naudingumas pasireiškia tik naudojant kompleksinius organinius komponentus. Esminis metodo privalumas pasireiškia tokiu atveju, kai naudojamų medžiagų tirpumui turi įtakos ne tik temperatūra, bet ir slėgis. Sintezės metu reagentai yra patalpinami į autoklavą su vandeniu, kurioje palaikoma temperatūra žymiai viršija virimo ribą, taip sukuriant padidintą slėgį. Literatūroje pateikiamais atvejais šiuo metodu naudotasi sintetinant molibdatos, kurių struktūrą lėmė organinės dalies erdviniai parametrai (pav.7) [26].



Pav. 7: Molibdatų struktūra gauta naudojant [(S)-C₅H₁₄N₂] kaip erdvinės orientacijos agentą hidroterminės sintezės metu. Vaizdas palei a) [0 1 0] b) [1 0 0] ašis [26].

Senesniuose apžvelgtos literatūros šaltiniuose naudojami metodai dažniausiai netinka darbui su pirmos ir antros grupės metalais, nors siektini rezultatai yra gaunami [38-40]. Specifiškai, kaip kietafazės sintezės variantas, lydalo šaldymas reguliuojant greitį (Klevtsov metodas) yra naudotas pageidaujamai kristalinei struktūrai gauti [15].

Atliekant tyrimus būtinus optinių savybių nustatymui dažnas naudojamos sintezės variantas yra Czochralski metodas. Tai yra labiau kristalizavimo nei pačios sintezės metodas, tačiau dėl dažno naudojimo, verta jį apžvelgti. Susintetinti polikristaliniai produktai yra išlydomi ir homogenizuojami (pav.8). Po to, į lydalo yra patalpinamas donorinis monokristalas. Pamažu aušinant mišinį, monokristalas yra traukiamas iš lydalo apaugdamas naudojamos fazės dalelėmis.



Pav. 8: Vienfazių kristalų gavimo iš lydalo proceso schema [41]. Polikristalinis junginys išlydomas ir naudojant pradinį monokristalą išauginamas vientisas kristalas.

Nors dažniausias pritaikymas šiam procesui yra gaminant puslaidininkių luitus, galimos modifikacijos leidžiančios gauti kompleksinius kristalus.

2. EKSPERIMENTO METODIKA

Šioje dalyje aprašoma tiriamojo darbo sintezių eiga ir sąlygos, jose naudoti reagentai, bei trumpai apžvelgiami naudoti tyrimo metodai bei įrenginiai.

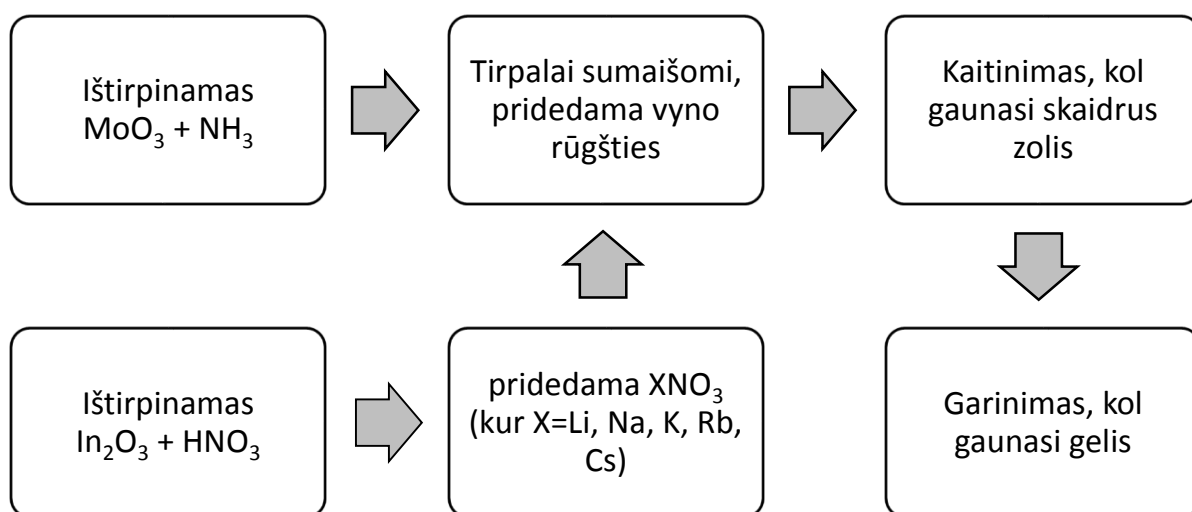
2.1. Reagentai

Tiriamajame darbe vykdytose sintezėse buvo naudoti šie reagentai:

- ličio nitratas LiNO_3 (99% Alfa Aesar);
- natrio nitratas NaNO_3 (99,99% Alfa Aesar);
- kalio nitratas KNO_3 (99,99% Alfa Aesar);
- rubidžio nitratas RbNO_3 (99,99% Alfa Aesar);
- cezio nitratas CsNO_3 (99,99% Alfa Aesar);
- molibdeno (VI) oksidas MoO_3 (99,95% Alfa Aesar);
- indžio (III) oksidas In_2O_3 (99,99% Alfa Aesar);
- vyno rūgštis $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (99,5%, Sigma–Aldrich);
- 25% amoniako tirpalas $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck);
- 65% azoto rūgšties HNO_3 tirpalas (Merck).

2.2. Sintezės

Tiriamojo darbo sintezės atliktos pasitelkiant zolių-gelių metodiką. Šis sintezių tipas nereikalauja sudėtingos įrangos ar ypatingų sąlygų ir yra palygintinai paprastas.



Pav. 9: Bendroji atliktų sintezių schema

Sintezės pradėtos ištirpinant pradinius reagentus – pasvertas reikiamas kiekis molibdeno oksido miltelių suberiamas į stiklinėlę su 50 ml distiliuoto vandens ir 5 ml 25% amoniako tirpalo vandenyje. Į stiklinėlę patalpinamas magnetinis maišiklis ir ji statoma ant kaitinančios magnetinės maišyklės, nustatytos palaikyti 60 - 70 °C temperatūrą. Maišymas vykdomas tol, kol susidaro skaidrus tirpalas, kas užtrunka 1-2 val. Pasvertas reikalingas kiekis indžio oksido miltelių beriamas į stiklinėlę su 30 ml 65% HNO₃. Į stiklinėlę įdedamas magnetinis maišiklis ir ji statoma ant kaitinančios magnetinės maišyklės, nustatytos palaikyti 80 - 90 °C temperatūrą. Susidarius skaidriam tirpalui, kaitinimas tęsiamas, kol išgaruoja azoto rūgšties perteklius. Gautas indžio nitrato tirpalas praskiedžiamas iki 50 ml, ir į jį beriami pasverti šarminio metalo nitrato milteliai pagal sintezės specifiką. Abu gauti tirpalai sumaišomi vienoje stiklinėje ir pridedamas atitinkamas kiekis pasvertos vyno rūgšties. Sintezėse naudotos vyno rūgšties molinis santykis su molibdeno oksido kiekiu buvo 4:1. Mišinys valandą laiko maišomas uždenytoje stiklinėje, palaikant 50 °C temperatūrą. Praėjus nustatytam laiko tarpui, stiklinė atidengiama, kaitinimo temperatūra pakeliama iki 90 °C ir vykdomas nugarinimas, kol iš tirpalo susidaro skaidrus gelsvas gelis. Gautas gelis talpinamas į džiovavimo krosnį su nustatyta 105 °C temperatūra dviem paroms. Praėjus nustatytam laiko tarpui, gautas porėtas rudos spalvos kserogelis yra išimamas iš stiklinės ir sutrinamas agatinėje grūstuvėje. Sausi gelio milteliai buvo padalinti į atskirus bandinius kaitinimui. Kaitinimai atlikti mufelinėse krosnyse, temperatūrą keliant po 1 °C per minutę iki 400, 450, 500, 600 ir 700 °C skirtingiems mėginams ir 5 val. užlaikymu po to. Iškaitinti mėginiai aušinti krosnyje, savaiminiu jos vėsimo greičiu.

2.3. Tyrimų aparatūra

Termogravimetrinėms analizėms atlikti buvo naudojamas Perkin-Elmer STA6000 prietaisas. TG-DTA tyrimai atlikti naudojantis tokiais parametrais:

- Mėginio svoris ~10 mg;
- Dujos – oras, srautas 20 ml/min.;
- Temperatūros kėlimo greitis 20° C/min.;
- Matavimo intervalas nuo 30 °C iki 710 °C

Tyrimo eiga:

- Į įrenginį įstatomas korundinis tiglis, į kurį dedamas nustatytas kiekis tiriamojo gelio;
- Į darbinę programą suvedami tuščio tiglio duomenys, tam kad atmesti jo įtaką rezultatams (baseline);
- Į programą suvedami tyrimo parametrai;

- Atliekama analizė;
- Gaunami duomenys apie šilumos ir mėginio masės priklausomybę nuo temperatūros ir laiko;
- Po kaitinimo, išdegęs gelis atidedamas į laikymo indelį.

TG-DTA metodu ištirti visų šio darbo sintezių geliai.

Rentgeno spindulių difrakcijos analizės atliktos naudojant Rigaku MiniFlex II difraktometru. XRD tyrimai atlikti naudojantis tokiais parametrais:

- Standartinis skenavimo greitis - 1.5 2θ /min.;
- Skenavimui naudota Cu $K_{\alpha 1}$ 0.15418 nm bangos ilgio spinduliuotė.

Tyrimo eiga:

- Tiriami milteliai švelniai įspaudžiami į magnetinį laikiklį, įsitikinama kad pavertus laikiklį jie neišbyrėtų.
- Laikikliai su mėginiais įstatomi į įrenginį ir pasinaudojant programine įranga atliekamas difraktogramų registravimas.
- Gauti duomenys apdorojami PDXL ir Match! programomis – identifikuojama fazinė sudėtis, kurią galima palyginti su duomenų bazėse esančiomis kortelėmis.
- Kadangi tyrimas yra nedestruktyvus, ištirtos medžiagos gražinamos į savo indelius.

XRD tyrimai atlikti visų šio darbo sintezių milteliams iškaitintiems prie 2.1 dalyje pažymėtų temperatūrų.

Skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimai atlikti naudojant Hitachi TM3000 mikroskopu. Nuotraukos darytos pagal šios parametrus:

- Didinant vaizdą 600, 1.5 tūkst., 2.5 tūkst., 5.0 tūkst., 10.0 ir 15.0 tūkstančių kartų;
- Naudojant lėto rasterinio skenavimo režimą;
- Naudojant automatinį kontrastą;
- Naudojant rankinį ryškumo parinkimą;

Tyrimo eiga:

- Paruošiamas padėkliukas, ant kurio užklijuojama abipusės anglinės lipnios juostos juostelės;
- Ant lipnios juostos pritvirtinami mėginiai, miltelių perteklius pašalinamas spausto oro srove;
- Suregulius padėkliuko aukštį, jis talpinamas į mikroskopą;
- Užfiksavus padėkliuko padėtį, mikroskopo korpusas uždaromas, atliekamas oro išsiurbimas iš jo (vakuumavimas);
- Panaudojant programinę įrangą, keičiamas vaizdo didinimas ir zondo padėtis;
- Registruojamos nuotraukos prie įvairių didinimų;

- Per papildomą programinę įrangą vykdoma rentgeno spindulių dispersijos analizė, mėginio elementinės sudėties nustatymui.

Furje transformuotos infraraudonosios spektroskopijos tyrimai atlikti naudojant Perkin-Elmer Frontier FT-IR spektrometrą. Pagrindiniai tyrimų parametrai buvo:

- Matavimo ribos nuo 4000 cm^{-1} iki 600 cm^{-1} bangos skaičiaus;
- 20 skenavimų vienam mėginiui;
- Palyginamoji kreivė užrašoma zondą pakėlus porą cm nuo darbinio paviršiaus.

Tyrimo eiga:

- Spektrometro rezervuaras užpildomas skystu azotu optikos aušinimui;
- Mažas mėginio kiekis dedamas ant analizės langelio ir prispaudžiamas zonu
- Atlikus analizę, tirta medžiaga pašalinama nuo įrangos, zondas ir langelis kruopščiai nuvalomi lakiu tirpikliu;
- Įrangos kalibravimas atliekamas pasirinktu dažnumu;
- Gauti duomenys normalizuojami ir apdorojami specialia programine įranga.

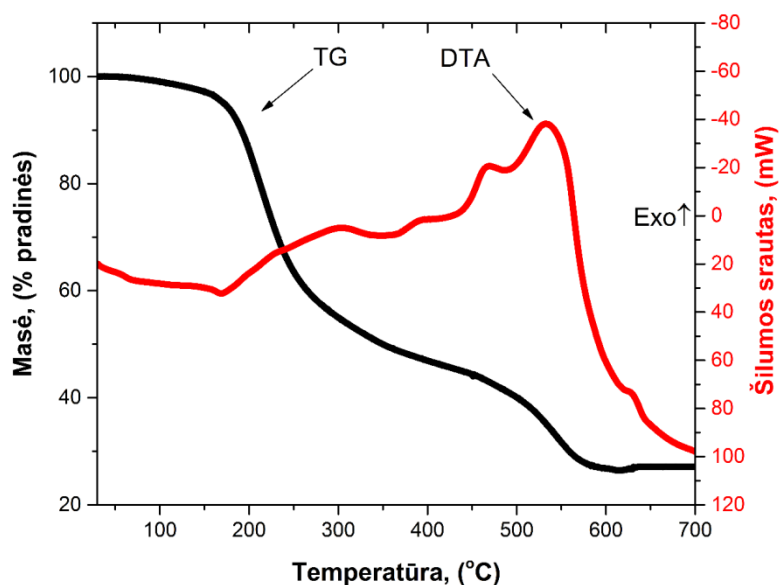
Tyrimai atlikti visų šio darbo sintezių geliams, ir milteliams iškaitintiems prie 2.1 dalyje pažymėtų temperatūrų.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Šioje dalyje yra apžvelgiami atliktų tyrimų rezultatai. Atsižvelgiant į skirtingus tyrimų pobūdžius, gautų rezultatų derinimas padeda daryti išvadas apie sintezių metu gaunamas sistemas, jų individualias charakteristikas, bei visas grupės savybes.

3.1. Šarminių metalų indžio molibdatų tartratinų gelių terminė analizė

Šiame skyriuje aptariami susintetintų šarminių metalų indžio molibdatų termogravimetrinės ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos analizės rezultatai. Šis analizės metodas yra netik parankus nustatyti tikslines kaitinimo temperatūras tolimesniems tyrimams, bet ir suteikia naudingos informacijos apie kaitinamuose produktuose vykstančius procesus. Iš gaunamų duomenų galima nustatyti kristalizacijos, lydymosi bei sublimacijos temperatūras, o keičiant analizės metu naudojamas dujas – ir organinės dalies pokyčius.

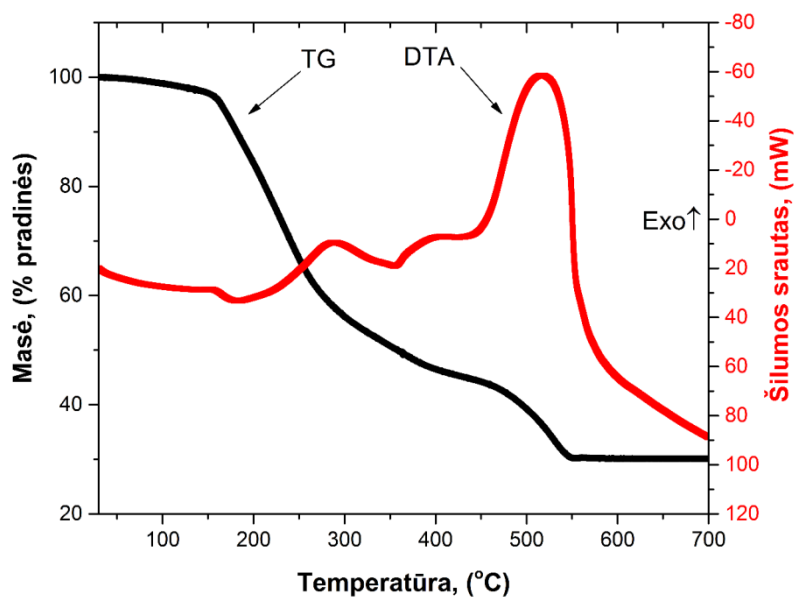


Pav. 10: Li-In-Mo-O gelio TG-DTA tyrimo duomenys

Dešimtame paveiksle pateiktos Li-In-Mo-O tartratinio gelio TG-DTA kreivės. Galima spresti, kad terminis gelio skilimas vyksta bent 7 etapais:

1. Pirmoje stadijoje ties 80 °C temperatūra stebimas nežymus DTA kreivės minimumas yra sukeltas gelyje esančios drėgmės garavimo (masės pokytis iki 0.5%), o iš karto po to sekanti endoterma – sukelta vandens pasišalinimo pradinės vyno rūgšties molekulių jungimosi ir dalinio skilimo metu (masės sumažėjimas – 7%).

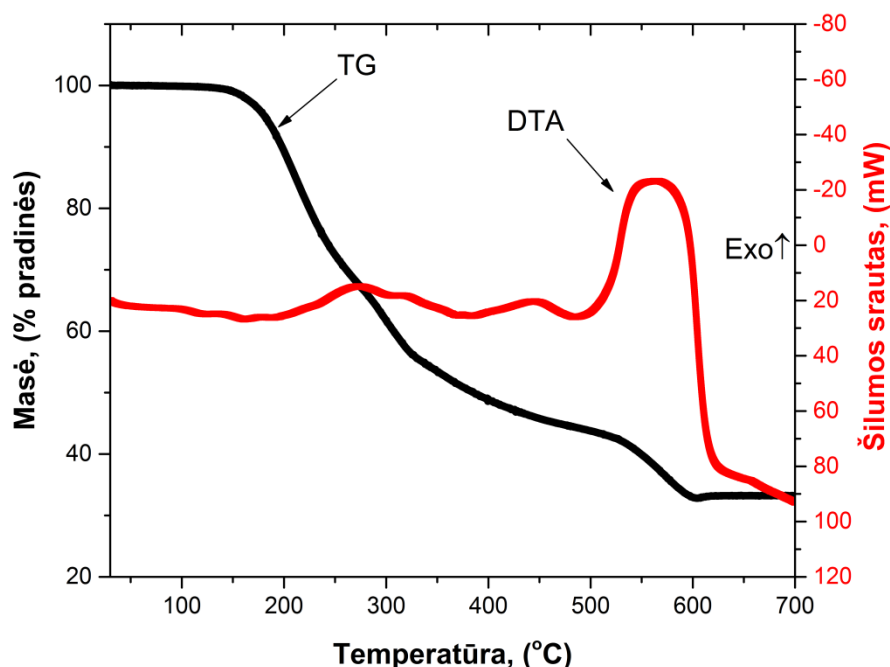
2. Sekantis etapas, apibūdinams plačia egzoterminė juosta, yra nulemiamas vyno rūgšties skilimo iki CO ir CO₂ dujų, kuris baigiasi ties 300 °C temperatūra ir sudaro apie 40% pradinio gelio masės netekties.
3. Trečioje Li-In-Mo-O tartratinio gelio likučio skilimo stadijoje vyksta tolimesnis atskirų metalų tartratų skilimas persklojantis su kristalinių fazių formavimosi pradžia. Šią prielaidą patvirtina nežymi, bet plati endoterminė juosta 320 – 400 °C temperatūros intervale.
4. Nuo 400 °C temperatūros gelio likučių egzoterminio skilimo procesų pabaigoje vėl stebima endoterminė smailė, kuri tiesiogiai susijusi su tolimesne galutinių daugiakomponenčių oksidų kristalizacija.
5. Kadangi 300 – 450 °C temperatūriniam intervale išskiriamas apytiksliai 10% Li-In-Mo-O tartratinio gelio likučio masės sumažėjimas, todėl kristalizacijos procesų metu sugerama šiluma nėra užgožiama skilimo procesų metu išsiskiriančios šilumos.
6. 450 - 600 °C temperatūros intervale iškyla dvi egzoterminės smailės, priskiriamos likutinės neorganinės anglies degimui. Manoma, jog šie procesai persikloja, todėl anglies degimas vyksta keliais etapais, kurių metu netenkama dar apie 15% pradinės mėginio masės ir baigiasi tik aukščiau 600 °C temperatūros.
7. Toliau keliant kaitinimo temperatūrą ties 630 °C stebimas mėginio masės padidėjimas (iki 1%), kuris lydimas žemo intensyvumo egzotermos. Šiuo atveju vyksta deguonies dujų absorbcija susijusi su kristalinių fazių formavimosi pokyčiais mėginyje. Galutinis mėginio svoris sudarė 27% pradinės masės.



Pav. 11: Na-In-Mo-O gelio TG-DTA tyrimo duomenys

Vienuoliktame paveiksle pateiktos Na-In-Mo-O tartratinio gelio TG-DTA kreivės. Šiuo atveju terminis gelio skilimas vyksta 5 etapais:

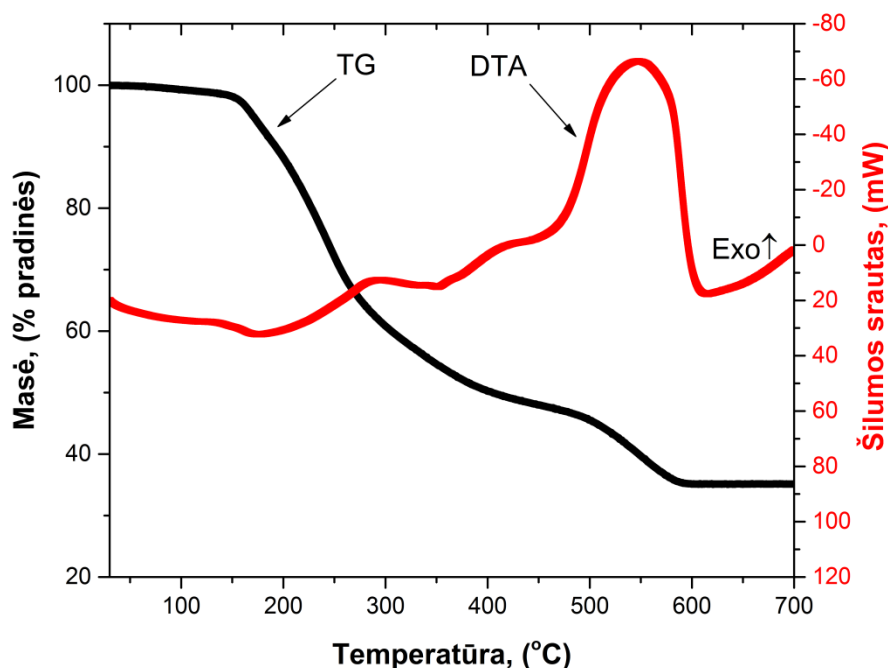
1. Pirmoje stadijoje iki 120 °C temperatūros stebimas nežymus DTA kreivės minimumas priskiriamas gelyje esančios drėgmės garavimui (masės pokytis iki 2%), o iš karto po to sekanti endoterma deranti su pradinu vyno rūgšties molekulių jungimusi ir daliniu skilimu (masės sumažėjimas – 5%).
2. Tolimesnis etapas, apibūdinamas plačia egzoterminė juosta, yra nulemiamas vyno rūgšties skilimo iki CO ir CO₂ dujų. Jis baigiasi ties 330 °C temperatūra ir sudaro apie 40% pradinės gelio masės netekties.
3. Ketvirtoje Na-In-Mo-O tartratinio gelio likučio skilimo stadijoje vyksta tolesnis atskirų metalų tartratų skilimas persiklojantis su kristalinių fazių formavimosi pradžia. Tą žymi plati endoterminė juosta 320 – 360 °C temperatūros intervale.
4. 360 – 450 °C intervale stebima apie 9% masės netektis, kurią galima priskirti organinių junginių skilimui iki neorganinės anglies.
5. Nuo 450 °C, gelio likučio egzoterminio skilimo procesų pabaigoje stebimas neorganinės anglies degimas, indikuojamas aukštos egzoterminės smailės ir galutinės masės netekties (apie 15%). Ties 540 °C masės pokytis nusistovi (30% pradinės mėginio masės), o nuo maždaug 560 °C stebimas endoterminis pokytis gali būti priskirtas junginio tolimesnės kristalinės struktūros formavimuisi.



Pav. 12: K-In-Mo-O gelio TG-DTA tyrimo duomenys

Dvyliktame paveiksle pateiktos K-In-Mo-O tartratinio gelio TG-DTA kreivės. Šio gelio terminis skilimas vyksta 6 etapais:

1. Iki 150 °C vyksta gelio adsorbuotos drėgmės garavimas (masės netektis apie 1%).
2. Nuo 150 iki 240 °C esantį masės pokytį (23% pradinės mėginio masės) galima priskirti prie vyno rūgšties terminio skilimo, atsižvelgiant į mažą šilumos pokytį.
3. Trečiame etape nuo 240 iki 320 °C masės pokyčio greitis nežymiai sumažėja (per 19% masės), tačiau stebimas šio toks egzoterminis pokytis liudija, kad vyraujantys procesai yra arčiau energingo skilimo.
4. Nuo 320 iki 480 °C mėginio masės mažėjimas dar labiau sulėtėja – netenkama apie 10% pradinio mėginio masės, o prie maždaug 390 °C pasireiškiantis smulkus šilumos srauto pokytis parodo organinių junginių skilimą iki grynos anglies.
5. 480 – 600 °C intervale stebimas neorganinės anglies degimas, žymimas didele egzoterminė smaile DTA kreivėje. Po šio virsmo, lieka apie 33% pradinio junginio svorio.
6. Keliant temperatūrą virš 600 °C vyksta deguonies prisijungimas prie K-In-Mo-O sistemos (iki 2% svorio prieauga) ir tolimesnis kristalinių fazių formavimasis, atpažįstamas iš didelio endoterminio DTA kreivės pokyčio.

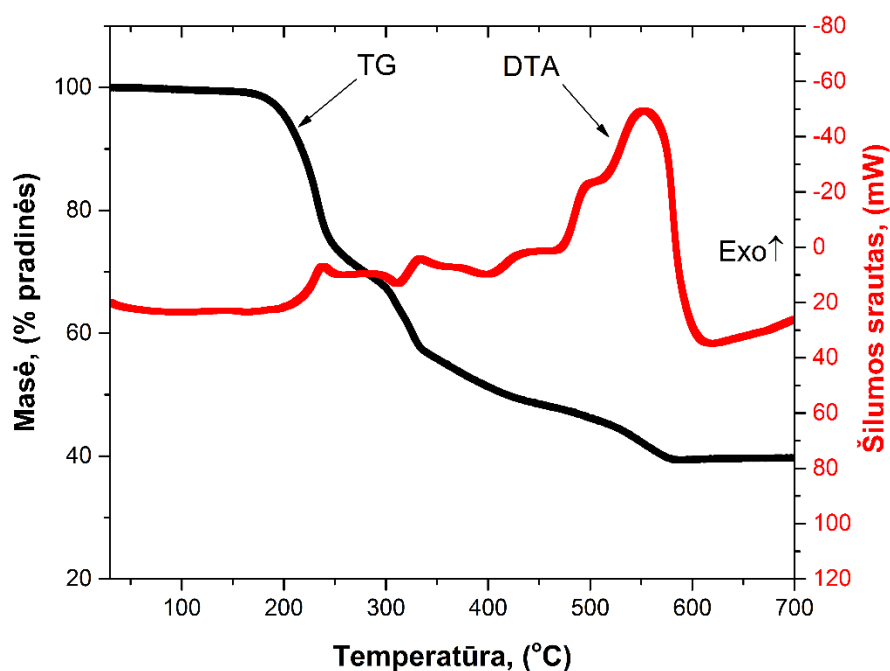


Pav. 13: Rb-In-Mo-O gelio TG-DTA tyrimo duomenys

Tryliktame paveiksle pateiktos Rb-In-Mo-O tartratinio gelio TG-DTA kreivės. Gelio terminis skilimas vyksta bent 5 etapais:

1. Iki 140 °C vyksta gelio adsorbuotos drėgmės pašalinimas – netenkama maždaug 1.5% pradinės mėginio masės.
2. 140 – 250 °C temperatūros intervale netenkama apie 25% mėginio pradinės masės, atsižvelgiant į nedidelį egzoterminį pokytį, tai galima priskirti vyno rūgšties daliniam skilimui.
3. Skilimo procesas tęsiasi iki 350 °C, prarandant dar 17% tiriamojo mėginio pradinės masės, tačiau iš DTA kreivės pokyčio galima spręsti, kad vyksta dalinis degimas pasitelkiant oro deguonį.
4. 350 - 450 °C intervale masės netektis siekia 8%, o DTA kreivėje matomą pokytį galima priskirti likusių organinių junginių skilimo iki anglies ir kristalinės struktūros kitimo persiklojimui.
5. Nuo 450°C stebima stipri egzoterminė reakcija, trunkanti iki – 600 °C, kurios metu netenkama dar 13% mėginio masės. Šiuos duomenis galima priskirti likusios neorganinės anglies degimui.

Galutinis masės likutis yra 35%. Būtina pastebėti, kad skirtingai nei prieš tai tirtuose mėginiuose, DTA kreivėje, viršijus 600 °C kaitinimo temperatūrą, stebimas egzoterminis procesas.



Pav. 14: Cs-In-Mo-O gelio TG-DTA tyrimo duomenys

Keturioliktame paveiksle pateiktos Cs-In-Mo-O tartratinio gelio TG-DTA kreivės. Iš jų galima spręsti, kad terminis skilimas šiuo atveju vyksta bent 6 etapais:

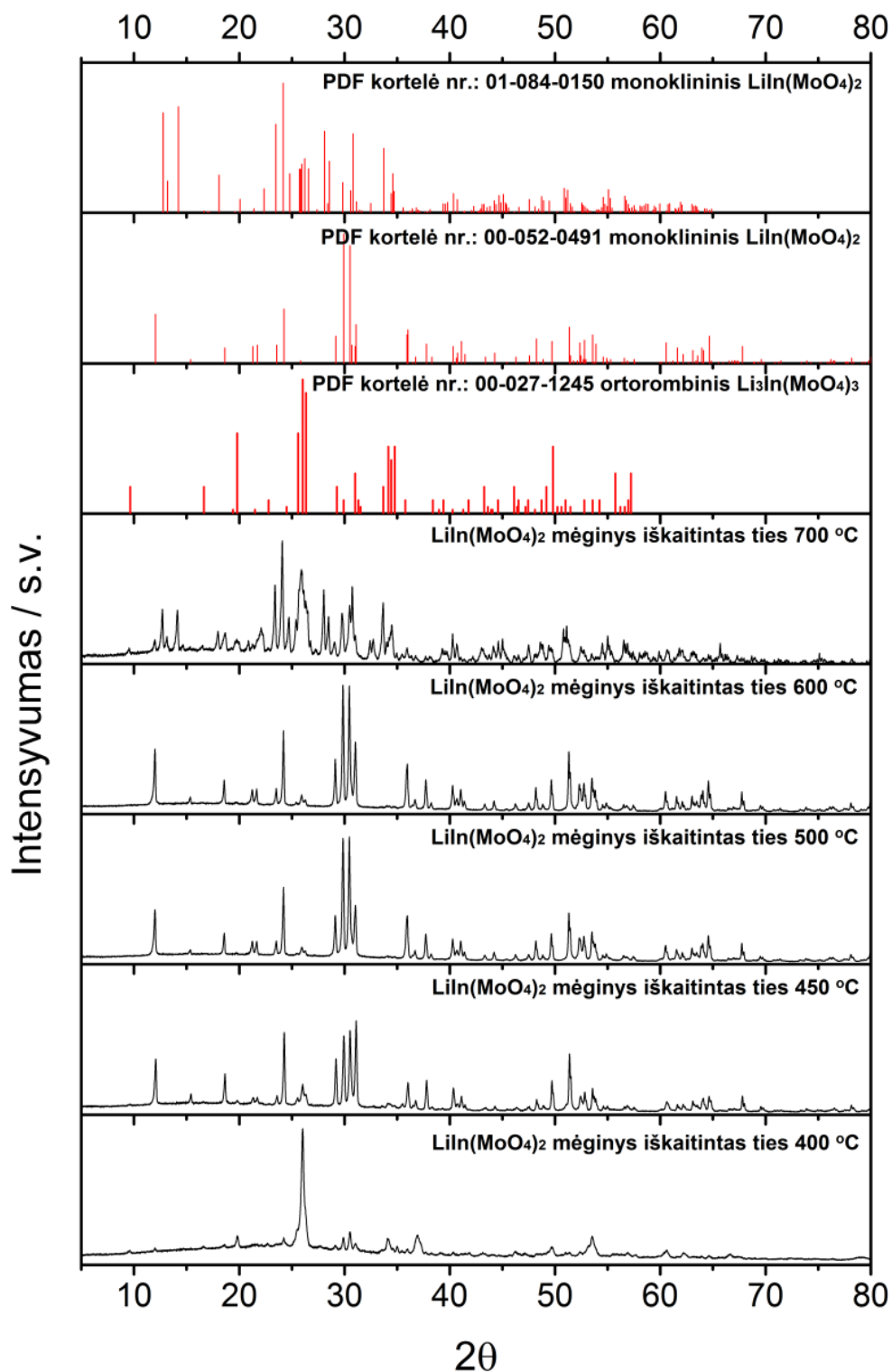
1. Iki 170 °C stebimas 1% masės pokytis priskiriamas adsorbuoto vandens garavimui.

2. 170-250 °C intervale vyksta dalinis vyno rūgšties skilimas – mėginio masės netektis 26%, DTA kreivėje stebimas ryškus, nors neaukštas pikas.
3. 250-310 °C temperatūroje matomas masės netekties greičio sumažėjimas (9% pradinės masės), su tolygiu šilumos išsiskyrimu.
4. 310-400 °C zonoje, sprendžiant iš DTA kreivės, tikėtinai įvyksta endoterminis junginio kristalizacijos procesas, paraleliai prarandant dar 13% mėginio masės besioksiduojant organinėms dalims.
5. 400-480 °C intervale tikėtinai vyksta galutinis organinių junginių skilimo iki elementinės anglies procesas, esant pastebimam egzoterminiam pokyčiui. Priskiriama masės netektis – 4%.
6. DTA kreivės smailes 480-600 °C intervale galima priskirti būdingam galutiniam anglies sudegimui, kurio metu netenkama papildomų 7% pradinės mėginio masės
Galutinis masės likutis yra 40%, o kaip ir mėginyje su rubidžiu, viršijus 600 °C kaitinimo temperatūrą, stebimas egzoterminis procesas nekintant likusio junginio svoriui.

Lyginant ištirtų penkių junginių skilimo mechanizmus, visais atvejais matomos panašios tendencijos. Iš gelių pašalinama sugerta drėgmė, kuri sudaro iki kelių procentų pradinės masės. Toliau 300-350 °C intervale stebimas gelio matricos – vyno rūgšties junginių skilimas ir garavimas, kurio metu prarandama didžiausia masės dalis, su palyginti nedideliu šiluminiu pokyčiu. Sekant temperatūros didėjimą, be organinio karkaso, prasideda kristalitų formavimasis užgožiamas likutinės neorganinės anglies degimo, prasidedančio ties 400 °C, su pikų 500 – 550 °C intervale. Galima pastebėti, kad ličio turinčiame bandinyje, skirtingai nei likusiuose, atsiranda masės padidėjimas viršijus 630 °C temperatūrą, o rubidžio ir cezio mėginių atvejais nuo 600 °C stebimas neaiškūs egzoterminiai procesai, kurių metu masės nekinta.

3.2. Šarminių metalų indžio molibdatų Rentgeno spindulių difrakcijos analizė

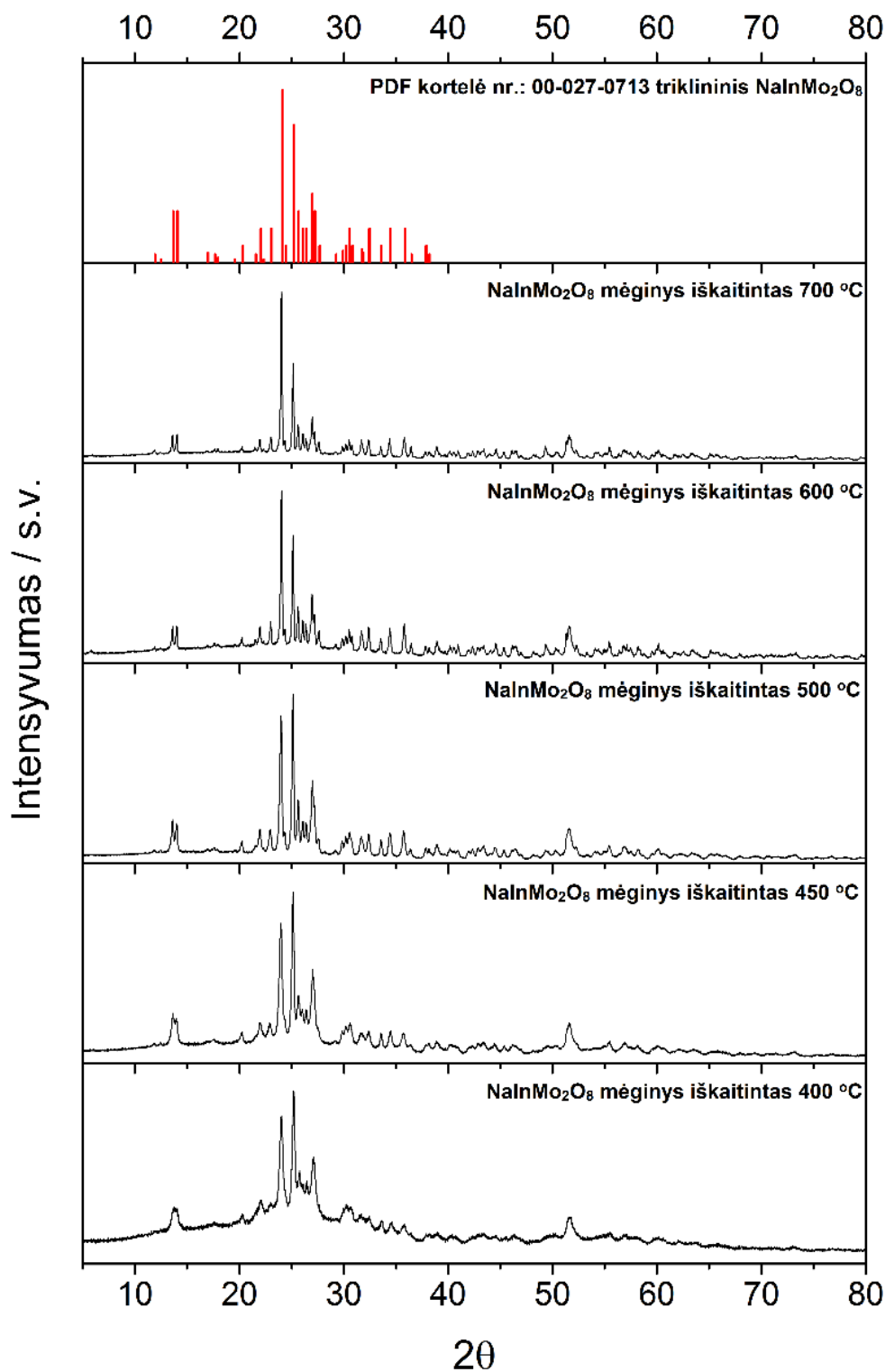
Šiame skyriuje aptariami susintetintų junginių, iškaitintų prie 2.1 dalyje nurodytų temperatūrų, Rentgeno spindulių difrakcijos analizės rezultatai. Naudojantis šiuo metodu, galima plačiai ištirti medžiagų fazinę sudėtį, fazių kiekį ir pobūdį, kristalitų dydžius ir defektus.



Pav. 15: Li-In-Mo-O mėginių iškaitintų prie skirtingų temperatūrų XRD tyrimų duomenys

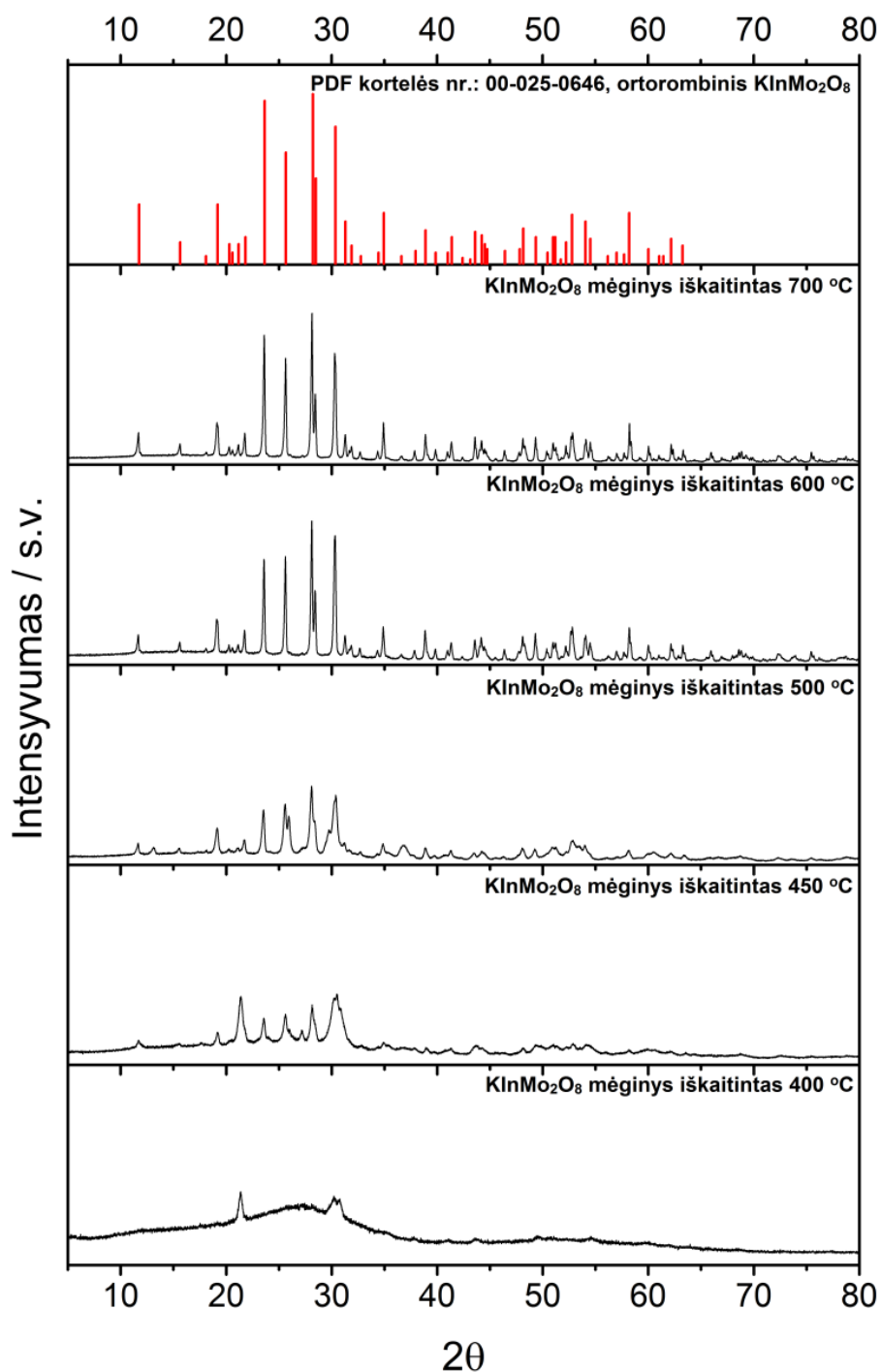
Kaip matyti iš Rentgeno spindulių difrakcinės analizės duomenų, pateiktų paveiksle nr. 15, 400 °C temperatūroje identifikuojamos pagrindinės charakteringosios smailės būdingos $\text{Li}_3\text{InMo}_3\text{O}_{12}$ kristaliniam junginiui su nedideliu $\text{LiInMo}_2\text{O}_8$ kiekiu, o raiškiausią smailę galima priskirti molibdeno (IV) oksidui (kortelė neprisidėta). Padidinus kaitinimo temperatūrą iki 450 °C aptinkamas $\text{LiInMo}_2\text{O}_8$

monoklininis C2/m erdvinės grupės junginys (PDF nr. 00-052-0491) su priemaišine P2₁/c grupės (PDF nr. 01-084-0150) faze. Intervale nuo 500 °C iki 600 °C identifikuojamos smailės charakteringos tik LiInMo₂O₈ C2/m grupės kristalinei fazei. Tuo tarpu, padidinus kaitinimo temperatūrą iki 700 °C pradeda dominuoti LiInMo₂O₈ P2₁/c struktūra.



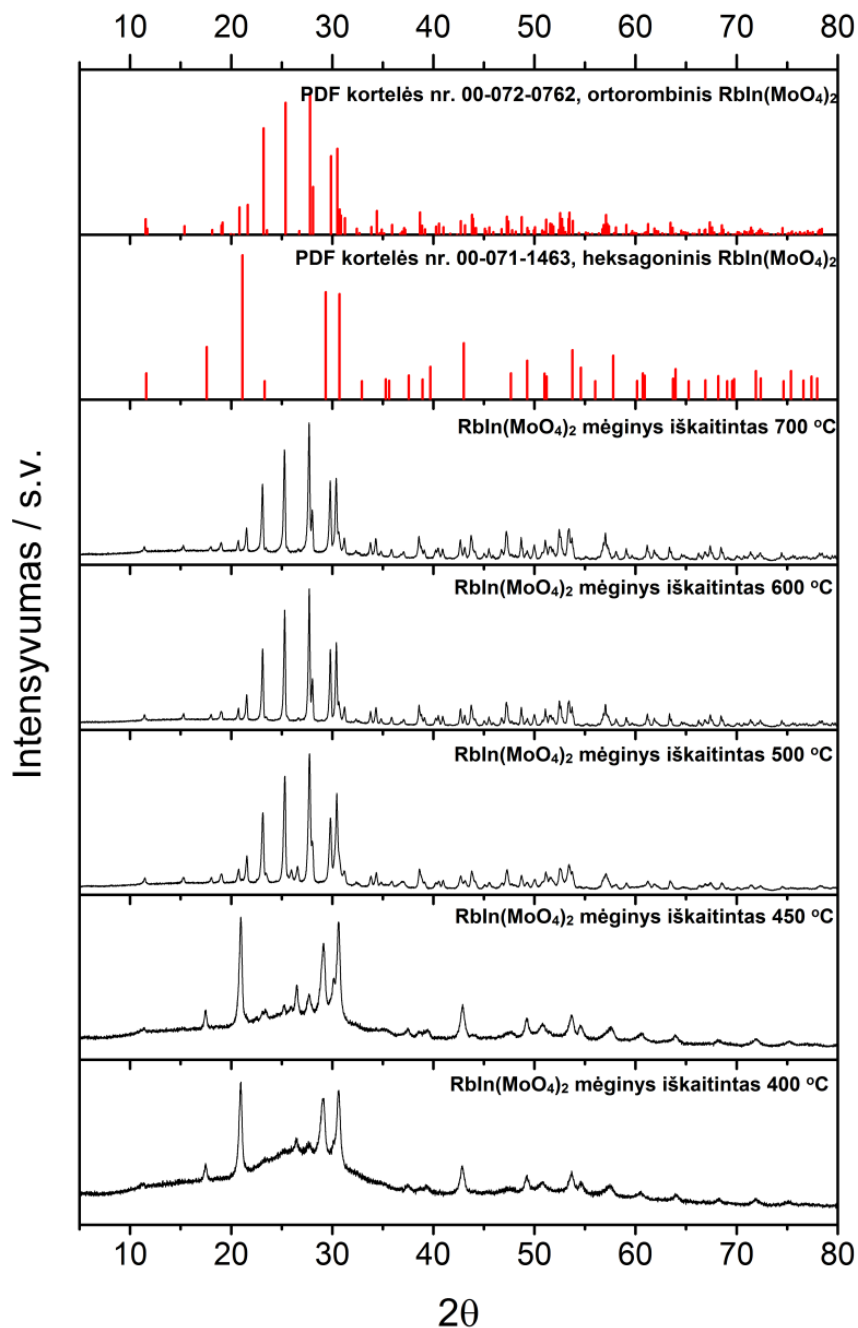
Pav. 16: Na-In-Mo-O mėginių iškaitintų prie skirtingų temperatūrų XRD tyrimų duomenys

Iš paveiksle nr. 16 pateiktų duomenų galima matyti, kad 400 °C temperatūroje iškaitintame mėginyje jau galima identifikuoti pagrindines charakteringasias smailės būdingas KInMo_2O_8 kristaliniam junginiui, (PDF nr. 00-027-0713) tačiau medžiaga dar ganėtinai amorfiška. Didinant kaitinimo temperatūrą iki 450 °C ryškėja didžioji dalis struktūrai būdingų smailių, tačiau tik 600 °C ir aukštesnėse temperatūrose kaitintų junginių rentgenogramose dera charakteringų smailių pozicijos ir sąlyginiai intensyvumai.



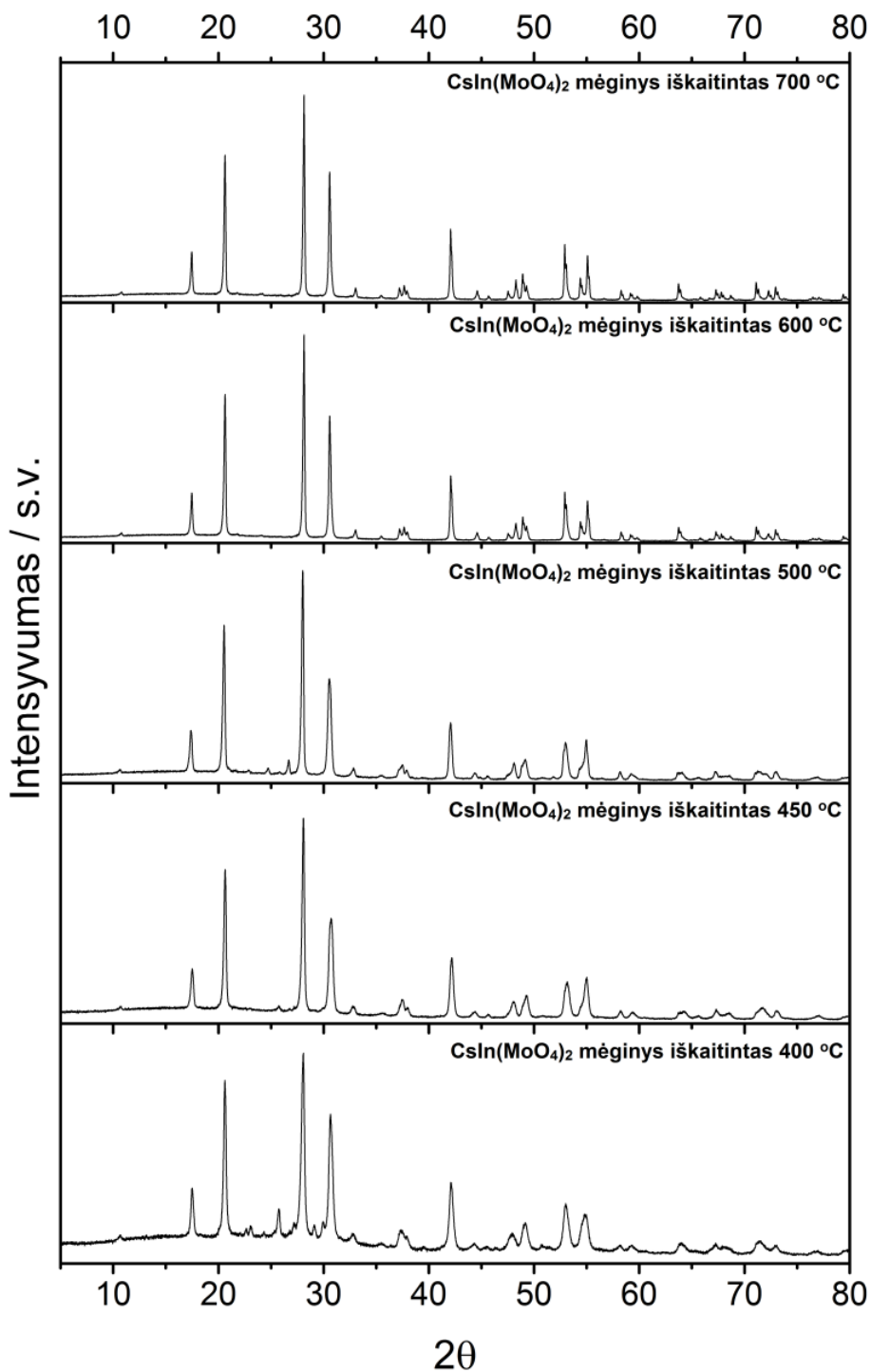
Pav. 17: K-In-Mo-O mėginių iškaitintų prie skirtingų temperatūrų XRD tyrimų duomenys

Paveiksle nr. 17 pateiktose rentgenogramose aiškiai matosi, kad prie 400 °C kaitinimo, K-In-Mo-O junginys yra didžiąja dalimi amorfiškas, o virš triukšmo pakylančias dvi smailes galima priskirti molibdeno (IV) ir indžio (III) oksidams (PDF kortelės nepridėtos). Pakėlus temperatūrą iki 450 °C, galima identifikuoti $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$ fazės formavimąsi, tačiau stebimas gana didelis amorfiškumas bei molibdeno (IV) oksidui būdinga smailė. Iškaitinus mėginį prie 500 °C, stebimos mažo intensyvumo, tačiau charakteringos smailės, būdingos sintetinamai fazei. Mėginių, kaitintų prie 600 ir 700 °C rentgenogramose matomos smailės būdingos vienfaziui $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$.



Pav. 18: Rb-In-Mo-O mėginių iškaitintų prie skirtingų temperatūrų XRD tyrimų duomenys

Paveiksle nr. 18 pateiktos Rb-In-Mo-O junginio rentgenogramos. Esant 400 °C kaitinimui stebima šiek tiek amorfinė struktūra su raiškiais heksagoniniam $\text{RbIn}(\text{MoO}_4)_2$ charakteringomis smailėmis (PDF nr. 00-71-1463). Situacija beveik nekinta keliant kaitinimo temperatūrą iki 450 °C, tačiau galima atkreipti dėmesį į amorfiškumo sumažėjimą. Mėginiams iškaitintiems 500 °C ir aukštesnėse temperatūrose būdinga jau ortorombinio tipo erdvinė struktūra, o fazinis grynumas pasiekiamas prie 600 °C kaitinimo.



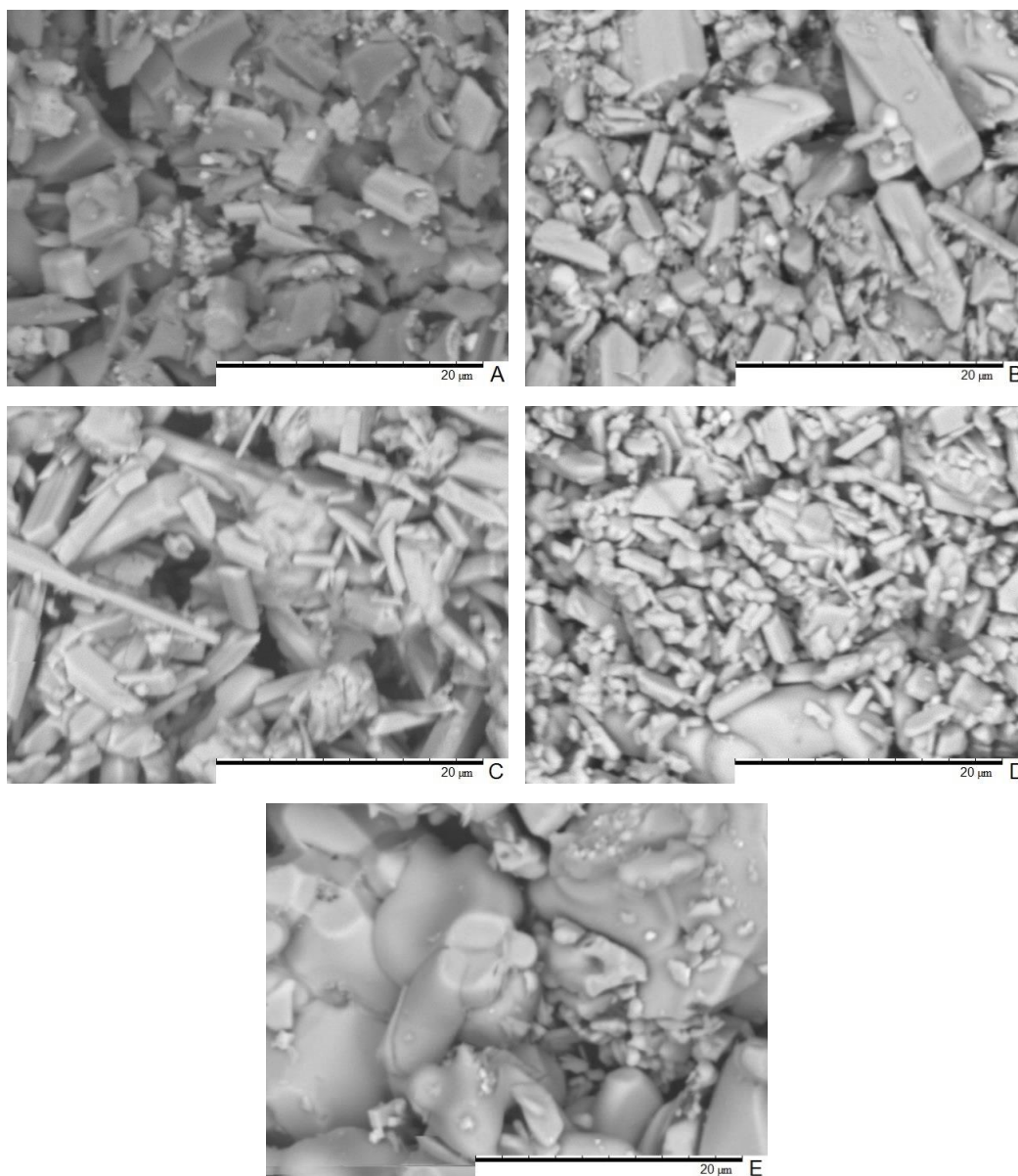
Pav. 19: Cs-In-Mo-O mėginių iškaitintų prie skirtingų temperatūrų XRD tyrimų duomenys

Paveiksle nr. 19 pateiktose Cs-In-Mo-O junginio rentgenogramose matoma vienos struktūros perėjimas iš tiek tiek amorfiškos, iškaitinus ties žemesnėmis temperatūromis (400 - 500 °C), į rafinuotą, ties aukštesnėmis kaitinimo temperatūromis. Reikia atkreipti dėmesį į tai, kad nors kristalografijos duomenų bazėse nėra duomenų apie vientisą gautojo junginio fazę, tačiau iš pavienių komponentų ir jų kombinacijų (aptinkama po keletą charakteringų In_2O_3 , Cs, Cs_2O , Cs_2MoO_4 ir MoO_2 junginių smailių, kortelės nepridėtos) bendro vaizdo sudėlioti irgi negalima.

Apžvelgiant visas tyrimų serijas, matosi, kad pageidautinas rezultatas gaunamas gelius iškaitinus 600 °C, su išimtimi ličio turinčių junginių atveju – jiems susintetinti pakanka 500 °C kaitinimo temperatūros. To priežastis tikėtinai kyla dėl neorganinės anglies likučio sukeltamų trikdžių formuoti stabiliai ortorombinei struktūrai. Šią problemą galima būtų apeiti kaitinimą vykdant deguonies atmosferoje. Natrio turintiems junginiams pagrindinė fazė yra triklininė, o kalio bei rubidžio – ortorombinės. Cezio indžio molibdato struktūrai galutinai nenustatyta dėl mokslinės informacijos trūkumo.

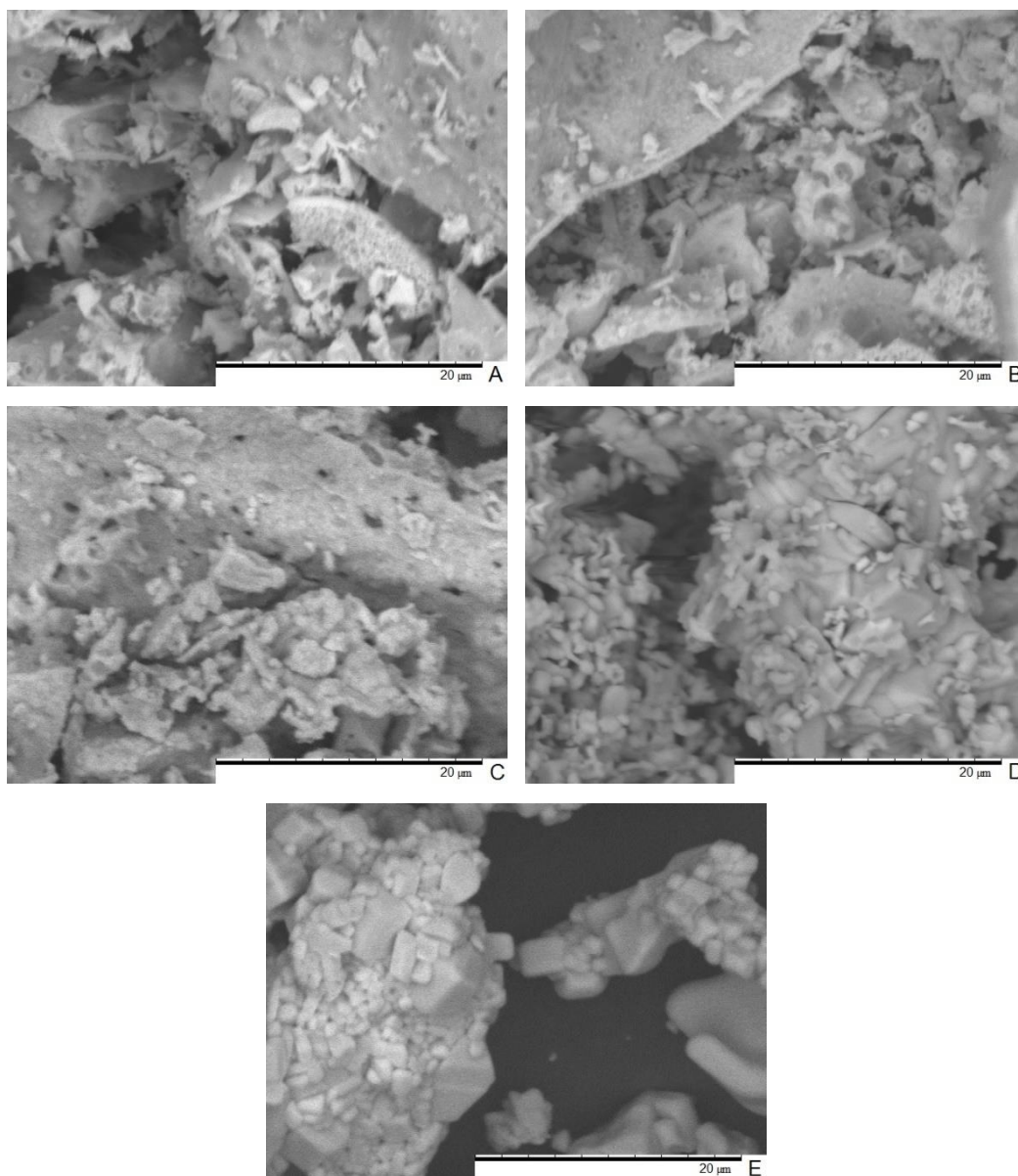
3.3. Šarminių metalų indžio molibdatų SEM analizė

Šiame skyriuje aptariamos susintetintų junginių, kaitintų prie 2.1 skyriuje nurodytų temperatūrų, paviršių nuotraukos, gautos skenuojančiu elektronų mikroskopu. Susintetintų junginių paviršių analizė yra papildomas įrankis, suteikiantis informaciją apie dalelių dydžius, formas bei pasiskirstymus, o naudojant papildomą programinę įrangą, galima nustatyti ir mėginių specifinių paviršiaus zonų elementinę sudėtį.



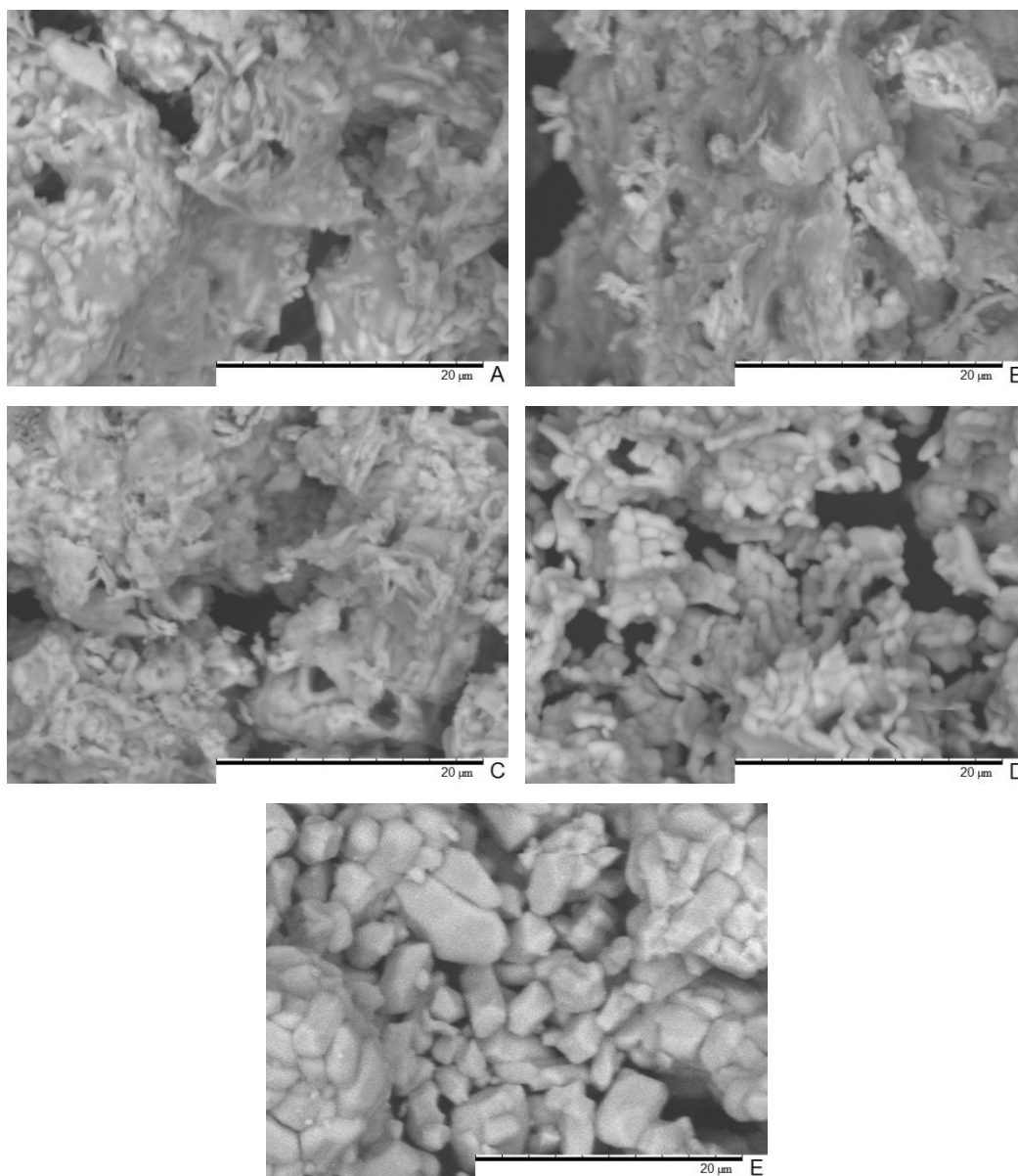
Pav. 20: Li-In-Mo-O mėginių kaitintų prie: A) 400 °C; B) 450 °C; C) 500 °C; D) 600 °C ir E) 700 °C temperatūrų, 5.0 tūkst. k. didinimo SEM nuotraukos

Dvidešimtame paveiksle pateiktos Li-In-Mo-O mėginių, kaitintų įvairiose temperatūrose nuotraukos. Iškaitinime prie 400 °C stebimos 5 - 10 μm dydžio dalelės, nepasižyminčios bendra forma, tačiau galima atkreipti dėmesį į submikronines skeveldras, galimai atsiradusias dėl mėginio paruošimo. Pakėlus kaitinimo temperatūrą iki 450 °C, didžioji dalis stebimų dalelių įgauna kamputesnę struktūrą. Tolesnėje nuotraukoje, matomos susiformavusios adatų pavidalo, nuo 0.5 iki 2 μm pločio ir įvairaus ilgio dalelės, o fragmentų nebelikę. Pasiekus 600 °C temperatūras, stebimas susilydžiusių klasterių formavimasis, kuris tęsiasi didinant kaitinimo temperatūrą – iki 700 °C, kai beveik visas stebimas mėginys yra sudarytas iš sąlyginai didelių (15 - 30 μm) medžiagos sankaupų.



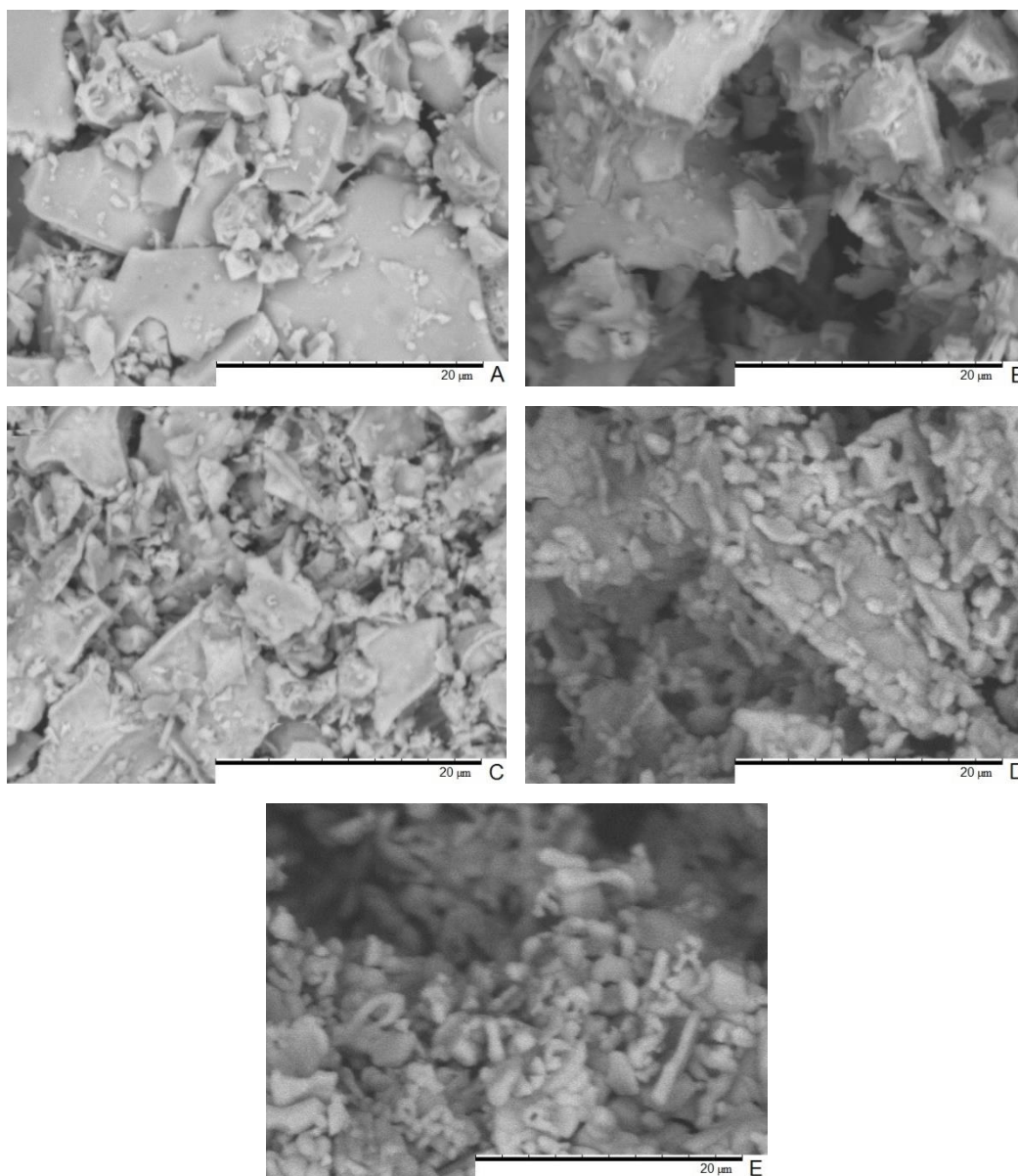
Pav. 21: Na-In-Mo-O mėginių kaitintų prie: A) 400 °C; B) 450 °C; C) 500 °C; D) 600 °C ir E) 700 °C temperatūrų, 5.0 tūkst. k. didinimo SEM nuotraukos

Dvidešimt pirmame paveiksle pateiktos Na-In-Mo-O junginio miltelių, gautų esant skirtingiems iškaitinimams, nuotraukos. Pirmosiose dviejose stebimas tik nedidelis skirtumas tarp mėginių morfologijos – charakteringas porėtumas ir platus dalelių dydžių išsibarstymas. Padidinus kaitinimo temperatūrą iki 500 °C dalelės pradeda sukibti į didesnius darinius. Negalima išskirti konkrečios struktūros. Toliau keliant temperatūrą, susilydimas tęsiasi, tačiau jau matomi konkretūs aglomeracijos centrai. Prie 700 °C laipsnių stebimas vaizdas panašus kaip ir tokiomis pačiomis sąlygomis apdorotų Li-In-Mo-O mėginių nuotraukose, tačiau vaizdžiausias skirtumas yra ryškūs 1 - 5 μm dydžio kristalitai.



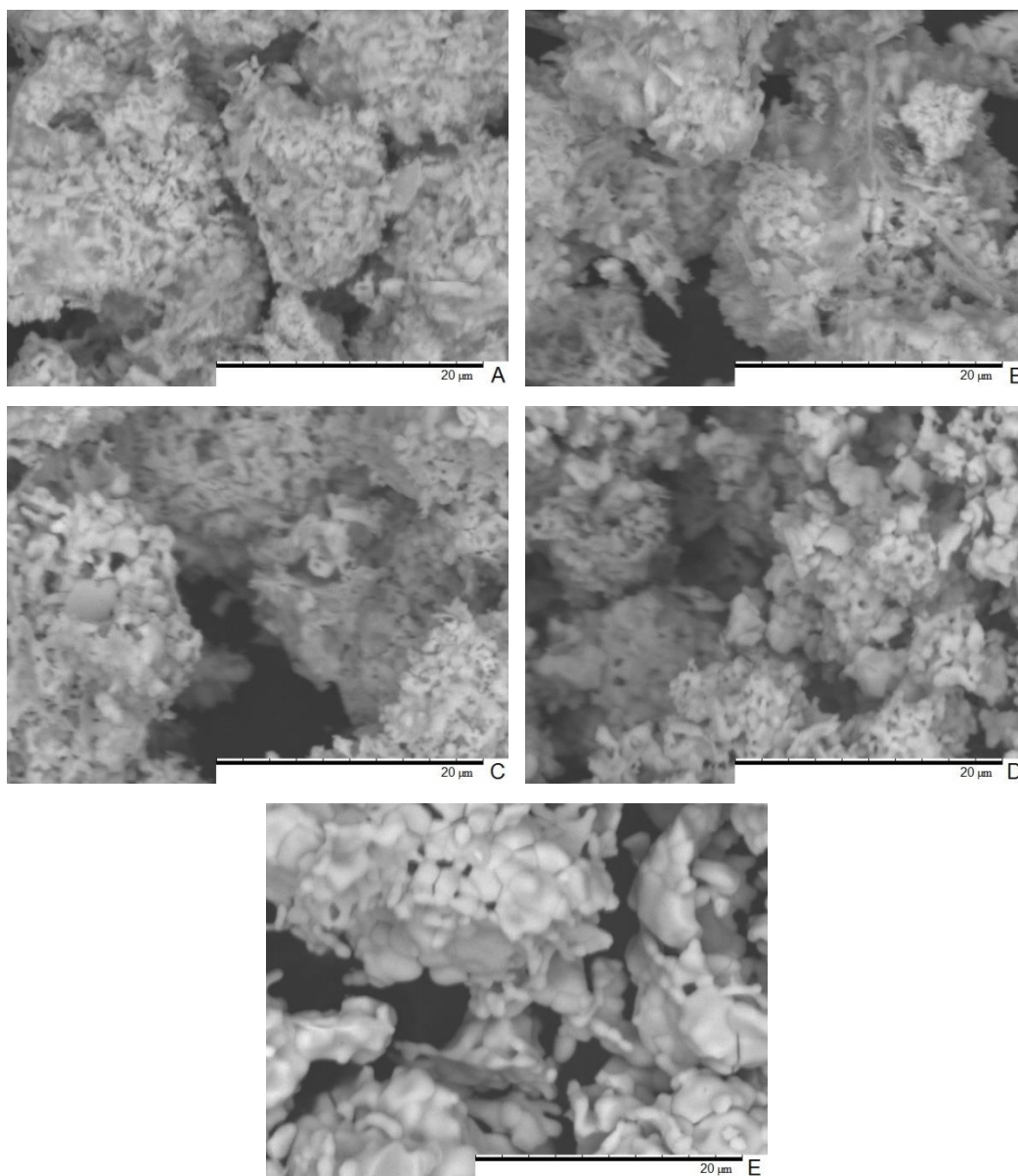
Pav. 22: K-In-Mo-O mėginių kaitintų prie: a) 400 °C; b) 450 °C; c) 500 °C; d) 600 °C ir e) 700 °C temperatūrų, 5.0 tūkst. k. didinimo SEM nuotraukos

Dvidešimt antrame paveiksle pateiktose K-In-Mo-O miltelių, kaitintų skirtingose temperatūrose, nuotraukose matoma, kad iki 600 °C kaitinimo, vyksta tik nežymūs struktūros pokyčiai. Nors dalelės sukibusios ir nėra pavienių fragmentų, bendras vaizdas – plaušuoti, didesni už 30 μm klasteriai, derantys su neišreikšta kristaline faze, stebima rentgenogramose. Po kaitinimo prie 600 °C, plaušėtumas išnyksta, dalelėms susilydant į 1 – 3 μm apvalinas formas. Toliau keliant kaitinimo temperatūrą stebimas panašus procesas kaip ir junginiuose su ličiu ir natriu – dalelių kampuotumas didėja, išryškėjant būdingai morfologinei struktūrai.



Pav. 23: Rb-In-Mo-O mėginių kaitintų prie: A) 400 °C; B) 450 °C; C) 500 °C; D) 600 °C ir E) 700 °C temperatūrų, 5.0 tūkst. k. didinimo SEM nuotraukos

Dvidešimt trečiame paveiksle pateiktos Rb-In-Mo-O junginio miltelių, kaitintų skirtingose temperatūrose, SEM nuotraukos. Mėginyje iškaitintame prie 400 °C vyrauja įvairaus dydžio (15 – 60 μm) plokštelių pavidalo formos, padengtos smulkiomis skeveldromis. Keliant temperatūrą vykstantys pokyčiai nežymūs, tačiau svarbu pastebėti, kad didelių dalelių kiekis tolygiai mažėja. Pasiekus 600 °C prasideda visiems šio darbo sintezių junginiams būdinga aglomeracija dėl susilydimo.



Pav. 24: Cs-In-Mo-O mėginių kaitintų prie: A) 400 °C; B) 450 °C; C) 500 °C; D) 600 °C ir E) 700 °C temperatūrų, 5.0 tūkst. k. didinimo SEM nuotraukos

Dvidešimt ketvirtame paveiksle pateiktos Cs-In-Mo-O miltelių, kaitintų prie skirtingų temperatūrų SEM nuotraukos. Galima pastebėti, kad kaip ir dalyje prieš tai analizuotų junginių, struktūros būdingos esant iškaitinimui iki 600 °C tarpusavyje skiriasi labai nedaug. Stebimi 15 – 40 μm dydžio klasteriai, kurių paviršiuose susikaupusios plaušėtos dalelės. Kylant kaitinimo temperatūrai, minėtų dalelių išvaizda pereina į glotnesnę, dėl susilydimo. Ryškiausias morfologijos pokytis matomas kaitinimo temperatūrą pakėlus iki 700 °C. Lyginant su prieš tai tirtais mėginiais, galima išvelgti sąryšį tarp naudoto šarminio metalo pozicijos periodinėje elementų lentelėje ir dalelių formos pokyčiui būdingos temperatūros.

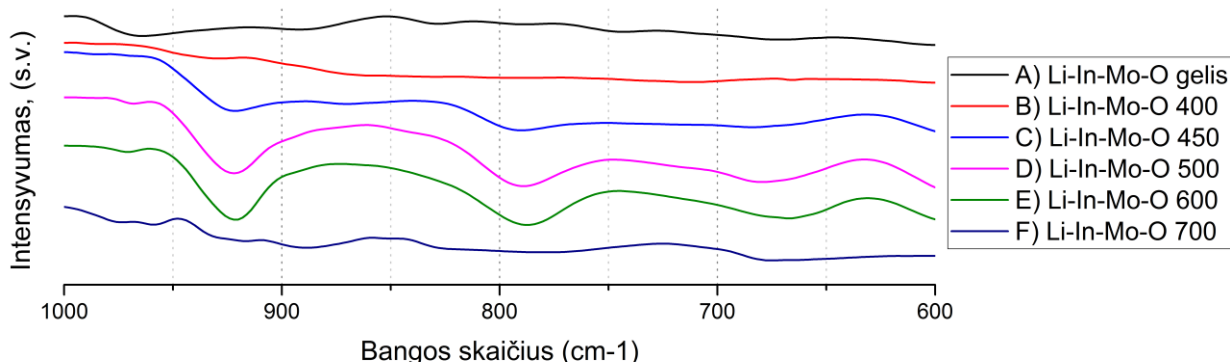
Bendrai apžvelgiant visas penkias tyrimų serijas, matomas paviršiaus morfologijos kitimo tarpusavio panašumas. Žemose kaitinimo temperatūrose stebimos dalelės yra grubių formų, nevienodo dydžio. Keliant kaitinimo temperatūrą, dalelių struktūra ryškėja, dydis auga bei vienodėja, o pasiekus 700 °C įvyksta aglomeracija. Taipogi, galima pastebėti, kad struktūros išreikštumas aukštesnėse temperatūrose mažėja, didėjant šarminio metalo jonams.

3.4. Šarminių metalų indžio molibdatų FT-IR analizė

Šiame skyriuje apžvelgiami susintetintų junginių gelių ir iškaitintų miltelių Furje transformuotos infraraudonosios spektroskopijos tyrimų rezultatai. Zolių-gelių sintezė remiasi organinių komponentų naudojimu gelio matricos sudarymui, todėl FT-IR tyrimais galima nustatyti kelis svarbius faktorius:

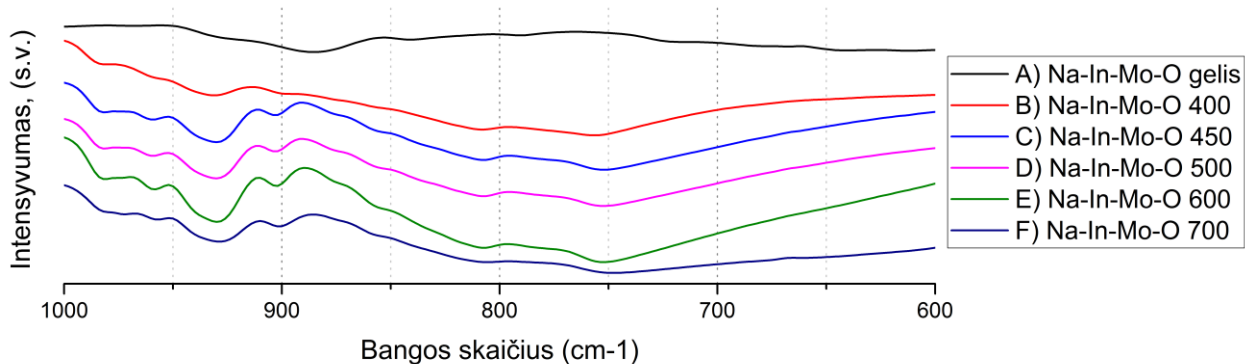
1. Organinių priemaišų buvimą medžiagoje;
2. Pagal funkcinių grupių specifinę sugertį atpažinti esančius komponentus;
3. Atpažinti metalas-deguonis ryšių buvimą galutiniame produkte.

Šiame darbe atliktuose tyrimuose dėmesys buvo kreipiamas į pirmą ir trečią šio sąrašo dalis.



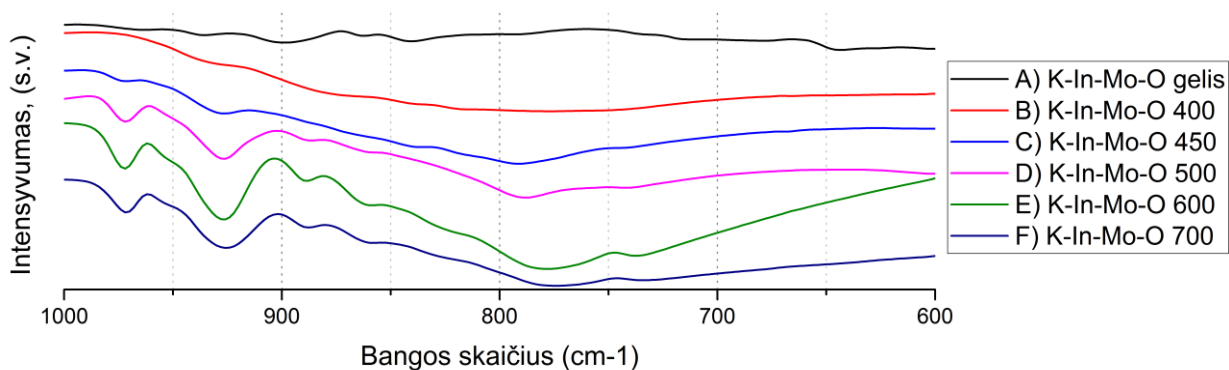
Pav. 25: Li-In-Mo-O mėginių A) gelio ir miltelių kaitintų prie B) 400 °C; C) 450 °C; D) 500 °C; E) 600 °C ir F) 700 °C temperatūrų FT-IR tyrimų spektrogramos

Pateiktose Li-In-Mo-O FT-IR spektrogramose stebimi rezultatai gerai dera su duomenimis gautais XRD analizės metu. Miltelių kaitintų 450 – 600 °C temperatūrų intervale kreivėse matomi sugerties pikai ties $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$ atitinka specifinių Me-O ryšių vibracijas. Pasiiekus 700 °C temperatūrą sugerties pikai išnyksta, kas dera su nustatyta mišria kristaline faze.

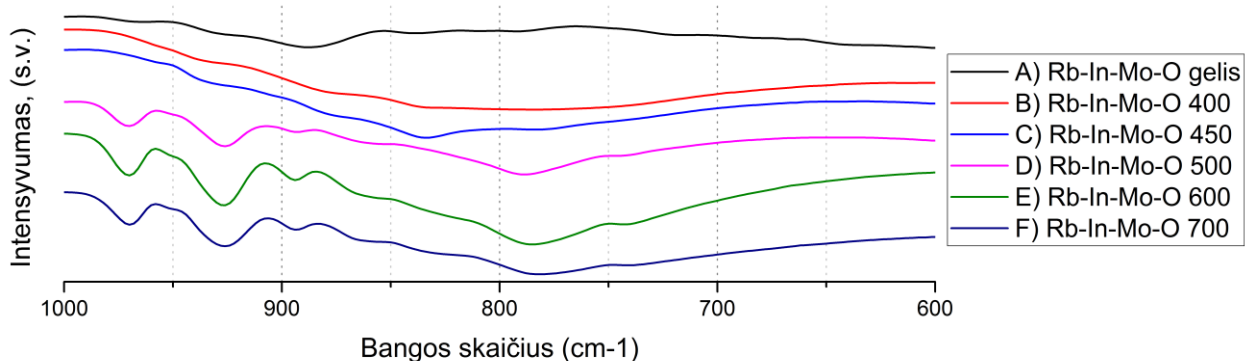


Pav. 26: Na-In-Mo-O mėginių A) gelio ir miltelių kaitintų prie B) 400 °C; C) 450 °C; D) 500 °C; E) 600 °C ir F) 700 °C temperatūrų FT-IR tyrimų spektrogramos

Na-In-Mo-O mėginių FT-IR spektruose atitinkamos sugerties smailės ties ~ 920 ir ~ 900 cm^{-1} stebimos mėginiuose iškaitintuose 450 – 700 °C intervale. Gauti duomenys patvirtina XRD ir TGA analizų duomenis.

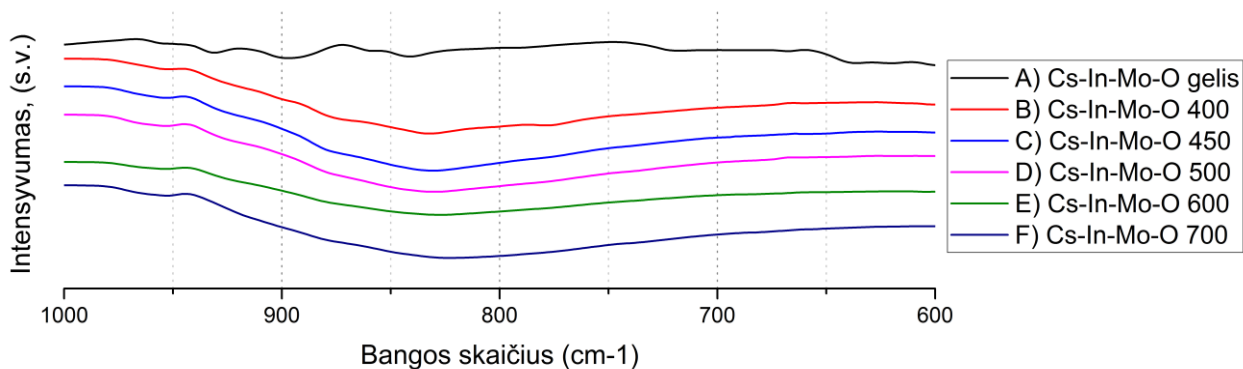


Pav. 27: K-In-Mo-O mėginių A) gelio ir miltelių kaitintų prie B) 400 °C; C) 450 °C; D) 500 °C; E) 600 °C ir F) 700 °C temperatūrų FT-IR tyrimų spektrogramos



Pav. 28: Rb-In-Mo-O mėginių A) gelio ir miltelių kaitintų prie B) 400 °C; C) 450 °C; D) 500 °C; E) 600 °C ir F) 700 °C temperatūrų FT-IR tyrimų spektrogramos

K-In-Mo-O ir Rb-In-Mo-O mėginių, iškaitintų 500 – 700 °C temperatūrų intervaluose, spektrogramose, sugerties pikai stebimi ne tik ~920 cm⁻¹, bet ir ties ~970 cm⁻¹. Tai gerai koreliuoja su faktu, kad abi gautos medžiagos yra ortorombinės kristalinės sistemos, su panašiais gardelės parametrais.



Pav. 29: Cs-In-Mo-O mėginių A) gelio ir miltelių kaitintų prie B) 400 °C; C) 450 °C; D) 500 °C; E) 600 °C ir F) 700 °C temperatūrų FT-IR tyrimų spektrogramos

Tirtų Cs-In-Mo-O mėginių atveju FT-IR analizės duomenys dvipusiai – nors sugerties panašumas tarp skirtingo iškaitinimo mėginių dera su XRD ir SEM analizių duomenimis, tačiau specifinių sugerties pikų nebuvimas stebimoje srityje skiriasi nuo prieš tai tirtų junginių.

Apibendrinant gautus rezultatus, matomi sutapimai su prieš tai aprašytais tyrimais. Metalasdeguonis ryšiai išryškėja nuo 450 °C (ličio ir natrio junginiams) ir 500 °C (kalio ir rubidžio junginiams) iškaitinimų, kas dera su TGA tyrimų metu nustatytais organinių likučių skilimais bei neorganinės anglies degimo pradžia. Taipogi matosi koreliacija su XRD rentgenogramomis – stebimų sugerties pikų plotis ir intensyvumas susiję su kristalinės fazės grynumu.

IŠVADOS

- Pasitelkiant zolių-gelių sintezės metodą sėkmingai gauti ličio, natrio, kalio rubidžio ir cezio indžio molibdatų geliai. Iškaitinus prie skirtingų temperatūrų, identifikuoti gauti tiksliniai $\text{LiIn}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$, bei $\text{RbIn}(\text{MoO}_4)_2$ junginiai. Nustatyti ar susintetintas cezio indžio molibdatas ($\text{CsIn}(\text{MoO}_4)_2$) yra vienfazis ir atitinka iškeltus reikalavimus trūksta duomenų.
- Panaudojant termogravimetrinę ir diferencinę skenuojančią kalorimetrinę analizę nustatyti susintetintų gelių skilimo mechanizmai. Visais tirtais atvejais procesai vyksta panašia eiga: geliai netenka adsorbuoto vandens, vyno rūgštis skyla keliais etapais, o galutinis keramikos produktas formuojasi paraleliai su likutinės neorganinės anglies degimu. Galutiniai mėginių svoriai sudarė nuo 27% iki 40% pradinių mėginių masių, didėdami priklausomai nuo junginiuose esančių šarminių metalų jonų atominių skaičių.
- Naudojant Rentgeno spindulių difrakcijos analizę, nustatytos susintetintų junginių miltelių, iškaitintų specifinėse temperatūrose, kristališkumai ir fazinės sudėtys. Vienfazis monoklininis $\text{LiIn}(\text{MoO}_4)_2$ susiformuoja iškaitinant tartratinį Li-In-Mo-O gelį ties 500 °C, vienfazis triklininis $\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_2$ gaunamas iškaitinant tartratinį Na-In-Mo-O gelį ties 600 °C, vienfazis ortorombinis $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$ gaunamas iškaitinus tartratinį K-In-Mo-O gelį ties 600 °C, vienfazis ortorombinis $\text{RbIn}(\text{MoO}_4)_2$ gaunamas iškaitinus Rb-In-Mo-O gelį ties 600 °C. Galutinai nustatyti gauto $\text{CsIn}(\text{MoO}_4)_2$ junginio fazinės struktūros nepavyko, dėl duomenų trūkumo.
- Pasitelkiant skenuojančiąją elektroninę mikroskopiją ištirta susintetintų mėginių paviršių morfologijos priklausomybė nuo kaitinimo temperatūros. Visais žemesnių temperatūrų kaitinimo atvejais stebimi paviršiai sudaryti iš mikrometrų eilės dalelių. Keliant kaitinimo temperatūrą, paviršiai tampa glotnesni, o ties 700 °C, stebimos sukibusios struktūros. Galimai paviršiaus struktūroms įtakos turi ir kaitinimo laikas, tačiau šis aspektas nebuvo tirtas.
- Analizuojant Furje transformuotos infraraudonosios spektroskopijos duomenis, patvirtintas junginiuose vyraujančių metalas-deguonis ryšių pobūdžio priklausomybė nuo iškaitinimo temperatūros, bei organinių priemaišų buvimas.

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY
DEPARTMENT OF APPLIED CHEMISTRY

Žygimantas Žulonas

Synthesis and characterization of alkali metal indium molybdates

Graduate Thesis

SUMMARY

Ternary molybdenum oxide systems containing alkali metal ions are of great interest, as the characterization of their properties is essential for the design of new materials. For different applications catalysts, semiconductor chips, optical components of specific thermal, mechanical or chemical properties are of most scientific value.

In this work, the tartrate gel precursors for X-In-Mo-O (where X=Li, Na, K, Rb, Cs) were prepared by using the aqueous sol-gel synthesis method, and then sintered at temperatures of 400, 450, 500, 600 and 700 °C. The thermal decomposition was investigated by thermal analysis (TG/DTA), crystal structure and phase information was obtained using X-ray diffraction (XRD), surface morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), and characteristic vibration modes of the M-O bonds were obtained by Fourier transformed infrared (FT-IR) spectroscopy.

LITERATŪRA

1. Song S., Zhang Y., Feng J., Xing Y., Lei Y., Fan W., Zhang H., Self-assembled growth of $\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_2$ submicroplates into hierarchical structures and their near-infrared luminescent properties, *Crystal growth & design*, **9** (2) (2009), p. 848–852.
2. Duan X. F., Huang Y., Cui Y., Wang J. F., Lieber C. M., Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices, *Nature*, **409** (2001), p. 66–69.
3. Li M., Lebeau B., Mann S., Synthesis of aragonite nanofilament networks by mesoscale self-assembly and transformation in reverse microemulsions, *Advanced Materials*, **15** (2003), p. 2032–2035.
4. Cölfen H., Antonietti M., Mesocrystals: inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment, *Angewandte Chemie*, **44** (2005), p. 5576–5591.
5. Logacheva V. A., Grigoryan G. S., Solodukha A. M., Khoviv D. A., Marchukov M. V., Khoviv A. M., Phase Composition and Electrical Conductivity of Indium Tungstate Films Produced from Bilayer Structures, *Inorganic Materials*, **44** (3) (2008), p. 311–315.
6. Wang G., Long X., Zhang L., Wang G., Growth and thermal properties of $\text{Cr}^{3+}:\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ crystal, *Journal of Crystal Growth*, **310** (2008), p. 624–628.
7. Chen Z. W., Qing Z., Xuan W. X., Yang M., EPR parameters and impurity structures for Cr^{3+} ions in $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{RbIn}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{RbSc}(\text{MoO}_4)_2$ crystals, *Spectrochimica Acta Part A*, **61** (2005), p. 1243–1246.
8. Kudo A. Miseki. Y., Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chemical Society Reviews*, **38** (2009), p. 253–278
9. Kato A., Oishi S., Shishido T., Yamazaki M., Iida S., Evaluation of stoichiometric rare-earth molybdate and tungstate compounds as laser materials, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66** (2005), p. 2079–2081.
10. Maczka M., Hermanowicz K., Tomaszewski P. E., Zawadzki M., Hanuza J., Vibrational and luminescence studies of $\text{M}^{\text{I}}\text{In}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}$) and $\text{M}^{\text{I}}\text{Al}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Na}$) molybdates doped with chromium(III) prepared via the Pechini method, *Optical Materials*, **31** (2008), p. 167–175.
11. Mendez-Blas A., Rico M., Volkov V., Cascales C., Zaldo C., Coya C., Kling A., Alves L. C., Optical spectroscopy of Pr^{3+} in $\text{M}^+\text{Bi}(\text{XO}_4)_2$, $\text{M}^+ = \text{Li}$ or Na and $\text{X} = \text{W}$ or Mo , locally disordered single crystals, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16** (2004), p. 2139–2160.

12. Volkov V., Cascales C., Kling A., Zaldo C., Growth, structure and evaluation of laser properties of LiYb(MoO₄)₂ single crystal, *Chemistry of materials.*, **17** (2005), p. 291–300.
13. Rico M., Méndez-Blas A., Volkov V., Polarization and local disorder effects on the properties of Er³⁺-doped XBi(YO₄)₂, X=Li or Na and Y=W or Mo, crystalline tunable laser hosts, *Journal of the Optical Society of America B*, **23** (2006), p. 2066.
14. Chen Y., Lin Y., Gong X., Tan Q., Luo Z., Huang Y., Polarized spectral characteristics of Nd³⁺:KY(MoO₄)₂ crystal with perfect cleavage planes: a promising microchip gain medium, *Journal of the Optical Society of America B*, **24** (2007), p. 496–503.
15. Hermanowicz K., Hanuza J., Maczka M., Deren P. J., Mugenski E., Drulis H., Sokolska I., Sokolnicki J., Optical properties of chromium(III) in M^IIn(MoO₄)₂ hosts, where M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13** (2001), p. 5807–5816.
16. Kroger F. A., Some Aspects of the Luminescence of Solids, Amsterdam: Elsevier, 1948. 310 p. DOI: 10.1063/1.3066188.
17. Blasse G., van den Heuvel G. P. M., Luminescence of mercuric molybdate and tungstate, *Journal of Luminescence*. **9** (1974), p. 74
18. Groenink J A, Hakfoort C, Blasse G, The Luminescence of Calcium Molybdate *Physica status solidi (A)* **54** (1979) p. 329
19. Blasse G., Luminescence and Energy Transfer, Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1980. Vol. 42, ISBN: 978-3-540-38454-0.
20. Klevtsova R. F., Bazarov B. G., Glinskaya L. A., Vasiliev A. D., Klevtsov P. V., Bazarova Zh. G., Crystal structure investigation of ternary potassium-manganese-zirconium molybdate with a nasicon type structure, *Journal of Structural Chemistry*, **44** (5) (2003), p. 893–896.
21. Kozhevnikova N. M., Synthesis and study of the variable-composition phase Na_{1-x}Co_{1-x}Fe_{1+x}(MoO₄)₃, 0 ≤ x ≤ 0.4, with Nasicon structure, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. **83**, No. 3 (2010), p. 384–389
22. Flippin R. B., Domain wall dynamics in ferroelectric/ferroelastic molybdates, *Journal of Applied Physics*, **46** (1975), p. 1068.
23. Sleight A. W., Brixner L. H., A new ferroelastic transition in some A₂(MO₄)₃ molybdates and tungstates, *Journal of Solid State Chemistry*, **7** (2) (1973), p. 172–174.
24. Keve, E. T.; Abrahams, S. C.; Bernstein, J. L., Ferroelectric ferroelastic paramagnetic Beta-Gd₂(MoO₄)₃ crystal structure of the transition-metal molybdates and tungstates, *The Journal of Chemical Physics*, **54** (7) (1971), p. 3185–3194.
25. Otko, A.I., Pelikh, L.N., Povstyanyj, L.V, Ferroelastic phase transitions in trigonal double molybdates and tungstates, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya*, **39** (1975), p. 697–701.

26. Muller E. A., Cannon R. J., Sarjeant A. N., Ok K. M., Halasyamani S., Norquist A. J., Directed synthesis of noncentrosymmetric molybdates, *Crystal growth & design*, **5** (2005), p. 1913–1917.
27. Hubbard D. J., Johnston A. R., Casalongue H. S., Sarjeant A. N., Norquist A. J., Synthetic Approaches for Noncentrosymmetric Molybdates, *Inorganic Chemistry*, **47** (2008), p. 8518–8525.
28. Becker P., Bohatý L., Fröhlich R., Eichler H. J., Ueda K., Takaichi K., Hanuza J., Maczka M., Rhee H., Kaminskii A. A., Non-centrosymmetric molybdates CsLiMoO₄ and CsLiMoO₄·1/3H₂O: crystal growth, polymorphism, efficient Stokes and anti-Stokes generation and cascaded self-frequency [$\chi(3)$ (SRS) \rightarrow $\chi(2)$ (SFM)] conversion effects, *Physica status solidi (A)*, **202** (2005), p. 2543–2564.
29. Hermanowicz K., Hanuza J., Maczka M., Deren P. J., Mugenski E., Drulis H., Sokolska I., Sokolnicki J., Optical properties of chromium(III) in M^IIn(MoO₄)₂ hosts, where M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13** (2001), p. 5807–5816.
30. Inami T., Neutron powder diffraction experiments on the layered triangular-lattice antiferromagnets RbFe(MoO₄)₂ and CsFe(SO₄)₂, *Journal of Solid State Chemistry*, **180** (2007), p. 2075–2079.
31. Waśkowska A., Gerward L., Olsen J.S., Morgenroth W., Maczka M., Hermanowicz K., Temperature- and pressure-dependent lattice behaviour of RbFe(MoO₄)₂, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **22(5)** (2010).
32. Maczka M., Effect of first-order phase transition on the vibrational properties of RbIn(MoO₄)₂, *Journal of Raman Spectroscopy*, **30** (1999), p. 971–980.
33. Guo C., Wang S., Chen T., Luan L., Xu Y., Preparation of phosphors AEu(MoO₄)₂ (A = Li, Na, K and Ag) by sol-gel method, *Applied Physics (A)*, **94** (2009), p. 365–371.
34. Penkova, V. G., Klevtsov P. V., Synthesis of crystals of double lithium molybdates with Mg, Ni, Co, Fe and Zn divalent metals, *Журнал неорганической химии*, **22.6** (1977), p. 1713–1715.
35. Sczancoski, J. C., et al. SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: synthesis, characterization and optical properties, *Chemical Engineering Journal*, **140.1** (2008), p. 632–637.
36. Xu Z., Li C., Li G., Chai R., Peng C., Yang D., Lin J., Self-assembled 3D urchin-like NaY(MoO₄)₂:Eu³⁺/Tb³⁺ microarchitectures: hydrothermal synthesis and tunable emission colors, *Journal of Physical Chemistry (C)*, **114** (2010), p. 2573–2582.

37. Filipek E., Rychlowska–Himmel I., Paczesna A., Thermal stability of $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ and phase equilibria in the MoO_3 – In_2O_3 system, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **109**, (2012), p. 711–716.
38. Klevtsova R.F., Klevtsov P.V., Synthesis and crystal structure of double molybdates $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$ for $\text{R(III)} = \text{Al, Sc, and Fe}$ and tungstate $\text{KSc}(\text{WO}_4)_2$, *Kristallographia*, **15** (1970), p. 953–959.
39. Klevstova R. F., Klevstov P. V., *Soviet physics, crystallography*, **16** (1971), p. 241.
40. Efremov V. A., Trunov V. K., Velikodnyi Yu. A., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **16** (1971), p. 560.
41. http://www.galaxywafer.com/galaxy/_images/Czochralski.jpg