

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS FAKULTETAS
TAIKOMOSIOS CHEMIJOS KATEDRA

Algirdas Norkūnas

Pagrindinių studijų programa nanomedžiagų chemija – 2 kursas

$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ legiruoto Eu_2O_3 sintezė ir apibūdinimas

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovas:

Doc. dr. Artūras Žalga

Įvertinimas:

Vilnius, 2016

TURINYS

ĮVADAS	3
1. LITERATŪROS APŽVALGA	5
1.1. Aliuminio molibdato kristalinės struktūros ir paviršiaus morfologija	5
1.2. Aliuminio molibdato sintezės metodai	14
1.3. Aliuminio molibdato ir jo junginių terminė analizė	16
1.4. Daugiafunkcinių medžiagų panaudojimo sritys	18
2. EKSPERIMENTO METODIKA	20
2.1. Reagentai	20
2.2. Sintezė	20
2.3. Tyrimų aparatūra	21
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	23
3.1. Aliuminio molibdato, legiruoto europio (III) jonais, junginių terminė analizė	23
3.1.1. Al–Mo–O nitratinų–tartratinų gelių susintezuotų zolių–gelių metodu TG–DSC analizė	23
3.2. Aliuminio molibdato, legiruoto europio (III) jonais, nitratinų–tartratinų gelių Rentgeno spindulių difrakcinė analizė	25
3.2.1. Al–Mo–O nitratinų–tartratinų gelių susintezuotų zolių–gelių metodu Rentgeno spindulių analizė	25
3.2.2. Al–Mo–O nitratinų–tartratinų gelių susintezuotų kietafazės sintezės metodu Rentgeno spindulių difrakcinė analizė	30
3.3. Aliuminio molibdato, legiruoto europio (III) jonais, nitratinų–tartratinų gelių skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos analizė	31
3.3.1. Al–Mo–O nitratinų–tartratinų gelių susintezuotų zolių–gelių metodu skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos analizė	31
3.4. Aliuminio molibdato, legiruoto europio (III) jonais, nitratinų–tartratinų gelių infraraudonosios spektroskopijos analizė	36
IŠVADOS	39
SUMMARY	40
AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ SĄRAŠAS	41
LITERATŪRA	42

IVADAS

Šiuolaikinė pažangioji neorganinė chemija yra svarbi medžiagotyros sritis, kuri apima taip vadinamąsias daugiafunkcines medžiagas sudarytas iš įvairių neorganinių junginių ar jų hibridinių organinių-neorganinių kompozitų, kurių fundamentiniai tyrimai apima cheminių ir fizikinių savybių tyrimus [1-7]. Skirtinga gautųjų junginių elgsena iš esmės labiausiai nulemiama gautųjų dalelių dydžio, struktūros ir erdvinio superstruktūrų išsidėstymo. Todėl šių veiksnių kontrolė yra šių dienų mokslo ir pramonės taikomasis ir esminis tyrimų ir dėmesio objektas leidžiantis kurti naujomis ypatybėmis pasižyminčius daugiafunkcinius kompozitus ir hibridines organometalines medžiagas, kurių taikymas kasdieniniame gyvenime yra susijęs su jų unikaliomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis. Ypatingas dėmesys šiuo metu yra skiriamas nanometrines eilės junginiams, kurių sintezė ir gavimas reikalauja daugybės laiko, žmogiškųjų ir finansinių išteklių sąnaudų, kadangi kontroliuojamo medžiagų dalelių dydžio, formos ir struktūros gavimas yra tikras iššūkis daugeliui, nes tam reikia kurti naujas technologijas bei tinkamą požiūrį į ateičiai keliamus tikslus ir iššūkius [8].

Viena iš tokių galimų tyrimų sričių yra $A_2M_3O_{12}$ tipo junginių kristalinių fazių gavimas, savybių nagrinėjimas ir taikymas. Nors šių medžiagų daugiafunkciškumas pradėtas detaliau tyrinėti dar devintojo dešimtmečio viduryje, kuomet susiformavo nanomedžiagų ir nanotechnologijų mokslų ir disciplinų sampratos, tačiau net ir šiuo metu daug mokslininkų vis dar domina skirtingai susintezuotų fazių neigiamas terminis plėtimasis ar, priešingai, neįprastai žemas teigiamas jų plėtimosi koeficientas [9-10].

Pirminiai šių junginių neigiamo terminio plėtimosi tyrimai buvo atlikti Evans su bendradarbiais [11], kurie atliko gausybę eksperimentų bandydami nustatyti ir paaiškinti galimą šio proceso pobūdį ir mechanizmą tokiose keramikose. Nepaisant to, jog šie tyrimų rezultatai nebuvo pritaikyti komerciniais tikslais, tačiau jų fundamentiniai tyrimai leido paaiškinti šio proceso prigimtį. Tai leido tęsti naujų sintezės metodų paieškas $A_2M_3O_{12}$ junginių gavimui bei lyginti jų formos ir dydžio įtakos priklausomybes nuo išskiriamų savybių. Pastaruoju metu tokios sudėties medžiagos vis dar dažnai gaminamos pasitelkiant kietafazės sintezės metodą, tačiau tai yra daug laiko ir ekonominių sąnaudų reikalaujantis gamybos būdas, kuriuo sunku gauti nanometrines eilės struktūrinius kompozitus [7, 9, 12-13].

Žinant tai, šiame darbe pasirinktas vandeninis zolių-gelių sintezės metodas. Įvertinant šio metodo pigumą, prieinamumą ir draugiškumą aplinkai (vandeninė terpė sumažina sintezėje naudojamų junginių toksiškumą ir agresyvumą) tolesni tyrimai šioje srityje papildomai motyvuoja ir išlieka ypač aktualūs iki šiol.

Reikia atkreipti dėmesį į platų aliuminio molibdato pritaikomumą, įterpiant skirtingus priedus į santykinai stabilias šių junginių kristalines struktūras [14-15]. Šie junginiai gali būti lengvai

pritaikomi kaip elektrolitai kieto kuro elementuose [16-17], elektrochemiškai aktyvūs komponentai dujiniuose jutikliuose [17], atskiri elementai lazerių technologijose [5, 14, 18-20], optiškai ir elektroniškai aktyvūs junginiai elektronikos pramonėje [11, 16], priedai katalizatoriuose ir pan.

Šio mokslinio darbo tikslas yra vandeniniu zolių–gelių sintezės metodu susintetinti vienfazius kristalinius aliuminio molibdatos, legiruotus europio (III) jonais. Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti šie uždaviniai:

- Panaudojant termogravimetrinę ir diferencinę skenuojančiąją kalorimetrinę (TG/DSC) analizę nustatyti gautųjų aliuminio molibdato nitratinų-tartratinų gelių, legiruotų europio (III) jonais, mėginių terminio skilimo mechanizmus.
- Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) metodu nustatyti susintetintų cheminių junginių kristalines fazes.
- Panaudojant skenuojančiąją elektroninę mikroskopiją (SEM) įvertinti kristalinių fazių paviršiaus morfologiją bei numanomus dalelių dydžius.
- Infraraudonosios (IR) spektroskopijos tyrimu patvirtinti gautų junginių fazinį neorganinės dalies grynumą, MoO_4^{2-} funkcinių grupių susidarymą ir M–O cheminių ryšių padėtį galutinių junginių kristalinėje gardelėje.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Remiantis moksline literatūra svarbu pažymėti, jog skirtingi metalų molibdatai pasižymi kristalinių struktūrų fazine įvairove, kuri ženkliai priklauso nuo jų sintezės būdo. Todėl šiame skyriuje bus nuosekliai aptariamasi skirtingų metalų molibdatų gavimo būdai, aliuminio molibdato kristalinės struktūros ir jų formavimosi ypatumai.

1.1. Aliuminio molibdato kristalinės struktūros ir paviršiaus morfologija

$A_2M_3O_{12}$ tipo keramikinių junginių, kuriuose A poziciją paprastai užima trivalentis metalo katijonas, o M – vietoje yra molibdenas ar volframas, terminis plėtimasis yra tiesiogiai susijęs su kristalinės gardelės faziniu virsmu, pavyzdžiui, iš monoklininės, stabilios žemesnėse temperatūrose, į ortorombinę [7, 13].

Todėl bendrai tapatinant $A_2M_3O_{12}$ molinės sudėties medžiagas akivaizdu, jog jų struktūros dažnai gali labai skirtis, kadangi A atomo vietoje esančių metalų katijonų joniniai spinduliai kinta nuo 0,535 Å aliuminio atveju iki 1,061 Å La^{3+} . Svarbu išskirti ir tai, kad M^{6+} metalas paprastai yra tetraedriškai koordinuotas deguonies atomais. Tuo tarpu trivalentis metalas A pozicijoje, priklausmai nuo jo dydžio gali būti koordinuotas nuo 6, mažesniųjų jonų atveju, iki 7, 8 atomų. Trivalenčiai p ir d grupių elementai paprastai būna koordinuoti oktaedriškai ir suformuoja monoklinines, $P 2_1/a$ erdvinės grupės, arba ortorombines, Pbcn erdvinės grupės, gardeles. Šios dvi polimorfinės kristalinės modifikacijos yra labai artimai susiję tarpusavyje, todėl tokiuose junginiuose padidintose temperatūrose stebimas fazinis perėjimas dėl kurio yra stebimas neigiamas kristalinės gardelės plėtimasis. Šis reiškinys buvo pastebėtas ir detaliau nagrinėtas tik atitinkamose ortorombinėse, Pbcn erdvinės grupės, kristalinėse modifikacijose, kurių susiformavimas labai ženkliai priklauso nuo trivalenčio metalo užimančio A pozicijas prigimties katijono dydžio [1].

1-oje lentelėje pateikiamos optimalios nevandeninio zolių-gelių sintezės metodo sąlygos skirtingų $AA'M_3O_{12}$ galutinės sudėties junginių atvejais (A=trivalentis metalo katijonas arba Mg; A'=Zr, Hf; M=Mo, W) [1].

1 lentelė. Optimalios nevandeninio zolių-gelių sintezės metodo sąlygos skirtingų AA'M₃O₁₂ galutinės sudėties junginių atvejai (A=trivalentis metalo katijonas arba Mg; A'=Zr, Hf; M=Mo, W) [1].

Junginys	A(:A'):M/mmol	Tirpiklis/mL	Reakcijos temperatūra/°C	Kristalizacijos temperatūra/°C
Al ₂ Mo ₃ O ₁₂	2:3	CHCl ₃ (10)	130	700
Sc ₂ Mo ₃ O ₁₂	2:3	CHCl ₃ (10)	130	700
Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂	1:1,5	CH ₃ CN (10)	130	500
Ga ₂ Mo ₃ O ₁₂	2:2	CH ₃ CN (10)	110	600
In ₂ Mo ₃ O ₁₂	2:3	CH ₃ CN (5)	130	600
Y ₂ Mo ₃ O ₁₂	2:3	CH ₃ CN (5)	110	450*(Pbcn); 500(Pba2)
MgZrMo ₃ O ₁₂	1:1:2,5	CHCl ₃ ; THF (8; 3)	130	600
MgHfMo ₃ O ₁₂	1:1:2,5	CHCl ₃ ; THF (8; 3)	130	600
MgZrW ₃ O ₁₂	1:1:2,5	CHCl ₃ ; THF (8; 3)	130	600
MgHfW ₃ O ₁₂	1:1:2,5	CHCl ₃ ; THF (8; 3)	130	600

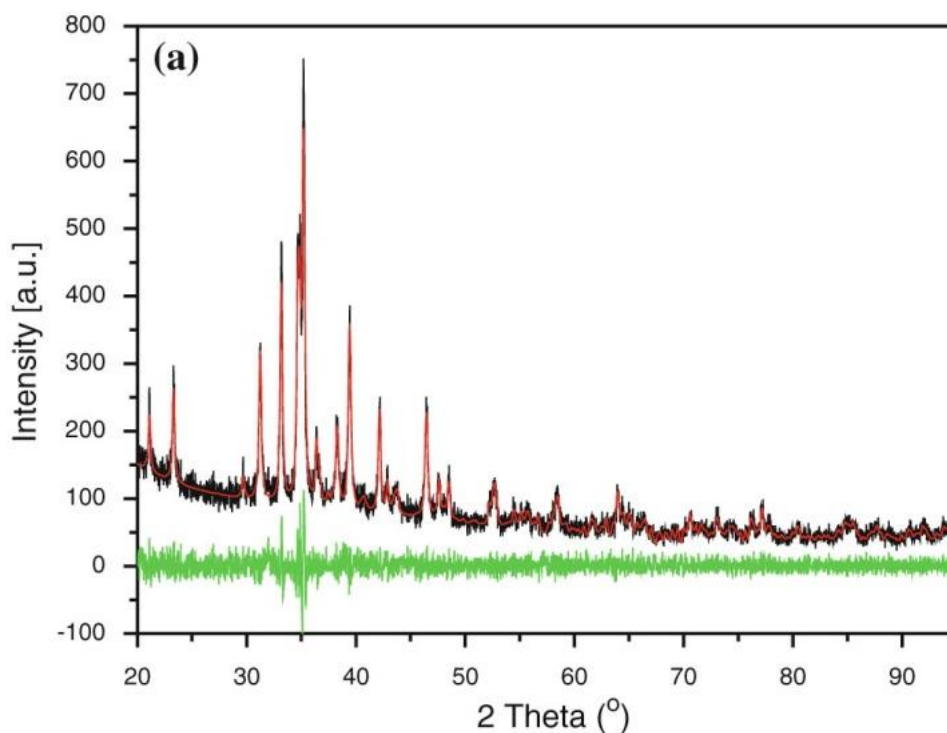
* Ši kristalinė fazė stabilu virš 550 °C temperatūros.

Komentuojant 1-oje lentelėje pateikiamus duomenis yra akivaizdu, jog daugelis junginių yra termodinamiškai stabilūs ir gaunami santykinai aukštose temperatūrose. Tiesa, kai kurie katijonai gali būti įterpti į kristalinę gardelę tik aukštose temperatūrose, nors šiuo atveju ir naudojamas žematemperatūrinis sintezės metodas. Svarbu pabrėžti ir tai, kad terminio plėtimosi koeficientas gali būti matuojamas junginiuose su pakeitimais A ir M pozicijose. Šie matavimai turi būti atliekami išskirtinai tik homogeninėms sistemoms, todėl tradicinio kietfazio sintezės metodo naudojimas yra ženklus trūkumas prieš gerokai "švelnesnę" zolių-gelių technologiją [1].

Prisco su bendraautoriais (2013) publikavo straipsnį apie ortorombinės Al₂Mo₃O₁₂ junginio kristalinės fazės, gautosios nusodinimo metodu, tyrimus. Taip pat pristatė fazinio perėjimo modelį, kuris leidžia paaiškinti sintezės metodo parinkimo įtaką terminiam plėtimosi koeficientui [21].

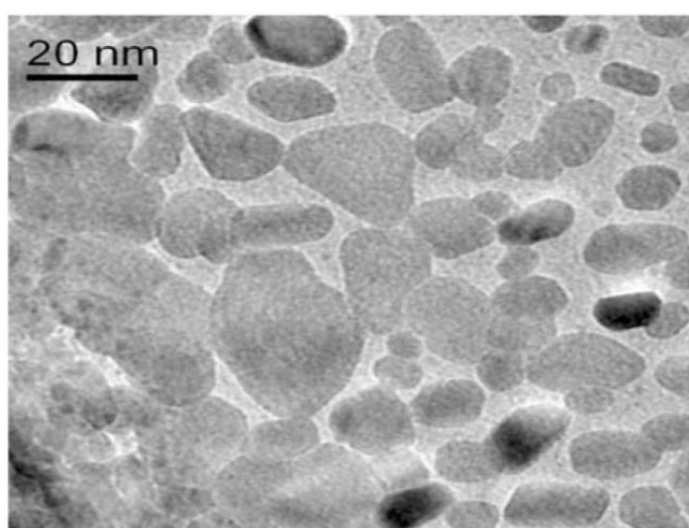
Patogiausia terminio plėtimosi koeficientą apskaičiuoti pasitelkiant rentgeno difrakcinę analizę atliekamą Siemens D-5000 difraktometru (Bruker advanced senesniu analogu), o gautuosius rezultatus: kiekybinę kristalinių fazių ir dalelių tarpusavio įtempimų analizę, apdorojant Le Bail metodu su Topas-Academic programine įranga [21].

Šiuo atveju, Prisco aliuminio molibdatą susintetino 750 °C temperatūroje per 5 valandas, o XRD analizė (1 Pav.) aiškiai parodė vienfazio monoklininės kristalinės gardelės Al₂Mo₃O₁₂ susidarymą, kuriame Le Bail analizė užfiksavo vidutinį dalelių dydį lygų 40 nm [21].



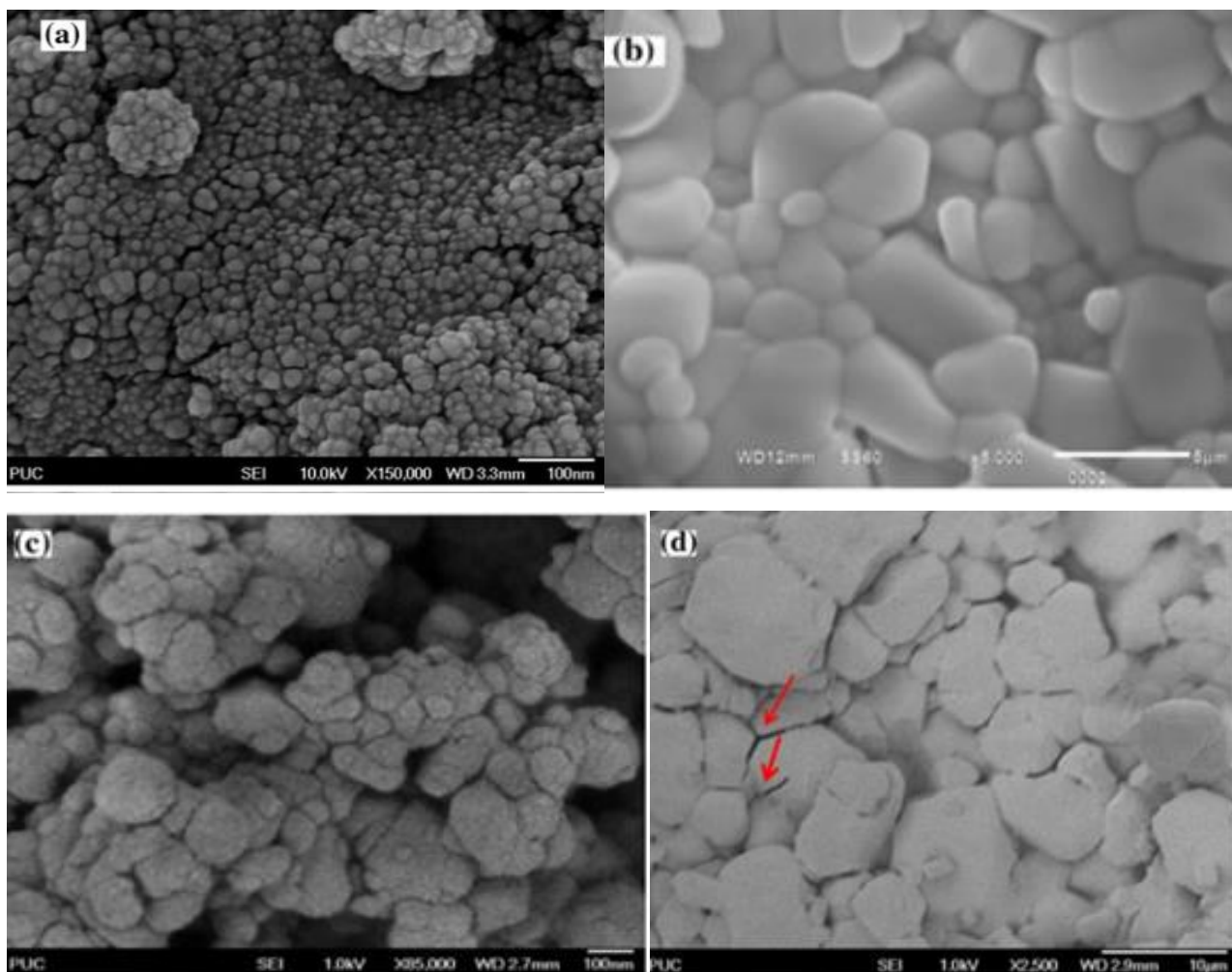
1 Pav. Monoklininio ($P2_1/a$) $Al_2Mo_3O_{12}$ rentgeno spindulių difraktograma. Juoda spalva pažymėta originali XRD kreivė, raudona – matematiškai apskaičiuotoji, o žalia – skirtumas tarp raudonos ir juodos kreivių [21].

Tiesa, SEM (skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos) analizė parodė, jog gautųjų dalelių dimensijos yra mažesnės nei 40 nm, o tai patvirtino TEM (peršviečiamosios elektroninės mikroskopijos) rezultatai (2 Pav.), kurioje išskiriamos 3 – 50 nm dydžio dalelės [21].



2 Pav. $Al_2Mo_3O_{12}$ junginio nanomiltelių gautų nusodinimo metodu, 750 °C temperatūroje po 5 valandų kaitinimo, TEM nuotrauka [21].

Palyginimui 3 paveiksle pateiktose SEM nuotraukose akivaizdu, jog skirtingais metodais gautųjų monoklininio aliuminio molibdato paviršiaus morfologija ženkliai skiriasi. 3 Pav. (a) dalyje $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ gautas nusodinimo metodu paviršius yra sudarytas iš smulkių nanometrines eilės sferinės formos dalelių. Tuo tarpu panaudojant zolių-gelių metodą (3 Pav. (b)) ir pavyzdį kaitinant $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje jau susiformuoja gerokai didesnės nuo 1 iki kelių μm dydžio dalelės. Kita vertus, šių mėginių daleles pabandžius supresuoti ir papildomai kaitinti aukštesse temperatūrose, akivaizdu, jog nanodalelės yra linkusios suaugti į kelių šimtų nanometrų dydžio aglomeratus (3 Pav. (c)), o atitinkamos mikrometrinės dalelės – į keliolikos ir keliasdešimties μm dydžio sukibusius tarpusavyje kristalines kilmės darinius [21].

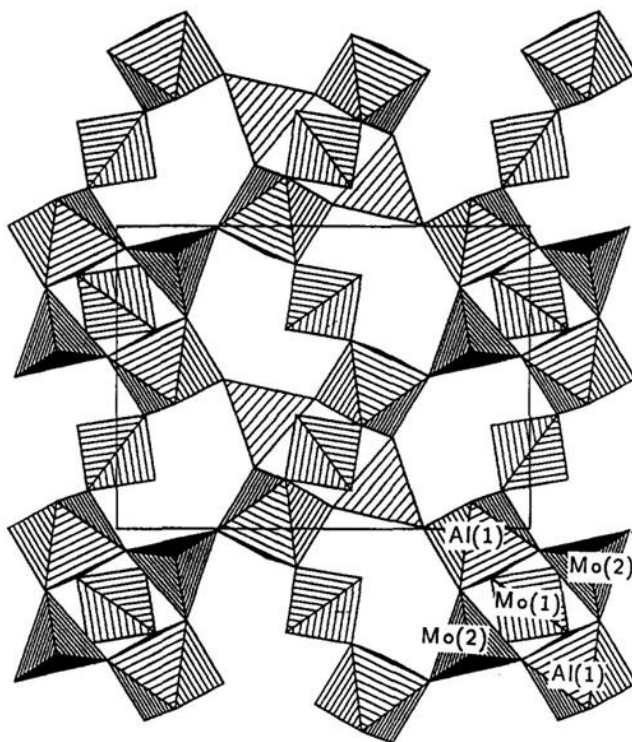


3 Pav. (a) Aliuminio molibdato nanomiltelių gautų nusodinimo metodu $750\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 5 valandas kaitinant ore, (b) mikrometrinių $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ kristalų gautų zolių-gelių metodu $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje kaitinant 30 minučių, (c) papildomai sukepintų aukštoje temperatūroje nanodalelių ir (d) papildomai sukepintų aukštoje temperatūroje mikrokristalų SEM nuotraukos (raudonomis rodyklėmis parodytos tarpkristalinės ribos) [21].

Tuo tarpu Harrison dar 1995 metais publikavo straipsnį apie β - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ arba ortorombinio aliuminio molibdato gavimą kietafazės sintezės metodu, kuomet stechiometriniai pradinių junginių kiekiai buvo kaitinami nuo 48 valandų iki 1 savaitės 700 °C temperatūroje ore platininiuose tigluose. Atlikus gautojo junginio XRD analizę nustatyta, jog susintezuotoji medžiaga buvo vienfazė, o difraktogramų Rietveld analizė parodė, jog išsikristalino ortorombinis β - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, kurio molekulinė masė lygi 533,78, erdvinė grupė Pbcn (Nr. 60), gardelės parametrai: $a=12,5547(4)$ Å, $b=9,0214(3)$ Å, $c=9,1035(3)$ Å ir gardelės tūris – 1031,08(9) Å³ [22].

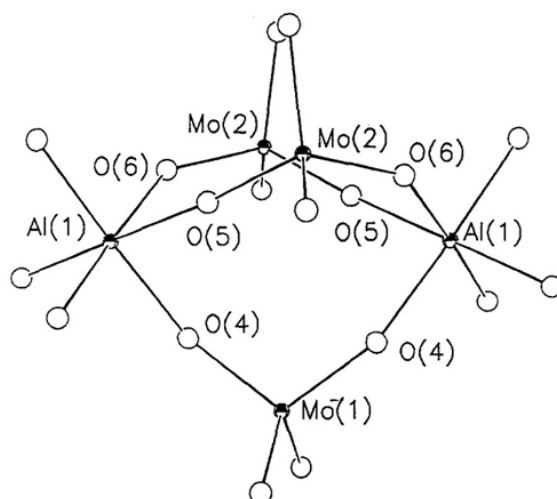
Šiuo atveju beta-aliuminio molibdatas kristalinasi į ortorombinę kristalinę gardelę, kuri yra izostrukūrinė ortorombiniam skandžio volframatui. Šioje kristalinėje struktūroje kampuose išsidėstę MO_6 ir XO_4 grupės tarpusavyje susijungusios M–O–X cheminiais ryšiais [22].

Kaip parodyta 4 paveiksle aliuminis yra susijungęs su šešiais deguonimis cheminiais ryšiais sudarydamas AlO_6 struktūrinius vienetus [22].



4 Pav. β - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ struktūros [010] plokštumos tetraedrai [22].

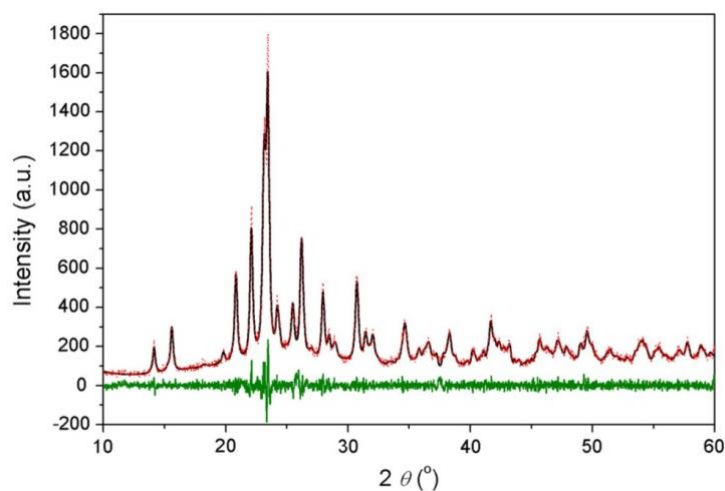
Labiau charakteringame β - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ struktūros fragmente (5 Pav.) matyti, jog aliuminio poros oktaedrai yra išsidėstę vienoje plokštumoje su trimis MoO_4 funkcinėmis grupėmis, kuriose molibdenas yra dvejose skirtingose padėtyse: 1 \times Mo(1) ir 2 \times Mo(2) [22].



5 Pav. β - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ struktūros $\text{AlO}_6/\text{MoO}_4$ funkcinių grupių fragmentų išsidėstymas [22].

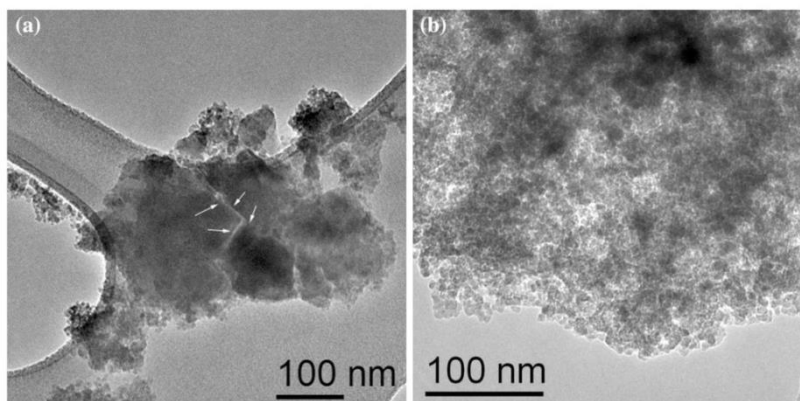
Šioje AlO_6 atomų grupėje cheminis ryšys tarp aliuminio ir deguonies ($d_{\text{vid}}=1,892(3)$ Å) yra artimas joninių spindulių vidurkiui ($\text{Al}^{\text{III}}_{\text{vid}}-\text{O}=1,87$ Å), tuo tarpu, abu molibdeno atomai β - $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ struktūroje tetraedriškai koordinuoti keturiais deguonimis: $\text{Mo}(1)-\text{O} = 1,740(3)$ Å ir $\text{Mo}(2)-\text{O} = 1,740(2)$ Å. Valentinių kampų tarp Al–O–Al jungčių vidurkis yra lygus $156,7^\circ$ [22].

Kita mokslininkų grupė vadovaujama Soares (2014) taip pat atliko aliuminio molibdato sintezę nusodinimo metodu. Jiems, panašiai kaip Prisco su bendradarbiais, taip pat pavyko gauti vienfazį monoklininės kristalinės gardelės $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ junginį. Pasitelkus PDF 01-089-8579 kortelėje esančia informacija ir atlikus XRD difraktogramos (6 Pav.) analizę Le Bail metodu nustatyta, jog vidutinis kristalų dydis siekia 70 nm [12].



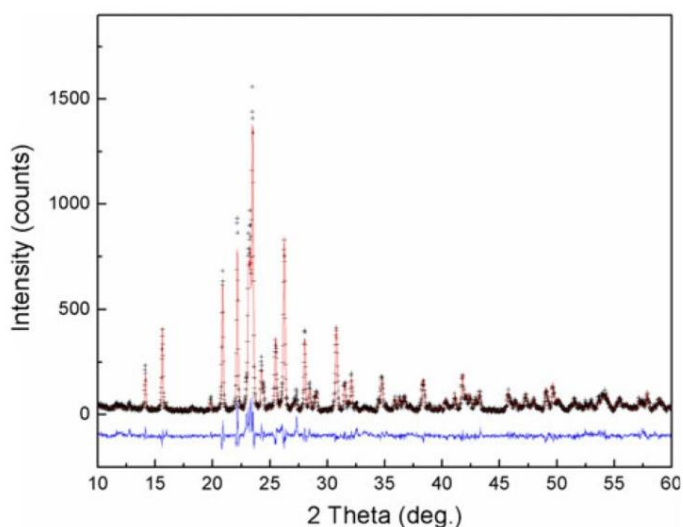
6 Pav. Monoklininio $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ rentgeno spindulių difraktograma. Juoda spalva pažymėta originali XRD kreivė, raudona – matematiškai apskaičiuotoji, o žalia – skirtumas tarp raudonos ir juodos kreivių [12].

Palyginus šiuos rezultatus su TEM nuotraukomis (7 pav.), kuomet užfiksuotos nanometrinės eilės 50 – 200 nm dydžio dalelės su 10 nm nanokristalitais, tapo akivaizdu, jog nusodinimo metodu galima sėkmingai gauti labai mažas aliuminio molibdato daleles [12].



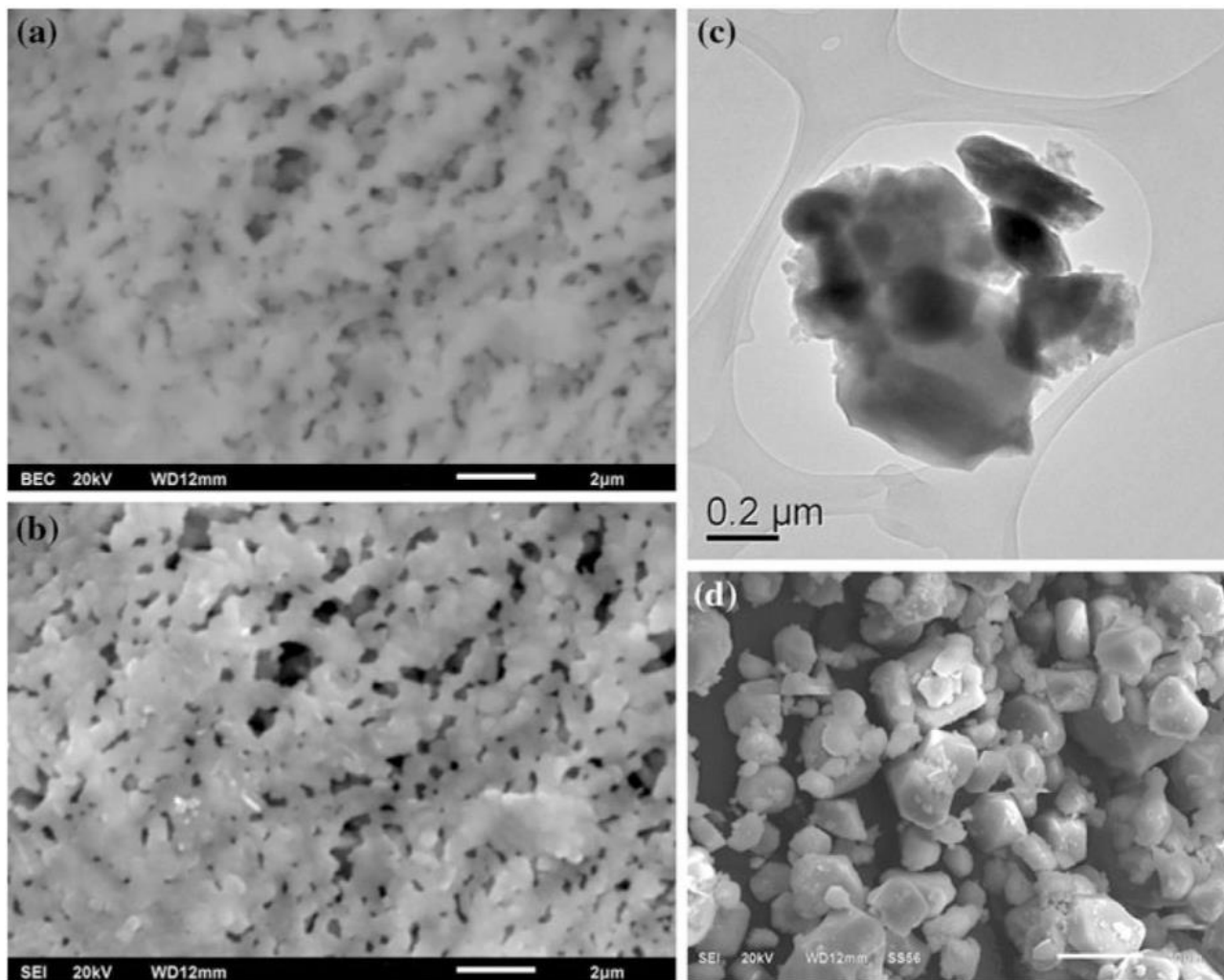
7 Pav. (a) Aliuminio molibdato nanomiltelių, gautų nusodinimo metodu 50 – 200 nm nanodalelės, (b) šio junginio 10 nm dydžio nanokristalitai, TEM nuotraukos (rodyklėmis pažymėtos stambesnės nanodalelės) [12].

Galiausiai Miller su bendraautoriais 2011 metais publikavo straipsnį apie aliuminio molibdato sintezę zolių-gelių metodu, zolių-gelių procese naudojant polivinilo alkoholį (PVA) kaip kompleksus su metalais sudarantį reagentą. Sumaišius pradinius reagentus moliniu santykiu 1:8 (Mo:PVA) jau 600 °C temperatūroje po 20 minučių kaitinimo pavyko susintezuoti $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, kurio rentgeno spindulių difraktogramų analizė leido patvirtinti šio $P2_1/a$ monoklininės erdvinės grupės junginio susiformavimą (8 Pav.). Šie rezultatai buvo palyginti su kietafazės sintezės metu gauto vienfazio aliuminio molibdato rezultatais, kurie visiškai sutapo [9].



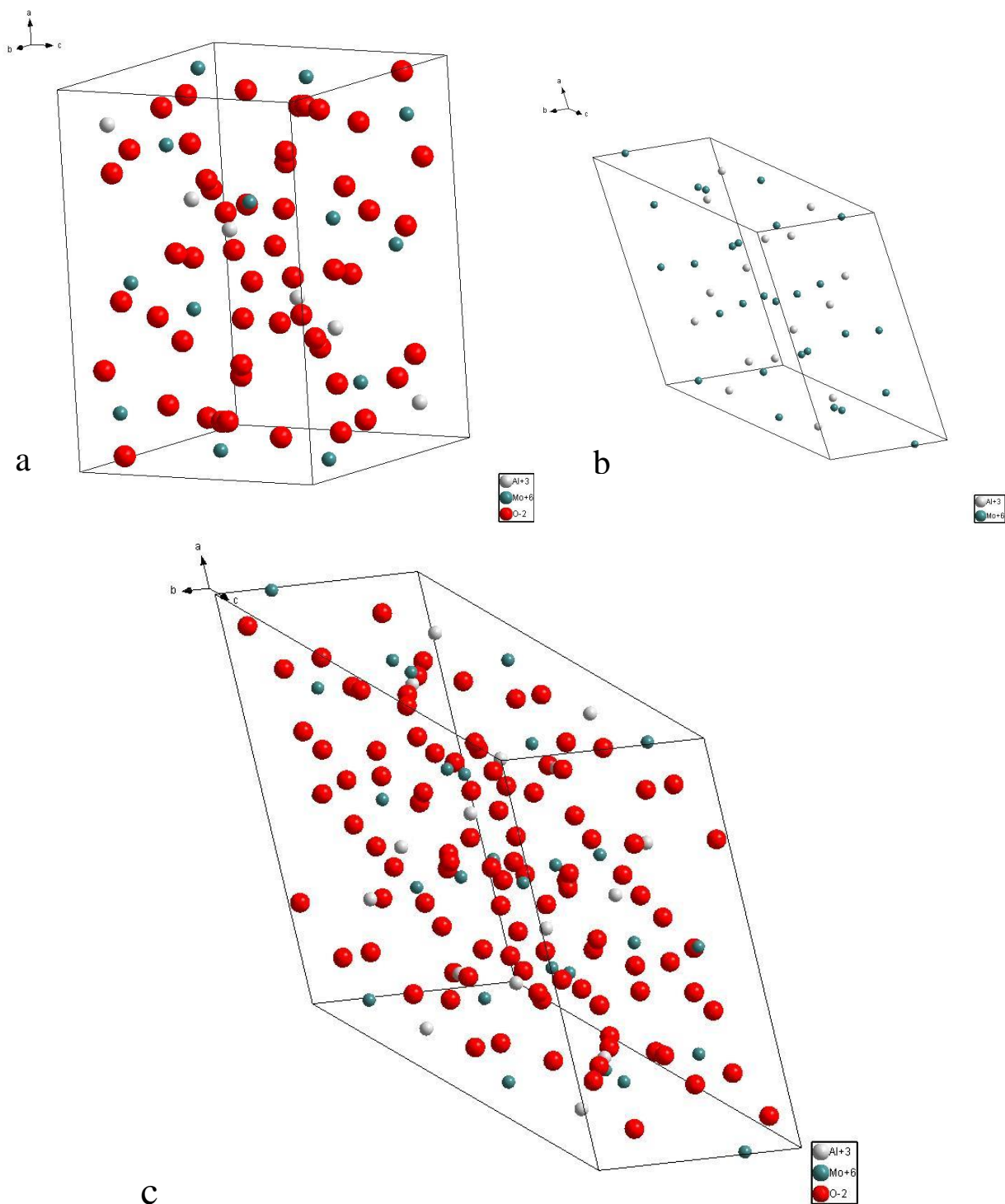
8 Pav. Monoklininio $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ gauto zolių-gelių metodu rentgeno spindulių difraktograma. Juoda spalva pažymėta originali XRD kreivė, raudona – metematiškai apskaičiuotoji, o mėlyna – skirtumas tarp raudonos ir juodos kreivių [9].

XRD difraktogramos analizė su Topas-Academic programine įranga parodė, jog gautųjų kristalų vidutinis dydis siekė 300 nm. Šiuos rezultatus patvirtino SEM nuotraukos (9 Pav. (a) ir (b)), kuriose užfiksuotos netaisyklingos formos kelių šimtų nanometrų dalelės. TEM analizė (9 Pav. (c)) patvirtino SEM ir XRD analizių metu gautuosius rezultatus [9].



9 Pav. (a) ir (b) aliuminio molibdato darinių gautų zolių-gelių metodu 600 °C temperatūroje 20 minučių SEM nuotraukos, (c) ir (d) šio junginio TEM nuotraukos [9].

10 paveiksle yra pateiktos abi charakteringosios $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ junginio kristalinės gardelės. Kaip matyti iš paveikslo (a) dalies, $\beta\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ junginys kristalinasi į ortorombinę kristalinę gardelę, kuriai būdinga Pbcn(60) erdvinė grupė su $a=12,5547(4)$ Å $b=9,0214(3)$ Å $c=9,1035(3)$ Å gardelės parametrais. 10 paveikslo (b) ir (c) dalyse pateiktos monoklininėje aliuminio molibdato kristalinėse struktūrose išskiriami elementarieji narveliai su skirtingais atomais [22-24].



10 Pav. Aliuminio molibdato ($\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$) kristalinės struktūros: a) ortorombinė ($\beta\text{-Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$), b) monoklininė (su aliuminio ir molibdeno atomais) ir c) monoklininė (su aliuminio, molibdeno ir deguonies atomais) [22-24].

Apibendrinant literatūroje surinktus duomenis apie aliuminio molibdato kristalines struktūras yra akivaizdu, jog duomenų šias struktūras yra mažai, todėl visi tyrimai susiję su kristalinių fazių gavimu yra labai aktualūs.

1.2. Aliuminio molibdato sintezės metodai

Šiame skyriuje bus apžvelgiami dažniausiai naudojami sintezės metodai skirti aliuminio molibdato sintezei. Pats seniausias ir plačiausiai naudojamas yra kietafazės sintezės būdas, tačiau žinomi ir kiti naujesni: zolių-gelių bei nusodinimo, kurie taip pat pateikiami žemiau esančioje lentelėje [1]. Vienas iš seniausiai naudojamų ir geriausiai žinomų metodų gauti šiems junginiams yra kietafazės sintezės metodas, kuomet pradinių reagentų oksidai sutrinami ir iškaitinami specifinėje temperatūroje. Šis būdas yra vienas iš plačiausiai pritaikomų dėl metodikos paprastumo, kuomet didžiausi reikalavimai yra pradinio junginio homogeniškumas bei naudojama kaitinimo krosnis. Tačiau kietafazės sintezės metodas yra energetiškai netaupus dėl aukštos kaitinimo temperatūros bei pasižymi priemaišinėmis fazėmis ir reikalauja kelių kaitinimų produkto išgryninimui [25-27].

Zolių-gelių sintezės metodas priešingai nei kietafazės sintezės yra energetiškai taupesnis ir gaunami junginiai yra homogeniškesni. Šiame metode vyksta pradinių medžiagų monomerų konversija į koloidinį tirpalą kuris tampa pagrindu formuoti vienfazi kristalinei fazei. Šis sintezės metodas leidžia gaunamą produktą gana lengvai legiruoti įvairiomis priemaišomis, šitaip keičiant gauto junginio savybes [1, 6]. Kitas populiarus sintezės metodas, kuris nereikalauja brangios aparatūros ir sudėtingų sintezės sąlygų yra nusodinimo metodas, kuriuo įmanoma susintezuoti gerokai mažesnes daleles nei kietafazės sintezės metodu. Šiuo atveju, parenkamas tirpiklis, kuriame ištirpinami atskiri galutinio junginio komponentai, dažniausiai reikalingų metalų druskos. Po to, gautasis reakcijos mišinys maišomas, gali būti pašildomas. Po kelių valandų susiformavusios nuosėdos filtruojamos bei praplaunamos etanoliu, acetonu ar vandeniu, kurių pagalba pašalinami nesureagavę reakcijos produktai [12].

Tuo tarpu kristalų auginimo metodas taip pat sėkmingai naudojamas įvairių metalų molibdatų sintezei. Kristalų auginimas atliekamas kaitinant homogenizuotus miltelius aukštose temperatūrose deguonies aplinkoje ir atmosferiniame slėgyje. Kaitinimo režimas paprastai parenkamas taip, kad palaiptai susidarytų pradinių reagentų lydalai iš kurių pradeda formotis galutinio junginio kristalai. Gautieji produktai ataušinami ir ištirpinami karštame vandenyje ar druskos rūgšties tirpale iš kurių vėliau išekstrahuojami aliuminio molibdato kristalai. Šiuo metodu gaunamų kristalų augimo greitis priklauso nuo atskirų komponentų tirpumo. Kuo didesnis tirpumo laipsnis, tuo gaunami didesni kristalai. Šis metodas taip pat patogus ir tuo, kad juo taip pat galima atlikti susintetintų junginių kristalinių fazių legiravimus retųjų žemių elementų oksidais [28].

Visi detalieji aprašytieji aliuminio molibdato sintezės metodai su kaitinimo temperatūromis, laikais, svarbiausiais parametrais, pagalbiniais junginiais ir kitomis sąlygomis yra pateikti 2-oje lentelėje.

2 lentelė. Aliuminio molibdatų sintezės metodai

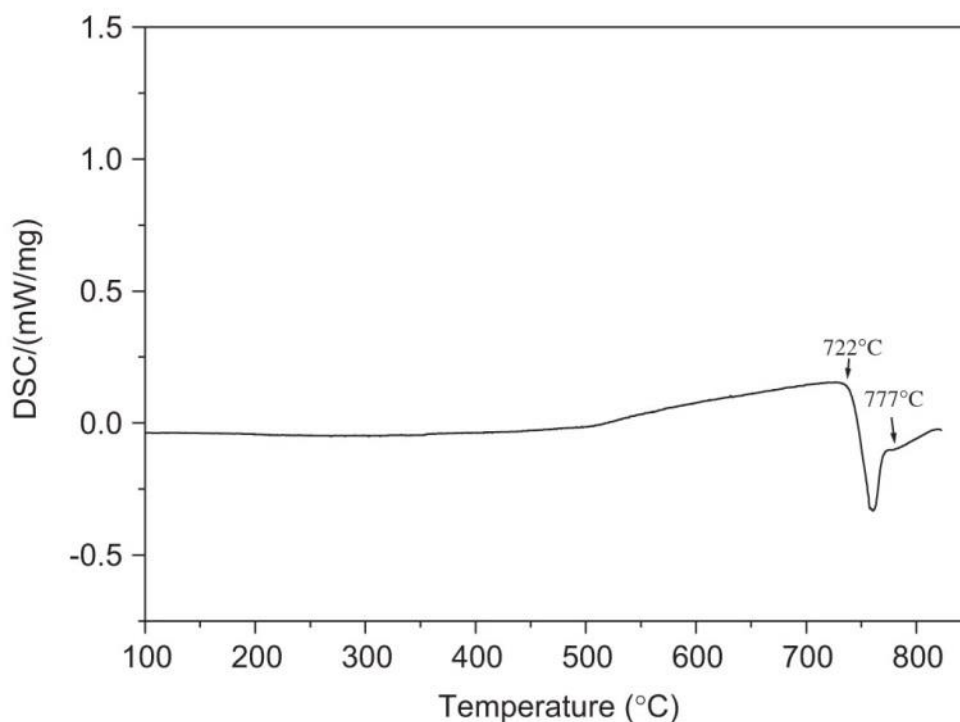
Junginys	Sintezės metodas	Sintezės sąlygos	Literatūros šaltinis
$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	zolių–gelių	Kaitinta 20 min. 600 °C, 15 min. 700°C temperatūrose; kompleksus su metalais sudarantis reagentas – PVA (polivinilalkoholis), pradinės medžiagos: aliuminio nitratas ir amonio molibdatas.	[9]
$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ir $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{xCo}$	kietafazė	$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ milteliai gauti kaitinant 2 dienas 750 °C temperatūroje, vėliau gautasis produktas maišomas su kobaltu santykiu $\text{Co}/\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3 = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8$ ir 1, o reakcijos mišinys papildomai kaitintas 3 dienas 750 °C temperatūroje.	[27]
$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	nusodinimo	$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ milteliai gauti iš aliuminio nitrato nonahidrato ir amonio molibdato tetrahidrato. Papildomai nusodinimo sąlygoms pagerinti naudotas natrio šarmas ir viniltrimetoksisilanas.	[12]
$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ pakeistas kobaltu ir cirkoniu	kietafazės	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MoO_3 , CoO ir ZrO_2 pradiniai oksidai buvo maišomi stechiometriniais kiekiais tarpusavyje ir kaitinami 800 °C temperatūroje 10 valandų oro atmosferoje.	[13]
$\beta\text{-Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	kietafazės	Pradiniai oksidai kaitinti 1 savaitę 700°C temperatūroje.	[22]
$\text{Cr}^{3+}:\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$	kristalų auginimo tirpale	Reakcijos produktas buvo kristalinamas dvi dienas 30 °C temperatūroje iš reakcijos mišinio	[2]
$\text{Cr}^{3+}:\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$	kristalų auginimo tirpale	$\text{Cr}^{3+}:\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ kristalai buvo užauginti iš $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ lydalo, kurie inkongruentiškai lydosi 722 °C temperatūroje	[28]
Chromu legiruoti $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$	terminio auginimo	Kristalai gauti terminio auginimo metodu pagal Kletsov metodiką	[4]

Apibendrinant šiame skyriuje pateikiamus rezultatus galima tvirtai teigti, jog aliuminio molibdato sintezės metodų intervalas nėra platus, todėl tolimesni tyrimai ir papildomų junginių gamybos technologijų paieška šioje srityje yra itin aktualūs.

1.3. Aliuminio molibdato ir jo junginių terminė analizė

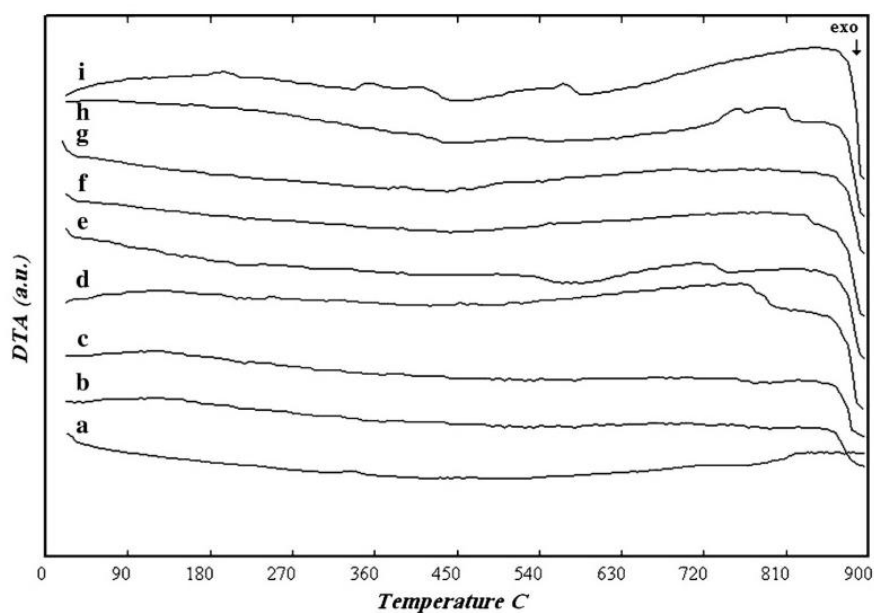
Terminė aliuminio molibdato ir šarminių metalų aliuminio molibdatų analizė yra stiprus metodas galutinių junginių formavimosi ypatumų ir jų terminių savybių tyrimams. Todėl šiame skyriuje bus apžvelgiami mokslinėje spaudoje publikuoti atitinkamų junginių terminės analizės rezultatai.

Žemiau pateiktame 11 paveiksle pavaizduotas kalio aliuminio molibdato legiruoto chromo (III) jonais diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos rezultatai, kuriuose aiškiai išskiriama endoterminė smailė 722 – 777 °C temperatūros intervale. Manoma, jog šioje stadijoje kaitinamas kalio aliuminio molibdatas legiruotas chromu visiškai išsilydo [28].



11 Pav. Cr³⁺:KAl(MoO₄)₂ junginio DSC kreivė [28].

Tuo tarpu 12 paveiksle yra pateikiamos Al₂Mo₃O₁₂ miltelių gautų 2 dienas kaitinant 750 °C temperatūroje, vėliau juos papildomai maišant su kobaltu santykiu Co/Al₂(MoO₄)₃ = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8 ir 1, toliau kaitinant 3 dienas 750 °C temperatūroje, DSC analizės rezultatai [27].



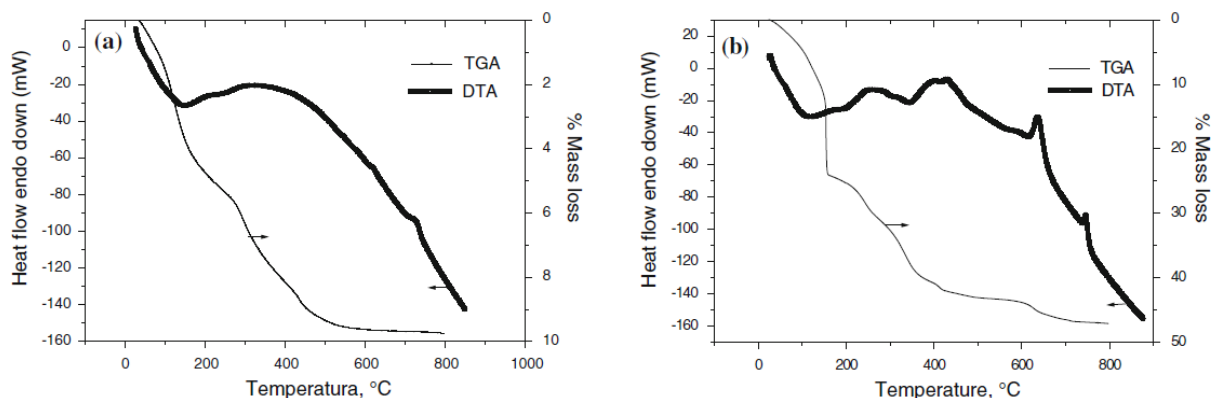
12 Pav. $x\text{Cr}^{3+}:\text{Al}(\text{MoO}_4)_2$ junginio DSC kreivės: (a) $\text{Al}(\text{MoO}_4)_2$ (b) $x=0,1$ (c) $x=0,2$ (d) $x=0,3$ (e) $x=0,4$ (f) $x=0,5$ (g) $x=0,6$ (h) $x=0,8$ (i) $x=1$ [27].

Diferencinės skenuojančiosios kalorimetrinės analizės rezultatai aiškiai parodo, jog grynas aliuminio molibdatas iki 900 °C išlieka stabilus (lyd. temp. 940 °C), tačiau legiruojančio priedo įvedimas jau ties 870 °C sukuria sąlygas junginio lydymuisi, ką puikiai atspindi paveiksle pateiktų kreivių endoterminis pobūdis [27]. Tuo tarpu kokybinė šios sintezės junginių analizė yra pateikta 3 lentelėje.

3 lentelė. $\text{Co}/\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ komponentų molinis santykis išskaičiuotas iš XRD analizės duomenų [27].

Molinis santykis $\text{Co}/\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	Kiekybinė fazinė analizė
0	100% $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$
0,1	98% $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ + 2% CoMoO_4
0,2	84% $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ + 16% CoMoO_4
0,3	82% $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ + 18% CoMoO_4
0,4	74% $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ + 26% CoMoO_4
0,5	70% $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ + 30% CoMoO_4
0,6	62% $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ + 38% CoMoO_4
0,8	60% $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ + 39% CoMoO_4 + 1% MoO_2
1	41% $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ + 56% CoMoO_4 + 3% MoO_2

Tuo tarpu Prisco ir kt. (2013) pasitelkdami vandeninio nusodinimo ir zolių-gelių sintezės metodus ir ištyrę gautus miltelius termogravimetrinės ir diferencinės terminės analizės metodais nustatė, jog vandeninio nusodinimo sintezės metodu aliuminio molibdato kristalinė fazė gaunama ties 730 °C (13 pav. a) temperatūra, o zolių-gelių sintezės metodu ties 745 °C (13 pav. b) temperatūra [21].



13 Pav. $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ junginių gautų nusodinimo (a) ir zolių-gelių (b) sintezės metodais termogravimetrinės ir diferencinės terminės (TGA/DTA) analizės kreivės[21].

Apibendrinant literatūroje pateikiamus aliuminio molibdato terminės analizės rezultatus akivaizdu, jog šis junginys stabilus iki 1000 °C temperatūros. Tuo tarpu įvairūs priedai mažina aliuminio molibdato stabilumą, o tai tiesiogiai susiję su priemaišinių fazių atsiradimu trikomponenčio oksido matricoje.

1.4. Daugiafunkcinių medžiagų panaudojimo sritys

Apžvelgiant aliuminio molibdato bei $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ grupės junginių sintezės metodus nereikėtų pamiršti ir jų panaudojimo galimybių. Dėl šios junginių grupės cheminio lankstumo, leidžiančio keisti A junginių trivalenčiais pereinamosios eilės metalų jonais arba retaisiais žemės elementų jonais, galima išgauti tokias junginio savybes kurių norime.

Neigiamo terminio plėtimosi (NTP) keramikos jau nuo 1990-ųjų susilaukė dėmesio dėl savo unikalių panaudojimo sričių. Mokslininkai pastebėjo, kad $\text{A}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ grupės junginiai kurie turi ortorombinę kristalinę fazę pasižymi šiomis savybėmis [29]. Taigi ortorombinės kristalinės fazės aliuminio molibdato keramika gali būti panaudojama kaip dispersinė fazė termoplastiniuose polimeruose, kurie pasižymi prastu matmenų stabilumu kintant temperatūrai, šitaip pagerinant kompozito atsparumą terminei įtakai. Tokie kompozitai gali būti panaudojami elektronikos gamyboje, kuomet elektrinės schemas yra apdengiamos polistirenu ar epoksinėmis dervomis,

geomembranose, vandens ir dujų vamzdynuose, bei klijuose kur terminiai pokyčiai turėtų neigiamą įtaką [12, 21].

Aluminio molibdato struktūrinės fazės keitimasis iš monoklininės į ortorombinę veikiant termiškai turi įtakos šios medžiagos terminiui plėtimuisi ir jis tuomet vyksta netolygiai. Dėl šių savybių stebimi optiniai pokyčiai temperatūriniame intervale [13].

$A_2M_3O_{12}$ grupės junginiai legiruoti retaisiais žemės elementų jonais yra panaudojami šviestukų gamyboje sukuriant „šiltą“ baltą šviesą. Molibdatai, volframatai ir aluminatai legiruojami europio jonais ir taip išgaunami raudonos šviesos fosforai kure reikalingi šiuose šviestukuose [30-32].

Viena iš plačiausių molibdeno panaudojimo sričių yra katalizatorių gamyboje.

Apibendrinant skyriaus informacija galime teigti, kad $A_2M_3O_{12}$, tarp kurių ir aluminio molibdatas, yra naudojami daugelyje pramonės sričių ir turi perspektyvių panaudojimo sričių pakeičiant šiuolaikines medžiagas.

2. EKSPERIMENTO METODIKA

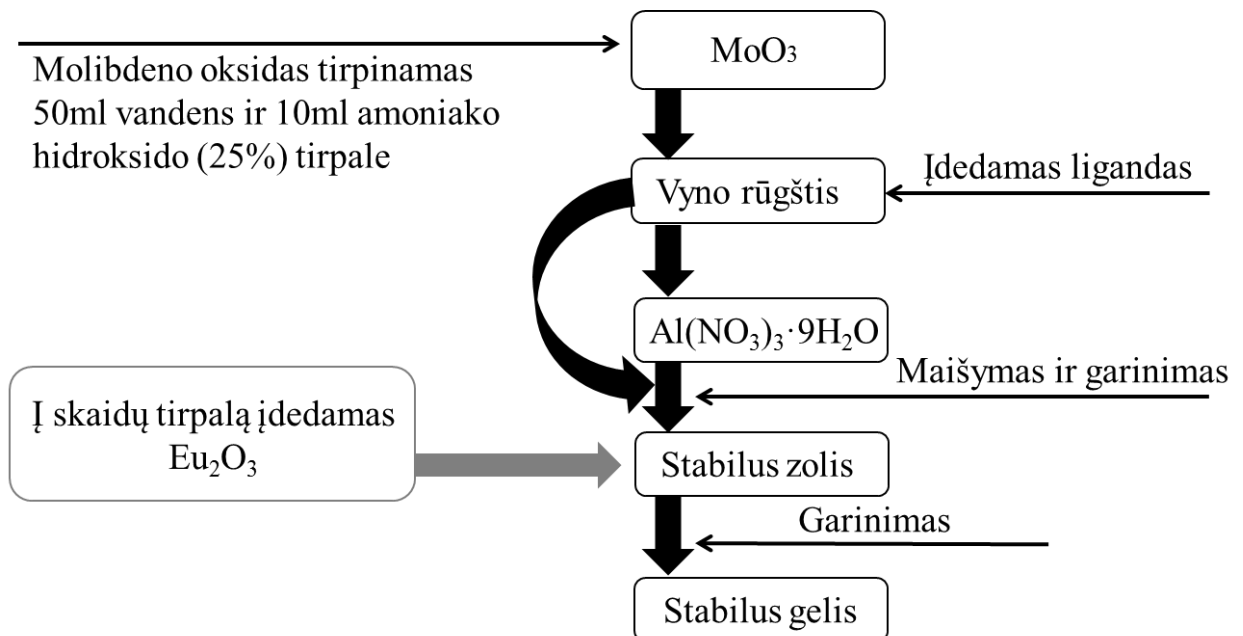
Aptarus publikuotą mokslinę literatūrą, šiame skyriuje bus aprašomi tiriamojo darbo metu, laboratorijoje, naudoti reagentai, apibendrinama sintezių eiga bei trumpai aptariami analizės prietaisai ir aparatūra, kurie buvo naudojami tiriant susintezuotas medžiagas.

2.1. Reagentai

Darbe junginių sintezei buvo naudoti šie reagentai: molibdeno (VI) oksidas MoO_3 (99,95 % Alfa Aesar), aliuminio (III) nitratas nonahidratas $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (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); europio (III) oksidas (99,99%, Alfa Aesar).

2.2. Sintezė

Bendra aliuminio molibdato, legiruoto europio (III) jonais, sintezės schema yra pateikta 14 paveiksle, kur matome kuriame sintezės etape įdedamas specifinis europio oksido kiekis, kad gautume gelyje Eu^{3+} jonai sudarytų 0,5; 1; 2; 4; 8 ar 16 procentų masės dalies.



14 Pav. $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0; 0,5; 1; 2; 4; 8; 16$) junginių sintezės schema

Sudėtingiausia sintezės stadija yra homogeniško vandeninio tirpalo gamyba, kadangi molibdeno oksidas tirpsta šarmų tirpaluose, tuo tarpu, aliuminio jonai tokioje terpėje lengvai hidrolizuoja sudarydami netirpų hidroksidą. Todėl prieš supilant ištirpintą aliuminio nitratai į ištirpusį molibdeno oksidą yra įdedama vyno rūgštis, kuri naudojama kaip kompleksus su metalais sudarantis reagentas, kuris užkompleksina visus tirpale esančius jonus, tokiu būdu neleisdamas net ir kintant tirpalo pH susidaryti netirpiems junginiams. Taip pat dėka vyno rūgšties gaunamos rūgštinės terpės europio oksidas lengviau tirpsta tirpale.

Šiuo metodu gaunami zoliai yra išgarinami ant kaitlentės iki kol susidaro geliai, kurie papildomai džiovunami pora valandų 80 °C krosnyje. Išdžiovinti geliai sutrinami grūstuvėje ir gauti milteliai papildomai kaitinami 400, 500, 600, 700, 800 °C temperatūrose. Po kaitinimo gauta medžiaga pakartotinai sutrinama grūstuvėje iki kol gaunami purūs milteliai.

Gautų miltelių kristališkumas buvo tirtas Rentgeno spindulių difraktometru (XRD), paviršiaus morfologija įvertinta skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu (SEM), o cheminių ryšių savitieji virpesiai išmatuoti FT-IR spektrometru. Taip pat zolių-gelių metodu susintezuotų Al-Mo-O, legiruočių įvairiais europio jonų kiekiais, nitratinų-tartratinų gelių terminio skylimo mechanizmai įvertinti termogravimetrinės (TGA) ir diferencinės kalorimetrinės (DSC) analizės pagalba.

2.3. Tyrimų aparatūra

Termogravimetrinei analizei atlikti buvo naudotas Perkin Elmer STA6000 prietaisas. Mėginio, kurio masė artima 5 mg, TG ir DSC analizė atlikta nustačius tokią programą: temperatūros intervalas nuo 30 iki 950 °C, temperatūros kėlimo greitis 20 °C/min, oro srautas 20 mL/min.

Termogravimetrinės ir diferencinės kalorimetrinės (TGA/DSC) analizės eiga: nustatoma bazinė linija, atliekant terminės analizės etapus be tiriamos medžiagos; korundinis (Al₂O₃) tiglyukas uždedamas ant laikiklio, tada į jį špateliu įdedamas nedidelis kiekis tiriamosios medžiagos; tiriamoji medžiaga pasveriami mikrosvarstyklėmis; tiglyukas įleidžiamas į krosnį; krosnyje oro dujų pagalba palaikoma oksidacinė atmosfera; nustatomas temperatūros režimas – nuo 30 °C iki 950 °C, 20 °C/min greičiu; paleidžiamas kaitinimas; ataušinus krosnį likusi medžiaga išimama iš tiglyuko ir tiglyukas išvalomas.

Aliuminio molibdato, legiruoto europio (III) jonais, analizei naudotas skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM) *Hitachi TM3000* (Japonija) bei *ZEISS EVO* (Vokietija). Mėginio paruošimas ir matavimas atliekamas šia seka: ant stovelio užklijuojamos anglies lipnios juostos juostelės (tiek kiek mėginių bus matuojama); ant anglies juostelių su mentele užberiami ir priklijuojami nedideli kiekiai miltelių; mėginio perteklius pašalinimas suspausto oro srove; sureguliuojamas stovelio aukštis; tiriamieji mėginiai patalpinami į matavimo prietaisą, stovelis sureguliuojamas taip, kad būtų nulinėje

padėtyje; prietaisas išvakuojamas; kompiuteryje įjungiamą programa; pagal SEM nuotrauką identifikuojamas mėginio numeris, nuotraukai gauti pasirenkamos vietos, kur matomi medžiagos kristalai; padaromos skirtingų didinimų SEM nuotraukos.

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD) buvo panaudota junginių kristalinei sudėčiai nustatyti. Susintezuotų miltelių rentgenogramos užrašytos standartiniu 1.5 2θ /min greičiu su Rigaku MiniFlex II difraktometru naudojant $\text{CuK}_{\alpha 1}$ spinduliuotę. Mėginių XRD analizė atliekama taip: paruošiamas mėginių laikiklis taip, kad įdėti milteliai iš jo neiškristų pavertus 90° kampu; labai svarbu, kad mėginio paviršius būtų laikiklio kraštų aukštyje, priešingu atveju, analizės rezultatai bus netikslūs: bus stebimas 2 teta kampų poslinkis ir gaunamų smailių dubliavimasis; tinkamai paruoštas mėginys su laikikliu magneto pagalba užfiksuojamas difraktometro laikiklyje, uždaromos durelės ir kompiuterinės programos pagalba paleidžiamas matavimas, kuris trunka apie 8 minutes; gautoji mėginio Rentgeno spindulių difraktograma apdorojama PDXL programa, kurios pagalba identifikuojama mėginio kristalinė fazinė sudėtis.

Infraraudonosios spektroskopijos analizė (FT-IR) buvo panaudota M-O cheminių ryšių savitųjų virpesių nustatymui gautose kristalinėse gardelėse ir galimai amorfinėse fazėse. Susintezuotų miltelių FT-IR spektrai užrašyti Perkin Elmer Frontier FT-IR spektrometru. Mėginių analizė atliekama šia seka: prieš matavimus prietaiso optika atšaldoma skystu azotu, po šios procedūros matavimus galima atlikti 7 valandas; prietaisas sukalibruojamas atliekant tuščio padėklo matavimus neuždengiant smigiu; tiriamieji milteliai patalpinami ant padėklo centro ir uždengiami analizatoriaus smigiu; po analizės, kuri trunka apie minutę, analizatoriaus platforma ir smigis nuvalomi, o matavimai kartojami identiška tvarka, periodiškai atliekant kalibravimus.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Šiame skyriuje pateikiami aliuminio molibdato, legiruoto europio (III) jonais, junginių terminės (TGA/DSC) analizės, skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM), rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) ir infraraudonosios spektroskopijos (FT-IR) tyrimų rezultatai.

3.1. Aliuminio molibdato, legiruoto europio (III) jonais, junginių terminė analizė

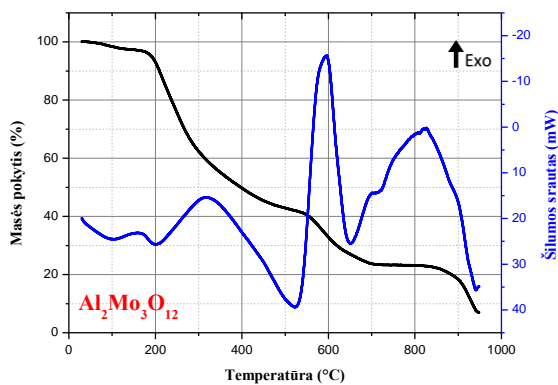
Al-Mo-O, legiruotų europio (III) jonais, nitratinų-tartratinų gelių susintezuotų zolių-gelių metodu terminis skylimas buvo tirtas termogravimetrinės ir diferencinės skenuojančiosios kalorimetrinės analizės pagalba (TG-DSC). Šis analizės metodas yra ypač naudingas norint detaliai išsiaiškinti susintezuotų metalų organinių druskų terminio skilimo mechanizmą ir susidariusių neorganinių junginių sublimacijos ar kristalizacijos pradžią.

Taip pat, TG-DSC tyrimas yra ypač palankus norint palyginti, parinkus vienodus pradinius komponentus, skirtingomis sąlygomis susintezuotų gelių terminio skylimo skirtumus ar panašumus. Be to, derinant šį metodą su Rentgeno spindulių difrakcijos ir skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos tyrimais galima prognozuoti galimai susidarančių junginių įtaką galutinių keramikinių junginių formavimuisi.

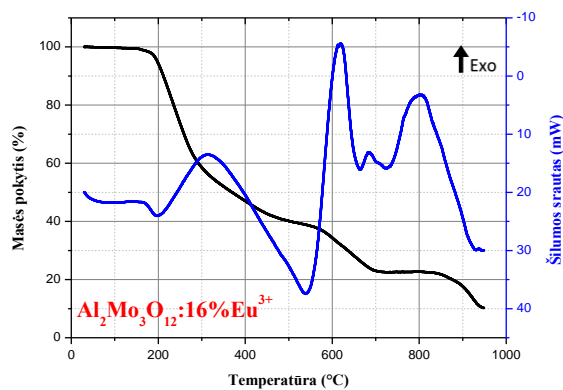
3.1.1. Al-Mo-O nitratinų-tartratinų gelių susintezuotų zolių-gelių metodu TG-DSC analizė

Aliuminio molibdato nitratiniai-tartratiniai geliai buvo tirti panaudojant termogravimetrinę ir diferencinę kalorimetrinę analizę (TG-DSC). Analizei atlikti buvo parinktos tokios sąlygos: oro srautas 20 mL/min ir temperatūros kilimo greitis 20 °/min aplinkos slėgyje. TG-DSC analizė vykdyta iki 950 °C temperatūros, o mėginio masė artima 5 mg.

Zolių-gelių metodu susintezuoto aliuminio molibdato nitratinio-tartratinio gelio (15 pav. (1)) terminis skilimas gali būti suskirstytas į keturias stadijas. Pirmajame etape: 50 – 180 °C temperatūros intervale stebimas drėgmės ir kristalinio vandens išsiskyrimas iš junginio. Toliau vyksta dalinis vyno rūgšties skilimas lydymas plačios egzotermos (200 – 500 °C temperatūros intervalas). Ties 600 °C temperatūra stebimas neorganinės anglies, susidariusios organinių junginių dalinės pirolizės metu, degimas. Galiausiai, ties 850 °C temperatūra prasideda molibdeno oksido sublimacijos procesas.



(1)

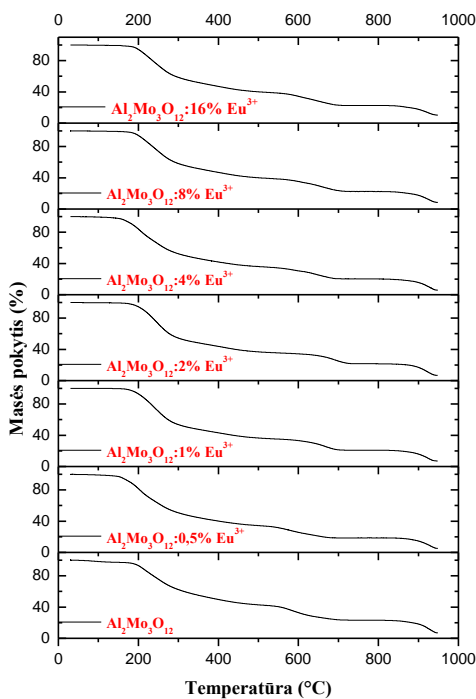


(2)

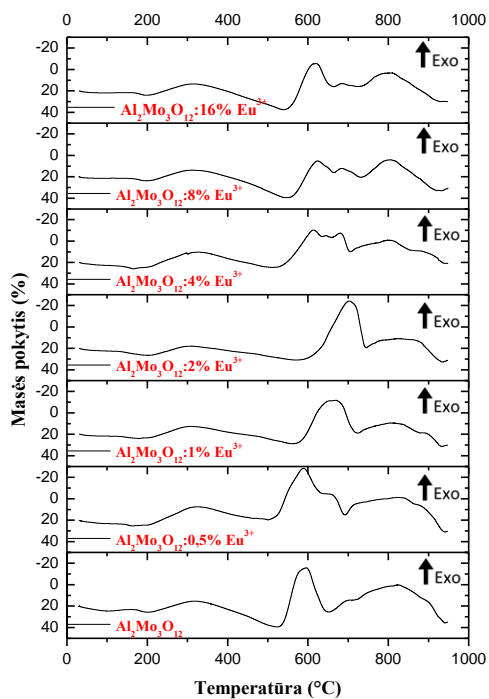
15 Pav. Aliuminio molibdato nitratinio–tartratinio gelio (1) ir aliuminio molibdato, legiruoto 16% Eu^{3+} jonais, nitratinio–tartratinio gelio (2), sintezuotų zolių-gelių metodu, TG-DSC kreivės

Šie etapai atsikartoja aliuminio molibdato, legiruoto 16% Eu^{3+} jonais, nitratinio–tartratinio gelio mėginyje (15 pav. (2)).

Specifinių legiravimų aliuminio molibdato nitratinų–tartratinų gelių, sintezuotų zolių-gelių metodu, TG (16 pav. (1)) rezultatuose matome vienodas kreivių formas, kaip ir nelegiruoto aliuminio molibdato nitratinio-tartratinio gelio, kur pagrindinės masės netektys siejamos su drėgmės išsiskyrimu (50-180 °C), vyno rūgšties skilimu (200-500 °C), neorganinės anglies degimu (600 °C) ir molibdeno oksido sublimacijos (nuo 850 °C) procesais.



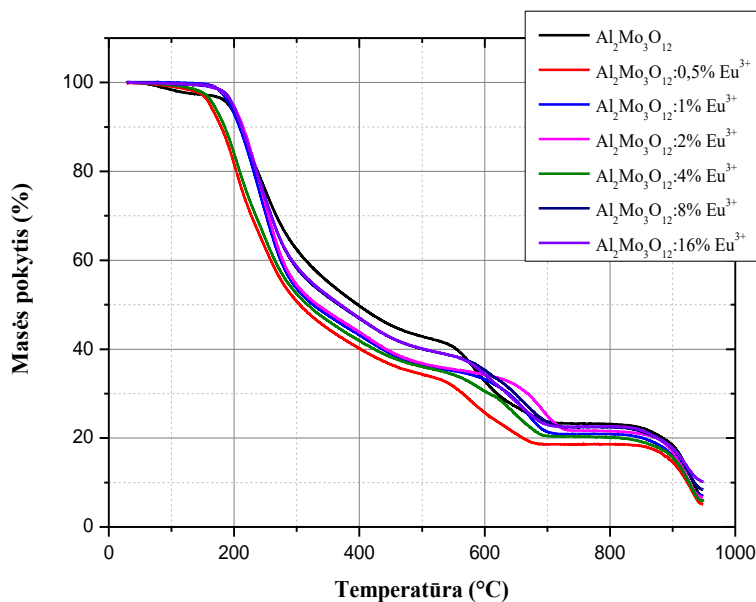
(1)



(2)

16 Pav. Aliuminio molibdato, legiruoto $\text{Eu}(\text{III})$ jonais, nitratinų–tartratinų gelių, sintezuotų zolių-gelių metodu, TG (1) ir DSC (2) kreivės

Iš 17 pav. matome, kad TG kreivių forma nepriklauso nuo europio kiekio gelyje ir yra praktiškai identiška, didžiausias nuokrypis siekia 10%. Įvairių aliuminio molibdato legiravimų DSC (16 pav. (2)) rezultatuose, matoma tokia pati kreivių forma, su būdingomis egzotermomis ir endotermomis, kaip ir nelegiruoto nitratinio-tartratinio gelio.



17 Pav. Aliuminio molibdato, legiruoto Eu (III) jonais, nitratinų–tartratinų gelių, sintezuotų zolių–gelių metodu, TG kreivės

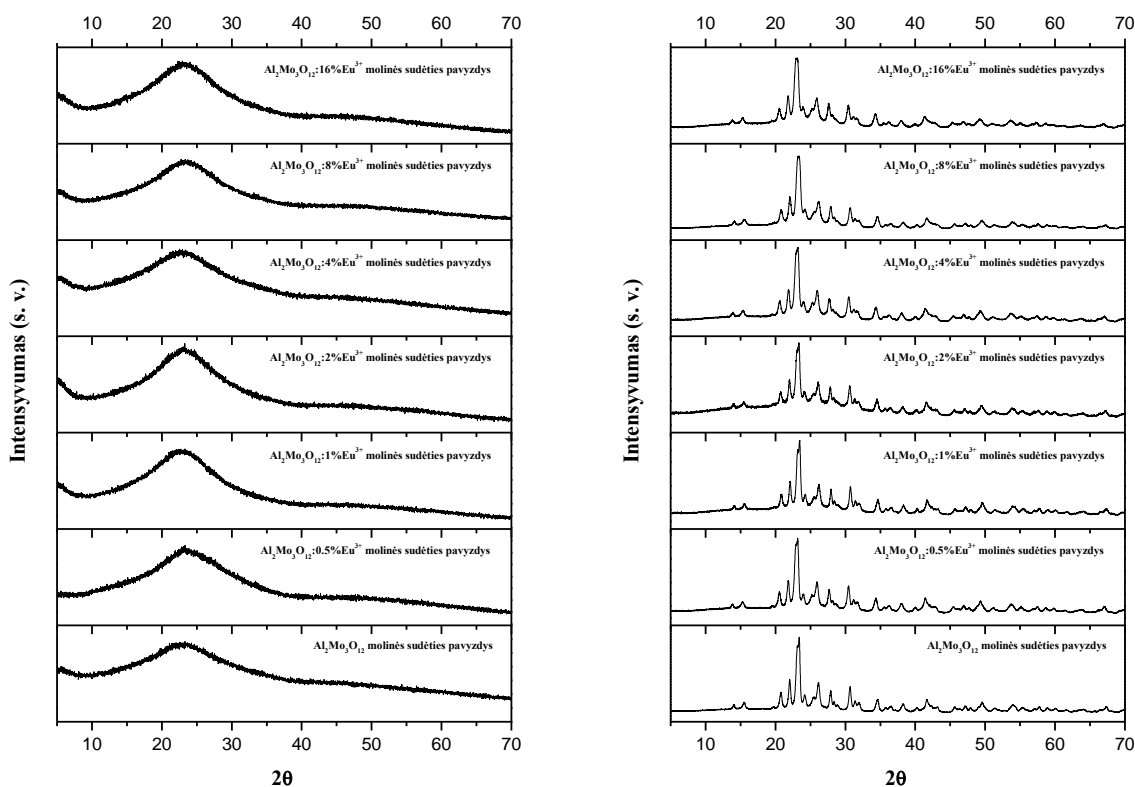
Apibendrinant gautuosius, skirtingų legiravimų, aliuminio molibdato nitratinų–tartratinų gelių, sintezuotų zolių–gelių metodu, TG–DSC rezultatus galima teigti, jog europio koncentracija gautame gelyje neturi ryškios įtakos šiluminiam bei masės pokyčiams, masės netektis stebima tuose pačiuose temperatūrinuose intervaluose. Visais atvejais galutinio produkto kiekis, 750 °C temperatūroje, siekia 18-23% pradinės masės.

3.2. Aliuminio molibdato, legiruoto europio (III) jonais, nitratinų–tartratinų gelių Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

3.2.1. Al–Mo–O nitratinų–tartratinų gelių susintezuotų zolių–gelių metodu Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

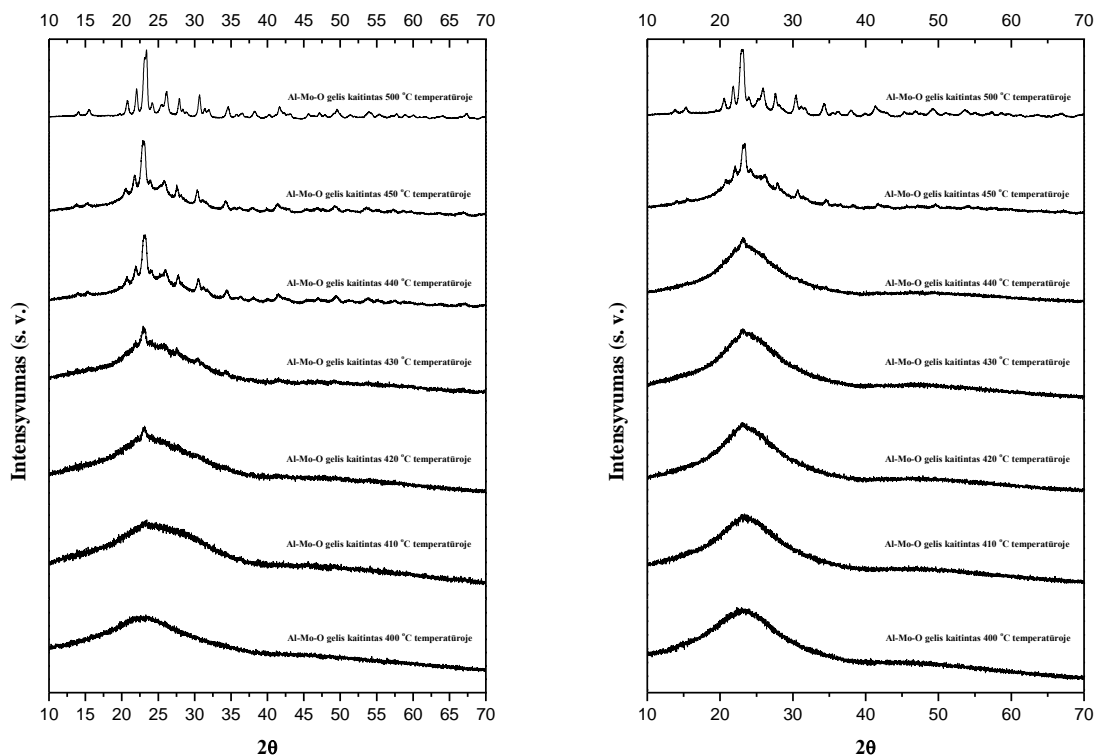
Atlikus Rentgeno analizę buvo nustatyta, kad visi legiruoti aliuminio molibdatai yra amorfiniai kuomet junginys iškaitinamas 400 °C temperatūroje, penkias valandas. O junginiai kurie iškaitinami

500 °C temperatūroje, penkias valandas, jau turi būdingą kristalinę fazę visais legiravimo atvejais (18 pav.).



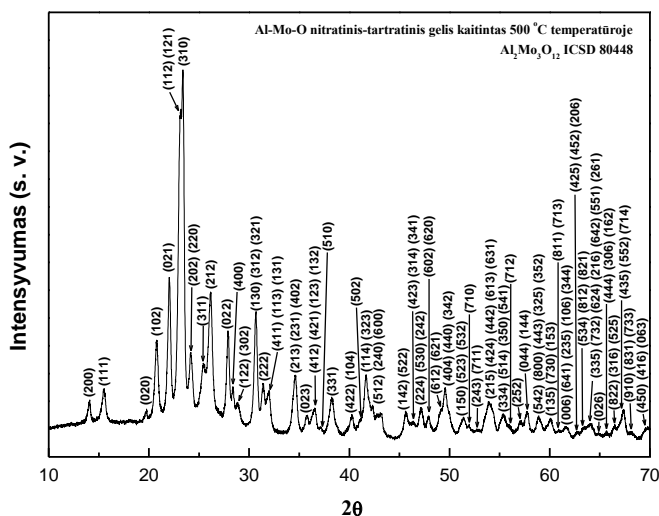
18 Pav. Al₂Mo₃O₁₂:x% Eu³⁺ mėginių iškaitintų 400 °C (kairėje) ir 500 °C (dešinėje) temperatūrose kristalinės fazės formavimosi XRD difraktogramos

19 paveiksle pateiktose Rentgeno spindulių difraktogramose galima aiškiai išskirti ortorombinės Al₂Mo₃O₁₂ junginio kristalinės gardelės pradžios formavimosi temperatūrą. Šiuo atveju yra akivaizdu, jog susintetintą Al–Mo–O nitratinį–tartratinį gelį iškaitinus 440 °C temperatūroje 5 valandas XRD difraktogramoje išskiriamos plačios kristaliniam Al₂Mo₃O₁₂ būdingos charakteringosios smailės. Svarbu pažymėti ir tai, kad tiek susintetintas, tiek iškaitintas 400 – 410 °C temperatūrose gelis pasižymi amorfiniu charakteriu, ką puikiai atspindi XRD analizės rezultatai pateikti 18 paveikslo kairėje dalyje. Palyginus gautuosius Al₂Mo₃O₁₂ junginio XRD rezultatus (19 Pav. (kairė)) su Al₂Mo₃O₁₂:16%Eu³⁺ (19 Pav. (dešinė)), akivaizdu, jog 8 % priemaišinis europio (III) oksido molinis kiekis nedaro jokios įtakos galutinio aliuminio molibdato kristalinės fazės formavimuisi. Šią išvadą patvirtina ir TG–DTA analizių rezultatai, kurie atskiriems junginiams žemenėse temperatūrose taip pat yra identiški.



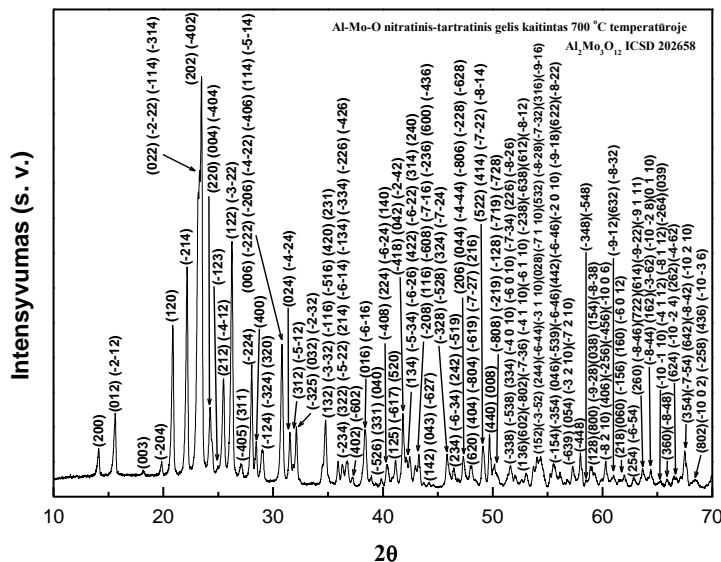
19 Pav. XRD difraktogramos atspindinčios ortorombinės $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ kristalinės fazės formavimosi ypatumus be priemaišos (kairėje) ir su 8 % Eu_2O_3 priemaišiniu kiekiu (dešinėje)

20 paveiksle pateiktoje nelegiruoto aliuminio molibdato nitratinio–tartratinio gelio kaitinto 500 °C temperatūroje 5 valandas XRD difraktogramoje kartu su 80448 ICSD kortelės duomenimis matyti, jog šiomis sąlygomis susidaro vienfazis ortorombinės kristalinės gardelės $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ junginys.



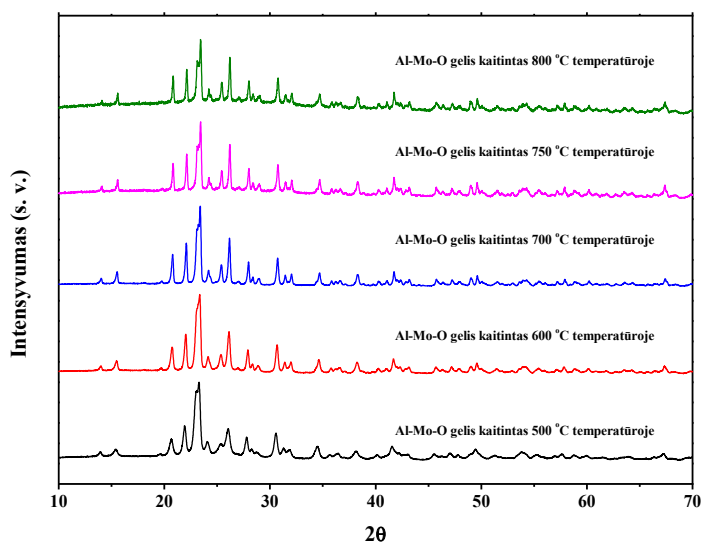
20 Pav. Ortorombinės $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ kristalinės fazės identifikavimas XRD difraktogramoje

Taip pat pastebėta, jog didinant kaitinimo temperatūrą iki 700 °C ortorombinė $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ kristalinė gardelė transformuojasi į monoklininę. Tai matome priskyrus 202658 ISCD kortelės Milerio indeksus gautiems XRD analizės rezultatams, kurie pateikti 21 paveiksle.



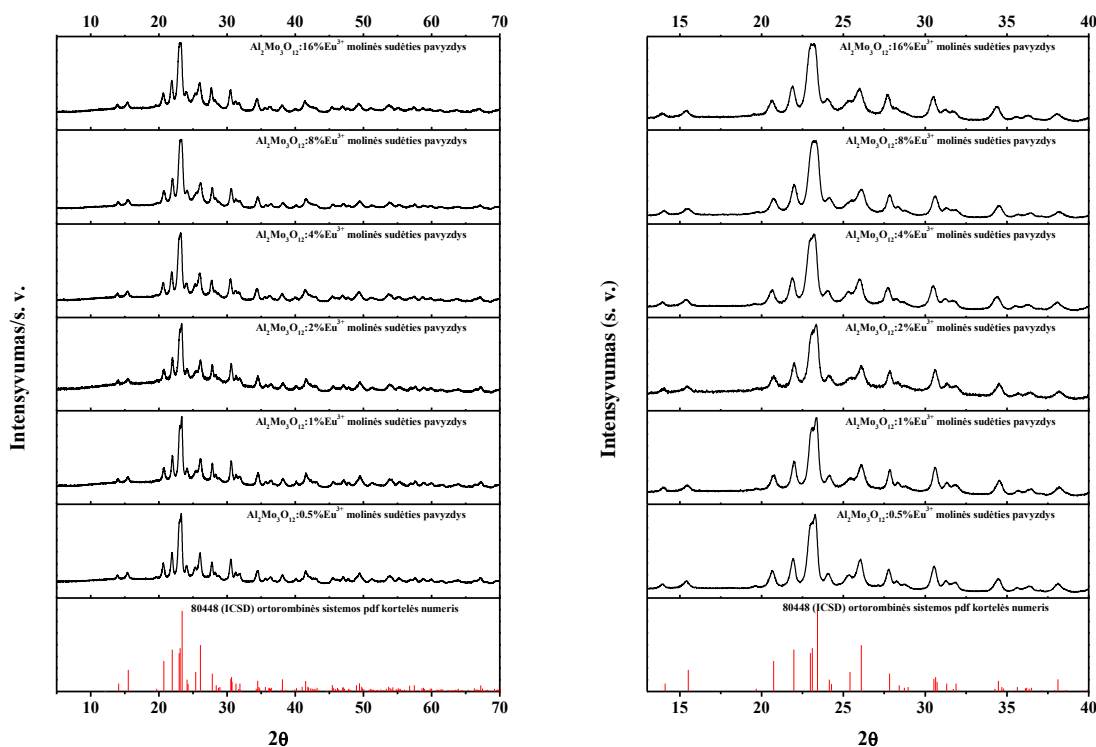
21 Pav. Monoklininės $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ kristalinės fazės identifikavimas XRD difraktogramoje

Be to, pastebėta, kad didinant kaitinimo temperatūrą iki 800 °C (22 Pav.) smailių intensyvumas XRD difraktogramose didėja. Panašios tendencijos yra išskiriamos ir mėginiuose su priemaišiniu europio oksido kiekiu. Svarbu pažymėti ir tai, jog 500 – 800 °C temperatūros intervale legiruojamo priedo kiekis visai neįtakoją aliuminio molibdato kristalinės fazės formavimosi.



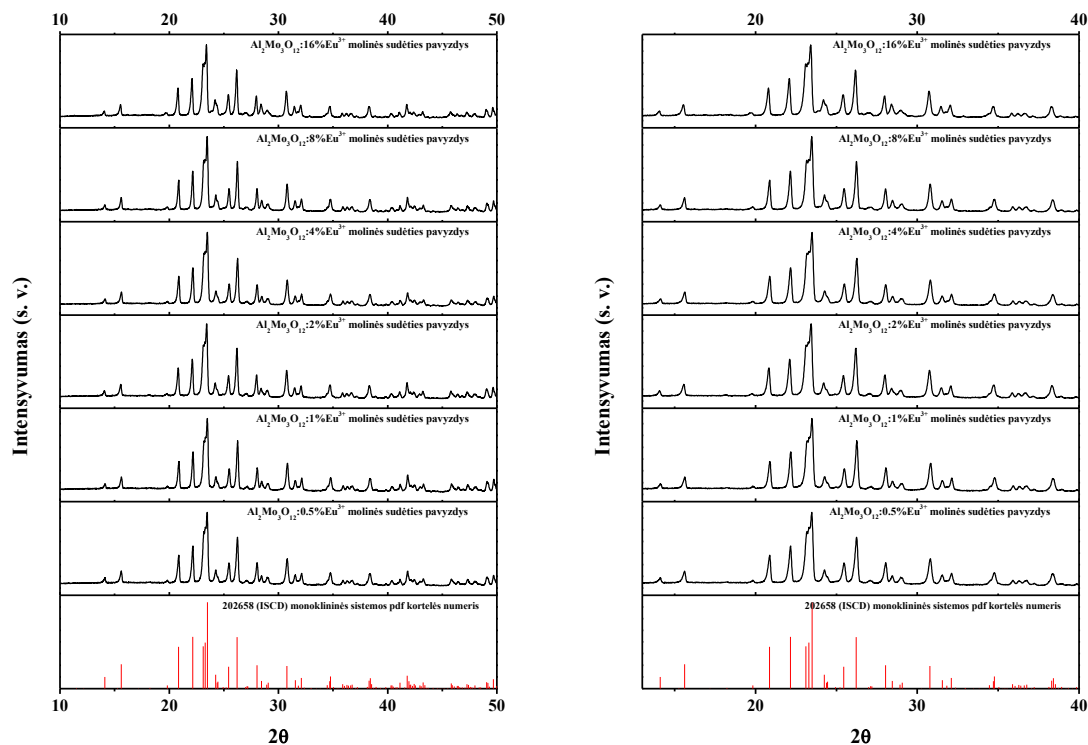
22 Pav. XRD difraktogramos atspindinčios ortorombinės $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ kristalinės fazės virsmo į monoklininę ypatumus

23 paveiksle pateiktose XRD difraktogramose matyti, jog skirtingais europio oksido kiekiais legiruotų aliuminio molibdato mėginių iškaitintų 500 °C temperatūroje 5 valandas gautų smalių intensyvumas ir plotis praktiškai identiški. Šie rezultatai patvirtina išvadą, jog žemesnėse temperatūrose Eu_2O_3 priemaiša neįtakoja $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ortorombinės kristalinės fazės formavimosi.



23 Pav. Ortorombinės $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ kristalinės fazės mėginių legiruotų skirtingais europio oksido kiekiais ir kaitintų 500 °C temperatūroje 5 valandas formavimosi ypatumai XRD difraktogramose

24 paveiksle pateiktose XRD difraktogramose taip pat matyti, jog skirtingais europio oksido kiekiais legiruotų aliuminio molibdato mėginių iškaitintų 700 °C temperatūroje 5 valandas gautų smalių intensyvumas ir plotis praktiškai identiškas. Šie rezultatai taip pat patvirtina išvadą, kad ir aukštesnėse temperatūrose Eu_2O_3 priemaiša neįtakoja $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ monoklininės kristalinės fazės formavimosi.

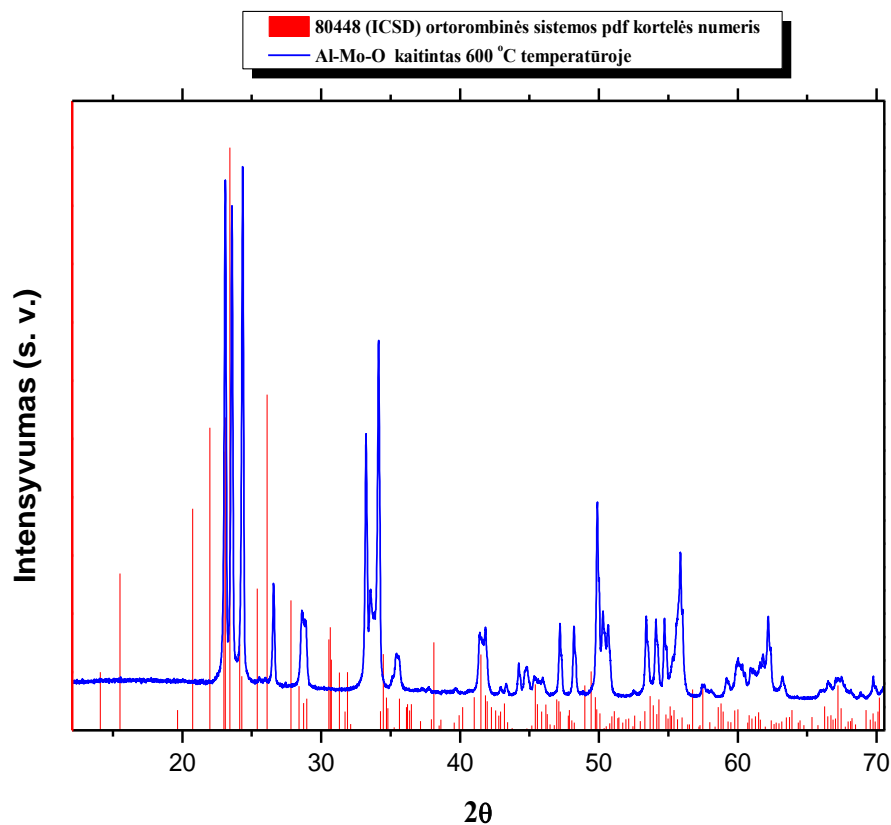


24 Pav. Monoklininės $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ kristalinės fazės mėginių legiruotų skirtingais europio oksido kiekiais ir kaitintų 700°C temperatūroje 5 valandas formavimosi ypatumai XRD difraktogramose

Taigi, apibendrinant šiame darbe tirtų mėginių XRD analizės rezultatus galima tvirtai teigti, jog zolių–gelių sintezė metodas yra tinkamas gauti ortorombinės arba monoklininės kristalinės fazės aliuminio molibdatui, specifinėse temperatūrose. Pridėtinis Eu_2O_3 kiekis, iki 8%, neturi įtakos gaunamai kristalinei fazei. Visais legiravimo atvejais kristalinė fazė išryškėja tuose pačiuose intervaluose $400\div 500^\circ\text{C}$ temperatūrose.

3.2.2. Al–Mo–O nitratinų–tartratinų gelių susintezuotų kietafazės sintezės metodu Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Atlikus Al–Mo–O mėginio, gauto kietafazės sintezės metodu ir papildomai iškaitinto 600°C temperatūroje, Rentgeno spindulių analizė gauti duomenys parodė, kad gauta medžiaga nėra aliuminio molibdatas. Tai matome palyginus gautus smailių intensyvumus su ortorombinės kristalinės fazės aliuminio molibdato PDF kortelės duomenimis.



25 Pav. Al-Mo-O kietafazės sintezės junginio XRD difraktograma

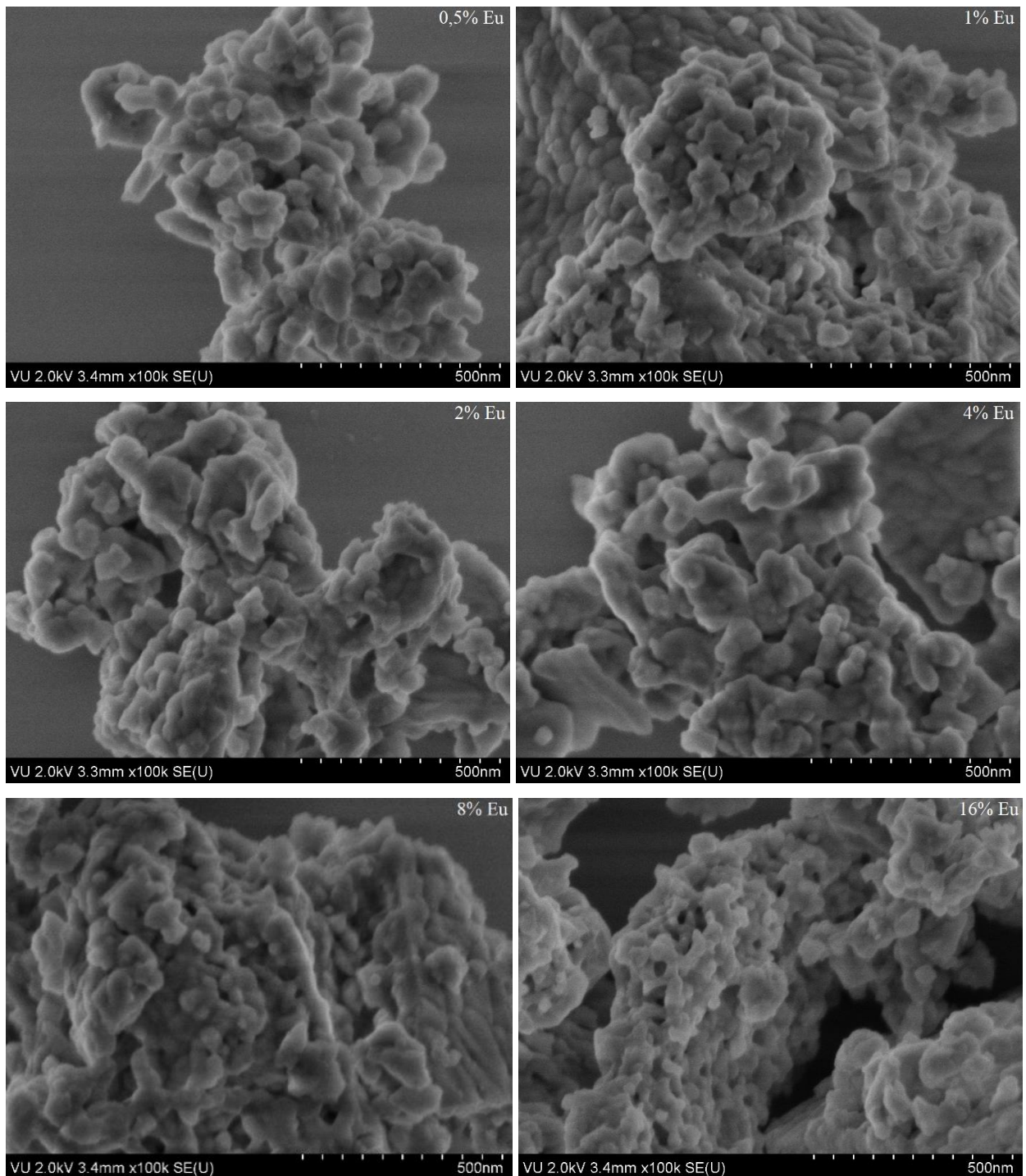
Įvertinus gautus XRD rezultatus buvo atmesta tolimesnė aliuminio molibdato bei aliuminio molibdato, legiruoto europio (III) jonais, kietfazė sintezė ir jos tyrimai.

3.3. Aliuminio molibdato, legiruoto europio (III) jonais, nitratinų–tartratinų gelių skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos analizė

3.3.1. Al-Mo-O nitratinų–tartratinų gelių susintezuotų zolių-gelių metodu skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos analizė

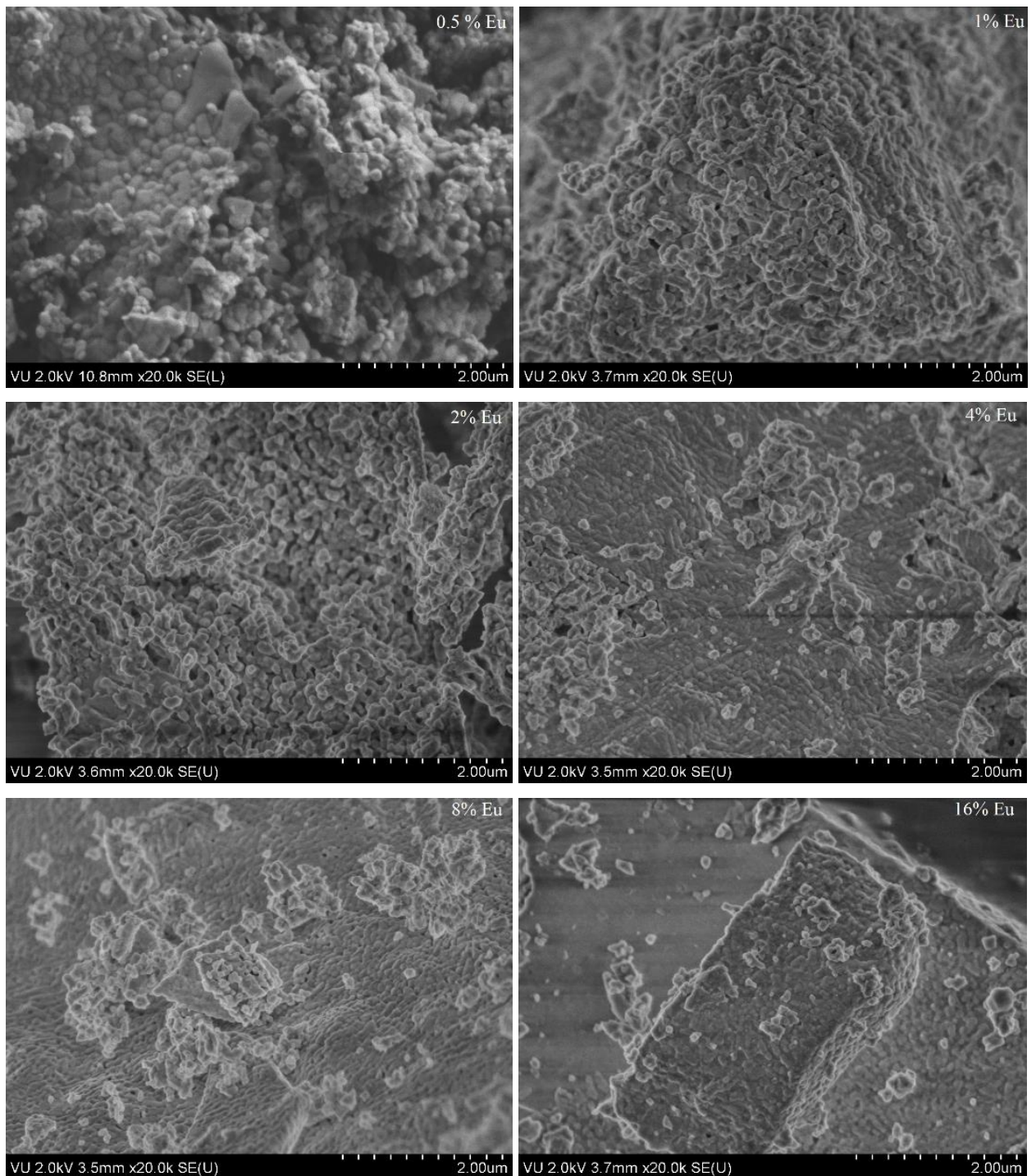
Papildant terminės ir Rentgeno spindulių difrakcijos analizių rezultatus, aliuminio molibdato mėginiai, legiruoti įvairiomis Eu^{3+} jonų koncentracijomis bei iškaitinti 500, 600, 700, 800 °C temperatūrose, buvo tirti ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodu .

26 paveiksle yra pateiktos aliuminio molibdato, legiruoto europiu ir iškaitinto 500 °C temperatūroje SEM nuotraukos. Jose matome, kad $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:x\%\text{Eu}^{3+}$ pasižymi gan mažomis, nuo 20 nm iki 100nm, netaisyklingų sferinės-elipsės formų dalelėmis, kurios linkusios sulipti į retos sanglaudos struktūras. Šioje temperatūroje iškaitintuose junginiuose nėra stebima europio įtaka.



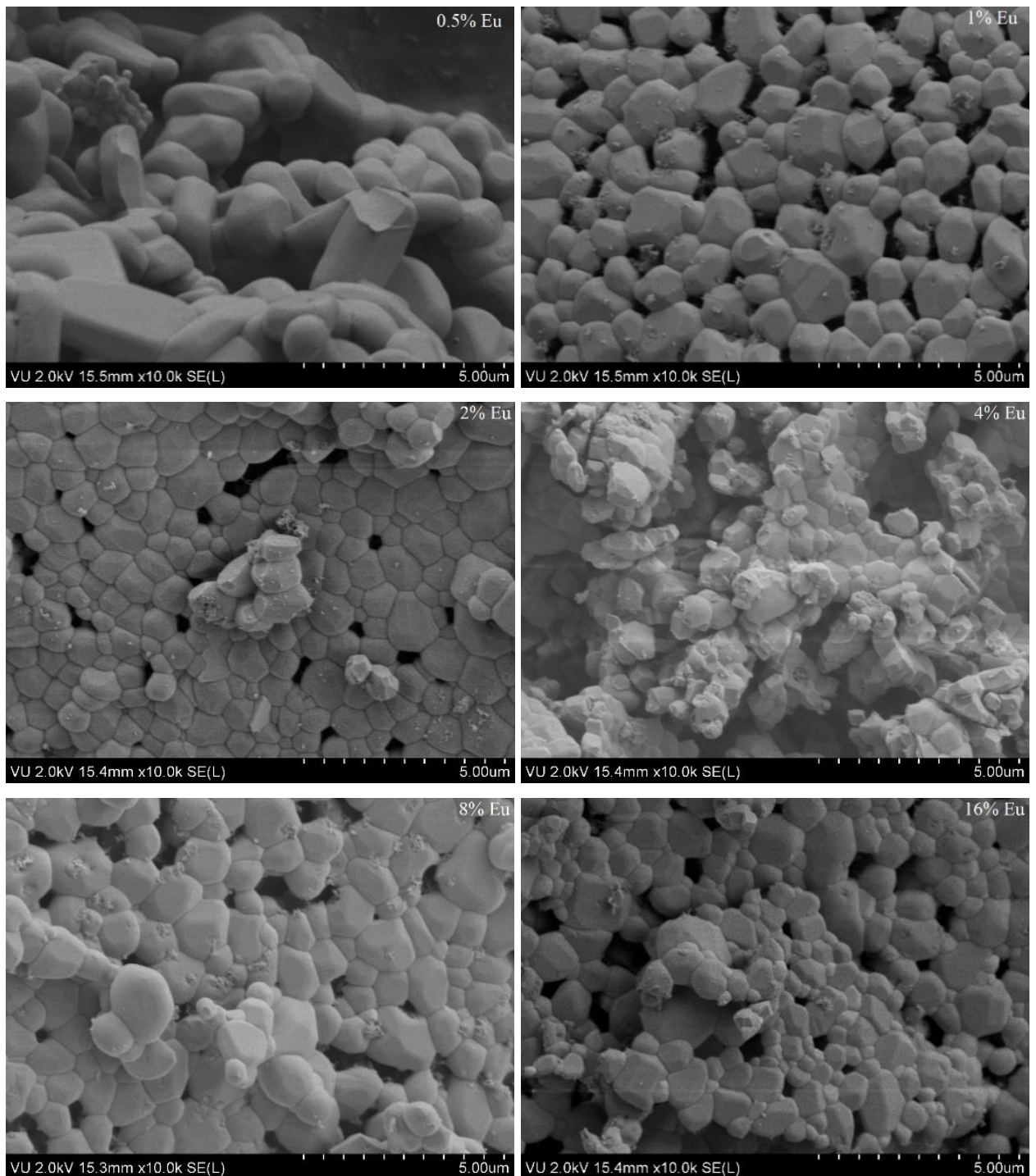
26 Pav. $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:x\%\text{Eu}^{3+}$ mėginių, iškaitintų $500\text{ }^\circ\text{C}$, sistemos paviršiaus morfologijos SEM nuotraukos

27 pav. nuotraukų matome, kad $600\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje iškaitinto junginio paviršius yra sudarytas iš tarpusavyje susijungusių sferinės-elipsės formų dalelių, kurių dydis kinta nuo 50nm iki 200nm . Šioje temperatūroje iškaitintuose junginiuose stebima europio legiravimo įtaka paviršiaus morfologijai. Kuomet junginiai turi mažiau nei 4% Eu, dalelės aglomeruojasi į retos sanglaudos, porėtas struktūras, o kuomet junginiai turi 4% ir daugiau europio – gaunamos tankios sanglaudos struktūros, kuriose nesimato porų.



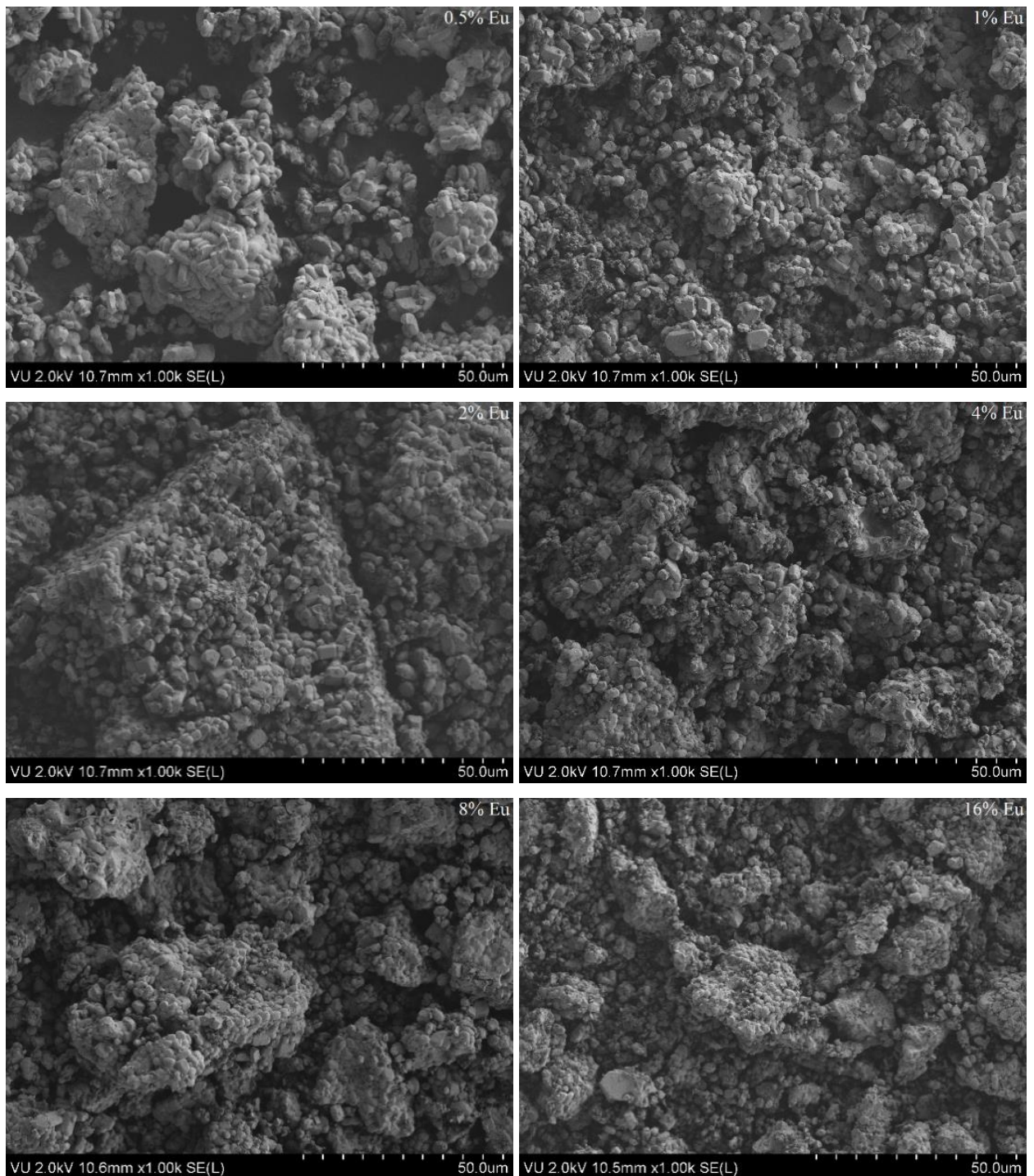
27 Pav. $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:x\%\text{Eu}^{3+}$ mėginių, iškaitintų $600\text{ }^\circ\text{C}$, sistemos paviršiaus morfologijos SEM nuotraukos

28 pav. matome, kad europio įtaka dalelių morfologijai vėl pradeda nykti. Visais atvejais dalelės yra įvairių daugiakampių arba sferinės-elipsės formų kurių dydžiai svyruoja nuo 500 nm iki 2 μm . Gautos dalėlės sukepusios taip, kad tarp jų išlieka tuščios ertmės.



28 Pav. $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:x\%\text{Eu}^{3+}$ mėginių, iškaitintų $700\text{ }^\circ\text{C}$, sistemos paviršiaus morfologijos SEM nuotraukos

29 pav. visiškai neišskiriama europio legiravimo įtaka paviršiaus morfologijai. Gautų dalelių forma svyruoja nuo sferinės-elipsės iki netaisyklingos formos kubelių, kurių dydžiai yra $2 - 6\ \mu\text{m}$ intervale.



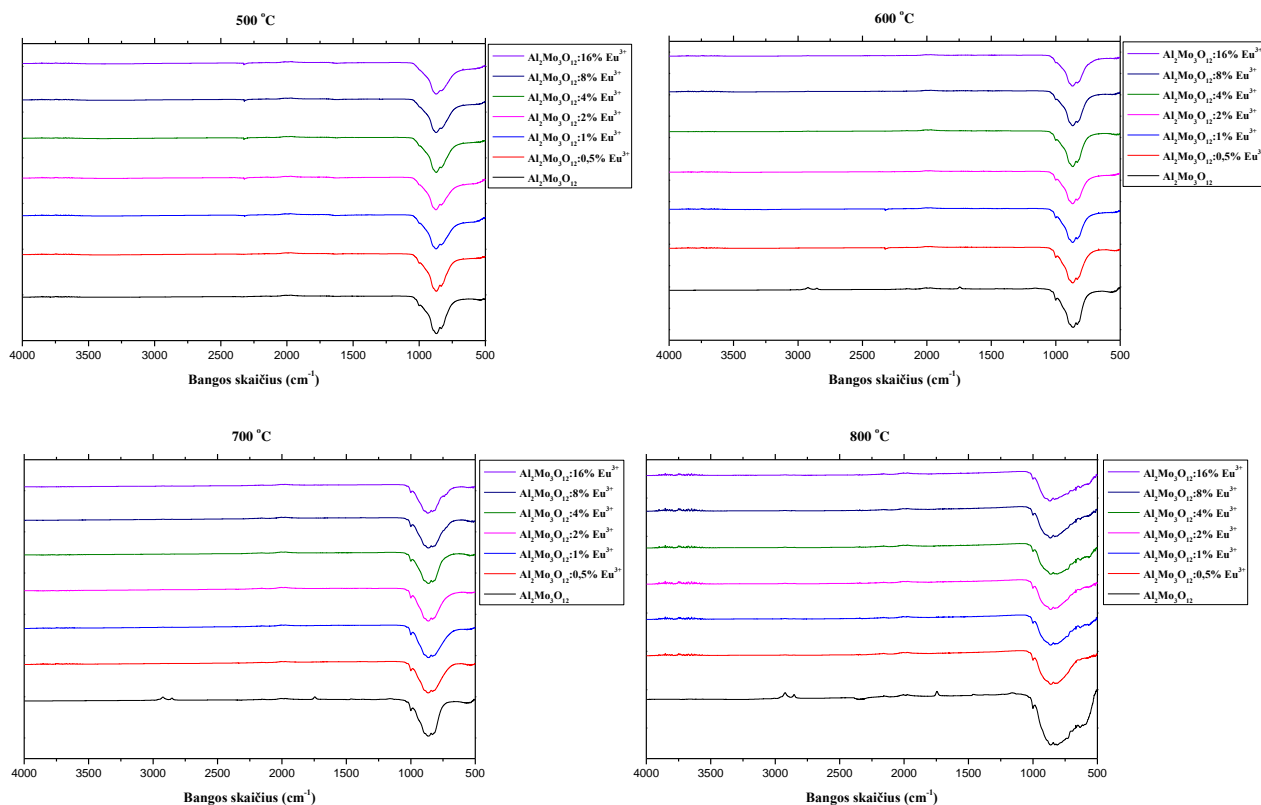
29 Pav. $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:x\%\text{Eu}^{3+}$ mėginių, iškaitintų 800 °C, sistemos paviršiaus morfologijos SEM nuotraukos

Apibendrinant gautus SEM analizės rezultatus, galime daryti išvadą, kad, keliant temperatūrą nuo 500 °C iki 800 °C, dalelių dydis keičiasi nuo 50-100 nm iki 2-6 μm . Taip pat matoma, kad europio legiravimas didžiausią įtaką paviršiaus morfologijai turi, kuomet gauti junginiai yra papildomai iškaitinami 600°C temperatūroje.

3.4. Aliuminio molibdato, legiruoto europio (III) jonais, nitratinų–tartratinų gelių infraraudonosios spektroskopijos analizė

$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:x\%\text{Eu}^{3+}$ mėginiai gauti zolių–gelių metodu taip pat buvo tirti panaudojant infraraudonosios spektroskopijos (FT–IR) analizę. Šiuo metodu įmanoma įvertinti amorfinių fazių ar priemaišinių junginių egzistavimą atsižvelgiant į savituosius funkcinių grupių virpesius tiriamoje keramikoje.

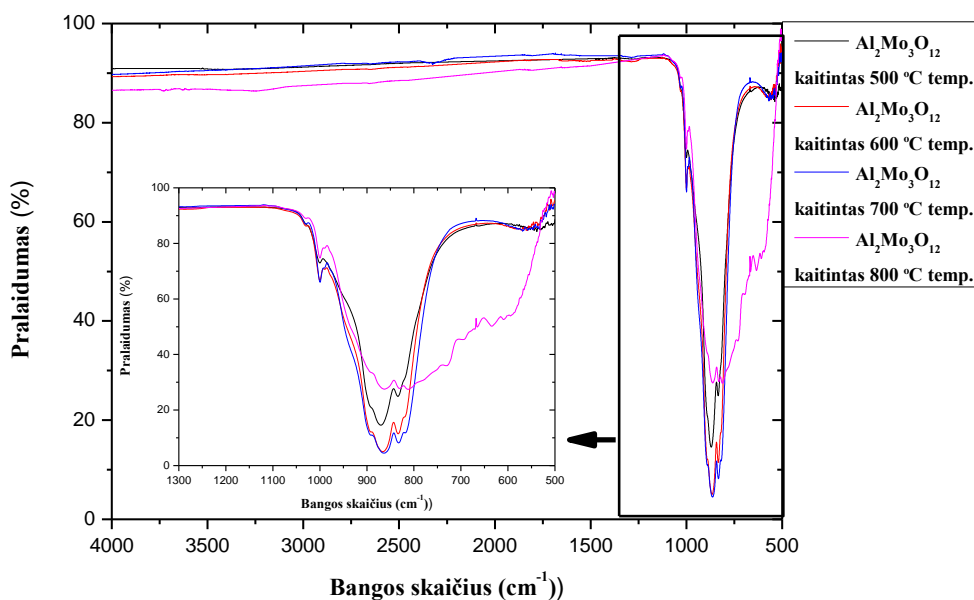
Buvo atlikta mėginių, iškaitintų 500, 600, 700, 800 °C temperatūrose, FT-IR analizė. Kaip matome 30 pav. visais atvejais gaunamos kreivės, būdingos europiu nelegiruotam aliuminio molibdatui, kurių vienintelis skirtumas yra sugerties intensyvumas, kuris sumažėja dėl pridėtinio europio kiekio.



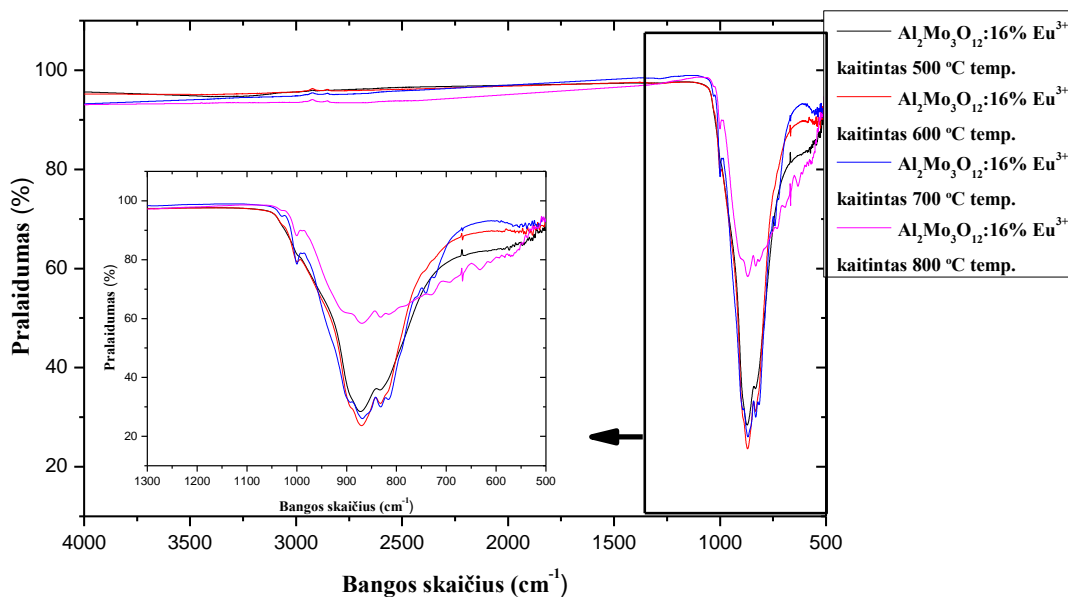
30 pav. $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:x\%\text{Eu}^{3+}$ FT-IR spektrų formos priklausomybė nuo temperatūros ir europio jonų koncentracijos

Norint geriau įvertinti iškaitinimo temperatūros įtaką buvo lyginami aliuminio molibdato, legiruoto 16% europio jonais mėginiai su nelegiruotu aliuminio molibdatu. Pastebėta, jog jau nuo 500 °C iškaitinimo temperatūros FT-IR spektre (31 pav.) matoma būdinga Mo–O ryšio sugerties juosta 1000–700 cm⁻¹ intervale, kurios intensyvumas siekia 85%. Keliant temperatūrą iki 700 °C sugertis

šioje zonoje padidėja iki 95%, o toliau iškaitinus 800 °C temperatūroje – vėl sumažėja iki 75%. Taip pat įdomu pastebėti ir tai, jog šios juostos forma nėra simetriška ir yra sudaryta iš nežymaus netaisyklingo dubleto. Gauti rezultatai panašiai atsikartoja ir 16% Eu^{3+} legiruotame aliuminio molibdate (32 pav.), kuomet 500 – 700 °C temperatūrose iškaitintų junginių sugertis šioje zonoje yra 70 – 75%, o 800 °C temperatūroje iškaitinto junginio sugertis sumažėja iki 40%.

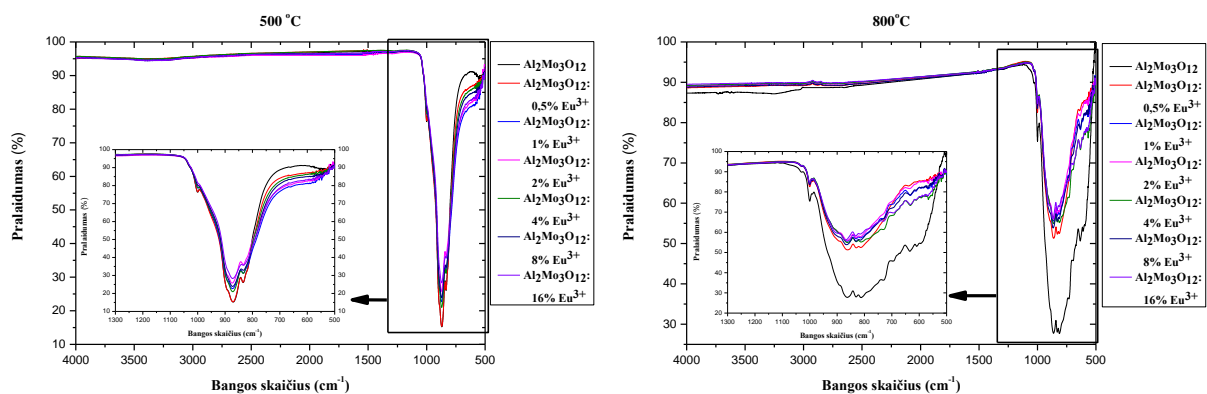


31 pav. $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ FT-IR spektrų priklausomybė nuo temperatūros



32 pav. $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:16\%\text{Eu}^{3+}$ FT-IR spektrų priklausomybė nuo temperatūros

Kaip matome 33 paveiksle aliuminio molibdato, legiruoto europio jonais, būdingas Mo–O ryšio sugerties juostos intensyvumas 1000–700 cm^{-1} intervale yra mažesnis už gryno aliuminio molibdato: tiek 500 $^{\circ}\text{C}$ iškaitinime, tiek 800 $^{\circ}\text{C}$ iškaitinime.



33 pav. $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:x\% \text{Eu}^{3+}$ FT-IR spektrų priklausomybė nuo temperatūros ir europio kiekio

Apibendrinant gautuosius aliuminio molibdato, legiruoto Eu^{3+} jonais, FT-IR analizės rezultatus galima teigti, jog M–O savitųjų virpesių absorbcija leidžia įvertinti susintezuotuose galutinėse keramikinių junginių kristalinėse fazėse susidarančių europio priemaišų egzistavimą bei įtaką. Šie rezultatai papildo TG–DSC, XRD ir SEM analizių metu gautąją informaciją.

IŠVADOS

- Iš TG-DSC analizės rezultatų galime teigti, kad Eu^{3+} koncentracijos didinimas aliuminio molibdate, sintezuoto zolių-gelių metodu, neturi didelės įtakos masės pokyčiams bei šiluminiais pokyčiams.
- Iš XRD analizių galime teigti, kad Eu^{3+} koncentracijos didinimas aliuminio molibdate, sintezuoto zolių-gelių metodu, neturi įtakos ortorombinės ir monoklininės fazės formavimuisi atitinkamai 500 °C ir 700 °C temperatūrose iškaitintuose mėginiuose.
- Atlikus kietafazės sintezės metodo Al-Mo-O junginio, iškaitinto 600 °C temperatūroje, XRD analizę nebuvo gautos aliuminio molibdatui būdingos smailės dėl to šis sintezės metodas buvo atmestas.
- Palyginus SEM gautas nuotraukas matyti, kad temperatūra ir legiravimas europiu turėjo įtakos galutinių kristalinių aliuminio molibdato fazių paviršiaus morfologijai. Šiuo atveju buvo pastebėta, kad keliant temperatūrą nuo 500 °C iki 800 °C dalelių dydis keitėsi nuo 50-100 nm iki 2-6 μm . Pabrėžtina tai, jog legiravimas europiu didžiausią įtaką paviršiaus morfologijai turi tuomet, kai gauti junginiai yra papildomai iškaitinami 600 °C temperatūroje.
- Iš FT-IR tyrimo matome, kad legiravimas didesne europio jonų koncentracija neturėjo ženklios įtakos medžiagos palaidumui. Tuo tarpu gautų gelių kaitinimo ir galutinių fazių formavimo temperatūra gana stipriai įtakojo absorbcijos juostų intensyvumus savitųjų Mo-O cheminių ryšių virpesių zonoje. Gautų junginių 700 – 800 °C temperatūros intervale M-O savitųjų virpesių absorbcija mažėja ir tai galime sieti su molibdeno sublimacija iš junginio.

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY
DEPARTMENT OF APPLIED CHEMISTRY

Algirdas Norkunas

**Synthesis and characterization of Eu_2O_3 doped $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
compound**

Graduated Thesis

SUMMARY

In this master thesis we report a sol–gel method supported by the tartaric acid assisted aqueous solution of aluminum (III) nitrate, molybdenum oxide (VI) and europium oxide for the synthesis of $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x=0, 1, 2, 4, 8$ and 16) ternary system. The thermal decomposition, crystal structure, surface morphology and characteristic vibration modes of the functional groups of the as-prepared oxides obtained after sol–gel processing and additional sintering at 500, 600, 700, 800 and 900 °C temperatures were investigated by thermal analysis (TG/DSC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and Fourier transform infrared (FT–IR) spectroscopy. According to the thermogravimetric analysis the stability of $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} \cdot x\% \text{Eu}^{3+}$ crystal phases over 800 °C has decreased by the partial decomposition of the as-formed ternary oxides and thereafter by the sublimation of MoO_3 , respectively. Besides, it is important to note that the thermal decomposition of the as-prepared Al–Mo–O and Eu–Al–Mo–O samples after sol-gel processing showed similar character and no significant changes in all cases were observed. The structure and the size of the resulted products have shown clear defined dependence from the temperature. These obtained results were consistent with the conclusions made from TG–DSC analysis of Al–Mo–O and Eu–Al–Mo–O precursors, which showed well-expressed ending temperature of mass loss and suggested possible crystallization point of final material with initial composition of $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_4$ orthorhombic and monoclinic crystal phases. Moreover, the infrared spectra of the synthesized $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_4$ and $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} \cdot x\% \text{Eu}^{3+}$ ceramics showed very similar character in all cases.

AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ SĄRAŠAS

- Straipsniai Lietuvos nerecenzuojamoje Lietuvos konferencijos medžiagoje:
 1. **Norkūnas Algirdas**, Braziulis Gediminas, Žalga Artūras, Mišrių daugiakomponenčių oksidų gamyba derinant aukštatemperatūrinės terminės plazmos ir vandenilio zolių-gelių sintezės metodus. Chemija ir cheminė technologija 2013: studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga, Vilnius, 2013, gegužės 31 d.
- Konferencijų tezės nerecenzuojamuose leidiniuose
 1. **Algirdas Norkūnas**, Artūras Žalga, Low temperature synthesis of europium-doped aluminium molybdate via aqueous sol-gel processing. 58th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences “Open Readings 2015”, March 24-27, 2015 Vilnius, Lithuania.
 2. **Norkūnas Algirdas**, Žalga Artūras, Plasma synthesis of ternary metal oxide systems. Open readings 2014: 57th scientific conference for students of physics and natural sciences, Vilnius, March 19-21: programme and abstracts. ISSN 2029-4425 p. 131.
 3. **Norkūnas Algirdas**, Žalga Artūras. Plasma synthesis of ternary metal oxide systems. Open readings = Laisvieji skaitymai 2014: 57th scientific conference for students of physics and natural sciences, Vilnius, March 19-21: programme and abstracts. ISSN 2029-4425, p. 131.
 4. **Norkūnas Algirdas**, Žalga Artūras, Szépvölgyi János, Kareiva Aivaras, Preparation and characterization of $\text{Al}_2\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 1.5, \text{ and } 3$) ceramics doped with europium ions. Nanochemistry and nanomaterials: international conference of young chemists, 7-9 December, 2012, Palanga, Lithuania: conference program and book of abstracts. ISBN 9786094591389, p. 53.

LITERATŪRA

1. Lind C., Gates S. D., Pedoussaut N. M., Baiz T. I., Novel materials through non-hydrolytic sol-gel processing: negative thermal expansion oxides and beyond, *Materials*, **3** (2010), p. 2567–2587.
2. Wang G., Han X., Song M., Lin Z., Wang G., Long X., Growth and spectral properties of $\text{Cr}^{3+}:\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ crystal, *Materials Letters*, **61** (2007), p. 3886–3889.
3. Mao A. J., Kuang X. Y., Wang H., Huang X. F., Local structure and EPR g factors for $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2:\text{Cr}^{3+}$ and $\text{RbIn}(\text{MoO}_4)_2:\text{Cr}^{3+}$ systems, *Journal of Alloys and Compounds*, **448** (2008), p. 6–10.
4. Hermanowicz K., Maczka M., Deren P. J., Hanuza J., Strek W., Drulis H., Optical properties of chromium(III) in trigonal $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ and monoclinic $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ hosts, *Journal of Luminescence*, **92** (2001), p. 151–159.
5. Wang G., Long X., Zhang L., Wang G., Polosan S., Tsuboi T., Spectroscopic characteristic and energy levels of Cr^{3+} in $\text{Cr}^{3+}:\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ crystal, *Journal of Luminescence*, **128** (2008), p. 1556–1560.
6. Braziulis G., Janulevicius G., Stankeviciute R., Zalga A., Aqueous sol-gel synthesis and thermoanalytical study of the alkaline earth molybdate precursors, 2013, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI 10.1007/s10973-013-3579-0.
7. Paraguassu W., Maczka M., Filho A. G. S., Freire P. T. C., Melo F. E. A., Filho J. M., Hanuza J., A comparative study of negative thermal expansion materials $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ crystals, *Vibrational Spectroscopy*, **44** (2007), p. 69–77.
8. Xu Z., Li C., Li G., Chai R., Peng C., Yang D., Lin J., Self-assembled 3D urchin-like $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ microarchitectures: hydrothermal synthesis and tunable emission colors, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010), p. 2573–2582.
9. Ari M., Miller K. J., Marinkovic B. A., Jardim P. M., Avillez R., Rizzo F., White M. A., Rapid synthesis of the low thermal expansion phase of $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ via a sol-gel method using polyvinyl alcohol, *J Sol-Gel Sci Technol*, **58** (2011), p. 121–125.
10. Maczka M., Hermanowicz K., Hanuza J., Phase transition and vibrational properties of $\text{A}_2(\text{BO}_4)_3$ compounds ($\text{A}=\text{Sc, In}$; $\text{B}=\text{Mo, W}$), *Journal of Molecular Structure*, **744–747** (2005), p. 283–288.
11. Evans J. S. O., Mary T. A., Sleight A. W., Negative thermal expansion in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, *Journal of Solid State Chemistry*, **137** (1998), p. 148–160.

12. Soares A. R., Ponton P. I., Mancic L., Almeida J.R.M., Romao C.P., White M.A., Marinkovic B.A., Al₂Mo₃O₁₂/polyethylene composites with reduced coefficient of thermal expansion, *Journal of Materials Science*, **49** (2014), p. 7870–7882.
13. Kimiwada S., Yanase I., Kobayashi H., Phase transition and UV-vis of Al₂Mo₃O₁₂ – related compounds, *Transactions of the materials research society of Japan*, **37** (1) (2012), p. 95-98.
14. Ivanova D., Nikolov V., Todorov R., Single crystals growth and absorption spectra of Cr³⁺-doped Al_{2-x}In_x(WO₄)₃ solid solutions, *Journal of Crystal Growth*, **311**(2009), p. 3428–3434.
15. Tzvetkov P., Ivanova D., Kovacheva D., Nikolov V., Synthesis and powder XRD characterization of Al_{2-x}In_x(WO₄)₃ solid solutions, *Journal of Alloys and Compounds*, **470** (2009), p. 492–496.
16. Maczka M., Paraguassu W., Filho A. G. S., Freire P. T. C., Filho J. M., Melo F. E. A., Hanuza J., High-pressure Raman study of Al₂(WO₄)₃, *Journal of Solid State Chemistry*, **177** (2004), p. 2002–2006.
17. Liu H., Secco R. A., Imanaka N. , Rutter M. D., Adachi G., Uchida T., Ionic to electronic dominant conductivity in Al₂(WO₄)₃ at high pressure and high temperature, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64** (2003), p. 287–294.
18. Hanuza J., Maczka M., Hermanowicz K., Andruszkiewicz M., Pietraszko A., Strek W., Deren P., The structure and spectroscopic properties of Al_{2-x}Cr_x(WO₄)₃ crystals in orthorhombic and monoclinic phases, *Journal of Solid State Chemistry*, **105** (1993), p. 49–69.
19. Wang G., Zhang L., Lin Z., Wang G., Growth and spectroscopic characteristics of Cr³⁺:CsAl(MoO₄)₂ crystal, *Journal of Alloys and Compounds*, **489** (2010), p. 293–296.
20. Pena A., Sole R., Gavalda Jna., Massons J., Diaz F., Aguilo M., Primary crystallization region of NaAl(MoO₄)₂, Cr³⁺ doping, crystal growth, and characterization, *Chemistry of Materials*, **18** (2006), p. 442–448.
21. Prisco L. P., Romao C. P., Rizzo F., White M. A., Marinkovic B. A., The effect of microstructure on thermal expansion coefficients in powder-processed Al₂Mo₃O₁₂, *Journal of Materials Science*, **48** (2013), p. 2986-2996.
22. Harrison W. T. A., Crystal structures of paraelastic aluminum molybdate and ferric molybdate β-Al₂(MoO₄)₃ and β-Fe₂(MoO₄)₃, *Materials research bulletin*, **30** (11) (1995), p. 1325-1331.
23. Zhao X. H., The synthesis and structure of Al₂Mo_{3-x}W_xO₁₂ Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, **20** (1999), p. 339-343.
24. Harrison W. T. A., Cheetham A. K., Faber J., The crystal structure of aluminium molybdate, Al₂(MO₄)₃, determined by time-of-flight powder neutron diffraction, *Journal of Solid State Chemistry*, **76** (1988), p. 328-333.

25. Tyagi A. K., Achary S. N., Mathews M. D., Phase transition and negative thermal expansion in $A_2(\text{MoO}_4)_3$ system ($A=\text{Fe}^{3+}$, Cr^{3+} and Al^{3+}), *Journal of Alloys and Compounds*, **339** (2002), p. 207–210.
26. Kassem M., Phase relations in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ and Al-MoO_3 systems, investigated by X-ray powder diffraction, FTIR, and DTA techniques, *Inorganic Materials*, **42** Issue 2 (2006), p. 165–170.
27. Kassem M., Reactivity in the solid state between cobalt and aluminum molybdate, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **31** (5) (2010), p. 433–438.
28. 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.
29. Qiu-Jie L., Bao-He Y., Wen-Bo S., Er-Jun L., Bin Y., The phase transition, hygroscopicity, and thermal expansion properties of $\text{Yb}_{2-x}\text{Al}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, *Chinese Physics B*, **21** (2012), p. 046501-1 - 046501-6.
30. Lu X., Zhao K., Enhanced photoluminescence of Eu^{3+} -activated calcium molybdate system by co-doping Li^+ and Si^{4+} ions, *Optical Materials*, **34** (2012), p. 1926–1929.
31. Shmurak S. Z., Kedrov V. V., Kiselev A. P., Zver'kova I. I., Evolution of the spectral characteristics upon annealing of lithium borate glasses containing europium and aluminum, *Physics of the Solid State*, **55** (2013), p. 377–384.
32. Surjith A., James N. K., Ratheesh R., Synthesis, structural and microwave dielectric properties of $\text{Al}_2\text{W}_{3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0\text{--}3$) ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, **509** (2011), p. 9992-9995.