

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Gediminas Braziulis

**ŠARMINIŲ ŽEMIŲ METALŲ MOLIBDATŲ SINTEZĖ IR  
TYRIMAS**

Daktaro disertacija  
Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2017

Disertacija rengta 2013–2017 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas: doc. dr. Artūras Žalga (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P).

## TURINYS

|  |    |
|--|----|
| ŽYMĖJIMAI IR SUTRUMPINIMAI   | 5  |
| ĮVADAS   | 7  |
| 1. LITERATŪROS APŽVALGA  | 10 |
| 1.1. Šarminių žemių metalų molibdatų sintezės metodų apžvalga  | 10 |
| 1.2. Šarminių žemių metalų molibdatinių pirmtakų temperatūrinio skilimo procesų ir galutinių dvikomponenčių oksidinių sistemų terminių tyrimų apžvalga | 17 |
| 1.3. Šarminių žemių metalų molibdatų kristalinės struktūros  | 36 |
| 1.3.1. MgMoO <sub>4</sub> kristalinė struktūra   | 36 |
| 1.3.2. CaMoO <sub>4</sub> , SrMoO <sub>4</sub> ir BaMoO <sub>4</sub> kristalinės struktūros  | 38 |
| 2. EKSPERIMENTO METODIKA   | 41 |
| 2.1. Reagentai ir medžiagos  | 41 |
| 2.2. Šarminių žemių metalų molibdatų sintezės metodika   | 41 |
| 2.3. Tyrimų aparatūra  | 43 |
| 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS  | 46 |
| 3.1. Šarminių žemių metalų molibdatų nitratinų-tartratinų gelių terminė analizė  | 46 |
| 3.1.1. Mg–Mo–O tartratinio gelio terminė analizė   | 47 |
| 3.1.2. Ca–Mo–O tartratinio gelio terminė analizė   | 49 |
| 3.1.3. Sr–Mo–O tartratinio gelio terminė analizė   | 51 |
| 3.1.4. Ba–Mo–O tartratinio gelio terminė analizė   | 53 |
| 3.2. Šarminių žemių metalų molibdatų Rentgeno spindulių difrakcinė analizė   | 55 |
| 3.2.1. MgMoO <sub>4</sub> pradinės molinės sudėties keramikos XRD analizė  | 56 |
| 3.2.2. CaMoO <sub>4</sub> pradinės molinės sudėties keramikos XRD analizė  | 57 |
| 3.2.3. Kalcio molibdato legiruotų europio jonais XRD analizė   | 59 |
| 3.2.4. SrMoO <sub>4</sub> pradinės molinės sudėties keramikos XRD analizė  | 61 |
| 3.2.5. BaMoO <sub>4</sub> pradinės molinės sudėties keramikos XRD analizė  | 62 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.3. Šarminių žemių metalų molibdatų skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos analizė                     | 64  |
| 3.3.1. MgMoO <sub>4</sub> pradinės molinės sudėties junginio paviršiaus SEM tyrimas                          | 64  |
| 3.3.2. CaMoO <sub>4</sub> pradinės molinės sudėties junginio paviršiaus SEM tyrimas                          | 69  |
| 3.3.3. CaMoO <sub>4</sub> pradinės molinės sudėties junginio legiruoto europio jonais paviršiaus SEM tyrimas | 74  |
| 3.3.4. SrMoO <sub>4</sub> pradinės molinės sudėties junginio paviršiaus SEM tyrimas                          | 79  |
| 3.3.5. BaMoO <sub>4</sub> pradinės molinės sudėties junginio paviršiaus SEM tyrimas                          | 83  |
| 3.4. CaMoO <sub>4</sub> pradinės molinės sudėties junginio, legiruoto europio jonais, FT–IR tyrimas          | 88  |
| 3.5. CaMoO <sub>4</sub> pradinės molinės sudėties junginio, legiruoto europio jonais, UV – Vis tyrimas       | 89  |
| IŠVADOS  | 94  |
| AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS                                       | 97  |
| PADĖKOS  | 99  |
| LITERATŪROS SĄRAŠAS  | 100 |



## ŽYMĖJIMAI IR SANTRUMPOS

Å – angstremas;

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – aliuminio (III) oksidas;

$\text{BaMoO}_4$  – bario molibdatos;

$\text{BaMo}_3\text{O}_{10}$  – bario dekaoksomolibdatos (VI);

C – elementinė anglis;

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  – vyno rūgštis;

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_8$  – citrinų rūgštis;

$\text{Ca}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – kalcio acetilacetonas dihidratas;

$\text{CaCO}_3$  – kalcio karbonatas;

$\text{CaMoO}_4$  – kalcio molibdatos;

CO – anglies (II) oksidas (anglies monoksidas);

$\text{CO}_2$  – anglies (IV) oksidas (anglies dioksidas);

$\text{CuMoO}_4$  – vario molibdatos;

DSC – diferencinė skenuojančioji kalorimetrija;

DTA – diferencinė terminė analizė;

DTG – diferencinė termogravimetrija;

Exo – šiluminio virsmo kryptis, reiškianti šilumos išskyrimą;

Endo – šiluminio virsmo kryptis, reiškianti šilumos sugėrimą;

$\text{Eu}_2\text{O}_3$  – europio (III) oksidas;

$\text{Eu}_2\text{MoO}_6$  – europio heksaoksomolibdatos (VI);

FT-IR – furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometrija;

$\text{H}_2\text{O}$  – vandenilio hidridas (vanduo);

$\text{HNO}_3$  – vandenilio nitrato rūgštis (azoto rūgštis);

$\text{K}_2[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{cit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – kalio divandeniliodicitratodooksomolibdatos (VI) trihidratas;

$\text{M}[(\text{MoO}_2)(\text{H}_2\text{cit})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – kalio divandeniliodicitratodooksomolibdatos (VI) n-hidratas;

$\text{MCl}_2$  – šarminių žemių metalo chloridas;

$\text{MMoO}_4$  – šarminių žemių metalo molibdatos;

mg – miligramai;

MgMoO<sub>4</sub> – magnio molibdatos;

Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – magnio (II) nitratas heksahidratas;

MgO – magnio oksidas;

MoO<sub>3</sub> – molibdeno (VI) oksidas;

mW – milivatai;

Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O – natrio citratas dihidratas;

Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – natrio molibdatos dihidratas;

NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O – amoniako vandeninis tirpalas;

(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O – amonio heptamolibdatos tetrahidratas;

pH – neigiamas vandenilio jonų dešimtainis logaritmas;

PVA – polivinilalkoholis

SEM – skenuojančioji elektroninė mikroskopija;

SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – stroncio (II) chloridas heksahidratas;

SrMoO<sub>4</sub> – stroncio molibdatos;

Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – stroncio (II) nitratas;

TEA – trietanolaminas;

TG – termogravimetrija;

TGA – termogravimetrinė analizė;

UV–Vis – ultravioletinės ir regimosios šviesos spektroskopija;

XRD – Rentgeno spindulių difrakcija;

ZnMoO<sub>4</sub> – cinko molibdatos;

ΔT – temperatūros pokytis.

## ĮVADAS

Metalų molibdatai aprašomi bendra formule  $\text{MMoO}_4$  (kur  $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Zn, Pb}$  ir kt.) mokslininkų intensyviai tyrinėjami jau daugiau nei kelis dešimtmečius dėl savo pritaikomumo pramonėje tokiose srityse kaip šviesą emituojantys įrenginiai [1–17], sinciliacinės medžiagos [18–23], mikrobangiai prietaisai [24, 25], katalizatoriai [26, 27] ar optiniai ir elektroniniai prietaisai [28–33]. Nagrinėjant atskirų šarminių žemių metalų molibdatų ( $\text{MMoO}_4$ , kur  $M = \text{Mg, Ca, Sr}$  ir Ba) kristalines struktūras, akivaizdu, jog joms didžiausią įtaką turi metalo (M) joninis spindulys. Nustatyta, jeigu elemento joninis spindulys M pozicijoje yra mažesnis nei 1,0 Å, kaip kad yra magnio molibdato ( $\text{MgMoO}_4$ ) atveju, tuomet šiam junginiui būdinga volframito mineralo kristalinė struktūra, kurioje metalas koordinuojamas deguonimis oktaedriškai. Tuo tarpu, kuomet šarminių žemių metalo joninis spindulys viršija 1,0 Å vertę, tai realizuojama kalcio, stroncio ir bario atvejais, tuomet  $\text{MMoO}_4$  molinės sudėties junginys kristalinasi į tetragoninę Šelito mineralo kristalinę gardelę [34–41]. Kita vertus, nors kristalinės medžiagos struktūra labiausiai lemia optines ir elektrines šarminių žemių metalų molibdatų savybes, tačiau tokių junginių paviršiaus morfologija šiuo aspektu taip pat vaidina svarbų vaidmenį. Taigi, tinkamo sintezės metodo parinkimas, kuris labiausiai lemia savitą sintetinės medžiagos paviršių, gali iš esmės nulemti gautojo galutinio dvikomponenčio oksido fizikinių savybių pokyčių dėsningumą.

Dėl šios priežasties, per paskutinius kelis dešimtmečius, daugybė skirtingų sintezės technologijų [42–50] buvo panaudota  $\text{MMoO}_4$  ( $M = \text{Mg, Ca, Sr}$  ir Ba) savitos paviršiaus morfologijos kristalinių fazių gavimui. Ypatingai vadovaujantis šių dienų tendencijomis, kuomet tinkamas sintezės metodo pasirinkimas gali suteikti lemiamą pranašumą vystant mokslą ir pramonines technologijas. Be to, sintezės metodo pasirinkimas priklauso nuo daugybės veiksnių tokių kaip gamybos kaštų mažinimas, ekologiškumas ir ekonomiškumas. Šiuo atveju, cheminės reakcijos vykdomos tirpaluose atlieka svarbų vaidmenį sintetinamų medžiagų savybėms ir išvaizdai, o tai, savo ruožtu,

sudaro palankias sąlygas nukonkuruoti tradicinius junginių gamybos būdus, kurie premti tradicinių kietafazės reakcijos vykdymu aukštose temperatūrose. Šiuo atžvilgiu tirpaluose vykdomos cheminės reakcijos eliminuoja daugumą problemų susijusių su ilgu difuzijos keliu, priemaišinių fazių susidarymu, atskirų dalelių aglomeracija ir galutinio junginio homogeniškumo laipsniu [51–53]. Svarbu atkreipti dėmesį ir į tą faktą, jog pradinių komponentų sukepinimo temperatūra labiausiai nulemia sintetinamų medžiagų tiek chemines, tiek fizikines savybes. Be to, nanometrines eilės dalelių ir kristalitų gamyba ar plonų sluoksnių nusodinimas ant skirtingų padėklų yra įmanomas tik iš tirpalų [54–61].

Šio disertacinio darbo pagrindinis naujumas yra tiesiogiai susijęs su perspektyvaus ir retai publikuojamo vandeninio zolių-gelių sintezės metodo atmainos, kuomet geliacijos proceso metu naudojamas kompleksas su metalais sudaromas reagentas vyno rūgštis, vystymu šarminių žemių metalų molibdatų gamyboje. Be to, detalus ir nuoseklus susidariusių tarpinių junginių tokių kaip metalų tartratų terminio skilimo eigos nustatymas ir galimo galutinių dvikomponenčių šarminių žemių metalų oksidų formavimosi mechanizmo įvertinimas leidžia ženkliai papildyti bei sustiprinti esamą, mokslinėje literatūroje publikuokamą, informaciją.

Todėl šio disertacinio darbo tikslas yra vandeniniu zolių-gelių sintezės metodu susintetinti šarminių žemių metalų molibdatus ir detaliam iširti gautų tarpinių junginių terminį skilimą bei remiantis galutinių dvikomponenčių oksidų kristalinės struktūros ir paviršiaus morfologijos tyrimais nustatyti jų sintezės eigos bei formavimosi ypatumus.

Remiantis šiuo tikslu buvo suformuluoti tokie uždaviniai:

1. Vandeniniu zolių-gelių metodu susintetinti magnio, kalcio, stroncio ir bario molibdatus bei legiruoti kalcio molibdatą europio jonais zolių-gelių procese naudojant vyno rūgštį kaip kompleksus su metalais sudarantį reagentą.
2. Iširti gautų Mg–Mo–O, Ca–Mo–O, Sr–Mo–O ir Ba–Mo–O tartratinių gelių terminio skilimo mechanizmus panaudojant termogravimetrinę (TGA) ir diferencinę skenuojančiąją kalorimetrinę (DSC) analizes.

TGA–DSC metodo pagalba įvertinti galutinių  $\text{MgMoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  ir  $\text{BaMoO}_4$  dvikomponenčių oksidinių fazių kristalizacijos procesus.

3. Nustatyti galutinių dvikomponenčių oksidų kaitintų 500, 600, 700, 800, 900 ir 1000 °C temperatūrose kristalinių fazių sudėtį panaudojant Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) metodą.
4. Palyginti susintetintų  $\text{MgMoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{BaMoO}_4$ , ir  $\text{CaMoO}_4:x\%\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) junginių, iškaitintų skirtingose temperatūrose paviršiaus morfologijos dėsningumus.
5. Apibūdinti kalcio molibdato legiruoto europio oksidu infraraudonosios spektroskopijos (FT–IR) analizės rezultatus.
6. Apibendrinti kalcio molibdato legiruoto europio oksidu optines savybes ultravioletinės – matomosios šviesos (UV–Vis) spektroskopijos rezultatus bei nustatyti europio oksido koncentracijos ribą  $\text{CaMoO}_4:x\%\text{Eu}^{3+}$  junginio atspindžio spektro smailių intensyvumo didėjimui.

Gautieji darbo rezultatai leidžia ginti šiuos svarbiausius disertacijos ginamuosius teiginius:

1. Pirmą kartą vandeniniu zolių-gelių sintezės metodu sėkmingai susintetinti šarminių žemių metalų malibdatai zolių-gelių procese panaudojant vyno rūgštį kaip kompleksus su metalais sudarantį reagentą.
2. Parodyta, jog TG ir DSC analizės yra tinkamos tiriant  $\text{Mg–Mo–O}$ ,  $\text{Ca–Mo–O}$ ,  $\text{Sr–Mo–O}$  ir  $\text{Ba–Mo–O}$  tartratinių gelių pirmtakų skilimo mechanizmus ir  $\text{MgMoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  ir  $\text{BaMoO}_4$  dvikomponenčių oksidų kristalizacijos procesus.

## 1. LITERATŪROS APŽVALGA

Remiantis mokslinėje spaudoje publikuojamais straipsniais yra akivaizdu, jog šarminių žemių metalų molibdatų sintezė atliekama labai skirtingais metodais, todėl natūralu, jog gautieji produktai pasižymi savitomis paviršiaus morfologinėmis, struktūrinėmis ir cheminio stabilumo savybėmis. Cheminio proceso mechanizmas, kuomet susiformuoja galutinis dvikomponentis šarminių žemių metalų oksidas, dažnai yra esminis faktorius, kuris iš esmės ir nulemia gautojo galutinio produkto savitas ypatybes.

Be to, tinkamai įvertinta gautosios keramikos kristalinė struktūra bei jos formavimosi sąlygos padeda išspręsti daugelį problemų susijusių su jos paruošimu ir galimu panaudojimu pramonėje. Todėl šiame skyriuje bus nuosekliai aptariami šiuolaikiniai šarminių metalų molibdatų sintezės būdai, gautųjų tarpinių junginių terminio skilimo procesai ir suformuotų keramikų kristalinės struktūros bei jų nustatymo būdai.

### 1.1. Šarminių žemių metalų molibdatų sintezės metodų apžvalga

Smulkios keramikos panaudojimas įvairiuose prietaisuose ir įrengimuose yra plačiai taikomas dėl jų išskirtinių elastinių, mechaninių, refrakcinių ir struktūrinių savybių [62-65]. Tokiose medžiagose ženkliai išryškėja tarpkristalinėms amorfinėms sritims būdingos fizikinės savybės, kurios paprastai sukuriamos dėl jų žemo kristališkumo laipsnio. Junginių padidintas kietumas, sumažintas elastingumas, aukštas elektrinis laidumas, padidintas savitas šiluminis laidumas, sumažintas terminis plėtimosi koeficientas, padidintas savitas paviršiaus plotas ir modifikuotos magnetinės savybės labiausiai priklauso nuo jų mikrostruktūros. Tokių medžiagų sintezė nėra paprasta, kaip kad įprastų keramikinių fazių, todėl jų gamybai labiausiai tinka taip vadinamieji „švelnūs“ metodai [66].

Nustatyta, jog medžiagų sintezei naudojami cheminiai metodai leidžia išvengti trijų pagrindinių problemų – ilgai trunkančios difuzijos tarp atskirų pradinių junginių komponentų, priemaišinių fazių susidarymo ir padidintos

susiformavusių dalelių aglomeracijos. Kitaip tariant, trumpesnis difuzijos kelias leidžia padidinti sintetinamų nanometrines eilės miltelių homogeniškumo laipsnį, pradinių medžiagų papildomas gryninimas taip pat didina ir sintetinamo produkto grynumą, be to, tinkamai kontroliuojamas tirpiklio pašalinimo greitis iš reakcijos mišinio įgalina gauti smulkiadispersinius junginius bei užkerta atskirų kristalų ar dalelių tarpusavio aglomeracijos galimybes. Tačiau norint tinkamai panaudoti naujai vystomas sintezių technologijas, svarbu visapusiškai ir detaliai ištirti jų elgsenos ypatumus skirtingomis sąlygomis. Ši informacija leistų sėkmingai pritaikyti tokius novatoriškus medžiagų gamybos būdus ir pramoniniu aspektu. Todėl atsižvelgiant į pagrindinius sintezės niuansus smulkiadispersinės keramikos gamyba gali būti suskirstyta į dvi pagrindines grupes. Pirmoji sintezės klasė yra glaudžiai susijusi su metodais, kurie tiesiogiai paremti reakcijomis garų fazėje ir susidariusių produktų kondensacija ant vėsaus paviršiaus. Antroji – labiausiai fokusuojama į cheminius virsmus vykstančius tirpaluose ar skystoje fazėje [66].

**Reakcijos garų fazėje metodai.** Garų fazėje cheminis virsmas prasideda pradinės medžiagos disociacija į pirminius aktyvius komponentus (reaktantus), kurie sužadinti šiluminiu poveikiu nusodinami ant vėsaus padėklo paviršiaus. Šiuo atveju, reakcijos greitis yra apribotas pradinių komponentų disociacijos trukmės bei temperatūros, kurių poveikyje susidarę aktyvūs komponentai išsikristalina ant parinkto substrato paviršiaus. Kondensacija inertinėmis dujomis, sputeringas, abliacija lazeriu, plazminis purškimas – tai tik keletas iš žinomų svarbiausių nusodinimo garų fazėje sintezės metodų [66].

**Cheminių reakcijų tirpale metodai.** Žymiai paprastesni ir ypač dažnai naudojami yra sintezės būdai, kuomet cheminės reakcijos yra vykdomos pasirinktuose tirpikliuose skystoje fazėje. Šios technologijos esmė – pradinių medžiagų tirpinimas pasirinktame tirpiklyje. Kitame sintezės etape gautasis tirpalas išgarinamas, t. y. pašalinamas tirpiklis, o gautasis sausas produktas, dažniausiai termiškai suskaidomas į galutinį pasirinktos sudėties junginį. Pagal galutinės keramikos pašalinimą iš tirpiklio ar atvirkščiai, cheminės tirpalų

technologijos yra skirstomos į tirpiklio išgarinimo, areozolinius, tarpinių pirmtakų, hidroterminius, nusodinimo, zolių-gelių ir sudeginimo metodus [66].

*Tirpiklio išgarinimo sintezės metodai.* Lėtai garinant reakcijos mišinį atskiri ištirpinti jo komponentai dėl nevienodo tirpumo išsikristalina skirtingu metu. Dėl šios priežasties galutinis daugiakomponentis junginys dažniausiai gaunamas su dideliu priemaišų kiekiu. Norint išvengti tokių problemų tirpiklis iš tirpalo turi būti pašalinamas labai greitai. Šiuo aspektu paremta tirpiklio išgarinimo technologija įgalina taikyti tirpalo purškimo ar staigaus išgarinimo būdus, kurie maksimaliai sumažina arba visiškai panaikina išankstinių priemaišinių fazių kristalizacijos tikimybę. Tokiu principu tirpiklis gali būti staigiai išgarinamas jį purškiant ant liepsnos, ar įkaitusio paviršiaus, džiovinant sausais šaldomaisiais mišiniais, mikrobangomis ir vakuumu [66].

*Areozolininės sintezės metodai.* Nanometrinės eilės nanodalelių klasteriniai dariniai kristalinėje ar amorfinėje fazėse sėkmingai gaunami taip vadinamaisiais aeroliniais sintezės metodais. Šiuo atveju, dažniausiai yra naudojamos paviršių aktyvuojančios medžiagos, kurios inkorporuojamos į atominius ar molekulinis sintetinių junginių klasterius. Taip sėkmingai gaunamos kadmio sulfido nanodalelės. Šiai metodų grupei yra priskiriami tokie sintezės būdai kaip vandeninių micelių, mikroemulsijos, vezikulių, polimerinių vezikulių, organinių junginių monosluoksnių, baltyminių membranų ir t. t. [66].

*Tarpinių pirmtakų sintezės metodai.* Tarpinių pirmtakų metodai yra paremti tarpinio junginio susidarymu, kuriame suformuojamas reikiamas santykis elementų atitinkančių galutinio produkto stechiometriją kartu su priemaišiniais molekuliniais dariniais, kurie yra lakūs ir paskutinėje stadijoje lengvai pasišalina iš reakcijos mišinio. Šiuo atveju, priemaišinės fazės paprastai yra pašalinamos 200 °C – 500 °C temperatūrų intervale. Papildomai gali būti naudojama redukcinė ar oksidacinė atmosferos. Šiai tarpinių medžiagų grupei priskiriami tokie pirmtakai kaip įvairūs metaloorganiniai junginiai, metalų hidroksidai, karbonatai, oksalatai, citratai, cianidai, hidrazinai, karboksilatai ir pan. Ši technologija labai patogi įvairių dvigubų ir daugiakomponenčių oksidų sintezei [66, 67].



*Hidroterminės sintezės metodai.* Kitas įdomus ir gana plačiai naudojamas nanojunginių sintezės metodas yra hidroterminė sintezė. Ji paremta pradinių medžiagų skilimo, oksidacijos, kristalizacijos, nusodinimo, kaitinimo ir ekstrakcijos procesais padidintuose slėgiuose, kurie sukuriama kaitinant hermetiškus reakcijos mišinių autoklavus. Pavyzdžiui, hidroterminis nusodinimas paprastai atliekamas iš grynų druskų tirpalų, tuo tarpu galutinio junginio kristalizacija hidrotermiškai vykdoma iš hidroksoidinių gelių ar zolių. Ši sintezė patogi ir tuo, jog dauguma oksidų gaunami neatliekant ilgai trunkančių ir sudėtingų tarpinio pirmtako sudeginimo procedūrų. Hidroterminis metodas sėkmingai vykdomas tik tada, kuomet tinkamai parenkamos pradinės medžiagos, kontroliuojami tokie parametrai kaip temperatūra, pH ir pradinių reagentų koncentracijos [66].

Cavalcante su bendraautoriais 2007 metais publikavo straipsnį, kuriame smulkiai aprašė bario molibdato sintezę mikrobangomis sužadintu hidroterminiu nusodinimo metodu. Šiame darbe jie sėkmingai panaudojo polietilenglikolį kaip nusodinimo reagentą. Šiuo atveju, jau 140 °C temperatūroje ir 3,92 bar slėgyje iš vandeninio molibdeno rūgšties ir bario nitrato tirpalo jiems pavyko nusodinti  $BaMoO_4$  pradinės molinės sudėties miltelius [68].

Tuo tarpu, Luo su kolegomis, 2009 metais kalcio molibdatą susintetino hidroterminiu metodu nenaudodami paviršiaus aktyvuojančių medžiagų. Jiems pavyko iš kalcio chlorido ir amonio molibdato tetrahidrato, tirpikliu panaudojant N, N-dimetilacetamidą, susintetinti  $CaMoO_4$ , kurio išvaizda buvo labai panaši į eritrocitus (kraujo kūnelius) [69].

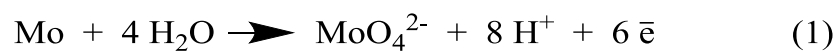
*Nusodinimo sintezės metodai.* Galutinio produkto nusodinimo technologija taip pat labai dažnai naudojama daugelio chemikų. Šiuo metodu galutinis produktas susiformuoja nuosėdų pavidalu tirpale, kurios paprasčiausiai nufiltruojamos. Nusodinimo reagentai gali būti tiek organiniai, tiek neorganiniai. Priklausomai nuo naudojamų neorganinių druskų prigimties nusodinimo agentais tirpaluose gali būti naudojami natrio, kalio ar amonio hidroksidai, karbonatai, oksalatai ir pan. Nusodinimo reagentais naudoti organinius junginius gana sudėtinga dėl sudėtingo jų pašalinimo iš susidariusio

galutinio produkto. Šios sintezės metu privalu kontroliuoti tokius parametrus kaip pH, tirpalo temperatūrą, maišymo greitį ir pradinių druskų koncentracijas. Šiuo atveju, priemaišinių fazių kiekis ženkliai išauga, kuomet bandoma suderinti metalų druskas, kurių tirpimai ženkliai skiriasi [66].

Zhao su bendraautoriais (2007) publikavo straipsnį, kuriame detalai aprašė bario molibdato sintezę nusodinimo metodu. Pradinėmis medžiagomis jie panaudojo bario chloridą, polimetilakrilinę rūgštį bei amonio heptamolibdatą tetrahidratą. Šios sintezės metu buvo ypač svarbu tinkamai kontroliuoti tirpalo pH, kadangi kitu atveju jiems nepavyko, be priemaišų, nusodinti nanokristalinį BaMoO<sub>4</sub> junginį [70].

Li su kolegomis, 2005 metais, nusodinimo metodu užaugino bario molibdato nanopluoštus, kurie buvo gauti panaudojant mikroemulsijas iš cetiltrimetilamonio bromido, vandens, izooktano, pentanolio, bario chlorido dihidrato ir natrio molibdato dihidrato mišinio. Nors pasiūlytasis metodas atrodo gana komplikotas, tačiau gautųjų dalelių morfologija buvo labai unikali [71].

Tuo tarpu, Sun su bendraautoriais (2010) susintetino kalcio molibdatą ant molibdeno elektrodo iš kalcio acetato dihidrato vandeninio tirpalo kartu su etilenglikoliu, kuris atliko redokso reakcijos aktyvatoriaus vaidmenį. Šios sintezės metu elektros srovė atliko svarbų vaidmenį gautųjų dalelių morfologijai. Proceso metu vyko šios elektrocheminės redokso reakcijos [45]:



Etilenglikolis, šiuo atveju, prisijungė elektronų perteklių sistemoje, kuris atsirado dėl molibdeno oksidacijos iki tetraoksomolibdato jonų [45].

Yin su kolegomis, 2010 metais, atliko kalcio molibdato sintezę iš kalcio chlorido, natrio molibdato ir cikloheksano/cetiltrimetilamonio bromido/1-pentanolio mišinio. Iš šio tirpalo jiems pavyko nusodinti sferines, elipsoidines ir verpstės formos daleles [72].

Lee (1997) su bendraautorais publikavo magnio molibdato sintezę, kuri nusodino amoniaku iš magnio nitrato ir amonio molibdato tetrahidrato vandeninio tirpalo. Tiesa, gautą produktą reikėjo papildomai sudeginti 300 °C ir iškaitinti 600 °C temperatūrose, tačiau gautieji skirtingo paviršiaus ploto ir katalizinio aktyvumo produktai sėkmingai katalizuoja propano konversiją ties 450 °C [73].

Cameirao su kolegomis, 2008 metais, susintetino stroncio molibdatą bei įvertino kaip nusodinimo sąlygos poveikia galutinio junginio morfologiją. Sintezės metu jie panaudojo stroncio chloridą ir natrio molibdatą. Nusodinimo sąlygos buvo keičiamos atidžiai reguliuojant maišymo laiką ir intensyvumą [74].

Liu su bendraautorais (2008) publikavo straipsnį, kuriame stroncio molibdatą nusodino sumaišę vandeninius stroncio chlorido heksahidrato ir natrio molibdato dihidrato, cikloheksano, 1-pentanolio ir p-oktilpolietilenglikolfenileterio emulsinų tirpalus. Jie nustatė, jog skirtingą laiką maišyti mišiniai sugeneravo skirtingos formos, paviršiaus ir savybių galutinius SrMoO<sub>4</sub> pradinės molinės sudėties dvikomponenčius oksidus [75].

*Zolių-gelių sintezės metodai.* Kitas įdomus ir plačiai naudojamas daugiakomponenčių junginių sintezės metodas yra taip vadinama zolių-gelių technologija. Ji paremta amorfinio gelio susidarymu iš kurio tirpiklis pašalinamas papildomai jį džiovinant aukštose temperatūrose. Zolių-gelių technologija yra paremta trimis pagrindiniais etapais. Pirmajame, visuomet naudojami metaloorganiniai junginiai, kurie ištirpinami pasirinktame tirpiklyje ir gerai jame išmaišomi. Paprastai teigiama, jog šioje stadijoje vyksta atskirų reakcijos mišinio komponentų sumaišymas atominiame ir molekuliniam lygmenyje. Tokiu būdu suformuojama dispersinė sistema – zolis, kurioje dominuojanti fazė yra vanduo ar trumpos grandinės alkoholis (dispersinė terpė), o tirpinys, dar vadinamas dispersine faze, gali būti metalų nitratai, chloridai ar įvairios metaloorganinių junginių molekulės. Parūgštinus ar pašarminus reakcijos mišinį (zoli) įvyksta jo konversija į gelį, kuomet dispersinė terpė ir dispersinė fazė susikeičia vietomis. Taip gautas gelis paprastai savo sudėtimi būna artimas galutiniam produktui. Todėl trečiajame etape gautąjį gelį

papildomai reikia išdžiovinti ar sudeginti aukštose temperatūrose. Šiuo metodu galima susintetinti nuo 50 nm iki 300 nm dydžio įvairių junginių daleles [76].

Hou su kolegomis (2009) publikavo kalcio molibdato sintezę, kuris dar papildomai buvo legiruotas europio, terbio ir disprozio oksidais, kombinuotu zolių-gelių ir elektrosukimo metodu. Autoriai naudodami polivinilpirolidoną, kalcio nitrata, citrinų rūgštį ir amonio molibdatą tetrahidrata sėkmingai susintetino nanolaidų ir nanojuostų pavidalo daugiakomponenčius oksidus, kurie taip pat pasižymėjo savitomis liuminescencinėmis savybėmis [77].

Li su bendraautorais, 2012 metais, paskelbė stroncio molibdato ir stroncio molibdato legiruoto iterbio ir erbio jonais zolių-gelių sintezę, kuomet iš stroncio nitrato, amonio molibdato, iterbio, erbio nitratų ir citrinų rūgšties sėkmingai gavo pasirinktos pradinės molinės sudėties junginius [78].

*Ligandu koordinavimo sintezės metodai.* Labai artima zolių-gelių technologijai yra kompleksus su metalais sudarančiais reagentais paremta sintezės metodų grupė. Pirmasis šią technologiją išvystė Pechini, todėl dažnai jo vardu vadinama citrinų rūgštimi ir glikoliu paremta vandeninė zolių-gelių sintezė. Nenuostabu, jog palaiptiesiems išsivystė visa eilė sintezių, kuriose ligando vaidmenį atlieka tokie junginiai, kaip citrinų [79], maleino, vyno ar pieno rūgštys. Ši technologija paprasta, pirmiausia pradinė druskų vandeniniai tirpalai užkompleksinami pasirinktu kompleksu su metalais sudarančiu reagentu, o po to gautasis tirpalas išgarinamas kol susiformuoja skaidrus zolis ir amorfinis gelis. Vėliau susintetintas mišinys išdžiovinamas ir sudeginamas santykinai žemose temperatūrose [66].

Marques su bendraautorais, 2008 metais, publikavo bario molibdato sintezę klasikiniu Pechini metodu pradinėmis medžiagomis panaudodami molibdeno oksidą, bario karbonatą, citrinų rūgštį ir etilenglikolį. Šiuo atveju, jau 400 °C temperatūroje buvo gautas vienfazis BaMoO<sub>4</sub> dvikomponentis oksidas [80].

Phuruangrat su kolegomis (2010) paskelbė informaciją apie kalcio, stroncio ir bario molibdatų sintezę, kuomet šarminių žemių metalų nitratai ir natrio molibdatas buvo koordinuojami propilenglikoliu bei gautasis visų

komponentų vandeninis tirpalas sužadintas mikrobangomis. Susidariusias, baltos spalvos, nuosėdas jie išdžiovino 80 °C temperatūroje. Tokiu būdu šie autoriai sėkmingai susintetino faziškai grynus, kaip kad parodė Rentgeno spindulių difrakcijos metodas,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  ir  $\text{BaMoO}_4$  dvikomponenčius oksidus [81].

Shivakumara ir Saraf, 2015 metais, publikavo stroncio molibdato sintezę nitratinu-citratiniu metodu iš stroncio nitrato ir amonio molibdato tetrahidrato. Jie taip pat sėkmingai legiravo šį junginį europio oksidu bei ištyrė gautųjų junginių kristalografines ir liuminescencines savybes [82].

*Sudeginimo sintezės metodai.* Patobulintas Pechini metodas, kuomet gautasis reakcijos mišinys yra labai greitai sudeginamas yra vadinama sudeginimo technologija. Tokiu būdu išvengiama tarpinių junginių kristalizacijos ir galutinio produkto aglomeracijos procesų [66].

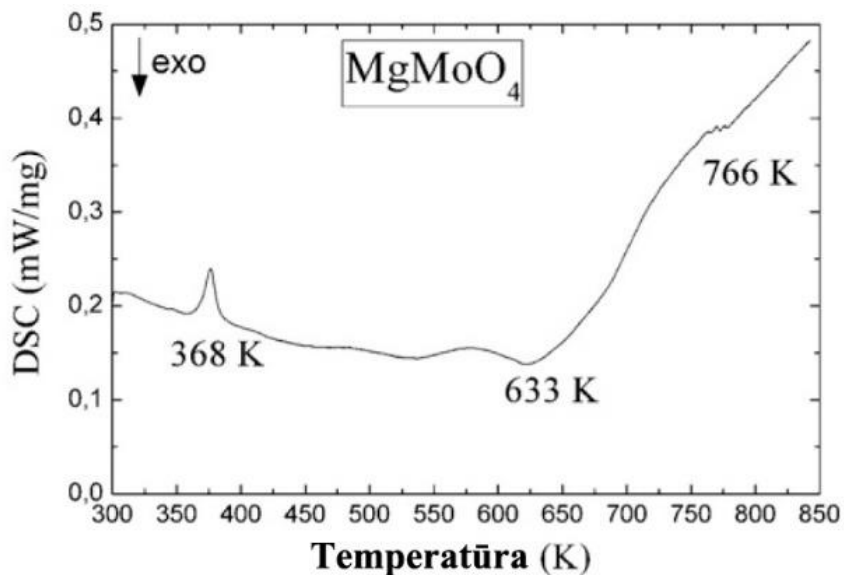
Apibendrinant mokslinėje spaudoje publikuotą informaciją yra akivaizdu, jog šarminių žemių metalų molibdatai išskirtinai yra gaminami tik taip vadinamaisiais „švelniais“ sintezės metodais, kuomet galutinis produktas susiformuoja santykinai žemose temperatūrose. Be to reikia atkreipti dėmesį ir į tai, jog magnio molibdato sintezė mokslinėje literatūroje pasitaiko labai retai, todėl šios dvikomponentės sistemos visi tyrimai yra ypač reikalingi ir svarbūs. Tai sukuria šiam darbui papildomą motyvaciją bei leidžia vystyti šios dvikomponentės oksidinės sistemos tolesnius mokslinius tyrimus tiek fundamentiniu, tiek industriniu aspektais.

## **1.2. Šarminių žemių metalų molibdatinių pirmtakų temperatūrinio skilimo procesų ir galutinių dvikomponenčių oksidinių sistemų terminių tyrimų apžvalga**

Šiame skyriuje trumpai apžvelgiami visi mokslinėje spaudoje užfiksuoti ir elektroniniuose šaltiniuose paskelbti šarminių žemių metalų molibdatų ir jų

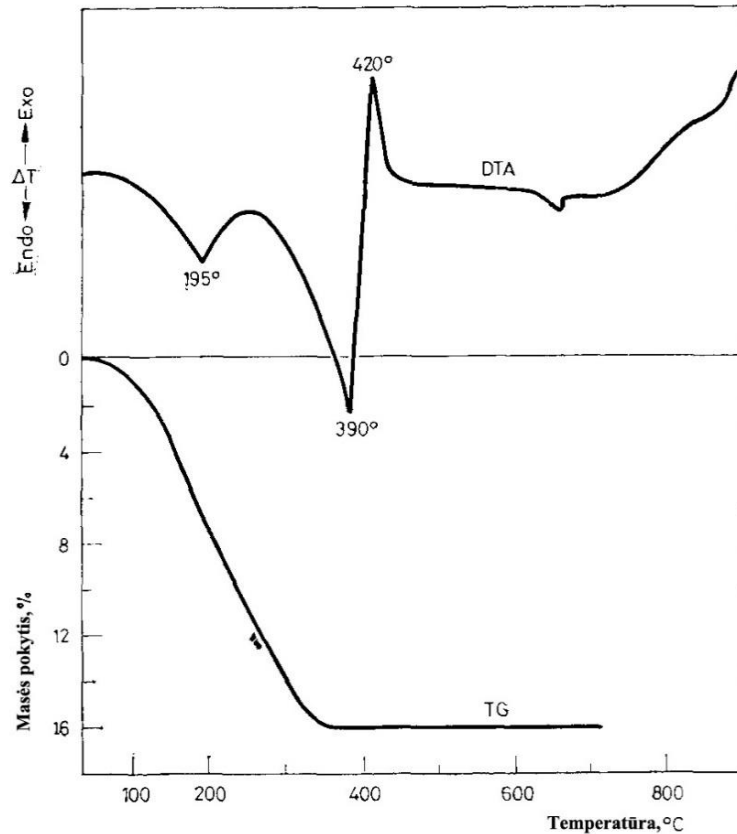
pirmtųjų terminės analizės rezultatai, kurių pagalba galima detaliai bei išsamiai įvertinti gautųjų produktų formavimosi ir susidarymo kelius.

2013 metais Luz-Lima su bendraautorais publikavo straipsnį, kuriame tyrinėjo  $\text{MgMoO}_4$  junginio fazinius perėjimus DSC metodu. Jiems pavyko nustatyti staigų ir intensyvų endoterminį virsmą ties  $95^\circ\text{C}$  bei nežymias endotermines juostas ties  $360^\circ\text{C}$  ir  $493^\circ\text{C}$  temperatūromis (1 Pav.). Pirmosios endoterminės smailės autoriai nekommentavo, tačiau išskyrė, jog remiantis Raman spektrais  $360^\circ\text{C}$  temperatūroje vyksta antrinis, o ties  $493^\circ\text{C}$  – pirminis magnio molibdato kristalinės struktūros virsmas [83].



**1 pav.**  $\text{MgMoO}_4$  keramikos DSC kreivė [83]

Sinhamahapatra ir Bhattacharyya (1974) publikavo straipsnį apie magnio molibdato sintezę iš amonio molibdato tetrahidrato  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$  ir magnio oksido ( $\text{MgO}$ ). Ši sintezė buvo atlikta sumaišius pradinius junginius distiliuotame vandenyje ir po to mišinį išdžiovinus. Tokiu būdu susintetinto pirmtako terminė analizė pateikta 2 paveiksle [84].



**2 pav.** Magnio molibdatinio pirmtako TGA ir DTA kreivės [84]

Svarbiausius šios sistemos terminio poveikio metu vykusius cheminius ir fizikinius virsmus autoriai papildomai apibendrina 1-oje lentelėje.

**1 Lentelė.** Svarbiausi magnio molibdatinio pirmtako termoanalitiniai duomenys [84]

| Junginys          | Sudėtis, %   | Formulė                               | Endoterminis efektas              |                             | Egzoterminis efektas              |                             | Masės pokytis   |
|-------------------|--|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---|
|                   |  |                                       | Smailės maksimumo temperatūra, °C | Temperatūros intervalas, °C | Smailės maksimumo temperatūra, °C | Temperatūros intervalas, °C |   |
| Magnio molibdatas | Mg – 10,98<br>Mo – 43,41<br>H <sub>2</sub> O – 16,74 | MgMoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O | 195<br>390                        | 110 – 220<br>250 – 400      | 420                               | –                           | 8,6 % 110 – 220°<br>intervale<br>87,4 % 250 – 400°<br>intervale |

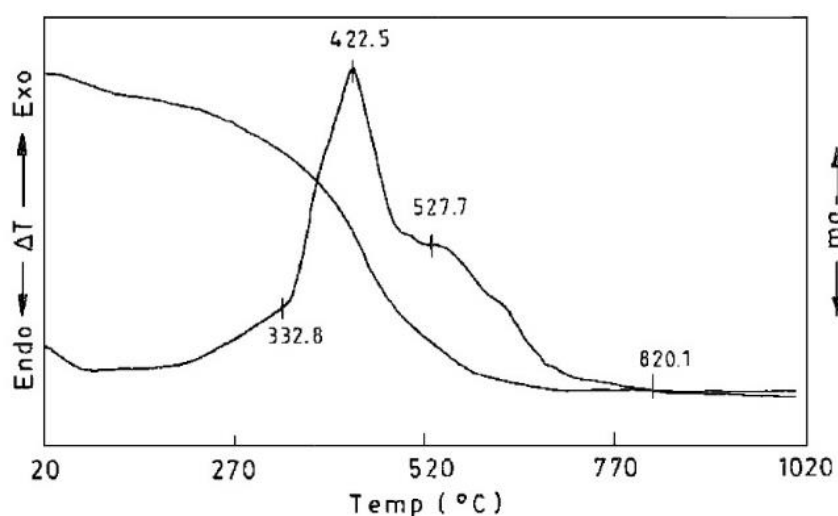
Autoriai identifikavo DTA kreivėje dvi endotermines smailes, kurių maksimumai yra 195 °C ir 390 °C temperatūrose. Toliau didinant kaitinimo temperatūrą stebimas staigus egzoterminis efektas ties 420 °C temperatūra. Tuo tarpu, TGA kreivėje autoriai nustatė mėginio masės sumažėjimą, kuris prasideda

ties 110 °C ir baigiasi – 400 °C temperatūroje. Bendras pradinio produkto masės pokytis buvo lygus 16,0 %, kuris priskirtas vandens molekulių pasišalinimui iš magnio molibdato dihidrato. Nors TGA kreivėje autoriai neišskyrė dviejų virsmų, tačiau DTA rezultatai aiškiai parodė du endoterminius efektus. Remiantis šiais duomenimis nustatyti šie cheminiai virsmai, kurie pateikti žemiau esančiose cheminių reakcijų lygtyse. Autoriai mano, jog vandens atidavimas vyksta dviem etapais [84]:



Taip pat verta paminėti ir tai, jog endoterminio efekto metu nebuvo stebimas joks masės pokytis TGA kreivėje [84].

Sen ir Pramanik (2002) tyrinėjo kalcio molibdato formavimosi ypatumus nusodintus iš kalcio nitrato, natrio molibdato, sacharozės ir polivinilalkoholio (PVA) vandeninių tirpalų. Gautųjų pirmtakų miltelių terminės analizės kreivės yra pateiktos 3-ame paveiksle [85, 86].

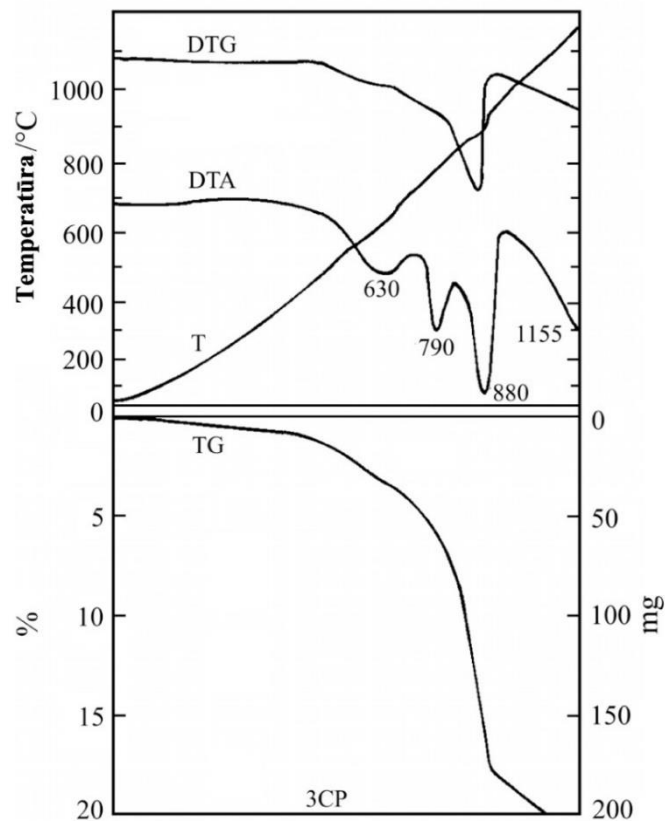


**3 pav.** Iš cukrozės ir PVA tirpalo nusodinto  $\text{CaMoO}_4$  pirmtako TGA/DTA kreivės [85, 86]



Autoriai nustatė, jog 300 °C – 520 °C temperatūrų intervale išskiriamos dvi intensyvios egzoterminės juostos, kurios priskiriamos trietanolamino (TEA), PVA ir cukrozės skilimui į CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ir kitas dujas [85, 86].

Abdel-Rehim susintetino, kietafazės sintezės metodu, povelito struktūros kalcio molibdatą pasirinkęs du skirtingus kalcio šaltinius. Pirmu atveju, jis sumaišė molibdito ir kalcito mineralus moliniu santykiu 1:1. Šio eksperimento pradinių medžiagų mišinio terminės analizės rezultatai yra pateikti 4 paveiksle [87].

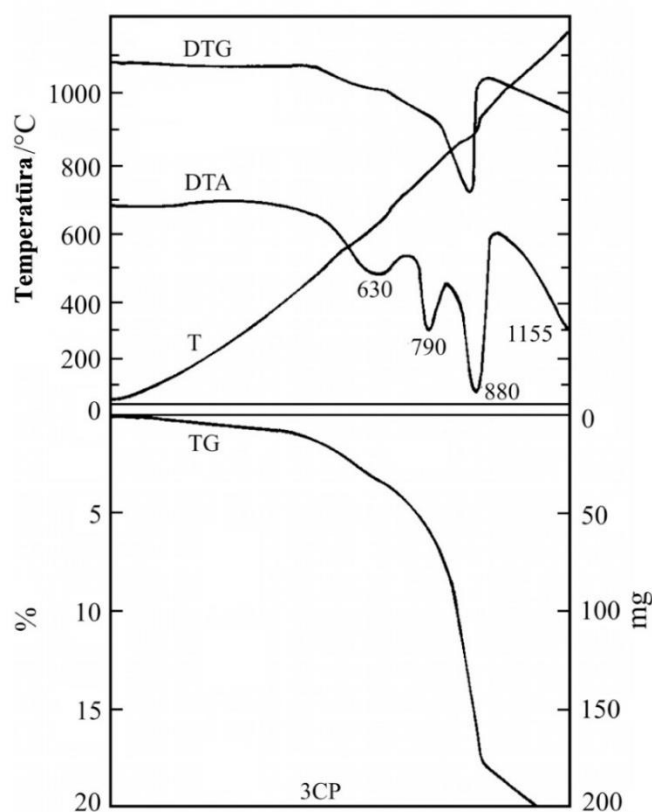


**4 pav.** Molibdito ir kalcito mineralų (santykiu 1:1) mišinio TGA ir DTA kreivės [87]

Terminės analizės metu autorius užfiksavo molibdito ir kalcito tarpusavio reakcijos pradžią ties 480 °C temperatūra. Tai patvirtina plati endoterminė juosta, kurios maksimumas fiksuojamas 630 °C temperatūroje. Toliau didinant kaitinimo temperatūrą išskiriama smailė, kurios maksimumas yra 790 °C temperatūroje. Šiame temperatūriniame intervale autorius identifikavo

molibdito lydymąsi ir sublimaciją. Vėliau, dar aukštesnėje temperatūroje, smailė su maksimumu ties 880 °C yra susijusi su nesureagavusio kalcito disociacija. Šį virsmą patvirtina staigus masės pokytis termogravimetrinėje kreivėje. Papildomai, molibdito ir kalcito mišinio masės pokyčius autorius suskirstė į keturis pagrindinius etapus. Pirmoji masės netektis yra susijusi su anglies dioksido išsiskyrimu vykstant kalcio molibdato formavimuisi kaitinimo metu. Antrasis – buvo priskirtas molibdito garavimui jo lydymosi temperatūroje. Trečiasis mėginio masės sumažėjimas buvo siejamas su anglies dioksido išsiskyrimu kalcito skilimo metu. Ketvirtasis – buvo išskirtas virš 900 °C temperatūros ir priskirtas tolesniam molibdito garavimui padidintose temperatūrose [87].

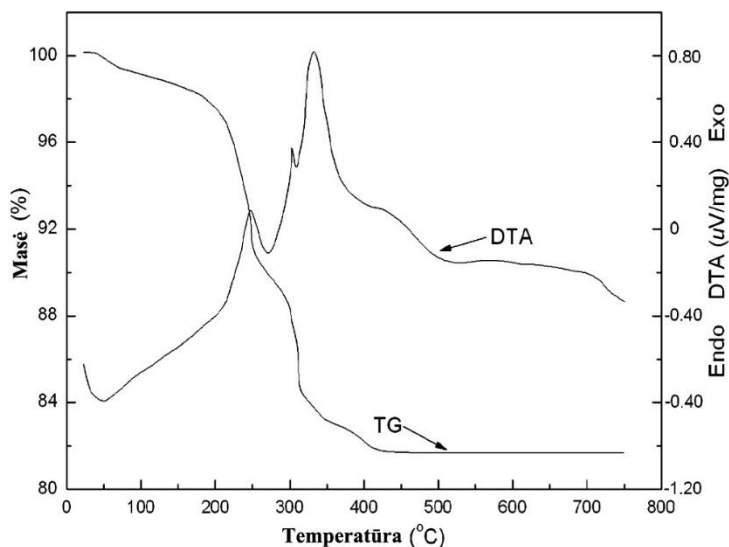
Antrosios sintezės metu Abdel-Rehim sumaišė molibditą su kalcio oksidu santykiu 1:1. Šio mišinio TGA ir DTA kreivės yra pateiktos 5 paveiksle [87].



**5 pav.** Molibdenito mineralo ir kalcio oksido (santykiu 1:1) mišinio TGA ir DTA kreivės [87]

Šios sintezės tarp molibdato ir kalcio oksido atveju atskirų komponentų tarpusavio jungimasis taip pat prasideda 440 °C temperatūroje. Autorius identifikavo, jog plati endoterminė smailė, kurios maksimumas yra 525 °C temperatūroje, atitinka intensyvių kalcio molibdato formavimosi procesą. Vandens molekulių išsiskyrimas iš kalcio hidroksido, kurio aptinkama kaip priemaišos kalcio okside, vyksta 500 °C temperatūroje. Šis procesas persikloja su kalcio molibdato kristalizacija. Toliau didinant kaitinimo temperatūrą stebima žemo intensyvumo endoterminė smailė ties 730 °C, kuri parodo kalcio karbonato skilimą, kuris susidarė ore esančiam anglies dioksidui sureagavus su kalcio oksidu. Vėliau autorius išskyrė vidutinio intensyvumo endoterminę smailę ties 790 °C temperatūra. Šioje stadijoje vyksta nesureagavusio molibdenito garavimas. Dar padidinus kaitinimo temperatūrą susiformavo endoterminis efektas ties 1155 °C, kuris taip pat priskirtas tolesniam molibdato garavimo procesui. Tuo tarpu, šio mėginio masės netektį autorius taip pat suskirstė į keturis pagrindinius etapus. Pirmajame – ties 105 °C vyksta drėgmės išsiskyrimas iš mėginių mišinio. Antrasis mėginio masės kitimo intervalas virš 525 °C temperatūros aprašytas kalcio oksido priemaišinių fazių dehidratacija ir molibdato garavimo pradžia. Trečiajame masės kitimo etape jau vyksta kalcio karbonato skilimas į kalcio oksidą ir anglies dioksidą. Šis procesas vyko 730 °C temperatūroje. Paskutiniame TGA kreivės sumažėjime virš 790 °C jau vyksta nesureagavusio molibdeno oksido garavimas. Žymiai intensyvesnis mėginio likučio masės sumažėjimas vyksta ties molibdato virimo temperatūra (1150 °C), kuomet išgaruoja visas perteklinis molibdeno oksidas [87].

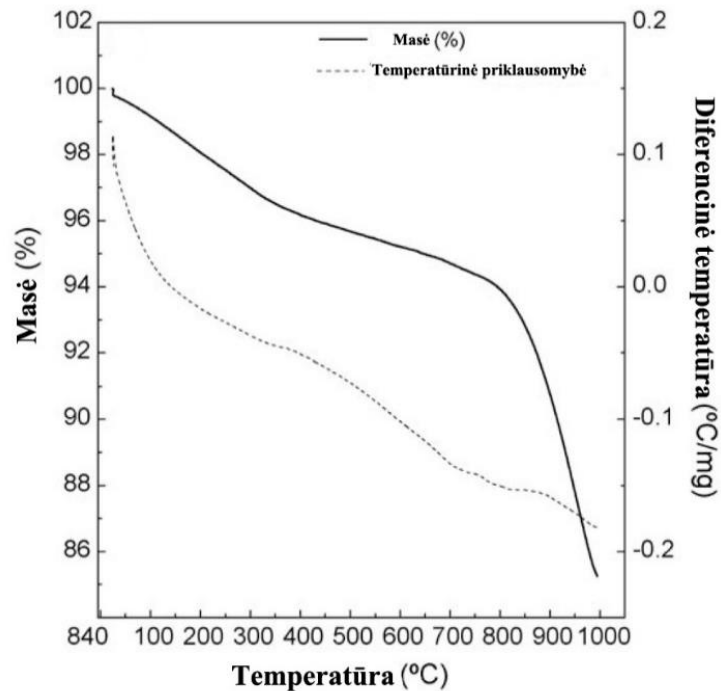
Liang su bendraautoriais 2007 metais publikavo straipsnį, kuriame pateikė nanometrinės eilės strypelių pavidalo kalcio molibdato sintezę iš amonio molibdato  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$  ir kalcio acetilacetono dihidrato  $(\text{Ca}(\text{Ac})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})$  zolių-gelių proceso metu panaudojant heksametileno tetraaminą kaip kompleksus su metalais sudarantį reagentą. Jie taip pat atliko susintetinto gelio terminę analizę, kuri yra pateikta 6 paveiksle [88].



**6 pav.** Kalcio molibdatinio pirmtako TGA ir DTA kreivės [88]

Šiuo atveju, autoriai išskyrė du pagrindinius susintetintos pradinės medžiagos masės netekties etapus. Pirmasis masės pokytis įvyksta iki 200 °C temperatūros, kuomet 6,5 % dydžio masės pokytis yra susijęs su amonio jonų skilimu ir absorbavusios drėgmės garavimo procesais. Toliau keliant kaitinimo temperatūrą, nuo 200 °C iki 422 °C, įvyksta sudėtinga mėginio likučio pirolizė. Šis virsmas buvo iliustruotas dvejomis endoterminėmis smailėmis ties 252 °C ir 348 °C temperatūromis. Pirmasis yra siejamas su acto rūgšties amonio druskų skilimo reakcijomis. Antroji – susidariusio likučio oksidacija deguonimi iki dujinių junginių. Taigi, autoriai apibendrinę gautuosius rezultatus teigė, jog šiame temperatūriniame intervale vyksta du lygegriatūs virsmai: dalinis pirmtako likučių skilimas ir oksidacija deguonies dujomis. Toliau, neryški smailė, ties 423 °C temperatūra, buvo priskirta kalcio ir molibdeno oksidų tarpusavio reakcijai, susidarant galutiniam  $\text{CaMoO}_4$  dvikomponenčiam oksidui [88].

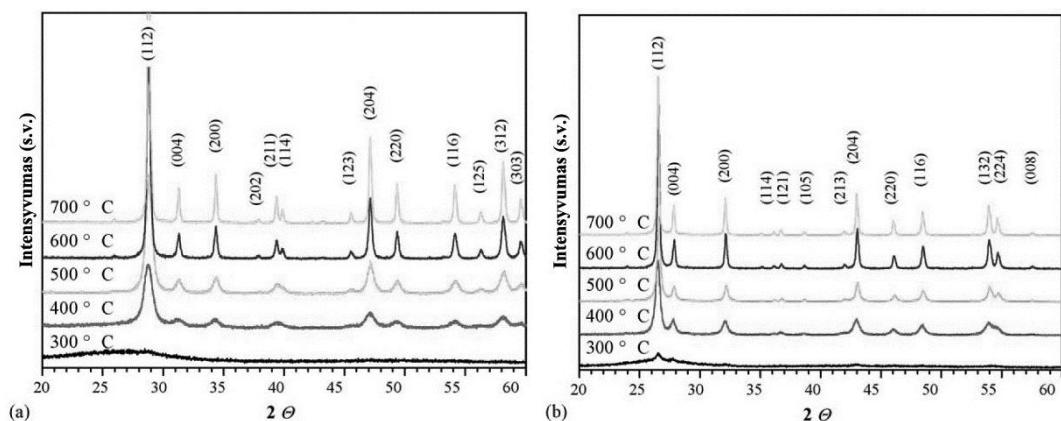
Im (2011) kartu su kolegomis publikavo kalcio molibdato sintezę iš kalcio karbonato ( $\text{CaCO}_3$ ), amonio molibdato hidrato ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24,4}\text{H}_2$ ) ir citrinų rūgšties ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_8$ ). Autoriai taip pat pateikė gautojo pirmtako terminės analizės tyrimą (7 Pav.) [89].



**7 pav.** Kalcio molibdatinio pirmtako TGA ir DTA kreivės [89]

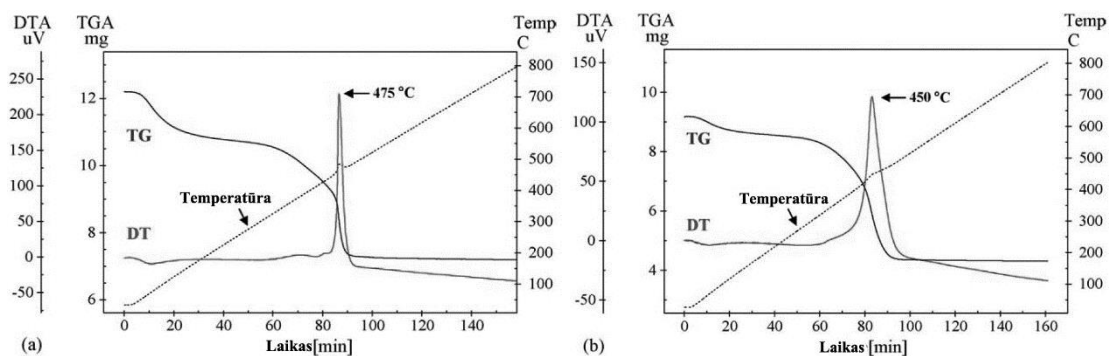
Autoriai išskyrė ryškų mėginio masės sumažėjimą ties 800 °C temperatūra, tačiau aiškaus šiluminio signalo šio proceso metu neišskyrė. Jie reziūmavo, jog šis masės pokytis yra susijęs su deguonies atomų pasišalinimu iš molibdato elementariosios gardelės, kuomet vyko molibdeno redukcija. Šiuos rezultatus autoriai pagrindė papildomai įvertinę deguonies slėgio vertes mėginio masės pokyčio sąlygomis [89].

Yoon ir kt., 2006 metais publikavo straipsnį, kuriame iš kalcio nitrato tetrahidrato, bario nitrato ir amonio molibdato ligandais panaudojus citrinų rūgštį ir etilenglikolį, skelbia apie vienfazių nanokristalinių kalcio ir bario molibdatų sintezę vandeniniu Pechini metodu. Šių junginių pirmtakų terminės analizės rezultatai bario atveju visiškai sutampa su ankščiau, kitame straipsnyje, šių autorių aprašytaisiais, o kalcio molibdatinio-citratinio-etilenglikoliatinio gelio terminis skilimas tik nežymiai išsiskyrė nuo atitinkamo bario metaloorganinio pradinio junginio. Šiuo atveju, matyti, jog 8 paveiksle pateiktose XRD difraktogramose kalcio molibdatas kristalinasi 50 °C vėliau nei BaMoO<sub>4</sub> junginys [90].



**8 pav.** CaMoO<sub>4</sub> (a) ir BaMoO<sub>4</sub> (b) citratinų-etilenglikoliatinių gelių kaitintų skirtingose temperatūrose Rentgeno spindulių difraktogramos [90]

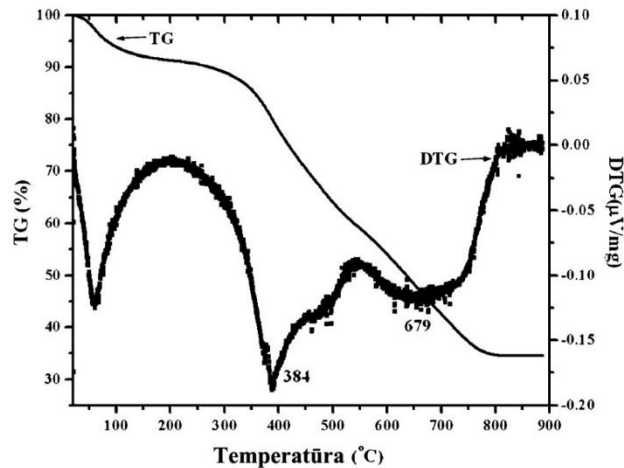
Be to, straipsnio autoriai aiškiai parodė, jog kalcio molibdato pirmtako skilimas vyksta 350 °C – 500 °C temperatūros intervale (9 pav.), kai tuo tarpu BaMoO<sub>4</sub> atveju šis temperatūrinis intervalas buvo šiek tiek siauresnis. Taip pat skyrėsi ir egzoterminės smailės padėtis, kalciui ji yra lygi 475 °C, o bariui – 450 °C [90].



**9 pav.** CaMoO<sub>4</sub> (a) ir BaMoO<sub>4</sub> (b) citratinų-etilenglikoliatinių gelių TG/DTA kreivės [90]

2008 metais Marques su bendraautoriais [80] paskelbė bario molibdato sintezę pasinaudodami klasikiniu Pechini metodu, kuomet ligandais buvo pasirinkti citrinų rūgštis ir etilenglikolis. Šis vandeninis BaMoO<sub>4</sub> dvikomponenčio oksido paruošimo būdas sėkmingai tiko galutinės keramikos gavimui jau 400 °C temperatūroje. Jie teigė, jog didinant kaitinimo temperatūrą

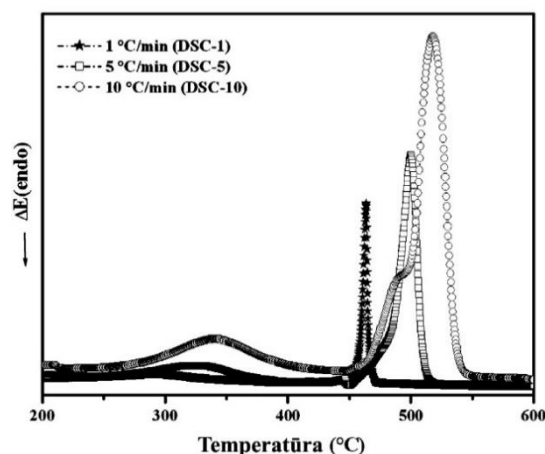
iki 700 °C, kristalinė tetragoninė bario molibdato struktūra išlieka be priemaišinių fazių, o dalelių ir kristalitų dydis išlaiko augimo ir didėjimo tendenciją. Šiame straipsnyje detaliai nagrinėtas gautojo pradinio junginio (gelio) terminis skilimas (10 ir 11 Pav).



**10 pav.** Bario molibdatinio-citratinio-etilenglikoliatinio gelio TG/DTG kreivės, kuomet mėginio kaitinimas vyko 10 °C/min greičiu [80]

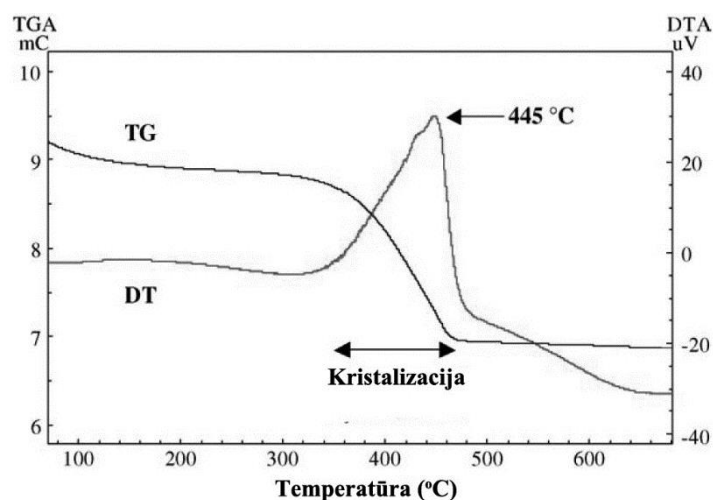
Iš 10-ame paveiksle pateiktų termogravimetrinės ir diferencinės termogravimetrinės kreivių akivaizdu, jog susintetinto pirmtako organinių junginių ir neorganinių druskų skilimas visiškai vyksta iki 800 °C temperatūros. Keliant kaitinimo temperatūrą nuo 50 °C iki 100 °C skiriasi pavyzdyje absorbavęsis vanduo (8%). Nuo 100 °C iki 390 °C stebimas organinių junginių (15%) skilimas į CO<sub>2</sub> ir H<sub>2</sub>O molekules. Tuo tarpu, 390 °C iki 800 °C temperatūros intervale visiškai sudega molibdeno karbonatas (36%). Virš 800 °C mėginio masė išlieka stabili ir daugiau neišskiriami jokie skilimo procesai [80].

Išanalizavę skirtingais temperatūros kėlimo greičiais kaitintų pavyzdžių DSC kreives (11 Pav.) nustatė, jog dvikomponenčio oksido kristalizacija įvyksta ties 463 °C, 491 °C 498 °C ir 518 °C temperatūromis, o tai iliustruoja juos atitinkančios egzoterminės smailės. Tuo tarpu, egzoterminiai DSC kreivių pobūdžiai iki 400 °C temperatūros yra priskiriami gelio organinių junginių daliniam skilimui [80].



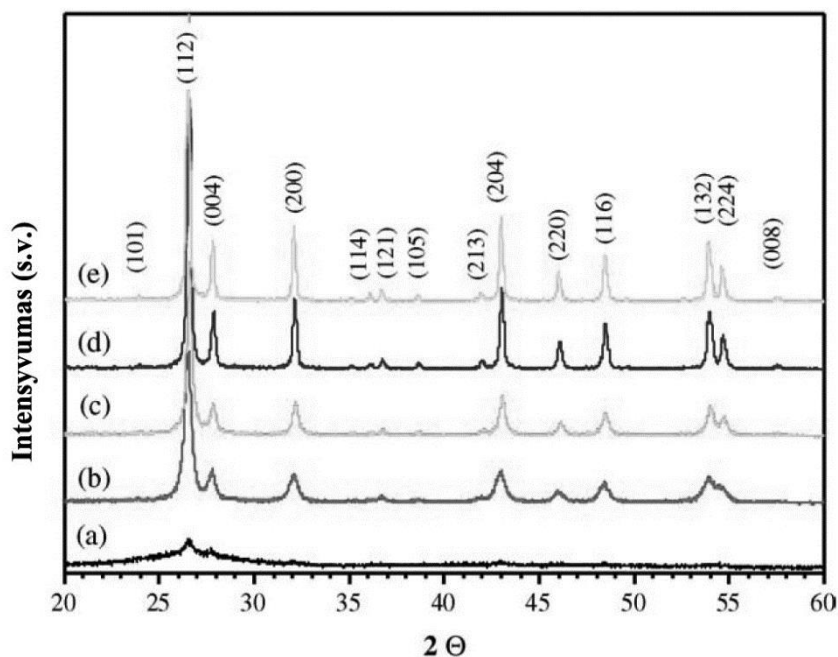
**11 pav.** Bario molibdatinio-citratinio-etilenglikoliatinio gelio DSC kreivės, kuomet mėginio kaitinimas vyko 1, 5 ir 10 °C/min greičiu [80]

Ryu su kolegomis (2005) susintetino bario molibdatą vandeniniu zolių-gelių sintezės metodu, pradinėmis medžiagomis panaudodamas bario karbonatą, amonio molibdatą ir citrinų rūgštį. Šiuo atveju, bario molibdato kristalizacijos pradžia buvo užfiksuota ties 350 °C temperatūra. Kaip matyti iš žemiau pateikto 12 paveikslo ir rentgeno spindulių difraktogramų (13 Pav.), vienfazis BaMoO<sub>4</sub> junginys visiškai išsikristalina jau 400 °C temperatūroje, o jo kristalizacijos pradžia fiksuojama tik šiek tiek aukščiau nei 300 °C [91].



**12 pav.** Bario molibdatinio-citratinio gelio TG/DSC kreivės, kuomet mėginio kaitinimas vyko 5 °C/min greičiu oro atmosferos sraute [91]





**13 pav.** Bario molibdatinio-citratinio gelio kaitinto skirtingose temperatūrose Rentgeno spindulių difraktogramos [91]

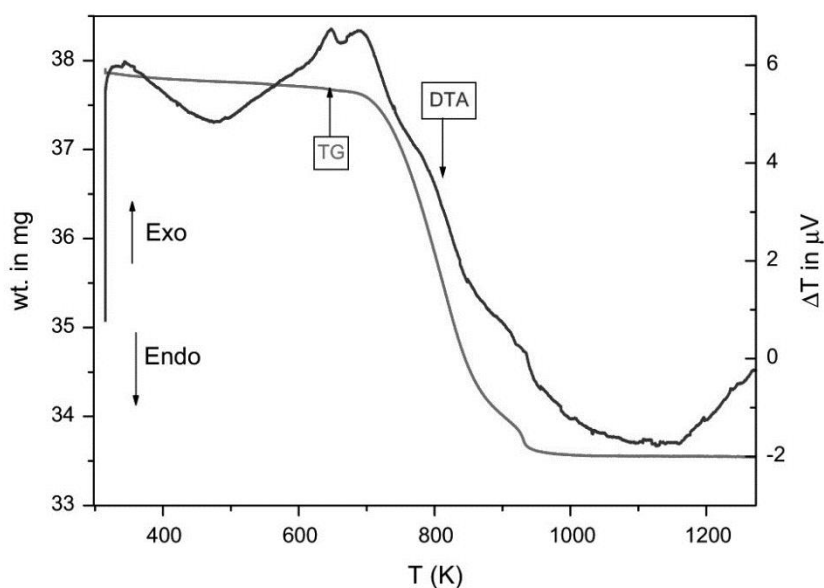
Šiuo atveju, straipsnio autoriai nustatė, jog susintetinto gelio masės pokytis vyksta iki 470 °C temperatūros. Jie taip pat teigia, kad DSC kreivės kitimo pobūdis turi dvi reikšmes. Pirmoji, kuomet DSC kreivės vertės pradeda didėti, yra susijusi su pradiniu gelio lakių komponentų skilimu ir bario molibdato kristalizacijos centrų susidarymu (nukleacijos pradžia). Antroji – su BaMoO<sub>4</sub> junginio kristalizacija [91].

Šie mokslininkai taip pat pastebėjo, jog ties 350 °C temperatūra iškaitinti milteliai buvo juodos spalvos, kurią suteikia elementinė anglis. Jie taip pat teigia, jog šie milteliai yra amorfiniai, o aukštesnėje temperatūroje iškaitinti bandiniai jau pasižymi aiškia kristaline struktūra. Taip yra todėl, jog ties 350 °C prasideda bario molibdato nukleacija (kristalizacijos centrų susidarymas ir augimas), vėliau, aukštesnėse temperatūrose, kuomet pilnai sudega elementinės anglies likučiai, jau stebima galutinės fazės kristalizacija [91].

Beveik tuo pačiu metu Ryu ir kt. publikavo tuos pačius rezultatus tik kitame žurnale (Journal of Materials Science), kuriame teigė jog bario molibdato kristalizacijos egzoterminės smailės padėtis jau yra 440 °C temperatūroje. Taip

pat šiek tiek išsiskyrė ir galutinė dvikomponenčio oksido masės nusistovėjimo temperatūra, kuri padidėjo 20° iki 490 °C. Kiti šiame straipsnyje pateikti terminės analizės rezultatai idealiai sutampa su ankščiau aprašytaisiais duomenimis [92].

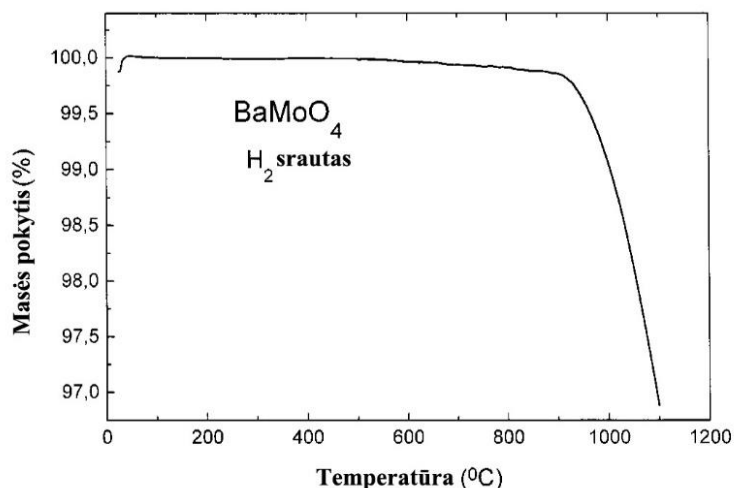
Maji su bendraautoriais 2015 metais publikavo straipsnį, kuriame atliko bario molibdato sintezę kietfazės reakcijos metodu iš atitinkamų metalų karbonatų ir MoO<sub>3</sub> junginio. 14 paveiksle pateiktos jų atliktos BaMoO<sub>4</sub> pradinio mišinio prieš kaitinimą terminės analizės kreivės [93].



**14 pav.** BaCO<sub>3</sub> ir MoO<sub>3</sub> mišinio, kuris atitinka BaMoO<sub>4</sub> keramikos molinę sudėtį, TGA/DTA kreivės [93]

Autoriai nustatė, jog terminės analizės metu mišinio masė sumažėjo 10,5%, o plati egzoterminė juosta ties 427 °C temperatūra yra priskiriama bario karbonato skilimui į bario oksidą ir CO<sub>2</sub> dujas [93].

Nassif, Carbonio ir Alonso atliko BaMoO<sub>4</sub> junginio redukciją vandenilio dujomis iki BaMoO<sub>3</sub>. Šiuos rezultatus iliustravo terminės analizės tyrimu, kuris pateiktas 15 paveiksle [94].

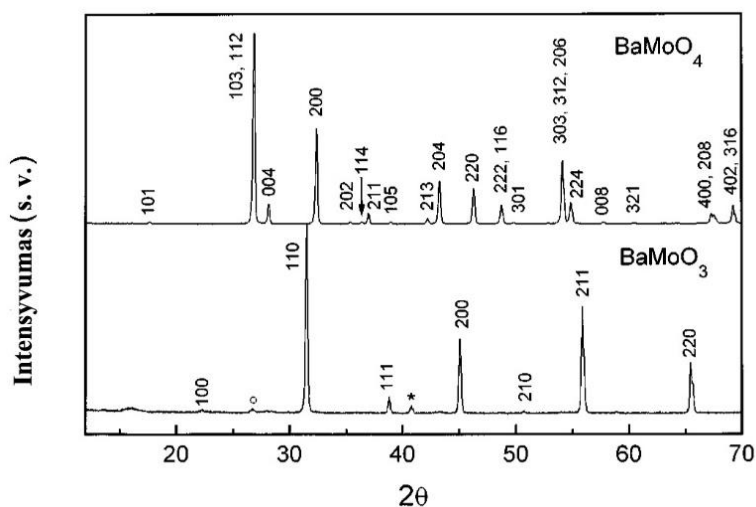


**15 pav.** Kalcio molibdatinio pirmtako TGA ir DTA kreivės [94]

Redukcinėje atmosferoje  $\text{BaMoO}_4$  išliko stabilus iki  $920\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros. Virš  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  pilnai įvyksta bario molibdato redukcija iki  $\text{BaMoO}_3$  junginio. Masės pokytis stochiometriškai visiškai atitinka redukcijos procesą pagal žemiau pateiktą lygtį [94]:

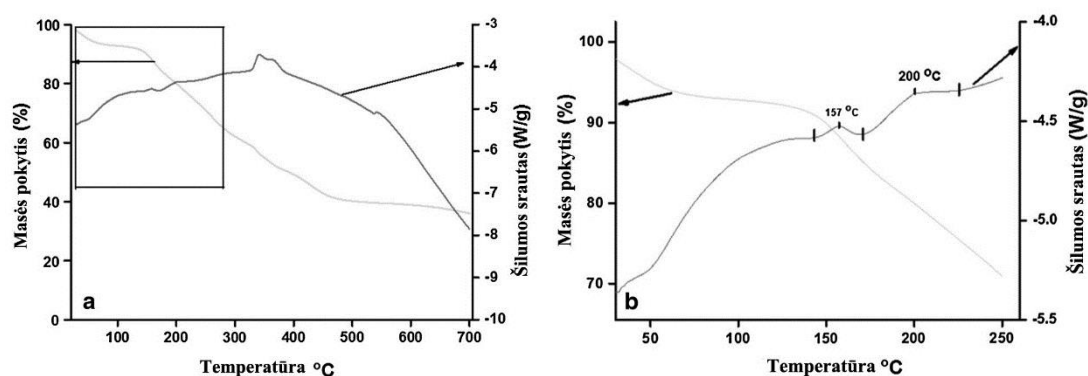


Rentgeno difrakcinė analizė taip pat patvirtina šį virsmą. Atitinkamos XRD difraktogramos yra pateiktos 16-ame paveiksle [94].



**16 pav.**  $\text{BaMoO}_4$  ir  $\text{BaMoO}_3$  junginių XRD difraktogramos [94]

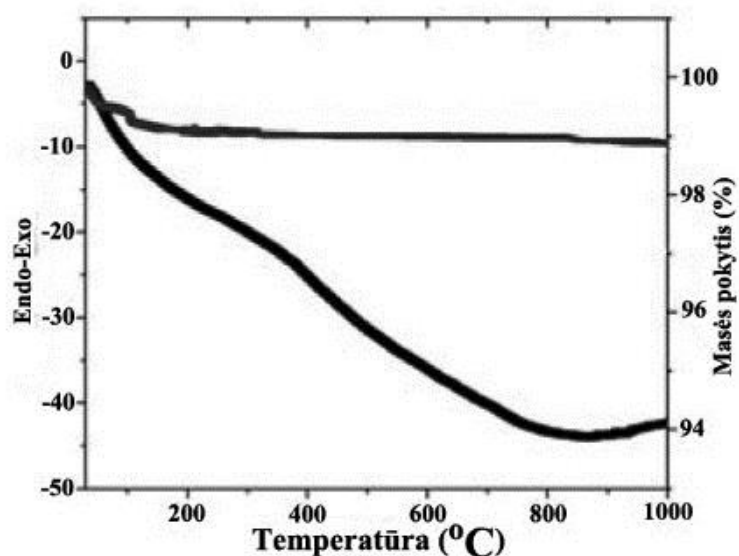
Jena su bendraautoriais 2014 metais savo publikuotame straipsnyje aprašė bario nanopluoštų gavimo būdą pasinaudodami elektrinio sukimo metodu. Šie mokslininkai paruošė zolius iš bario nitrato, amonio molibdato, polivinilalkoholio, citrinų rūgšties ir akrilamido vandeninio mišinio, iš kurio elektriniu sukimo metodu suformavo polimerinius bario molibdato nanopluoštus. Taip paruošto bandinio terminės analizės rezultatai yra pateikti 17 paveiksle [95].



**17 pav.** Bario molibdatinio polimerinio pirmtako TGA ir DTA kreivės [95]

Iš 17-ame paveiksle pateikto bario molibdatinio polimerinio pirmtako terminio poveikio metu autoriai, 30 – 115 °C temperatūros intervale, identifikavo 11 % mėginio masės pokytį, kuris yra susijęs su vandens molekulių ir organinių junginių liekanų pasišalinimu. Endoterminės smailės 157 °C ir 200 °C temperatūrose su jas lydinčiu 34 % masės pokyčiu yra priskiriamos citrinų rūgšties, metalų nitratų ir polivinilalkoholio šoninių grandinių skilimo procesams. Vėliau atsirandančios egzoterminės smailės, ties 340 °C ir 366 °C temperatūromis, su 11 % mėginio masės pokyčiu yra tiesiogiai susijusios su polivinilalkoholio likučių skilimo virsmis [95].

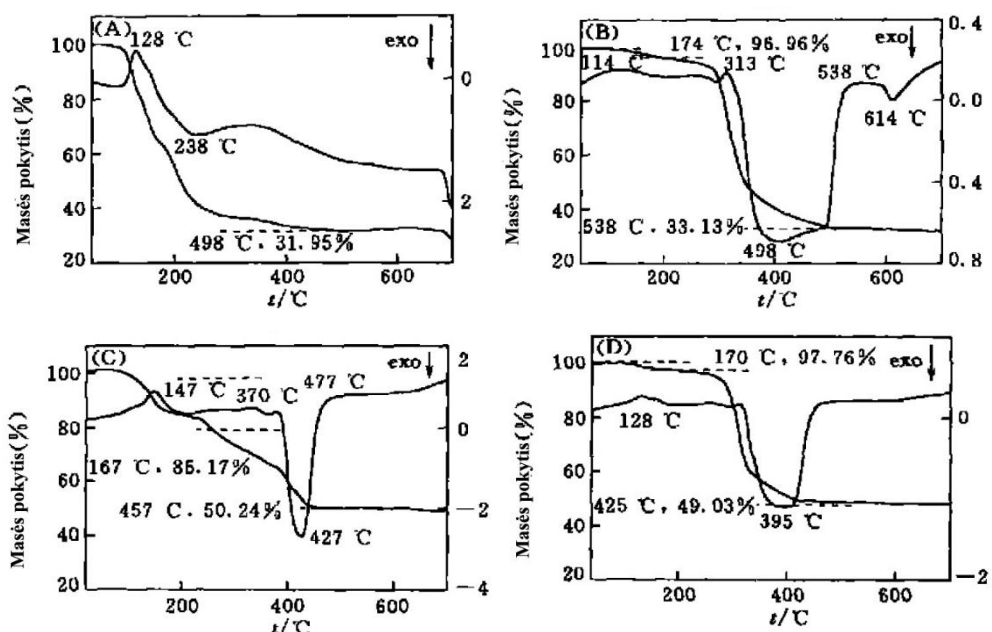
Thomas su bendraautoriais 2011 metais paskelbė pranešimą apie vandeninę bario molibdato sintezę iš bario nitrato, molibdeno oksido ir karbamido. Autorių susintetinto BaMoO<sub>4</sub> junginio TGA ir DTA kreivės yra parodytos 18 paveiksle [96].



**18 pav.** Bario molibdatinio polimerinio pirmtako TGA ir DTA kreivės [96]

Iš pateiktų rezultatų matyti, jog iki 100 °C temperatūros stebimas iki 1 % mėginio masės pokytis, kuris siejamas su drėgmės išsiskyrimu. Toliau didinant temperatūrą iki 1000 °C jau išskiriamas tik 2 % pavyzdžio masės sumažėjimas, kuris parodo, jog mėginyje praktiškai neliko nesudegusių organinių junginių likučių. Anot autorių DTA kreivės pobūdis taip pat įrodo, jog susintetintame bario molibdate nevyksta jokie faziniai virsmai iki pat 1000 °C temperatūros [96].

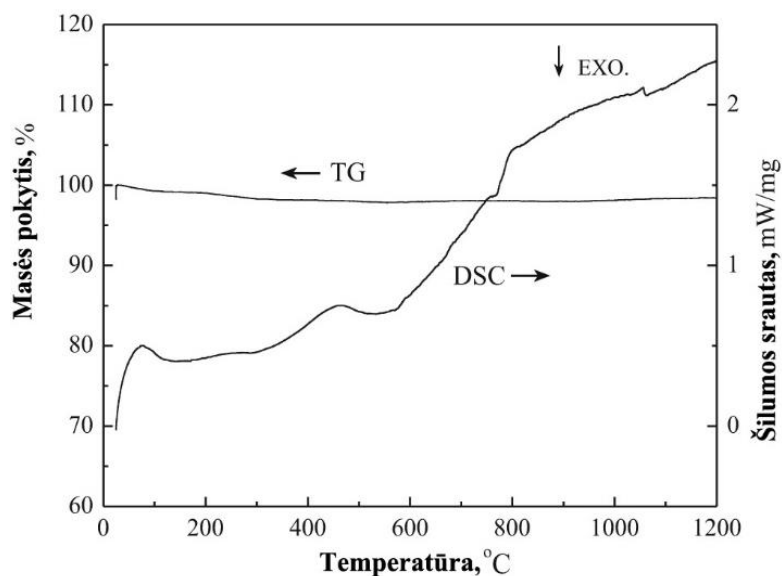
Jiang su kolegomis 2002 metais publikavo straipsnį, kuriame citratiniu zolių-gelių metodu iš  $K_2[(MoO_2)(H_2cit)_2] \cdot 3H_2O$  ir  $MCl_2$  ( $M = Mg, Ca, Sr$  bei  $Ba$ ) susintetino šarminių žemių metalų molibdatos. Šių junginių terminės analizės kreivės yra pateiktos 19 paveiksle [97].



**19 pav.**  $M[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{cit})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M=\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ir  $\text{Ba}^{2+}$ ) junginių TGA/DTA kreivės; (A)  $\text{MgMoO}_4$ ; (B)  $\text{CaMoO}_4$ ; (C)  $\text{SrMoO}_4$ ; (D)  $\text{BaMoO}_4$  [97]

Kaip matyti iš 19 paveiksle pateiktų kreivių, autoriai teigia, jog visais atvejais galutinių keramikų formavimasis prasideda žemiau  $500\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros. Jie nustatė, jog šarminių žemių metalų citratai suskyla trimis pagrindiniais etapais. Pirmajame iki  $180\text{ }^\circ\text{C}$  išgaruoja pavyzdžiuose esanti drėgmė vandens molekulių pavidalu. Šį procesą patvirtina plačios endoterminės juostos DTA kreivėse. Toliau didinant temperatūrą vyksta sudėtinga bevandenių kompleksinių junginių oksidacija iki atitinkamų metalų karbonatų. Autoriai mano, jog virš  $400\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros prasideda galutinis susidariusių metalų karbonatų skilimas ir galutinės keramikos formavimasis į  $\text{MMoO}_4$  molinės sudėties junginius [97].

X. B. Li ir Y. F. Li tyrinėdami stroncio molibdato tribologines savybes 2017 metais publikavo straipsnį, kuriame taip pat įvertino susintetinto junginio terminį stabilumą TGA/DSC metodo pagalba. Autoriai  $\text{SrMoO}_4$  junginį nusodino iš  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ir  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  medžiagų mišinio. Tokiu būdu gauto stroncio molibdato terminės analizės rezultatai yra pateikti 20 paveiksle [98].



**20 pav.** Stroncio molibdato TGA ir DSC kreivės [98]

Atsižvelgdami į 20 paveiksle pateiktus duomenis autoriai padarė išvadą, jog nusodinimo metodu gautoji  $\text{SrMoO}_4$  keramika pasižymėjo aukštu terminiu stabilumu nuo 30 °C iki 1200 °C [98].

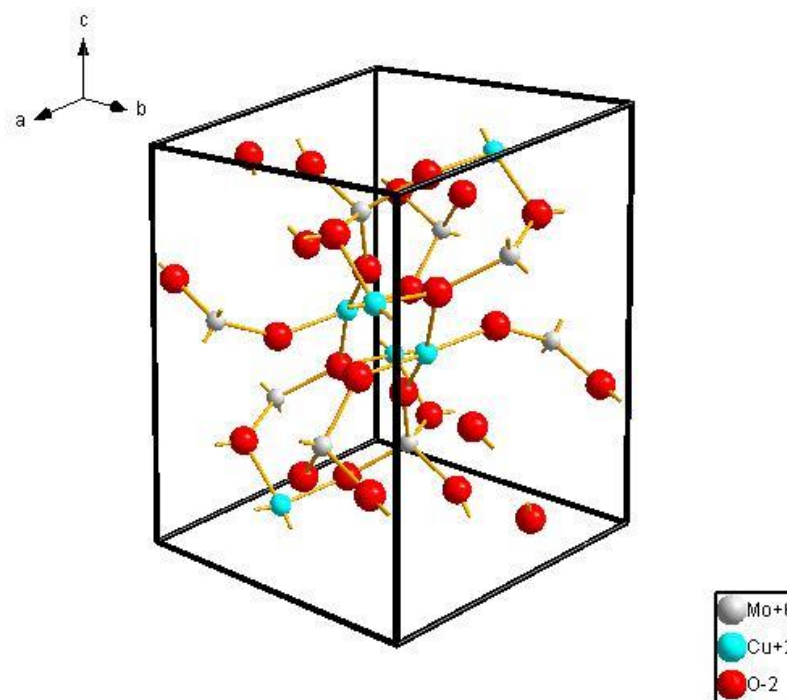
Apibendrinant šiame skyriuje visų iki šiol mokslinėje spaudoje pateiktų straipsnių apžvalgą, kuriuose daugiau ar mažiau analizuojami šarminių žemių metalų molibdatų ir jų pirmtakų terminės analizės rezultatai, akivaizdu, jog literatūros publikuota šia tematika nėra daug. Be to, mokslinėse publikacijose esantys susintetintų junginių terminio skilimo ar galutinių fazių kristalizacijos mechanizmai dažnu atveju analizuojami labai siaurai ir abstrakčiai. Todėl šio mokslinio darbo metu surinkti rezultatai, apdoroti terminės analizės duomenys bei padarytos išvados ženkliai prisideda prie bendrų tarptautinių tyrimų šarminių žemių metalų molibdatų sintezės ir gavimo aspektais. Kita vertus, svarbu pažymėti ir tai, jog šie rezultatai yra aktualūs dar ir dėl to, jog šarminių žemių metalų tartratinų sistemų terminio skilimo mechanizmo analizės tematika yra unikalūs ir jokiuose moksliniuose leidiniuose niekada nebuvo pristatyti ar publikuoti.

### 1.3. Šarminių žemių metalų molibdatų kristalinės struktūros

Magnio stroncio, kalcio ir bario molibdatai užrašomi bendra formule  $M\text{MoO}_4$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  ir  $\text{Ba}$ ), tačiau atskirų atomų išsidėstymas šių junginių kristalinėje struktūroje nėra identiškas. Jeigu kalcio, stroncio ir bario molibdatai dažniausiai kristalინasi į tetragoninę struktūrą, tai  $\text{MgMoO}_4$  jau būdinga monoklininė kristalinė struktūra. Todėl šiame skyriuje trumpai apžvelgiamos šių junginių kristalinės struktūros, kurias nesunku identifikuoti pasinaudojant Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) metodą.

#### 1.3.1. $\text{MgMoO}_4$ kristalinė struktūra

Magnio molibdatas kristalინasi į dvi kristalines formas:  $\alpha$ - ir  $\beta$ - $\text{MgMoO}_4$ . Alfa magnio molibdato atmaina kristalინasi į vario-šelitinę kristalinę struktūrą, kurios erdvinė grupė yra  $P-1$  ir yra panaši į  $\text{CuMoO}_4$  kristalinę gardelę bei izostrukūrinė cinko molibdatui ( $\text{ZnMoO}_4$ ). 21 paveiksle yra pateikta, vario molibdato triklininės kristalinės gardelės elementarusis narvelis [99].

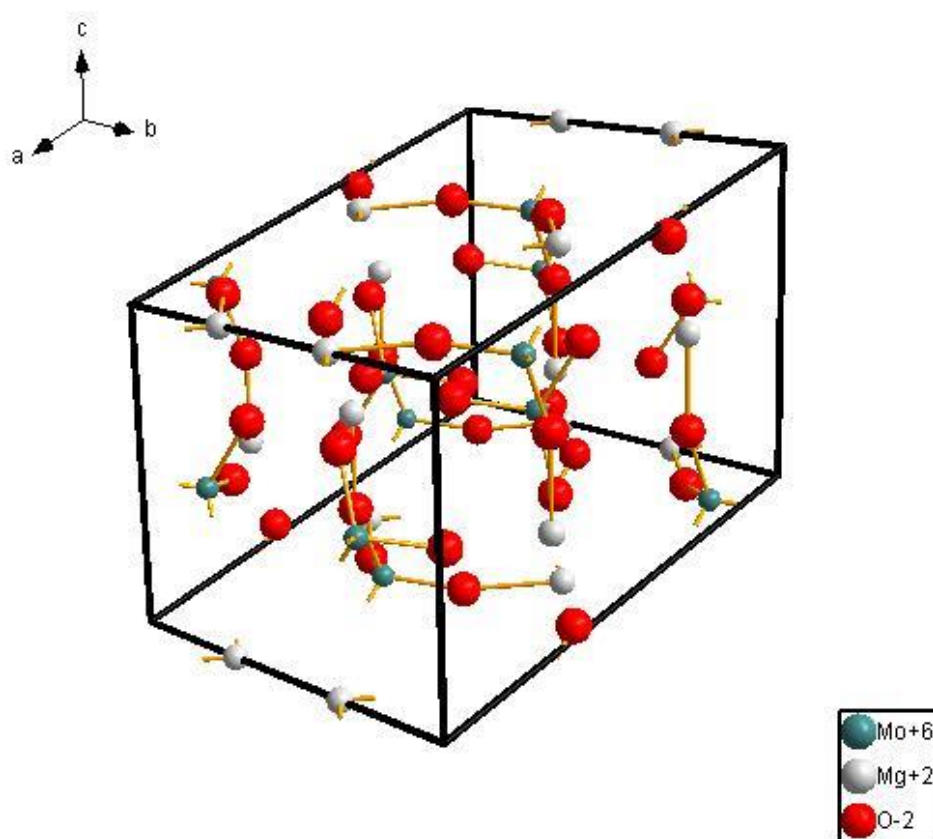


21 pav.  $\text{CuMoO}_4$  triklininis elementarusis narvelis [99]



Triklininės gardelės parametrai apibrėžiami bendru užrašymu:  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$ , kur  $a$ ,  $b$  ir  $c$  yra gardelės parametrai, o  $\alpha$ ,  $\gamma$  ir  $\beta$  – kampai tarp jų.  $\text{CuMoO}_4$  atveju  $a = 678,803$  pm,  $b = 837,174$  pm,  $c = 990,363$  pm, o  $\alpha = 96,8893^\circ$ ,  $\beta = 107,012(2)^\circ$  ir  $\gamma = 101,128(2)^\circ$  [99].

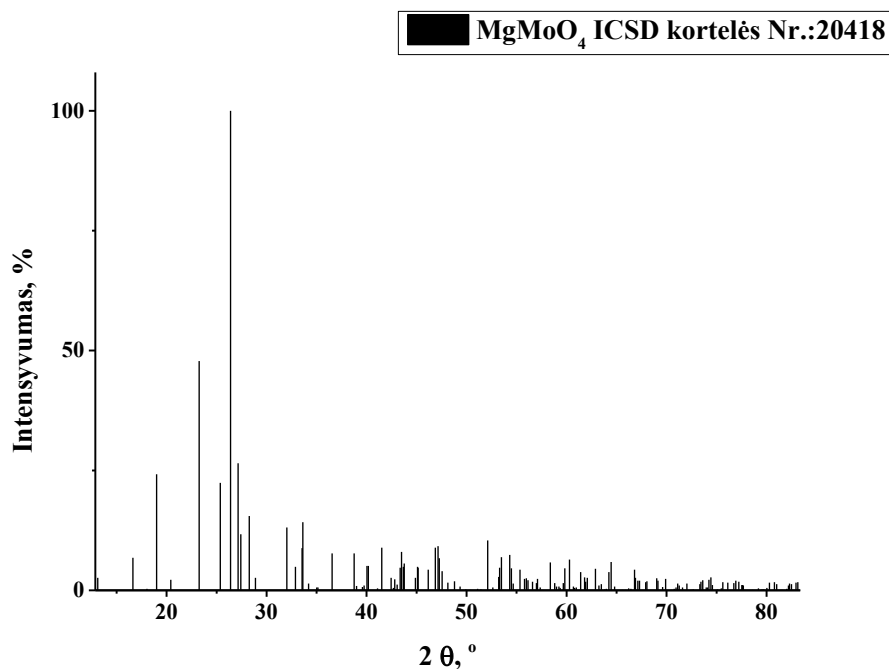
Beta magnio molibdatas kristalinasi į monoklininę kristalinę struktūrą, kuri turi  $C_{12/m1}$  erdvinės grupės žymėjimą [100, 101]. Erdvinis grupės žymėjimas  $C_{12/m1}$  parodo gardelės tipą, kristalografinę sistemą ir atomų pasiskirstymą joje. Šiuo atveju, 22 paveiksle pateikta, magnio molibdato, monoklininės kristalinės gardelės elementarusis narvelis.



**22 pav.**  $\text{MgMoO}_4$  monoklinis elementarusis narvelis [102]

Monoklininės gardelės parametrai apibrėžiami bendru užrašymu:  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$ , kur  $a$ ,  $b$  ir  $c$  yra gardelės parametrai, o  $\alpha$ ,  $\gamma$  ir  $\beta$  – kampai tarp jų.  $\text{MgMoO}_4$  atveju  $a = 1027,33$  pm,  $b = 928,83$  pm,  $c = 702,52$  pm, o  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  ir  $\beta = 106,98^\circ$  [102].

Žinant šią informaciją galima įvertinti galimų kristalografinių plokštumų skaičių ir nustatyti jų padėtį pasinaudojant Miller indeksais. Rentgeno spindulių difraktogramos  $\text{MgMoO}_4$  smailės, pateiktos 23 paveiksle, parodo tam tikrų kristalografinių plokštumų kiekį įvertintą smailės intensyvumu, t. y. kuo smailė intensyvesnė tuo daugiau atitinkamų plokštumų yra kristalinėje gardelėje.



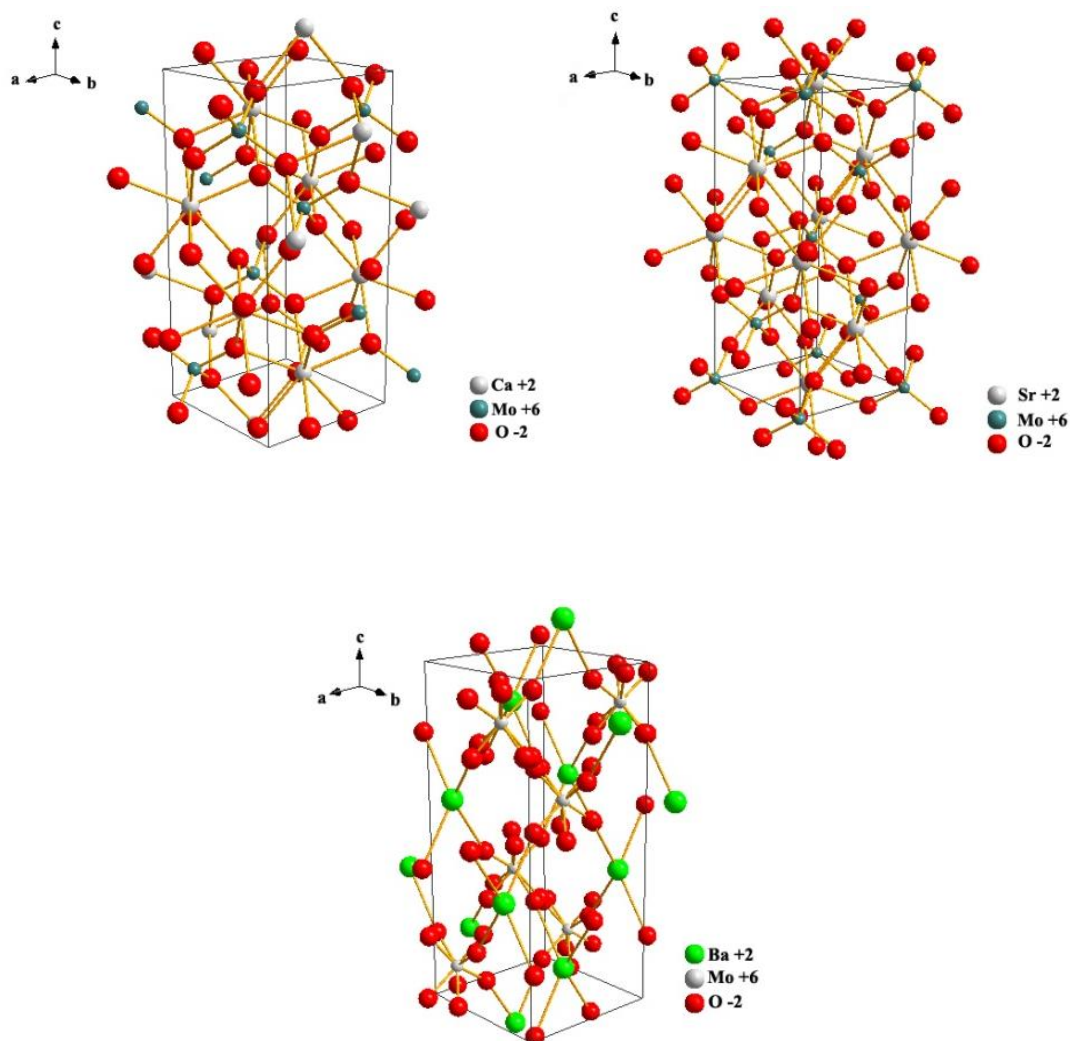
**23 pav.**  $\text{MgMoO}_4$  difrakcinių smailių diagrama iš tarptautinės kristalografijos duomenų bazės, kurios numeris yra ICSD 20418

### 1.3.2. $\text{CaMoO}_4$ , $\text{SrMoO}_4$ ir $\text{BaMoO}_4$ kristalinės struktūros

Skirtingai nei magnio molibdatas, kalcio, stroncio ir bario molibdatai kristalinasi į tetragonines [103–117], o kalcio ir bario molibdatų atveju – dar ir į monoklinines [118, 119] kristalines struktūras. Šių kristalinių junginių elementarieji narveliai yra pateikti 24 paveiksle.

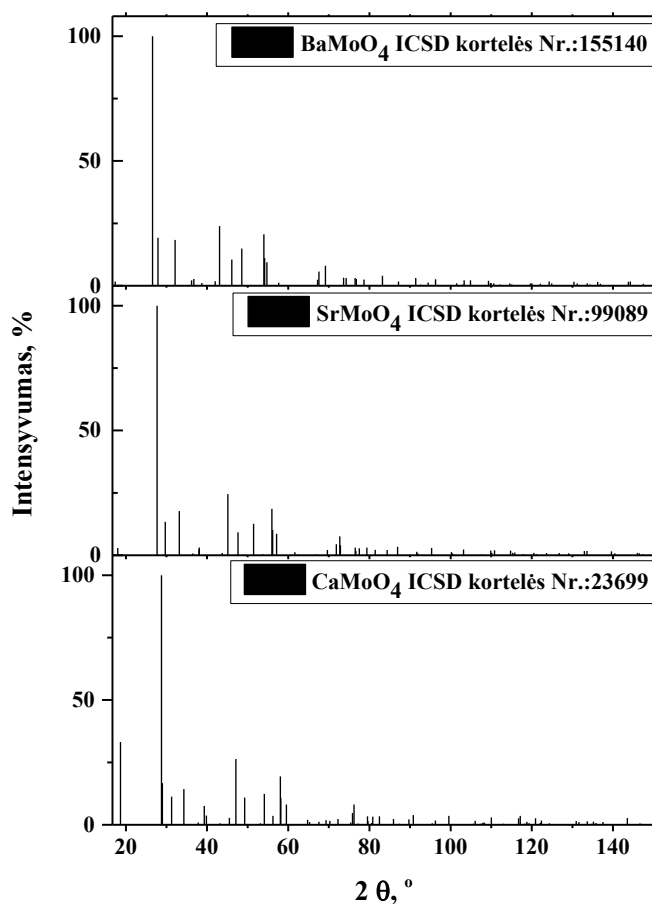
$\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  ir  $\text{BaMoO}_4$  junginiai kristalinasi į tetragoninę kristalinę struktūrą, kuri turi  $I41/a$  erdvinės grupės žymėjimą [120–136]. Nors

elementariosios gardelės parametrų priklausomybė tai pačiai erdvinei grupei sutampa:  $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , kur  $a$ ,  $b$  ir  $c$  yra gardelės parametrai, o  $\alpha$ ,  $\gamma$  ir  $\beta$  – kampai tarp jų, tačiau dėl skirtingų atomų dydžių skiriasi jų vertės.  $\text{CaMoO}_4$  atveju  $a = 522,6$  pm,  $c = 1143$  pm,  $\text{SrMoO}_4$  –  $a = 538,975$  pm,  $c = 1202,098$  pm ir  $\text{BaMoO}_4$  –  $a = 558,004$  pm,  $c = 1282,02$  pm [119, 137–138].



**24 pav.**  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  ir  $\text{BaMoO}_4$  tetragoniniai elementarieji narveliai [119, 137–138]

Atitinkamai Rentgeno spindulių difraktogramose dominuojančios smailės šiems junginiams yra pateiktos 25 paveiksle.



**25 pav.**  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  ir  $\text{BaMoO}_4$  difrakcinių smailių diagramos iš tarptautinės kristalografijos duomenų bazės, kurių numeriai yra:  $\text{ICSD}_{\text{CaMoO}_4}$  23699,  $\text{ICSD}_{\text{SrMoO}_4}$  99089 ir  $\text{ICSD}_{\text{BaMoO}_4}$  155140

Tuo tarpu, kalcio ir bario molibdatų monoklininės kristalinės gardelės parametrai apibrėžiami bendru užrašymu:  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$ , kur  $a$ ,  $b$  ir  $c$  yra gardelės parametrai, o  $\alpha$ ,  $\gamma$  ir  $\beta$  – kampai tarp jų.  $\text{CaMoO}_4$  atveju [118]  $a = 503,4214$  pm,  $b = 1076,8323$  pm,  $c = 510,8414$  pm, o  $\alpha = 90,0^\circ$ ,  $\gamma = 90,95720^\circ$  ir  $\beta = 90,0^\circ$ .  $\text{BaMoO}_4$  atveju [119]  $a = 542,51$  pm,  $b = 1239,73$  pm,  $c = 526,01$  pm, o  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\gamma = 89,5301^\circ$  ir  $\beta = 90^\circ$ .

Taigi, apibendrinant galima teigti, kad išanalizavus Rentgeno spindulių difraktogramas galima nesunkiai nustatyti susintezuotų junginių kristalinių fazių prigimtį bei atskirų atomų išsidėstymą jose.

## 2. EKSPERIMENTO METODIKA

Aptarus publikuotą mokslinę literatūrą, kurioje buvo tirtos šarminių žemių metalų ir jų pirmtakų terminės savybės, pateikti naudoti sintezės metodai ir aprašytos jų kristalinės struktūros, šiame skyriuje bus aprašomi tiriamojo darbo metu naudoti reagentai, apibendrinama sintezių eiga bei trumpai aptariami analizės prietaisai ir aparatūra, kuri buvo naudojama tiriant susintetintas medžiagas.

### 3.1. Reagentai ir medžiagos

Šioje disertacijoje visi junginiai buvo susintetinti iš žinomo grynumo pradinių junginių. Žemiau yra pateiktas jų sąrašas, kuriame pateiktas medžiagos pavadinimas, cheminė formulė, grynumas ir tiekėjo inicialai.

Šiame darbe naudotų reagentų sąrašas:

- molibdeno (VI) oksidas  $\text{MoO}_3$  (99,95% Alfa Aesar);
- magnio nitratas  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98% Alfa Aesar);
- kalcio (II) nitratas tetrahidratas (99% Alfa Aesar);
- stroncio nitratas  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (98% Alfa Aesar);
- bario (II) nitratas (99,95% Alfa Aesar);
- europio (III) oksidas (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  $\text{HNO}_3$  tirpalas (Merck).

### 3.2. Šarminių žemių metalų molibdatų sintezės metodika

Mokslinis tiriamasis darbas atliktas vandeniniu zolių-gelių sintezės metodu, kuriame kaip kompleksus su metalais sudarančiu reagentu panaudota

vyno rūgštis. Ši sintezė pasižymi pačio metodo paprastumu, pigumu ir ekologiškumu.

Magnio, kalcio, stroncio ar bario molibdato sintezė buvo pradėta nuo pradinių medžiagų atsisvėrimo.  $\text{MoO}_3$  atsverta 0,01 mol bei sumaišyta stiklinėlėje kartu su 5 mL konc.  $\text{NH}_3$  ir 30 mL distiliuoto vandens. Visas reakcijos mišinys buvo tirpinamas uždengetoje, stikliniu peršviečiamu dangteliu, stiklinėje. Magnetinės maišyklės, su kaitlente, pagalba druskų vandeninis tirpalas buvo kaitinamas 70–80 °C temperatūroje bei maišomas 3 valandas. Ištirpus molibdeno (IV) oksidui ( $\text{MoO}_3$ ) į reakcijos mišinį buvo suberta 0,04 mol vyno rūgšties  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ . Ištirpus vyno rūgščiai, į stiklinėlę papildomai suberta 0,01 mol šarminių žemių metalo nitrato  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ . Tirpalas toliau maišytas kol pasidarė skaidrus ir tik po to suberta 0,0071 g (0,000025 mol)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0,5 %  $\text{Eu}^{3+}$ ), 0,0141 g (0,00005 mol)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (1 %  $\text{Eu}^{3+}$ ), 0,0282 g (0,0001 mol)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (2 %  $\text{Eu}^{3+}$ ), 0,0563g (0,0002 mol)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (4 %  $\text{Eu}^{3+}$ ) ar 0,1126 g (0,0004 mol)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (8 %  $\text{Eu}^{3+}$ ) kartu su 1 mL koncentruotos azoto rūgšties ( $\text{HNO}_3$ ) priklausomai nuo sintezės tipo ir stadijos.

Po to, reakcijos mišinys buvo maišomas tol kol ištirpo europio (III) oksidas. Tada nudengtas stiklinis dangtelis nuo stiklinėlės ir reakcijos mišinys garintas toliau. Garinimo procesas truko nuo 5 iki 12 valandų. Tirpalui išgaravus susidarė gelsvos spalvos klampus zolis. Tuomet garinimo procesas nutrauktas ir zolis įdėtas į džiovinimo spintą, kurioje buvo palaikoma pastovi 105 °C temperatūra. Po 2–3 parų susiformavo rudos spalvos purios konsistencijos gelis. Išdžiovintas gelis ištrauktas iš džiovinimo spintos. Tamsiai rudos spalvos puri medžiaga susmulkinta ir sugrūsta agato grūstuvėje. Vėliau susmulkinti milteliai išdalinti lygiomis proporcijomis, į du  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keramikinius tiglius. Išdalinta tam, kad degant organinėms medžiagoms, būtų išvengta susintetintos medžiagos praradimo. Gautieji gelio milteliai sudeginti aliuminio oksido tigliuose 500 °C temperatūroje mufelinėje krosnyje, kurios informaciniame displejuje nustatyta tokia programa: krosnies kaitinimo režimas sureguliuojamas taip, kad temperatūros kėlimo greitis būtų ne didesnis kaip 1 °/min., temperatūra keliami

iki 500 °C ir laikoma 5 valandas. Sudeginti gelio milteliai papildomai pergrūdami agato grūstuvėlėje, presuojami į 8 mm skersmens tabletes ir vėl kaitinami 600, 700, 800, 900 ir 1000 °C temperatūrose 5 valandas.

### 3.3. Tyrimų aparatūra

Termogravimetrinei analizei atlikti buvo naudotas Perkin Elmer STA6000 prietaisas. TG ir DSC tyrimo eigai buvo panaudota tokia programa: oro srautas 20 mL/min, temperatūros intervalas nuo 30 iki 1000 °C, temperatūros kėlimo greitis 20 °C/min. Termogravimetrinės ir diferencinės kalorimetrinės (TGA/DSC) analizės esminiai žingsniai:

- nustatoma bazinė linija, atliekant terminės analizės etapus be tiriamos medžiagos;
- korundinis ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tigluukas uždedamas ant laikiklio, tada į jį špateliu įdedamas nedidelis kiekis tiriamosios medžiagos;
- tiriamoji medžiaga pasveriami mikrosvarstyklėmis;
- tigluukas įleidžiamas į krosnį;
- krosnyje oro dujų pagalba palaikoma oksidacinė atmosfera;
- nustatomas temperatūros intervalas nuo 30 °C iki 1000 °C ir kėlimo greitis – 20 °C/min;
- paleidžiamas kaitinimas;
- ataušinus krosnį likusi medžiaga išimama iš tigluoko ir tigluukas išvalomas.

Šarminių žemių metalų molibdatų paviršiaus morfologijos tyrimams naudoti skenuojantys elektroniniai mikroskopai (SEM) *Hitachi TM3000* (Japonija) ir DSM 962 SEM instruments (Zeiss). Pavyzdžio paruošimas ir matavimas atliekamas šia seka:

- ant stovelio užklijuojamos anglies lipnios juostos juostelės (tiek kiek mėginių bus matuojama);

- ant paruoštų lipnių anglinių paviršių su mentele užnešami ir priklijuojami nedidelis kiekis miltelių;
- mėginio perteklius pašalinimas suspausto oro srove;
- sureguliuojamas stovelio aukštis;
- tiriamieji mėginiai patalpinami į matavimo prietaisą, stovelis sureguliuojamas taip, kad būtų nulinėje padėtyje;
- prietaisas išvakuumuojamas;
- kompiuteryje įjungiamas programa;
- pagal SEM nuotrauką identifikuojamas bandinio numeris, nuotraukai gauti pasirenkamos vietos, kur matomi medžiagos kristalai;
- padaromos SEM nuotraukos ties skirtingais didinimais;

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD) buvo panaudota junginių kristalinei sudėčiai nustatyti. Susintetintų miltelių rentgeno spindulių difraktogramos užrašytos standartiniu 1,5 2 $\theta$ /min greičiu su Rigaku MiniFlex II difraktometru naudojant CuK $_{\alpha 1}$  spinduliuotę. Bandinių XRD analizė atliekama taip:

- paruošiamas bandinio laikiklis taip, kad įdėti milteliai iš jo neiškristų pavertus 90° kampu;
- labai svarbu, kad bandinio paviršius būtų laikiklio kraštų aukštyje, priešingu atveju, analizės rezultatai bus netikslūs: bus stebimas 2 teta kampų poslinkis ir gaunamų smailių dubliavimasis;
- tinkamai paruoštas bandinys su laikikliu magneto pagalba užfiksuojamas difraktometro laikiklyje, uždaromos durelės ir kompiuterinės programos pagalba paleidžiamas matavimas, kuris trunka apie 8 minutes;
- gautoji bandinio Rentgeno spindulių difraktograma apdorojama PDXL programa, kurios pagalba identifikuojama bandinio kristalinė fazinė sudėtis.

Šiame darbe kalcio molibdato legiruoto europio oksidu miltelių Rentgeno spindulių difraktogramos buvo išmatuotos panaudojant D8 Bruker AXS miltelių



difraktometrą. Bandiniai matavimui buvo ruošiami labai panašiai ankščiau aprašytajam atvejui.

Infraraudonosios spektroskopijos (FT-IR) tyrimams buvo naudoti Ca–Mo–Eu–O tartratiniai geliai iškaitinti 650 °C temperatūroje, kurie analizuoti Spectrum BX, PerkinElmer ir PerkinElmer FT–IR Spectrum 1000 spektrometrais. Analizė atliekama šia seka:

- prieš matavimus prietaiso optika atšaldoma skystu azotu, po šios procedūros matavimus galima atlikti 7 valandas;
- prietaisas sukalibruojamas;
- tiriamieji milteliai patalpinami ant padėklo centro ir uždengiami analizatoriaus smigių;
- po analizės, kuri trunka apie minutę, analizatoriaus platforma ir smigis nuvalomi, o matavimai kartojami identiška tvarka.

Iškaitintų Ca–Mo–Eu–O tartratinų gelių ultravioletinės regimosios šviesos atspindžio (UV–Vis) matavimai buvo atliekami kambario temperatūroje naudojant Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS spektrometrą 1100 – 200 nm bangos ilgio intervale. Bandinių UV–Vis analizė buvo atliekama taip:

- tiriamieji iškaitinto mėginio milteliai buvo priklijuoti ir lygiai paskirstyti ant plokščio laikiklio paviršiaus;
- Laikiklis kartu su mėginio patalpintas į spektrofotometrą taip, kad tiriamasis paviršius visiškai uždengtų šviesos sklaidimo kelią;
- Tada 120 nm per minutę greičiu atliktas šviesos atspindžio matavimas 8° posvyrio kampų 1100 – 200 nm intervale;
- Gautosios kreivės apdorotos ir apibūdintos panaudojant *origin9.0* programinę įrangą.

Visi apibendrinti susintetintų šarminių žemių metalų molibdatų analizės rezultatai yra pateikti rezultatų ir jų aptarimo skyriuje.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Šiame skyriuje pateikiami šarminių žemių metalų molibdatų tartratinų gelių terminės (TGA/DSC) analizės, skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM), rentgeno spindulių difrakcijos (XRD), infraraudonosios spektroskopijos (FT-IR) ir ultravioletinės regimosios šviesos spektroskopijos (UV-Vis) tyrimų rezultatai.

Nors literatūros apžvalgos skyriuje aptariami dažniausiai naudojami šarminių žemių metalų molibdatų sintezės metodai, tačiau pasirinktoji zolių–gelių technologija yra patraukli dėl savo paprastumo, pigumo ir efektyvumo, kuomet gaunami produktai pasižymi reikiamomis, pramonėje vertinamomis fizikinėmis bei cheminėmis savybėmis. Svarbu pažymėti ir tai, kad zolių–gelių metodo atmainos, kuomet vandeninėje terpėje geliacijos metu, kompleksus su metalais sudarančiu reagentu, naudojama vyno rūgštis, mokslinėje spaudoje publikuojami retai, o šarminių žemių metalų atveju mokslinių straipsnių apskritai nepavyko aptikti. Todėl šiuo metodu gauti šarminių žemių metalų molibdatų tyrimų rezultatai yra unikalūs ir tai suteikia šiam darbui papildomos motyvacijos bei naujumo.

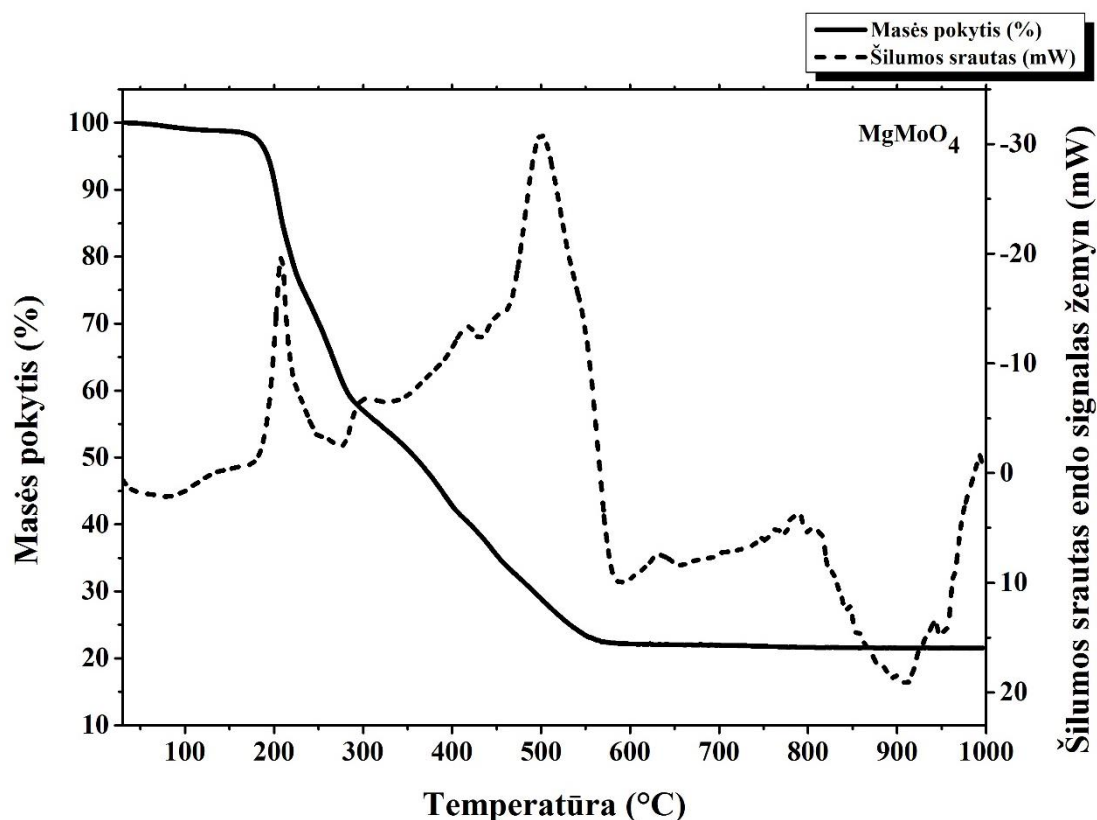
#### 3.1. Šarminių žemių metalų molibdatų tartratinų gelių terminė analizė

M–Mo–O (M = Mg, Ca, Sr ir Ba) tartratinų gelių terminio skilimo eiga ir atskiri niuansai buvo tirti termogravimetrinės ir diferencinės 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 pradžia. Derinant šį metodą su Rentgeno spindulių difrakcijos ir paviršiaus morfologijos skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu tyrimais galima prognozuoti galimai susidarančių junginių įtaką galutinių keramikinių junginių formavimuisi.

### 3.1.1. Mg–Mo–O tartratinio gelio terminė analizė

Magnio molibdatinis tartratinis gelis buvo tirtas naudojant 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 1000 °C temperatūros, o mėginio masė artima 5 mg.

26 paveiksle pateiktos TG-DSC kreivės, kuriose išskiriami svarbiausi susintetinto tarpinio junginio skilimo ir galutinės kristalinės fazės formavimosi virsmai. Iš pateiktos termogravimetrinės kreivės kitimo pobūdžio dėsningumą yra akivaizdu, jog pagrindinė bei didžioji masės netektis (78 %) įvyksta iki 580 °C temperatūros.



26 pav. Mg–Mo–O tartratinio gelio TG–DSC kreivės

Taip pat 26 paveiksle matyti, kad mėginio masės netektis vyksta aštuoniais etapais. Tai patvirtina ir diferencinėje skenuojančiojoje kalorimetrinėje kreivėje fiksuojami signalai. Pirmasis masės netekties etapas prasideda kambario

temperatūroje ir vyksta iki 140 °C. Jo metu kaitinamo gelio masė sumažėja apie 1 %. Iš DSC signalo matyti kad procesas yra endoterminis, jo metu sunaudojama 388 mJ šilumos ir šiluminis efektas lygus  $\Delta H = 69,7 \text{ J/g}$ . Šio proceso metu vyksta drėgmės ir kristalizacinio vandens netekimas.

Antras etapas vyksta nuo 150 °C iki 240 °C. Jo metu tiriamojo pavyzdžio masė sumažėja 16,5 %. DSC signale matyti egzoterminė kreivė. Šiuo atveju išsiskiria 1280 mJ ( $\Delta H = -230,0 \text{ J/g}$ ) energijos. Šiame etape prasideda vyno rūgšties oksidacija ir susidariusių tarpinių organinių junginių degimas. Aštrus egzoterminės smailės pobūdis taip pat parodo, jog šiame etape pilnai suskyla sintezės metu susidariusios amonio druskos.

Trečiasis masės netekties etapas vyksta 245 – 320 °C temperatūriniame intervale. Mėginio masė sumažėja 4,2 % bei sugerama 510 mJ ( $\Delta H = 92 \text{ J/g}$ ) šilumos. Šioje terminio poveikio stadijoje vyksta tolesnis gelio skilimas ir intermolekulinis jo likučių molekulių persitvarkymas, kurio dominavimas sukuria šilumos sugėrimo sąlygas esamoje sistemoje.

Ketvirto etapo metu, kurio intervalas yra apibrėžiamas 330 – 420 °C temperatūros ribose, pavyzdžio masė sumažėja nežymiai tik 2,7 %. Penkto etapo metu kuris vyksta 420 – 470 °C temperatūriniame intervale mėginio sumažėja dar 1 %. Tuo tarpu, šeštasis susintetinto gelio skilimo etapas prasideda nuo 470 °C ir tęsiasi iki 600 °C temperatūros. Šiuo atveju mėginio masė sumažėja 4 %. Nuo ketvirto iki šešto etapo vyksta egzoterminiai procesai, jų metu dega organinės medžiagos ir visi likutiniai junginiai susidarę sintezės metu. Šių procesų metu išsiskiria 195 mJ, 22 mJ, 4920 mJ šiluma.

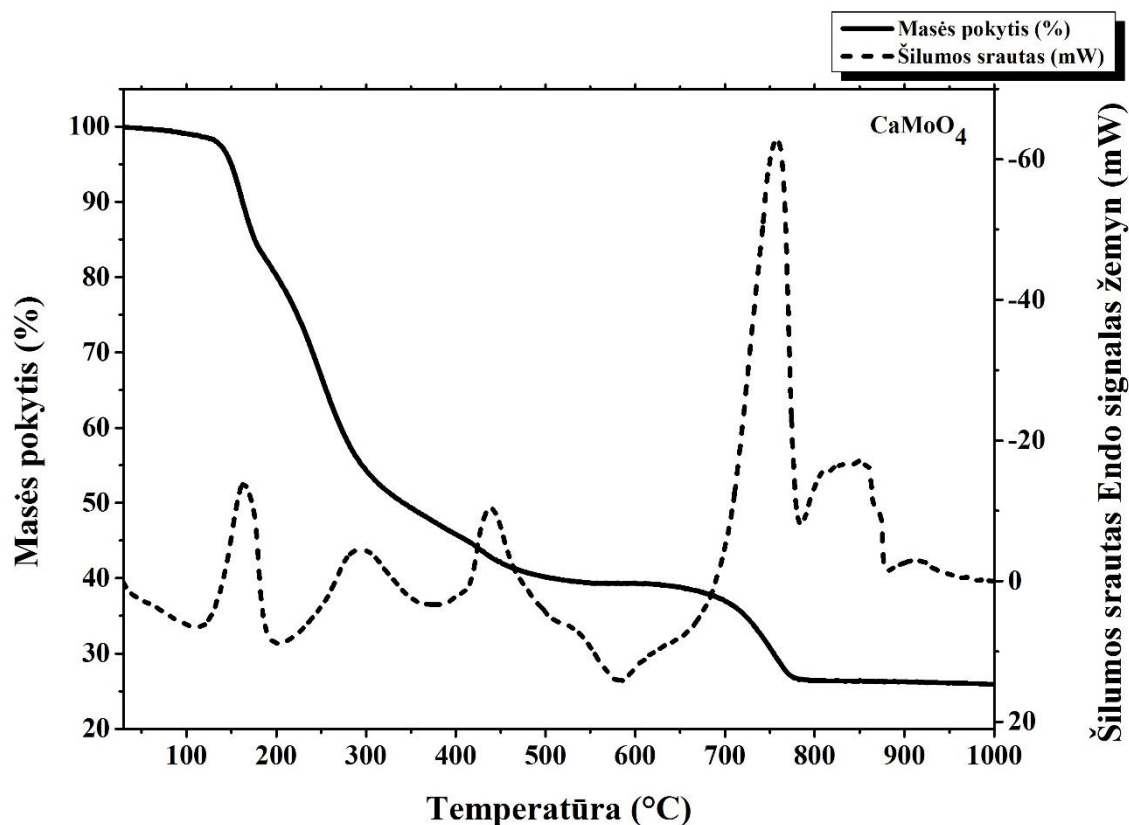
Septinto ir aštunto Mg–Mo–O tartratinio gelio terminio poveikio metu, kuris vykdomas nuo 600 °C iki 1000 °C temperatūros, mėginio masės pokytis labai nežymus ir siekia tik 0,5 %. Iš DSC kreivės matyti, kad vyksta vidiniai kristalizacijos procesai. DSC kreivėje matyti endoterminiai signalai, jų metu sunaudojama 525 mJ ir 6603 mJ energijos.

Apibendrinus rezultatus, iš termogravimetrinės kreivės matyti, jog didžiausia pavyzdžio masės netektis įvyksta iki 600 °C temperatūros, o galutinis likutis sudaro 21,5 %, kuris išlieka stabilus iki 1000 °C. DSC kreivėje matyti

svarbiausi šilumos pokyčiai: egzoterminės smailės, kurios atsispindi gelio likučių degimo procese bei endoterminės juostos apibūdinančios intermolekulinius virsmus bei kristalizacijos procesą mėginio aplinkos temperatūrai pakilus virš 550 °C.

### 3.1.2. Ca–Mo–O tartratinio gelio terminė analizė

Vandeniniu tartratinio zolių-gelių metodu susintetintas kalcio molibdatinis pirmtakas taip pat buvo tirtas pasitelkiant termogravimetrinę ir diferencinę skenuojančiąją kalorimetrinę analizę (TG–DSC). Mėginio matavimo sąlygos buvo parinktos analogiškos ankstesniajam magnio molibdatinio gelio atvejui: oro srautas 20 mL/min, o temperatūros kilimo greitis 20°/min aplinkos slėgyje. TG–DSC analizė vykdyta iki 1000 °C temperatūros, o mėginio masė parinkta apie 5 mg. 27 paveiksle pateiktos Ca–Mo–O tartratinio gelio TG–DSC kreivės.



27 pav. Ca–Mo–O tartratinio gelio TG-DSC kreivės

Svarbu atkreipti dėmesį į tai, jog, šiuo atveju, didžiausias mėginio masės pokytis (74 %) įvyksta iki 775 °C temperatūros, kalcio molibdatinio tartratinio gelio elgseną terminio poveikio metu galima suskirstyti į mažiausiai septynis skirtingus etapus. Tai patvirtina ir diferencinėje skenuojančiojoje kalorimetrinėje kreivėje fiksuojami šiluminiai signalai.

Pirmasis mėginio masės netekties etapas įvyksta nuo 60 °C iki 130 °C temperatūros. Jo metu kalcio molibdatinio gelio masė sumažėja 2 %. Iš DSC signalo matyti kad procesas yra endoterminis, jo metu sugerama apie 403 mJ šilumos, o šiluminis efektas lygus  $\Delta H = 40 \text{ J/g}$ . Šio proceso metu vyksta drėgmės ir kristalizacinio vandens esančio metalų koordinacinėje sferoje netektis.

Antrasis etapas prasideda 130 °C ir trunka tik iki 140 °C temperatūros. Jo metu tiriamojo pavyzdžio masė sumažėja 9 %. DSC signale matyti egzoterminė smailė. Šiuo atveju išsiskiria 2238 mJ energijos. Šiame etape prasideda vyno rūgšties oksidacija ir susidariusių amonio druskų skilimas.

Trečiasis mėginio masės pokyčio etapas prasideda 210 °C ir baigiasi 350 °C temperatūroje, kurio metu pavyzdžio masė pakinta 14 %. Šio gelio terminio skilimo metu išsiskiria 2145 mJ šilumos, o egzoterminio proceso šiluminis efektas lygus  $\Delta H = -215,9 \text{ J/g}$ . Šiuo atveju, stebima pilna likutinės vyno rūgšties, kuri nesureagavo su metalų jonais, oksidacija.

Ketvirto etapo metu mėginio masė sumažėja labai nežymiai, tačiau ryškus egzoterminis virsmas DSC kreivėje leidžia reziumuoti apie elementinės anglies, kuri susiformavo iš nesureagavusios vyno rūgšties skilimo produktų, degimo procesą (1898 mW).

Penkto gelio terminio poveikio etapo metu, kuris vyksta 520 – 670 °C temperatūriniame intervale, mėginio masė sumažėja 1 %, o DSC kreivėje stebimas endoterminis procesas, kurio metu sugerama 1996 mJ ( $\Delta H = 192,5 \text{ J/g}$ ). Manoma, jog šio etapo metu vyksta intensyvi kalcio molibdato kristalizacija.

Tuo tarpu, šeštasis susintetinto gelio skilimo etapas prasideda nuo 700 °C ir tęsiasi iki 780 °C temperatūros. Šiuo atveju, mėginio masė sumažėja dar 12 %. Vyksta karbonatų ir elementinės anglies, susidariusių gelio terminio

skaidymo metu, skilimas ir degimas ( $\Delta H = -793 \text{ J/g}$ ). Proceso metu išsiskiria 8225 mJ šilumos.

Septinto Ca–Mo–O tartratinio gelio skilimo etapo metu, kuris vyksta nuo 800 iki 1000 °C temperatūros, masės pokytis nežymus apie 0,1 %. Iš DSC kreivės matyti, kad vyksta vidiniai kristalizacijos procesai. DSC kreivėje taip pat išskiriami endoterminiai signalai, jų metu sunaudojama 2450 mJ šilumos, o proceso entalpija  $\Delta H$  lygi  $-236,4 \text{ J/g}$ .

Apibendrinus šiuos rezultatus iš termogravimetrinės kreivės matyti, jog didžiausia pavyzdžio masės netektis įvyksta iki 780 °C temperatūros, o galutinis likutis sudaro 26 %, kuris išlieka stabilus iki 1000 °C. Nors, šiuo atveju, galutinis masės pokytis įvyksta gerokai aukštesnėse temperatūrose, nei kad buvo stebėta magnio molibdatinio tartratinio gelio atveju, tačiau pati  $\text{CaMoO}_4$  junginio kristalizacija taip pat vyksta santykinai žemoje 550 °C temperatūroje.

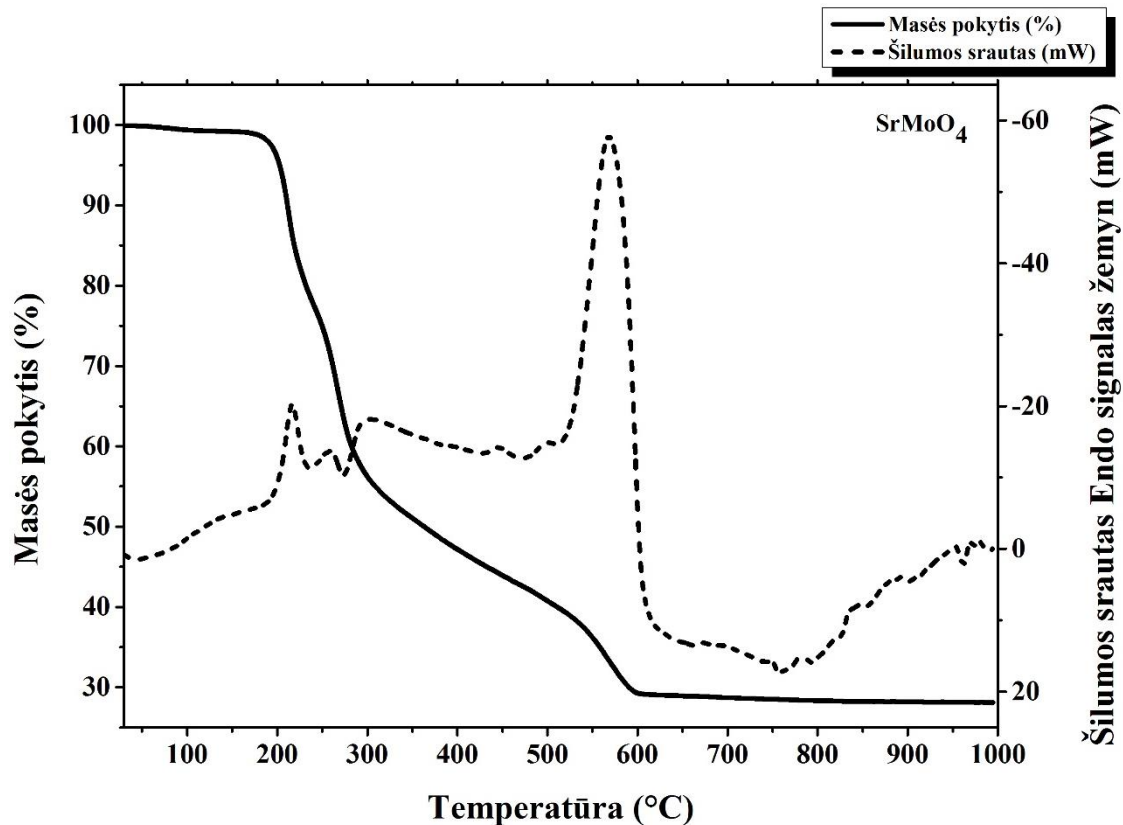
### 3.1.3. Sr-Mo-O tartratinio gelio terminė analizė

Stroncio molibdatinis tartratinis gelis tirtas termogravimetrinės ir diferencinės kalorimetrinės analizės (TG–DSC) metodu analogiškai ankščiau aprašytiems atvejams, kuomet 5 mg masės mėginys kaitintas nuo kambario iki 1000 °C 20 mL/min oro sraute parinkus 20°/min temperatūros kėlimo greitį aplinkos slėgyje. Matavimų rezultatai TG–DSC kreivių formoje pateikti 28 paveiksle.

Analizuojant termogravimetrinės kreivės pokyčius temperatūros poveikyje, akivaizdu, jog pagrindinė stroncio molibdatinio tartratinio gelio masės netektis įvyksta iki 600 °C temperatūros ir sudaro 72 %. Pagal DSC kreivę visus pavyzdžio masės netekties procesus galima suskirstyti į mažiausiai šešis atskirus etapus.

Pirmasis etapas prasideda kambario temperatūroje, o jame vykstanti gelio masės netektis sudaro 0,5 % ir baigiasi ties 140 °C. Šiuo atveju, iš Mg–Mo–O tartratinio pirmtako išgaruoja paviršiuje esantis vanduo bei pradeda garuoti gelio viduje metalų koordinacinėje sferoje esantis kristalizacinis vanduo. Šiame etape

iš DSC kreivės matyti, jog energija yra sunaudojama ir vyksta endoterminis procesas. Šio proceso metu sunaudojama 426 mJ ( $\Delta H = 72 \text{ J/g}$ ) šilumos. Iš to, galima daryti išvadą, jog Sr–Mo–O tartratiniam gelyje yra santykinai nedidelis vandens kiekis (28 pav.).



28 pav. Sr–Mo–O tartratinio gelyje TG-DSC kreivės

Antrojo etapo metu jau vyksta egzoterminis procesas, kuris prasideda ties 150 °C ir tęsiasi iki 240 °C temperatūros. Šio skilimo proceso metu išsiskiria 551 mJ ( $\Delta H = -94 \text{ J/g}$ ) šilumos bei netenkama 14 % bendros mėginio masės. Šis egzoterminis procesas susijęs su vyno rūgšties oksidacija ir amonio druskų skilimo procesais.

Toliau skylant vyno rūgščiai išskiriamas trečias ir ketvirtas etapai, kurių metu mėginio masė sumažėja dar 9 %. Šie terminiai virsmai vyksta 245 °C – 500 °C temperatūriniam ruože. Šioje stadijoje stebimas tolesnis metalų tartratų skilimas, kuris persikloja su vyno rūgšties likučiuose vykstančiais intermolekuliniiais persitvarkymais. Tai patvirtina DSC kreivėje išskiriamas egzoterminis virsmas 166 mJ ( $\Delta H = -28 \text{ J/g}$ ) 255 °C – 270 °C temperatūros



intervale. Šis šilumos išsiskyrimas persikloja su endoterminiu ir egzoterminiu procesais, 280 °C – 450 °C temperatūriniame ruože.

Penkta mėginio masės netekties stadija vyksta nuo 450 °C iki 505 °C, kurioje stebimas SrMoO<sub>4</sub> junginio kristalizacijos procesas. Šį procesą patvirtina endoterminis virsmas 175 mJ ( $\Delta H = 30 \text{ J/g}$ ) stebimas DSC kreivėje.

Šeštame, paskutiniame etape, nuo 520 °C iki 600 °C, Sr–Mo–O tartratinis gelis netenka 7 % savo masės. Šioje stadijoje išsiskiria daugiausiai net 8038 mJ ( $\Delta H = -1,366.5 \text{ J/g}$ ) šilumos. Tai egzoterminis procesas, nes vyksta gelio likutyje esančių organinių junginių galutinė oksidacija. Pasibaigus visiems egzoterminiams degimo virsmams, vėl pradeda dominuoti endoterminis procesas, kurio metu mėginio masė kinta nežymiai. Išskiriamas pavyzdžio masės sumažėjimas siekia tik 1 %. Šio etapo metu yra sunaudojama 4491 mJ energijos, kuri yra reikalinga oksidų likučiuose vykstantiems kristalizacijos procesams.

Apibendrinus pateiktus rezultatus galima padaryti išvadą, jog visi degimo procesai baigiasi ties 600 °C temperatūra. Bendras stroncio molibdatinio tartratinio gelio masė sumažėjo iki 28 %. DSC kreivėje matyti egzoterminiai degimo procesai, bei endotermos kurios susijusios su vandens netekimu ir galutinių daugiakomponenčių oksidų kristalizacija.

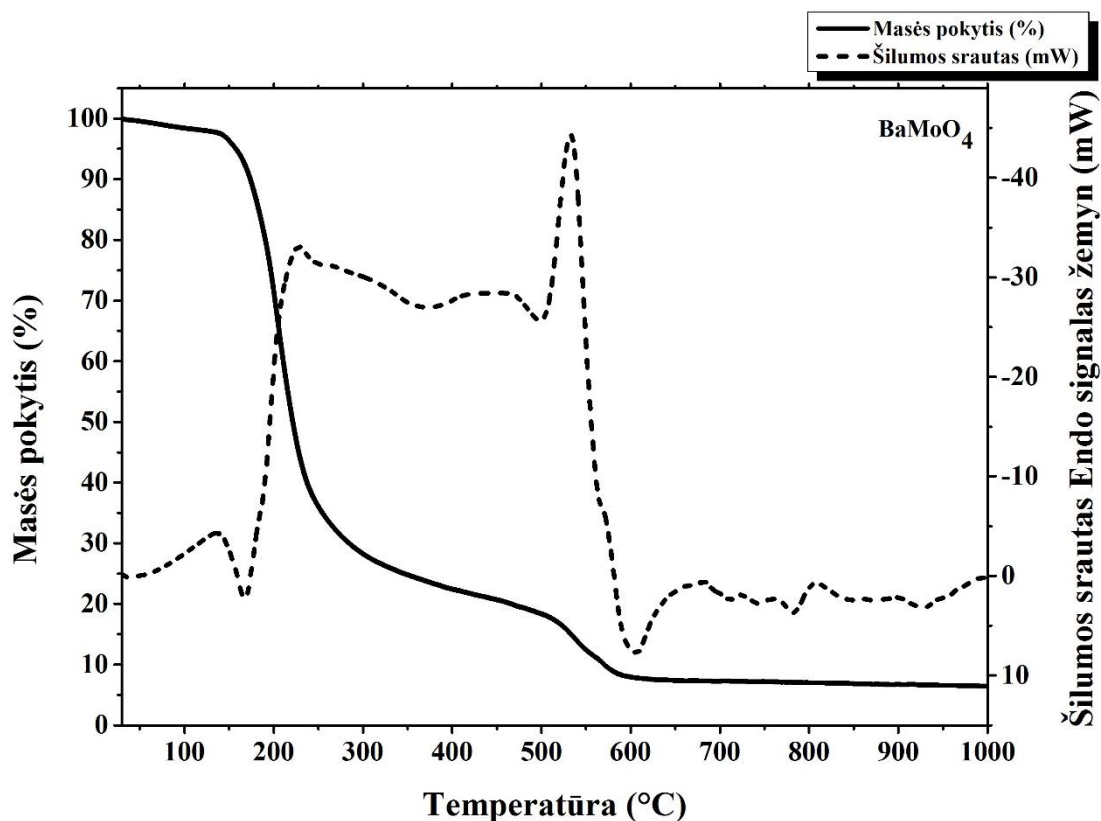
### **3.1.4. Ba-Mo-O tartratinio gelio terminė analizė**

Šiame darbe bario molibdatinis tartratinis gelis taip pat buvo tirtas panaudojant termogravimetrinę ir diferencinę skenuojančiąją kalorimetrinę analizę (TG–DSC). 5 mg masės mėginys buvo kaitinamas 30 °C – 1000 °C temperatūrų intervale, pro jį tekėjo 20 mL/min oro srautas, o temperatūros kėlimo greitis – standartinis, analogiškas ankščiau aprašytiems atvejams, lygus 20°/min aplinkos slėgyje. Ba–Mo–O tartratinio gelio terminės analizės rezultatai yra pateikti 29 paveiksle.

Iš termogravimetrinės kreivės matyti, jog pagrindinė mėginio masės netektis įvyksta iki 600 °C. Nors, šiuo atveju, Ba–Mo–O tartratinio gelio bendra

masės netektis įvyksta analogiškai Mg–Mo–O ir Sr–Mo–O tartratams, tačiau šio pavyzdžio terminio skilimo pobūdis kardinaliai skiriasi nuo ankščiau nagrinėtų visų trijų pavyzdžių terminio skilimo procesų.

Pagal DSC kreivę visus pavyzdžio masės netekties procesus galima suskirstyti į mažiausiai penkis skirtingus temperatūrinius etapus (29 pav.).



29 pav. Ba–Mo–O nitratinio-tartratinio gelio TG–DSC kreivės

Pirmoji egzoterminė juosta, nuo 60 °C iki 165 °C temperatūros su masės netektimi apie 5 %, yra tiesiogiai susijusi su amonio ir nitratų jonų skilimo virsmis, kurių išskiriama energija lygi 977 mJ ( $\Delta H = -219$  J/g). Šis egzoterminis procesas persikloja su endoterminiu procesu, kuomet išgaruoja gelio paviršiuje esantis vanduo ir pradeda atsikilti viduje esantis kristalinis vanduo.

Antrojo etapo metu didinant mėginio kaitinimo temperatūrą, nuo 170 °C iki 300 °C, prasideda nesureagavusios vyno rūgšties skilimo procesai, kurių metu mėginio masė sumažėja 60 %. Šio virsmo metu išsiskiria didelis šilumos

kiekis 8383 mJ ( $\Delta H = -1,878$  J/g), kuri iliustruoja plati egzoterminė juosta DSC kreivėje.

Trečiajame etape didinant mėginio kaitinimo temperatūrą, nuo 300 iki 500 °C, jau vyksta tolesnis metalų tartratų skilimas ir intermolekulinis organinių junginių likučių persigrupavimas, kuomet mėginio masė sumažėja 10 %.

Nuo 500 °C temperatūros prasideda ketvirtasis gelio likučių skilimo etapas, kuomet mėginio masė sumažėja 10 % ir prasideda organinių junginių degimas, kurį patvirtina siaura egzoterminė smailė DSC kreivėje. Svarbu pažymėti ir tai, kad šis degimo procesas gali būti suskirstytas į du etapus, kurių energijos yra lygios 2486 mJ ( $\Delta H = -557$  J/g) ir 233 mJ ( $\Delta H = -52$  J/g), atitinkamai.

Dar labiau didinant kaitinimo temperatūrą oksidų likučio masė išlieka stabili, o DSC kreivės endoterminis pobūdis įrodo, jog prasideda BaMoO<sub>4</sub> dvikomponenčio oksido kristalizacija.

Apibendrinus pateiktus rezultatus galima padaryti išvadą, jog Ba–Mo–O tartratinio gelio atveju visi degimo procesai baigiasi ties 600 °C temperatūra. Bendra bario molibdatinio tartratinio pirmtako masė sumažėjo iki 93 %. Be to, akivaizdu, jog visų šarminių žemių metalų molibdatinių tartratinų pirmtakų terminis skilimas yra nulemiamas šarminio žemių metalo prigimties ir savitos elgsenos vandeninėje terpėje ir vyno rūgšties poveikyje.

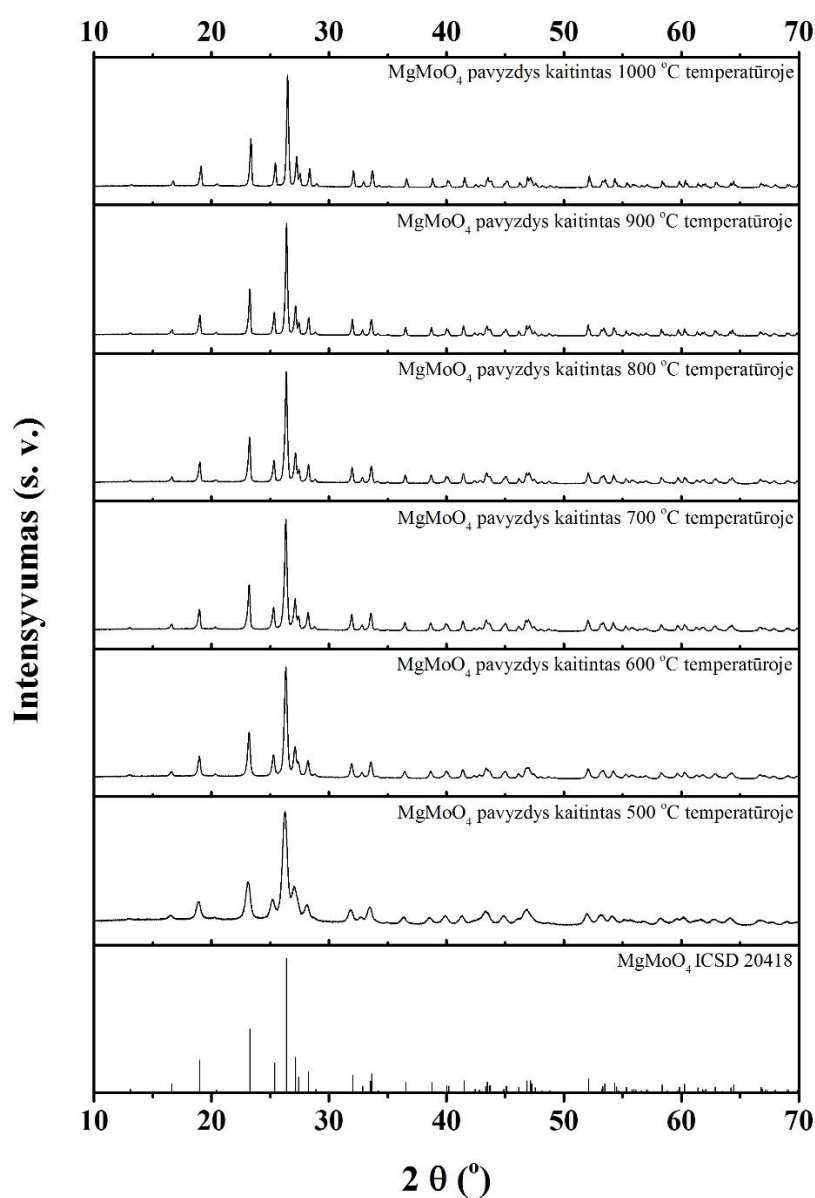
### **3.2. Šarminių žemių metalų molibdatų Rentgeno spindulių difrakcinė analizė**

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD) – tai neardomasis kristalinių struktūrų tyrimo metodas, kurio dėka galima apibūdinti kristalinę medžiagos struktūrą, identifikuoti cheminius junginius bei jų atmainas, defektus, apskaičiuoti kristalitų dydžius. Ši analizė taip pat leidžia patvirtinti terminės analizės metu užfiksuotą informaciją apie galimai vykstančius kristalizacijos procesus, todėl šiame disertaciniame darbe visi susintezuotų šarminių žemių metalų molibdatinių tartratinų gelių, kaitintų skirtingose temperatūrose,

kristalinių fazių susidarymas papildomai buvo tirtas panaudojant XRD analizės metodą.

### 3.2.1. $\text{MgMoO}_4$ pradinės molinės sudėties keramikos XRD analizė

$\text{MgMoO}_4$  pradinės molinės sudėties dvikomponentis oksidas buvo tirtas panaudojant Rentgeno spindulių difrakcinę analizę (XRD). Analizės rezultatai pateikti 30 paveiksle.



**30 Pav.** Mg–Mo–O nitratinio-tartratinio gelio miltelių kaitintų 5 valandas skirtingose temperatūrose XRD difraktogramos

Iš paveiksle pateiktų Mg–Mo–O tartratinų gelių kaitintų skirtingose temperatūrose akivaizdu, jog remiantis tarptautinės kristalų struktūros duomenų bazės (ICSD) kortele, kurios numeris yra 20418, visose kaitinimo temperatūrose susintetintas vienfazis MgMoO<sub>4</sub> sudėties junginys.

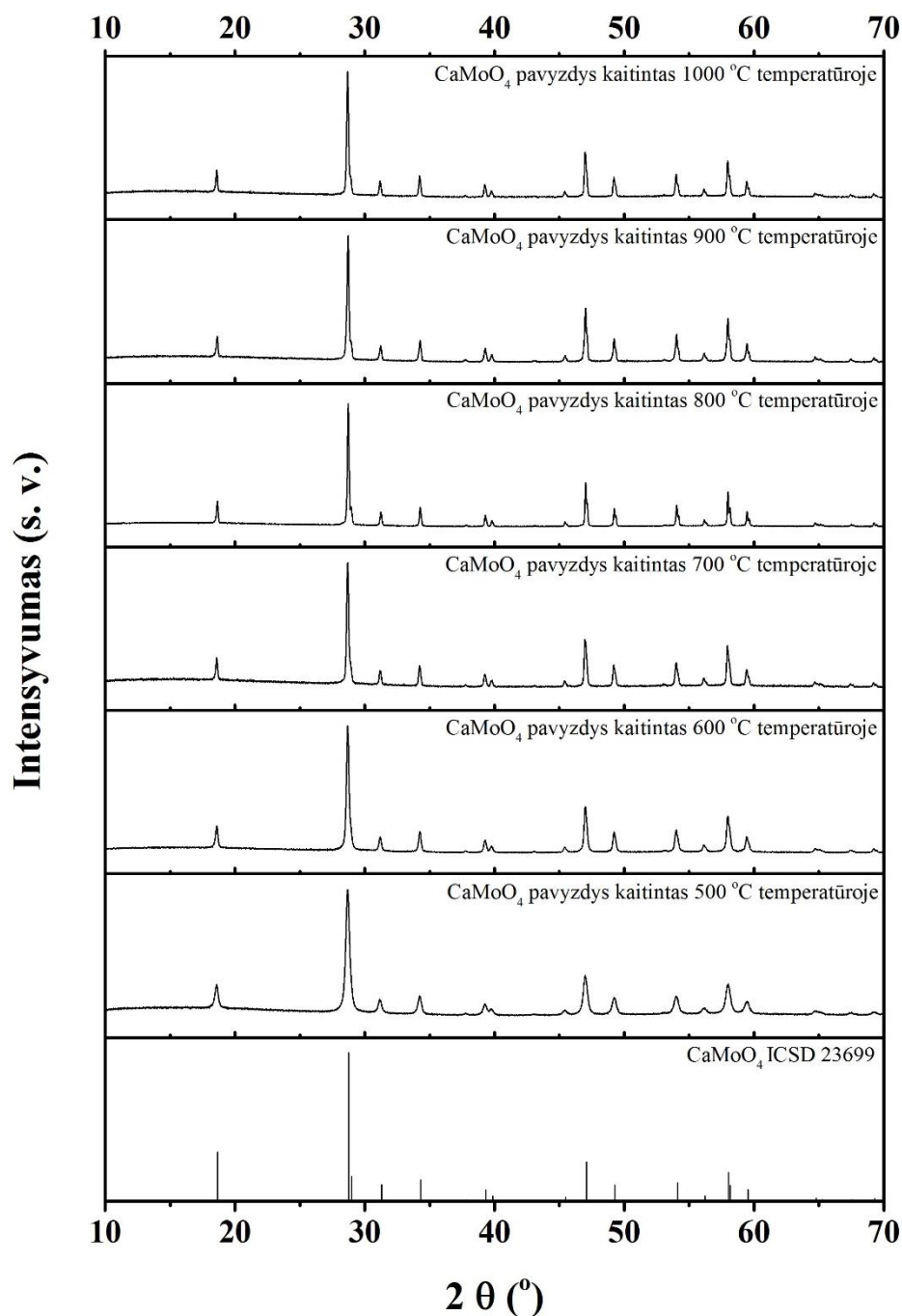
Mg–Mo–O tartratinio gelio iškaitinto 500 °C temperatūroje XRD smailės, lyginant su aukštesnėse temperatūrose iškaitintais mėginiais, difraktogramoje yra ženkliai platesnės. Tai parodo, jog šioje temperatūroje iškaitinto junginio kristališkumas turėtų būti žemas. Didinant temperatūrą MgMoO<sub>4</sub> kristalinė fazė matosi ryškiau, smailės difraktogramoje tampa siauresnės.

Apibendrinant Mg–Mo–O tartratinio gelio, iškaitinto 500, 600, 700, 800, 900 ir 1000 °C temperatūrose, XRD analizės rezultatus, galima daryti išvadą, jog 600 °C kaitinimo temperatūra yra pakankama MgMoO<sub>4</sub> kristalinės fazės formavimuisi. Šie duomenys gerai sutampa su terminės analizės rezultatais, kuomet aukščiau 550 °C temperatūros mėginio masė išlieka pastovi, o DSC kreivėje stebima endoterminio šiluminio proceso tendencija, kuri tiesiogiai yra susijusi su mėginyje vykstančiais kristalizacijos procesais.

### **3.2.2. CaMoO<sub>4</sub> pradinės molinės sudėties keramikos XRD analizė**

CaMoO<sub>4</sub> pradinės molinės sudėties dvikomponentis oksidas taip pat buvo tirtas panaudojant Rentgeno spindulių difrakcinę analizę. Atliktos analizės rezultatai yra pateikti 31 paveiksle.

Iš paveikslo matyti, jog remiantis tarptautinės kristalų struktūros duomenų bazės (ICSD) kortele, kurios numeris yra 23699, visose kaitinimo temperatūrose susintetintas vienfazis CaMoO<sub>4</sub> sudėties junginys. Šiuo atveju, Ca–Mo–O nitratinį-tartratinį gelį iškaitinus 500 °C temperatūroje matyti, jog nėra priemaišinių kristalinių fazių. Be to, didinant kaitinimo temperatūrą charakteringųjų CaMoO<sub>4</sub> kristalinės fazės smailių forma ir pobūdis išlieka panašus. TGA/DSC rezultatai taip pat parodė, jog ties 450 °C temperatūra stebimas endoterminis DSC kreivės pobūdis, kuris gali būti susijęs su kristalizacijos procesais.

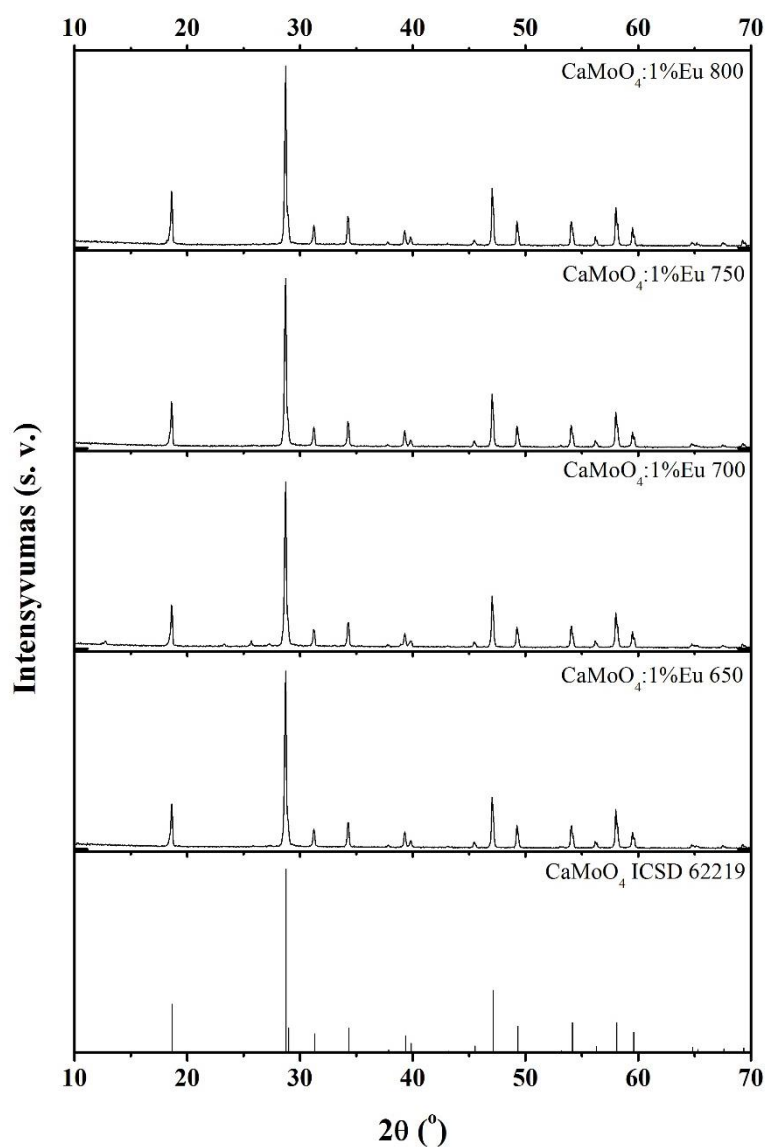


**31 pav.** Ca–Mo–O tartratinio gelio miltelių kaitintų 5 valandas skirtingose temperatūrose XRD difraktogramos

Taigi, apibendrinant Ca–Mo–O tartratinio gelio, iškaitinto skirtingose temperatūrose, XRD rezultatus galima teigti, jog  $\text{CaMoO}_4$  kristalizacija prasideda virš 400 °C temperatūros (TGA/DSC analizės duomenys), o galutinis mėginio masės sumažėjimas, 700 – 750 °C temperatūrų intervale, yra tiesiogiai susijęs su elementinės anglies degimo procesais.

### 3.2.3. Kalcio molibdato legiruotų europio jonais XRD analizė

$\text{CaMoO}_4:0,5\%\text{Eu}_2\text{O}_3$  pradinės molinės sudėties junginio Rentgeno spindulių difraktogramos kartu su kalcio molibdato 62219 ICSD kortelės palyginamaisiais atspindžiais yra pateiktos 32 paveiksle.

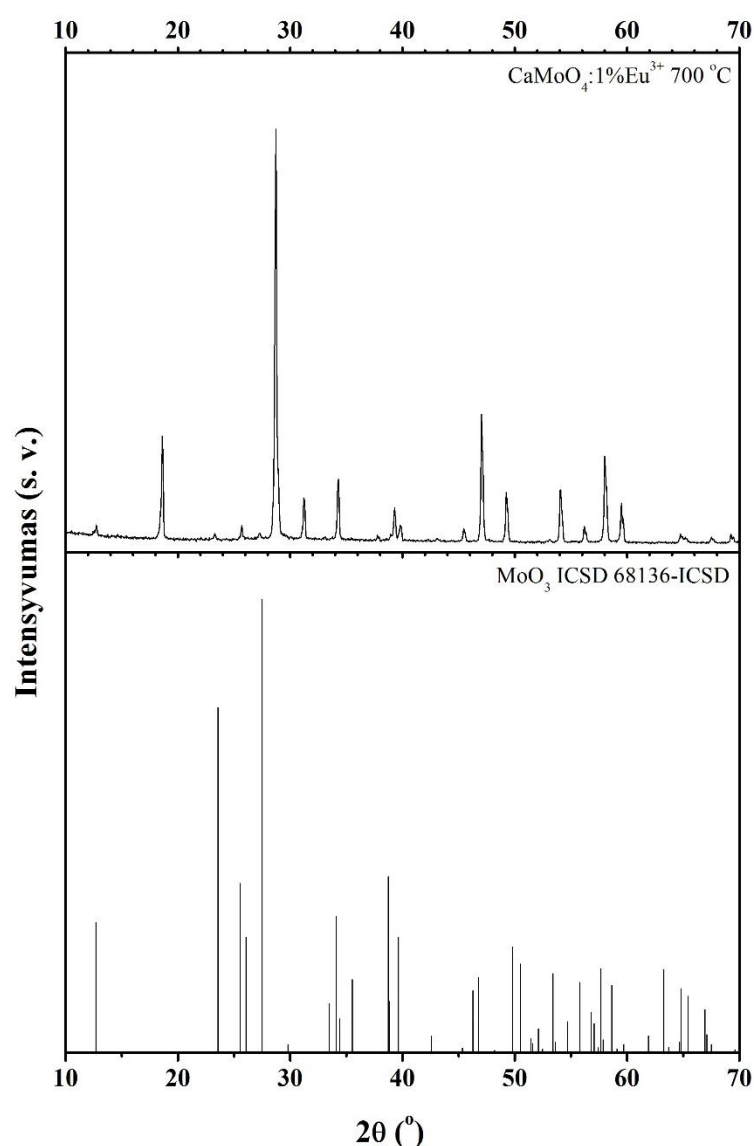


**32 pav.** Ca–Mo–Eu–O tartratinio gelio miltelių legiruotų 1 %  $\text{Eu}^{3+}$  jonais ir kaitintų 5 valandas skirtingose temperatūrose XRD difraktogramos

Šiuo atveju, Ca–Mo–Eu–O tartratinio gelio milteliai, iškaitinti 650, 700, 750 ir 800 °C temperatūrose, kristalinasi į tetragoninę  $\text{CaMoO}_4$  dvikomponenčio oksido kristalinę struktūrą. Be to, jokių smailių charakteringų priemaišinėms

$\text{Eu}_2\text{O}_3$  ar  $\text{Eu}_2\text{MoO}_6$  junginių fazėms nebuvo identifikuota. Tai reiškia, jog 650 – 800 °C temperatūriniam intervale dominuoja kalcio molibdato kristalizacijos procesai, o šie rezultatai gerai sutampa su terminės analizės duomenimis, kuomet  $\text{CaMoO}_4$  junginio kristalizacija fiksuojama žemiau 600 °C temperatūros.

Tiesa, kaip matyti iš 33 paveiksle pateiktos XRD difraktogramos, kuomet išdžiovinti Ca–Mo–Eu–O tartratinio gelio milteliai buvo iškaitinti 700 °C temperatūroje, išskiriamos žemo intensyvumo pašalinės smailės, kurias priskiriamos molibdeno oksido ( $\text{MoO}_3$ ) charakteringiesiems atspindžiams.



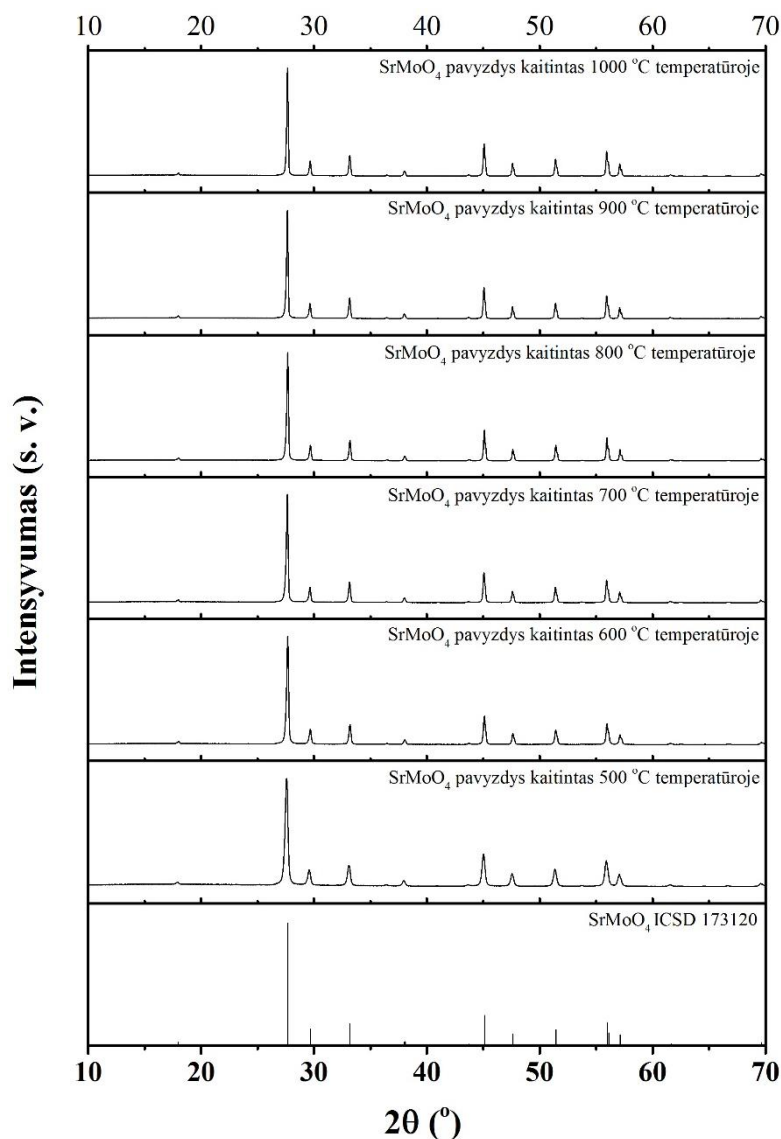
**33 pav.** Ca–Mo–Eu–O tartratinio gelio miltelių, legiruotų 1 %  $\text{Eu}^{3+}$  jonais ir kaitintų 5 valandas 700 °C temperatūroje, XRD difraktograma



Padidinus kaitinimo temperatūrą Ca–Mo–Eu–O tartratinio gelio miltelių legiruotų 1 %  $\text{Eu}^{3+}$  jonais XRD difraktogramose išnyksta visos smailės charakteringos priemaišinėms fazėms ir lieka tik kristaliniam  $\text{CaMoO}_4$  dvigubam oksidui būdingieji rentgeno spindulių atspindžiai.

### 3.2.4. $\text{SrMoO}_4$ pradinės molinės sudėties keramikos XRD analizė

Sr–Mo–O tartratinio gelio, iškaitinto skirtingose temperatūrose, Rentgeno spindulių difrakcinės (XRD) analizės kreivės yra pateiktos 34 paveiksle.



**34 pav.** Sr–Mo–O tartratinio gelio miltelių, kaitintų 5 valandas skirtingose temperatūrose, XRD difraktogramos

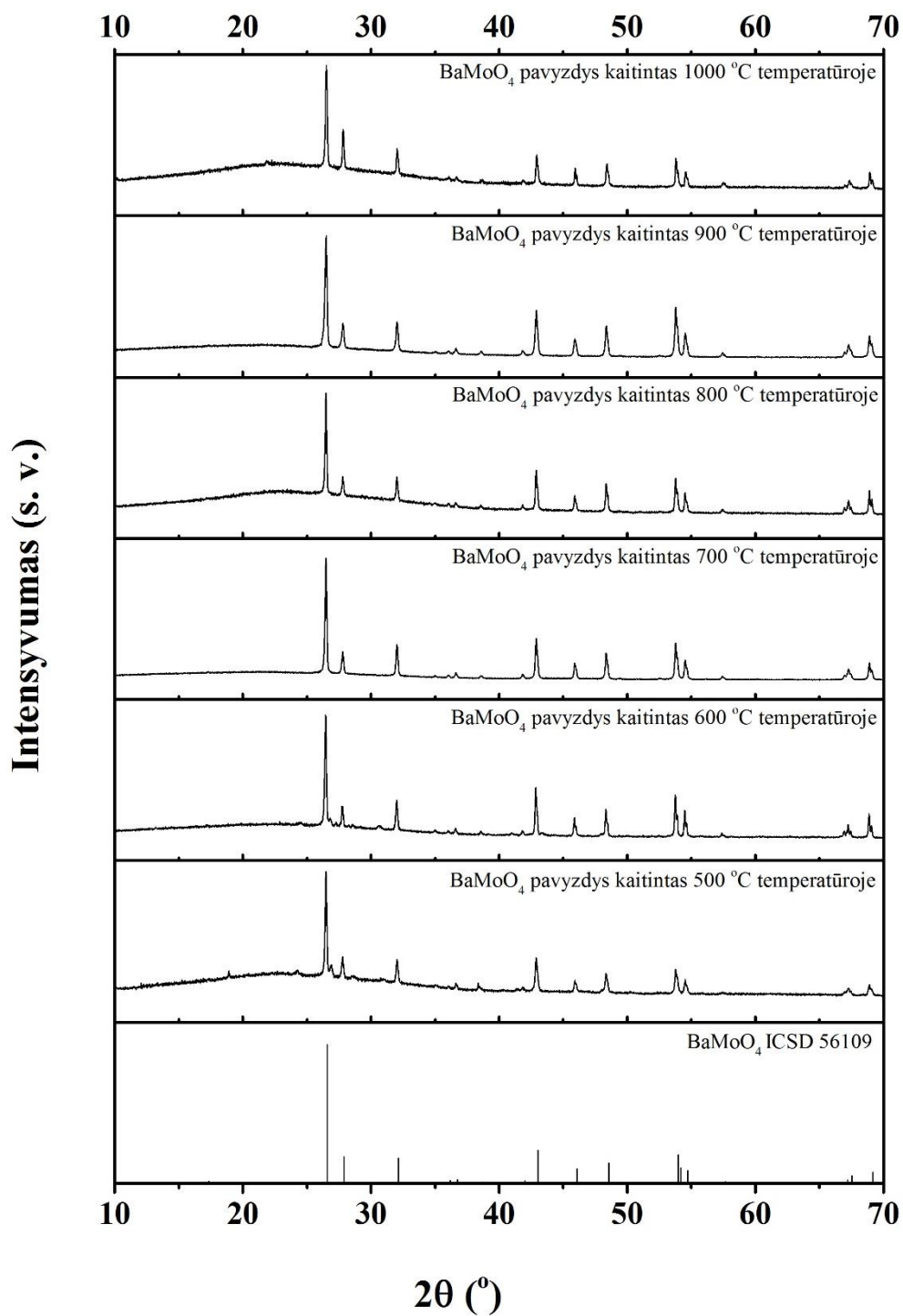
Iš 34 paveiksle pateiktų difraktogramų akivaizdu, jog remiantis tarptautinės kristalų struktūros duomenų bazės (ICSD) kortele, kurios numeris yra 173120, visose kaitinimo temperatūrose susintetintas vienfazis  $\text{SrMoO}_4$  sudėties junginys. 500 °C temperatūroje kaitinto pavyzdžio smailės difraktogramoje yra truputį platesnės nei kitose kreivėse. Remiantis TGS/DSC analizės rezultatais, kuomet mėginio masė išlieka stabili nuo 600 °C temperatūros, galima teigti, jog ties 500 °C prasideda  $\text{SrMoO}_4$  kristalizacijos procesas.

Apibendrinant Sr–Mo–O tartratinio gelio, kaitinto 500, 600, 700, 800, 900 ir 1000 °C temperatūrose, XRD rezultatus galima teigti, jog visi tirti pavyzdžiai yra vienfaziai ir išsikristalinę į tetragoninę  $\text{SrMoO}_4$  kristalinę struktūrą. Didinant kaitinimo temperatūrą smailės difraktogramoje siaurėja, tai reiškia, jog kristalitų dydis pavyzdyje taip pat didėja. Be to, XRD difraktogramose pateikti rezultatai gerai sutampa su terminės analizės duomenimis, kurie reziūuoja apie galutinio dvigubo oksido kristalizaciją virš 500 °C temperatūros.

### **3.2.5. $\text{BaMoO}_4$ pradinės molinės sudėties keramikos XRD analizė**

Šiame darbe  $\text{BaMoO}_4$  pradinės molinės sudėties dvikomponentis oksidas, kaip ir ankščiau aprašytieji junginiai, buvo tirtas panaudojant Rentgeno spindulių difrakcinę analizę. Gautieji šio tyrimo rezultatai yra pateikti 35 paveiksle.

Šiuo atveju, gautieji rezultatai šiek tiek skiriasi nuo ankščiau aprašytųjų. Iš paveikslo matyti, jog 500 °C temperatūroje iškaitinto pavyzdžio XRD difraktogramose stebimos papildomos smailės ties šiomis  $2\theta$  vertėmis: 18,92°, 24,27°, 26,89°, 28,74°, ir 30,94°, kurios yra priskiriamos monoklininei  $\text{BaMo}_3\text{O}_{10}$  kristalinei fazei (ICSD Nr.: 50274). Ši priemaišinė fazė sudaro 13,75 % tetragoniniame  $\text{BaMoO}_4$  molinės sudėties dvigubame okside. Tiesa, padidinus kaitinimo temperatūrą iki 700 °C, XRD difraktogramoje lieka vienfaziam bario molibdatui ( $\text{BaMoO}_4$ ) charakteringieji atspindžiai.



**35 pav.** Ba–Mo–O tartratinio gelio miltelių, kaitintų 5 valandas skirtingose temperatūrose, XRD difraktogramos

Tikėtina, jog ties 700 °C temperatūra įvyksta monoklininio bario molibdato (BaMo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) kristalinės fazės persitvarkymas į tetragoninę formą. Šiuos XRD

rezultatus patvirtina ir terminė analizė, kuomet ties 700 °C fiksuojamas endoterminis efektas yra tiesiogiai susijęs su papildoma BaMo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> konversija į BaMoO<sub>4</sub> dvikomponentį oksidą.

### **3.3. Šarminių žemių metalų molibdatų skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos analizė**

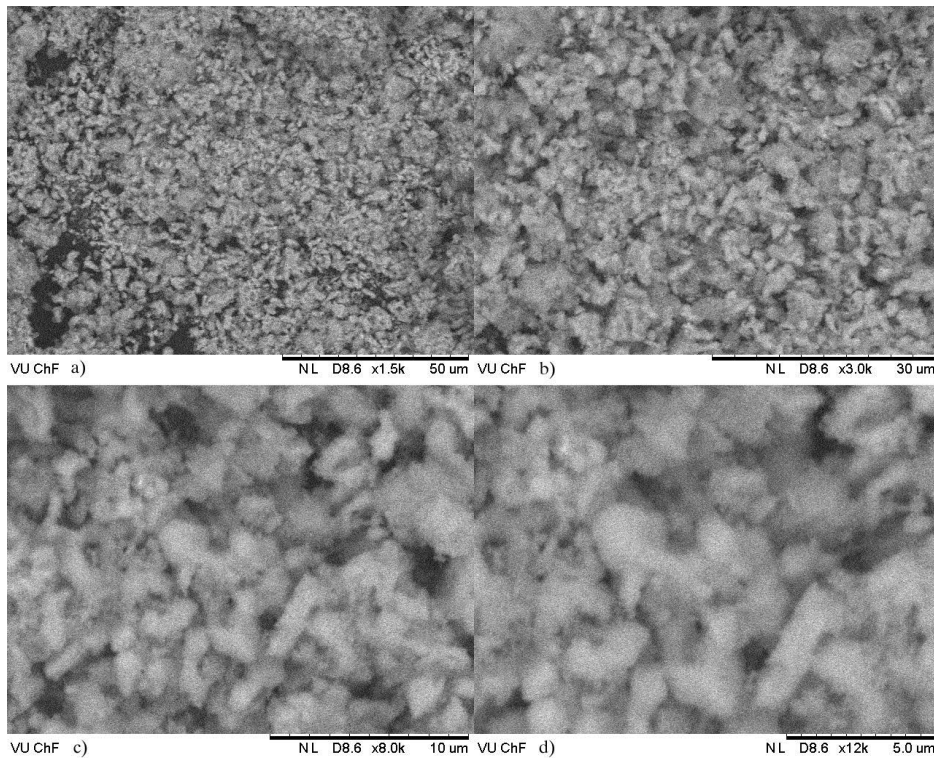
Vandeniniu zolių-gelių metodu susintetintų MMoO<sub>4</sub> (M=Mg, Ca, Sr, Ba) pradinės molinės sudėties tartratinų gelių, iškaitintų skirtingose temperatūrose, paviršiaus morfologija buvo tirta skenuojančio elektroninio mikroskopo (SEM) pagalba. Šis analizės metodas yra parankus medžiagų paviršiaus morfologijos tyrimams, kadangi juo gauti vaizdai turi žymiai didesnę skiriamąją gebą ir vaizdo gylį, lyginant su optiniu mikroskopu. Vakuume generuojamas pirminis elektronų pluoštelis (naudojami katodai, dažniausiai volframas), kuris greitinamas elektriniame lauke ir formuojamas magnetiniame lauke lęšiais, sukuria antrinių elektronų bei Rentgeno spindulių emisiją. SEM detektorius registruoja antrinius elektronus, kurie naudojami paviršiaus vaizdui formuoti. Šiuo mikroskopu galima nusakyti kai kurias paviršiaus savybes: storį, formą, sluoksnio augimo pobūdį. Mikroskopo skiriamoji geba gali siekti net 50 nm.

#### **3.3.1. MgMoO<sub>4</sub> pradinės molinės sudėties junginio paviršiaus SEM tyrimas**

Šiame skyrelyje pateikiami susintetintų Mg–Mo–O tartratinų gelių, iškaitintų 500, 600, 700, 800, 900 ir 1000 °C temperatūrose, paviršiaus morfologijos SEM nuotraukos.

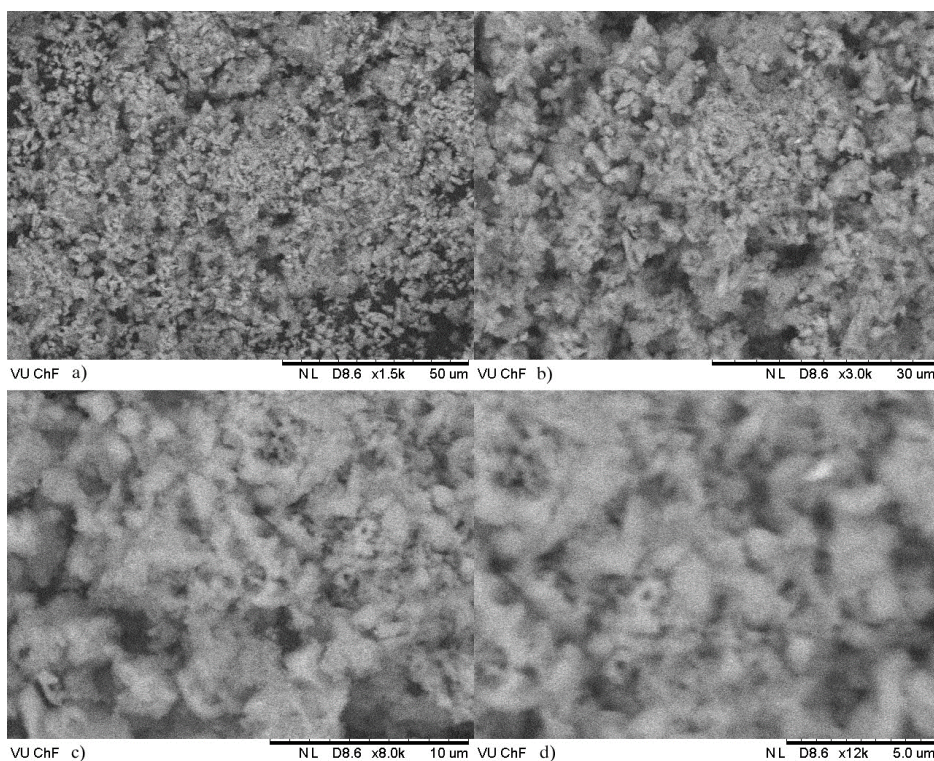
36 paveiksle esančiose magnio molibdatinio tartratinio gelio, kaitinto 5 valandas 500 °C temperatūroje, SEM nuotraukose, matyti, jog paviršius yra sudarytas iš netaisyklingos formos dalelių, kurių dydis kinta nuo 500 nm iki 5 mikrometrų.

Remiantis šio junginio TGA-DSC ir XRD tyrimų rezultatais, galima daryti prielaidas, jog šioje sintezės stadijoje pradeda formuotis kristalinė  $MgMoO_4$  fazė (1-5  $\mu m$  dalelės), kurioje išlieka nemaža tolygiai pasiskirsčiusios elementinės anglies dalis (>1  $\mu m$  dalelės).



**36 pav.** 500 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas  $MgMoO_4$  SEM nuotraukos: a) 50  $\mu m$  mastelis (1500 didinimas); b) 30  $\mu m$  mastelis (3000 didinimas); c) 10  $\mu m$  mastelis (8000 didinimas) ir d) 5,0  $\mu m$  mastelis (12000 didinimas)

37 paveiksle yra pateiktos magnio molibdatinio tartratinio gelio, kaitinto 5 valandas 600 °C temperatūroje, SEM nuotraukos. Šiame paveiksle stebimi labai panašūs paviršiaus morfologijos ypatumai kaip ir ankstesniu atveju. Papildomai galima išskirti zonas (37 (b) ir (c) dalys), kuriose pradeda formuotis didesni dalelių aglomeratai (iki 10  $\mu m$ ). Tai yra glaudžiai susiję su tolesniu anglies degimu ir magnio molibdato kristalinių fazių augimu aukštesnėje temperatūroje.



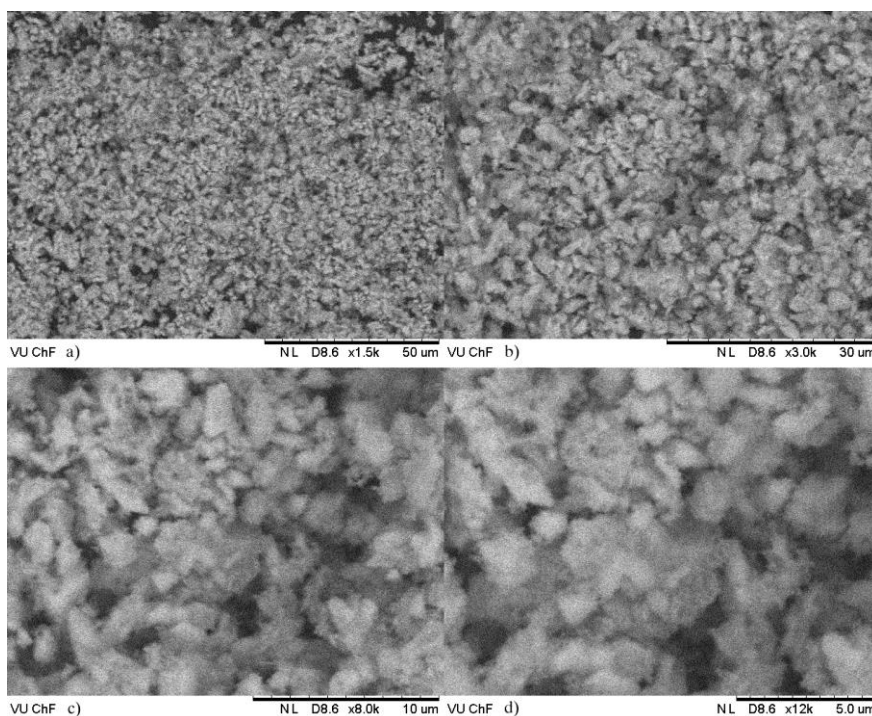
**37 pav.** 600 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{MgMoO}_4$  SEM nuotraukos: a) 50  $\mu\text{m}$  mastelis (1500 didinimas); b) 30  $\mu\text{m}$  mastelis (3000 didinimas); c) 10  $\mu\text{m}$  mastelis (8000 didinimas) ir d) 5,0  $\mu\text{m}$  mastelis (12000 didinimas)

37 (d) paveikslo dalyje galima aiškiai išskirti ovalios formos skirtingai išsidėsčiusias 500 nm – 10  $\mu\text{m}$  dydžio daleles.

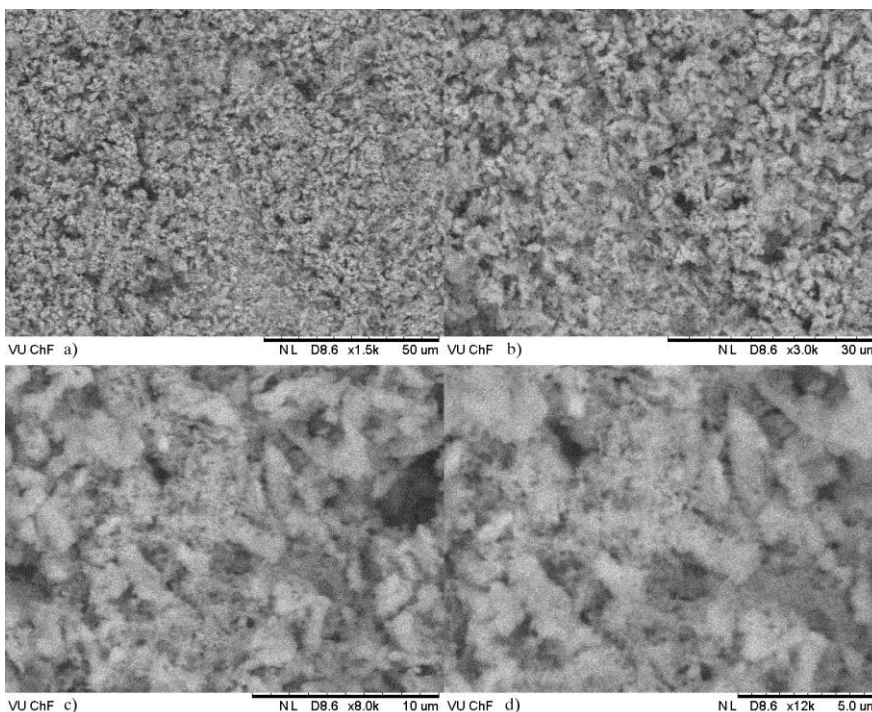
38 paveiksle yra pateiktos magnio molibdatinio tartratinio gelio, kaitinto 5 valandas 700 °C temperatūroje, SEM nuotraukos. 700 °C temperatūroje kaitintų pavyzdžių paviršiaus morfologija ženkliai nesiskiria nuo žemesnėse temperatūrose kaitintų pavyzdžių. Šiuo atveju, galima išskirti didesnių dalelių ir jų aglomeratų susidarymą, kuris yra būdingas keliant kaitinimo temperatūras.

39 paveiksle yra pateiktos magnio molibdato nitratinio-tartratinio gelio kaitinto 5 valandas 800 °C temperatūroje SEM nuotraukos. Didinant kaitinimo temperatūrą dalelių dydis ir forma kinta nežymiai (39 pav. (c) ir (d) dalys), tačiau galima išskirti tinklinės struktūros darinių susidarymą, kurių dydis siekia 10  $\mu\text{m}$ . Šių darinių porų skersmuo siekia 300 nanometrų.



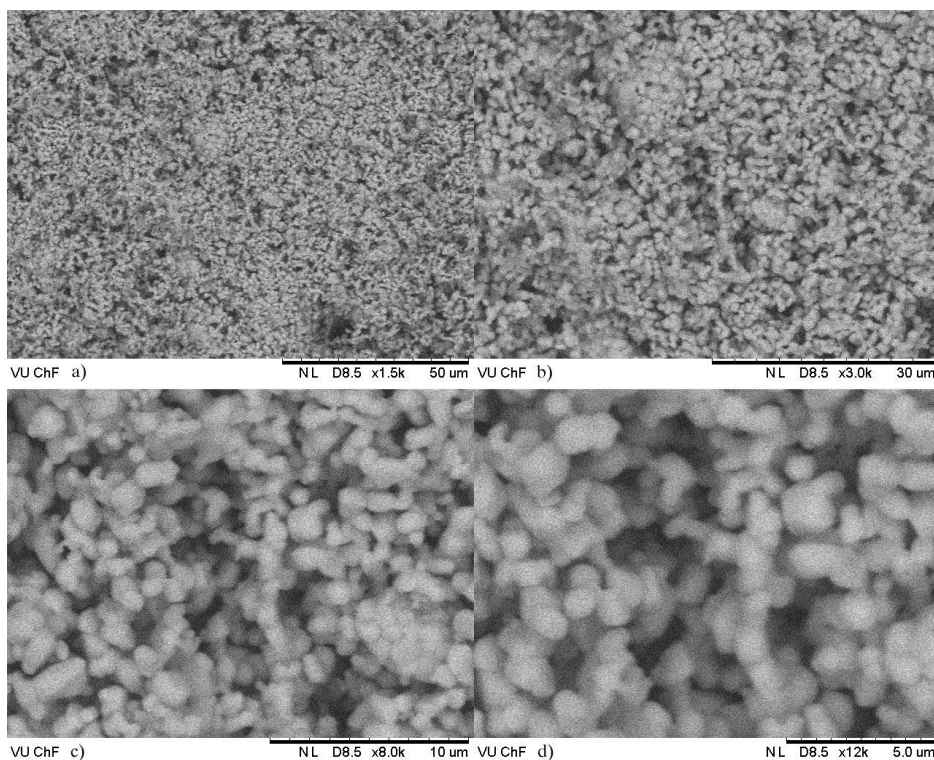


**38 pav.** 700 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{MgMoO}_4$  SEM nuotraukos: a) 50  $\mu\text{m}$  mastelis (1500 didinimas); b) 30  $\mu\text{m}$  mastelis (3000 didinimas); c) 10  $\mu\text{m}$  mastelis (8000 didinimas) ir d) 5,0  $\mu\text{m}$  mastelis (12000 didinimas)



**39 pav.** 800 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{MgMoO}_4$  SEM nuotraukos: a) 50  $\mu\text{m}$  mastelis (1500 didinimas); b) 30  $\mu\text{m}$  mastelis (3000 didinimas); c) 10  $\mu\text{m}$  mastelis (8000 didinimas) ir d) 5,0  $\mu\text{m}$  mastelis (12000 didinimas)

Toliau didinant kaitinimo temperatūrą iki 900 °C, susintetintų pavyzdžių, paviršiaus morfologija drastiškai keičiasi. 40 paveiksle yra pateiktos magnio molibdato nitratinio-tartratinio gelio kaitinto 5 valandas 900 °C temperatūroje SEM nuotraukos.

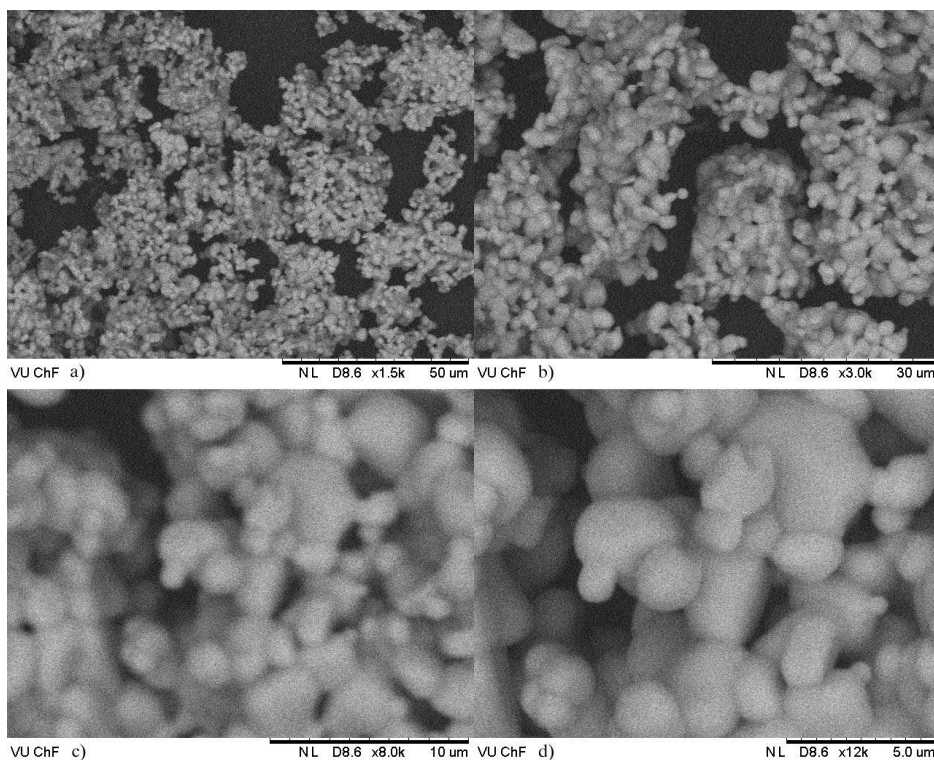


**40 pav.** 900 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas  $MgMoO_4$  SEM nuotraukos: a) 50 μm mastelis (1500 didinimas); b) 30 μm mastelis (3000 didinimas); c) 10 μm mastelis (8000 didinimas) ir d) 5,0 μm mastelis (12000 didinimas)

Šiuo atveju, susidaro sferinės formos nuo 1 iki 3 μm dydžio dalelės. Taip pat 40 Pav. (c) dalyje galima išskirti iki 5 μm dydžio sferinių (iki 1 μm dydžio) dalelių aglomeratus.

Galiausiai, tolesnis kaitinimo temperatūros didinimas iki 1000 °C jau sudaro sąlygas sudaryti taisyklingos sferos formų dalelėms, kurių skersmuo kinta nuo 1 iki 5 μm. Šios SEM nuotraukos yra pateiktos 41 paveiksle.





**41 pav.** 1000 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{MgMoO}_4$  SEM nuotraukos: a) 50  $\mu\text{m}$  mastelis (1500 didinimas); b) 30  $\mu\text{m}$  mastelis (3000 didinimas); c) 10  $\mu\text{m}$  mastelis (8000 didinimas) ir d) 5,0  $\mu\text{m}$  mastelis (12000 didinimas)

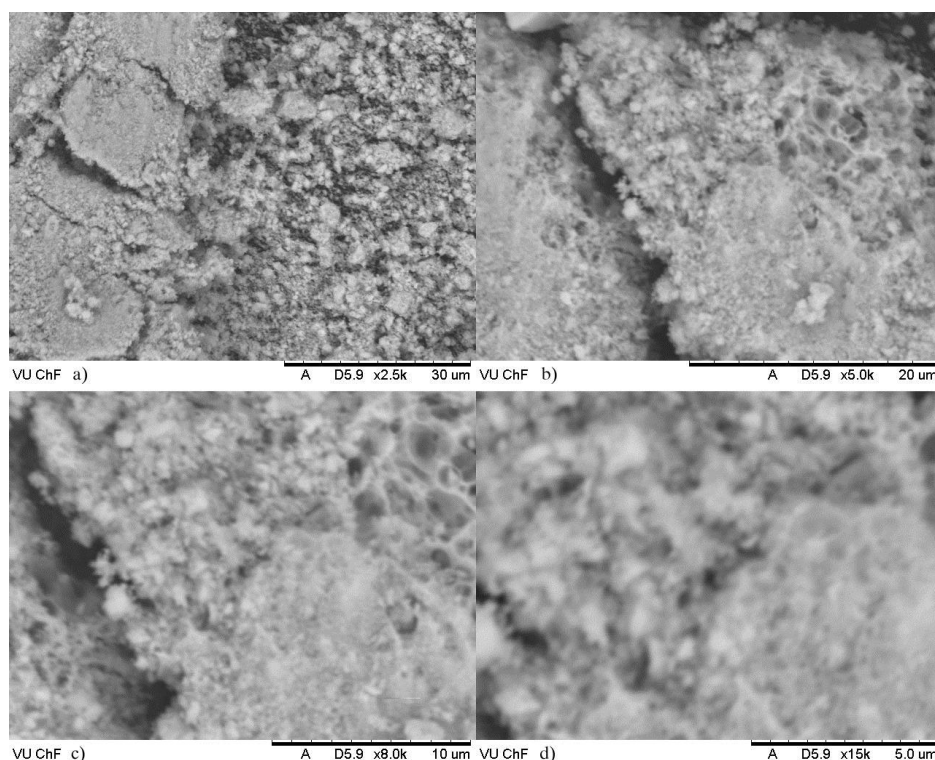
Taip pat 41 paveiklo (b) dalyje galima išskirti sferinių dalelių aglomeratus, kurių ilgis siekia 30  $\mu\text{m}$ , o plotis apie 10  $\mu\text{m}$ .

Apibendrinant  $\text{MgMoO}_4$  junginio kaitinto skirtingose temperatūrose SEM rezultatus galima tvirtai teigti, jog pradinių Mg–Mo–O tartratinų gelių kaitinimo temperatūra ženkliai paveikia galutinių junginių paviršiaus morfologiją.

### 3.3.2. $\text{CaMoO}_4$ pradinės molinės sudėties junginio paviršiaus SEM tyrimas

Šiame skyrelyje pateikiami susintetintų Ca–Mo–O tartratinų gelių, iškaitintų 500, 600, 700, 800, 900 ir 1000 °C temperatūrose, paviršiaus morfologijos SEM nuotraukos.

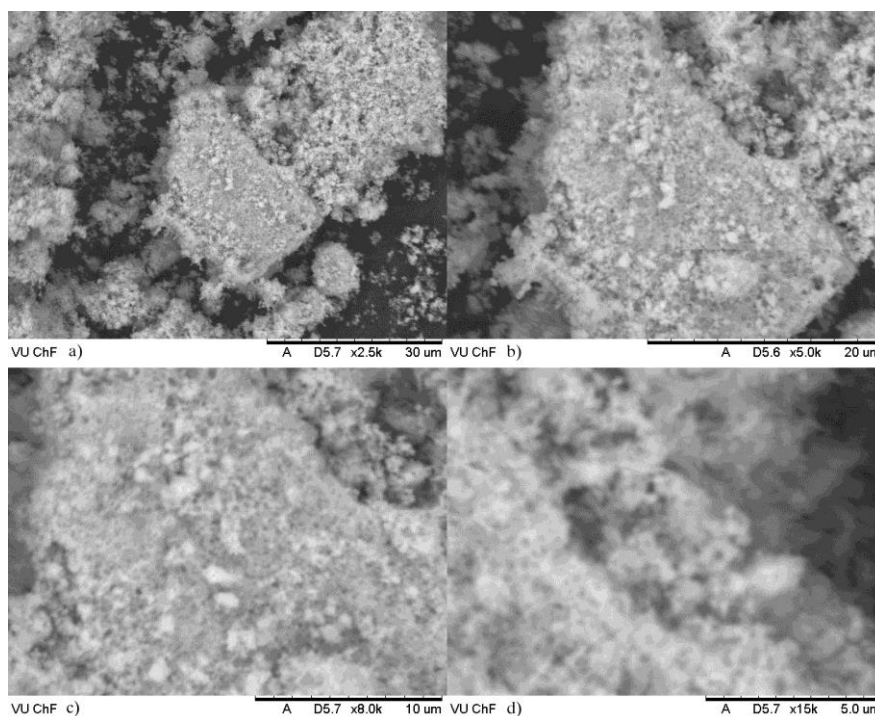
42 paveiksle pateiktose kalcio molibdato nitratinio-tartratinio gelio, kaitinto 5 valandas 500 °C temperatūroje, SEM nuotraukose matyti, jog paviršius yra sudarytas iš tinklinės struktūros skirtingo dydžio dalelių. Paveiksle galima išskirti pavienius iki 5 µm dydžio kristalus, aplink kuriuos 100 – 200 nm dydžio, sferinės formos, dalelės formuoja tinklinės struktūros aglomeratus.



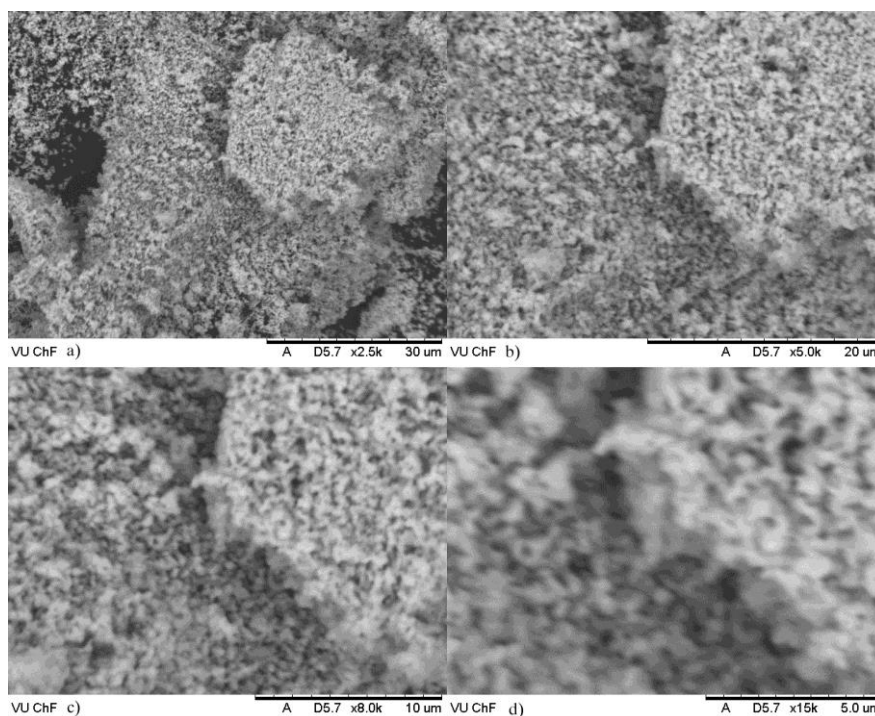
**42 pav.** 500 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{CaMoO}_4$  SEM nuotraukos: a) 30 µm mastelis (2500 didinimas); b) 20 µm mastelis (5000 didinimas); c) 10 µm mastelis (8000 didinimas) ir d) 5,0 µm mastelis (15000 didinimas)

43 paveiksle yra pateiktos kalcio molibdato nitratinio-tartratinio gelio, kaitinto 5 valandas 600 °C temperatūroje, SEM nuotraukos. Šiame paveiksle, mėginio paviršiuje išnyksta 1 – 3 µm dydžio kristalantai ir pradeda formotis 100 – 300 nm dydžio dalelių aglomeratai, kurių skersmuo siekia 1 – 3 µm.

44 paveiksle yra pateiktos kalcio molibdato nitratinio-tartratinio gelio kaitinto 5 valandas 700 °C temperatūroje SEM nuotraukos.



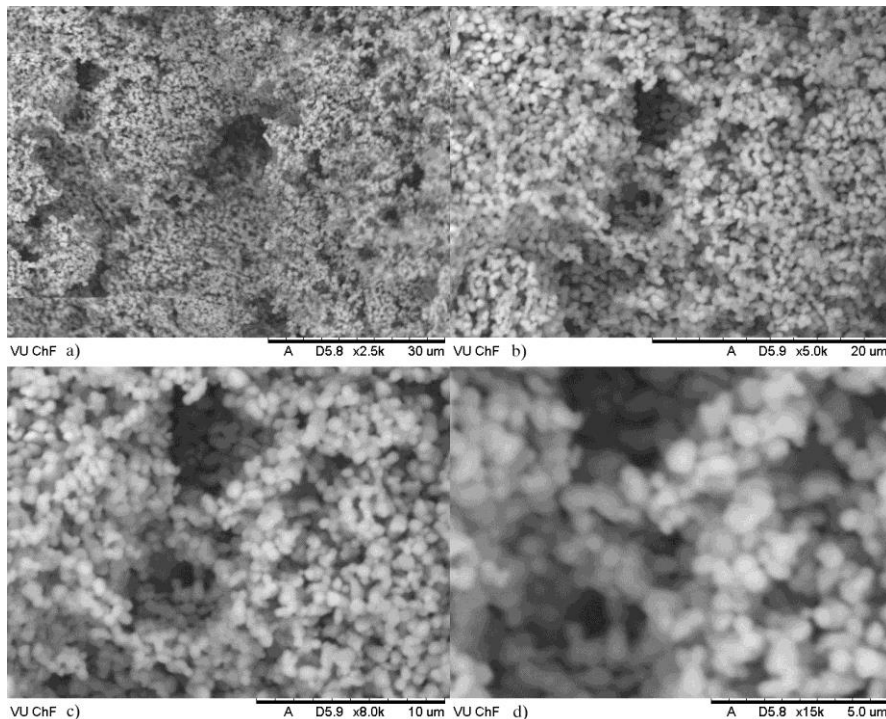
**43 pav.** 600 °C temperatūrōje kaitinto 5 valandas  $\text{CaMoO}_4$  SEM nuotraukos: a) 30  $\mu\text{m}$  mastelis (2500 didinimas); b) 20  $\mu\text{m}$  mastelis (5000 didinimas); c) 10  $\mu\text{m}$  mastelis (8000 didinimas) ir d) 5,0  $\mu\text{m}$  mastelis (15000 didinimas)



**44 pav.** 700 °C temperatūrōje kaitinto 5 valandas  $\text{CaMoO}_4$  SEM nuotraukos: a) 30  $\mu\text{m}$  mastelis (2500 didinimas); b) 20  $\mu\text{m}$  mastelis (5000 didinimas); c) 10  $\mu\text{m}$  mastelis (8000 didinimas) ir d) 5,0  $\mu\text{m}$  mastelis (15000 didinimas)

700 °C temperatūroje kaitintų pavyzdžių paviršiaus morfologija jau skiriasi nuo ankstesnių pavyzdžių. Šiuo atveju galima išskirti 200 – 300 nm dydžio, sferinės formos, daleles. Jos sudaro iki 30 µm dydžio netaisyklingos formos aglomeratus.

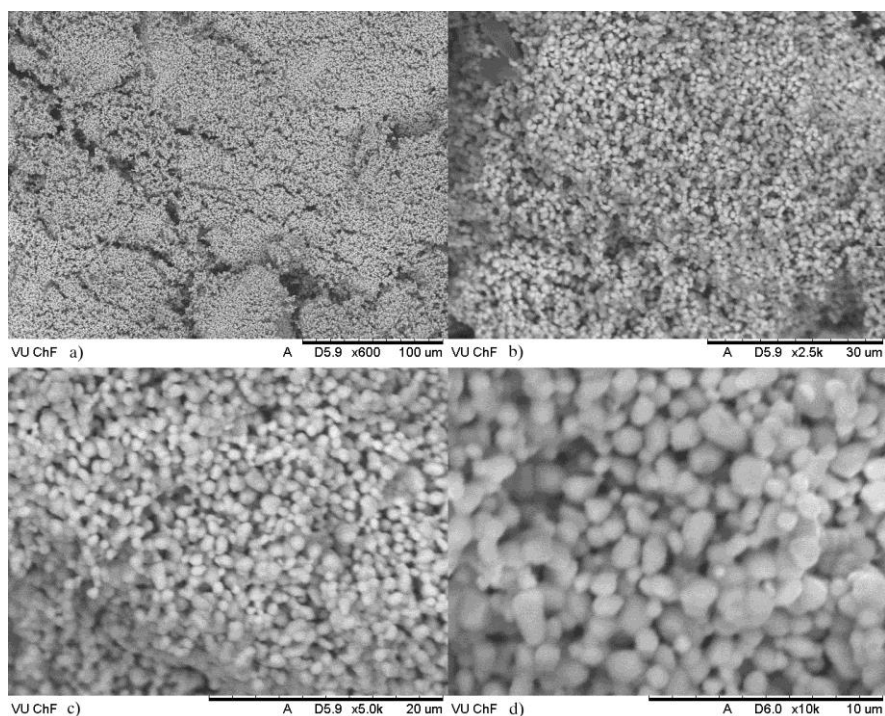
45 paveiksle yra pateiktos kalcio molibdato nitratinio-tartratinio gelio, kaitinto 5 valandas 800 °C temperatūroje, SEM nuotraukos. Didinant kaitinimo temperatūrą dalelių forma apvalėja, o skersmuo didėja (45 pav. (c) ir (d) dalys). Sferinės 1 – 3 µm dydžio dalelės suformuoja aglomeratus, kuriuose galima išskirti nuo 5 iki 10 µm dydžio poras.



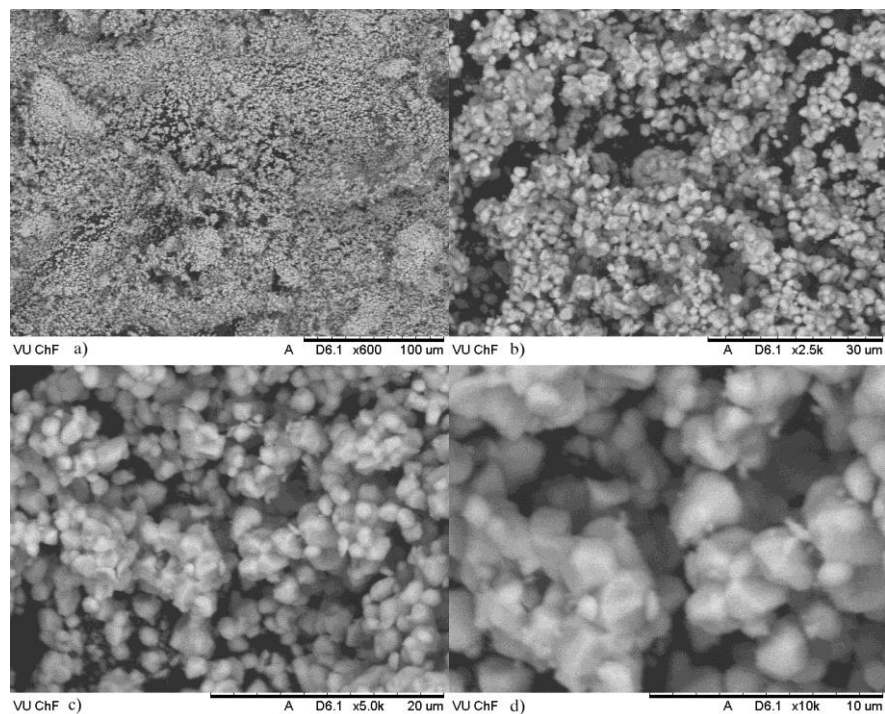
**45 pav.** 800 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{CaMoO}_4$  SEM nuotraukos: a) 30 µm mastelis (2500 didinimas); b) 20 µm mastelis (5000 didinimas); c) 10 µm mastelis (8000 didinimas) ir d) 5,0 µm mastelis (15000 didinimas)

Toliau keliant kaitinimo temperatūrą iki 900 °C, susintintų pavyzdžių paviršiaus morfologija darosi tvarkingesnė, stebimas kompaktiškas susidariusių sferinių 1 – 5 µm dalelių išsidėstymas. Šie rezultatai yra pateikti 46 paveiksle.

47 paveiksle pateiktos, mėginio kaitinto 1000 °C temperatūroje, SEM nuotraukos.



**46 pav.** 900 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{CaMoO}_4$  SEM nuotraukos: a) 100  $\mu\text{m}$  mastelis (600 didinimas); b) 30  $\mu\text{m}$  mastelis (2500 didinimas); c) 20  $\mu\text{m}$  mastelis (5000 didinimas) ir d) 10  $\mu\text{m}$  mastelis (10000 didinimas)



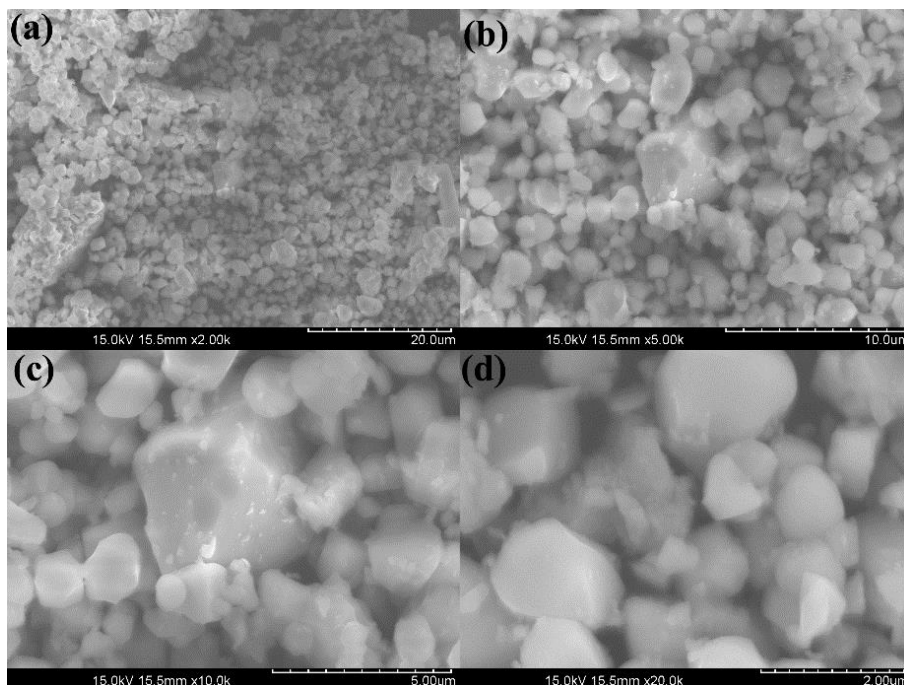
**47 pav.** 1000 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{CaMoO}_4$  SEM nuotraukos: a) 100  $\mu\text{m}$  mastelis (600 didinimas); b) 30  $\mu\text{m}$  mastelis (2500 didinimas); c) 20  $\mu\text{m}$  mastelis (5000 didinimas) ir d) 10  $\mu\text{m}$  mastelis (10000 didinimas)

Tolesnis kaitinimo temperatūros didinimas iki 1000 °C nulemia briaunainio formos dalelių susidarymą, kurių skersmuo kinta nuo 1 iki 7 μm.

Apibendrinant  $\text{CaMoO}_4$  junginio, kaitinto skirtingose temperatūrose, SEM rezultatus galima tvirtai teigti, jog Ca–Mo–O tartratinų gelių kaitinimo temperatūra apsprendžia kokia bus galutinių junginių paviršiaus morfologija.

### 3.3.3. $\text{CaMoO}_4$ pradinės molinės sudėties junginio, legiruoto europio jonais, paviršiaus SEM tyrimas

Norint išsiaiškinti europio oksido kaip priemaišos įtaką kristalų augimui ir gautojo paviršiaus morfologijai, šiame darbe taip pat buvo atliktos  $\text{CaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$  junginių, kuriuose  $x = 1$  ir 6, skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos tyrimas. Tokios europio jonų koncentracijos buvo pasirinktos todėl, jog tik esant didesniam priemaišos kiekiui įmanoma išskirti ryškesnius skirtumus tarp atskirų paviršių morfologijų. 48-ame paveiksle yra pateiktos  $\text{CaMoO}_4:1\text{Eu}^{3+}$  pradinės molinės sudėties junginio SEM nuotraukos.

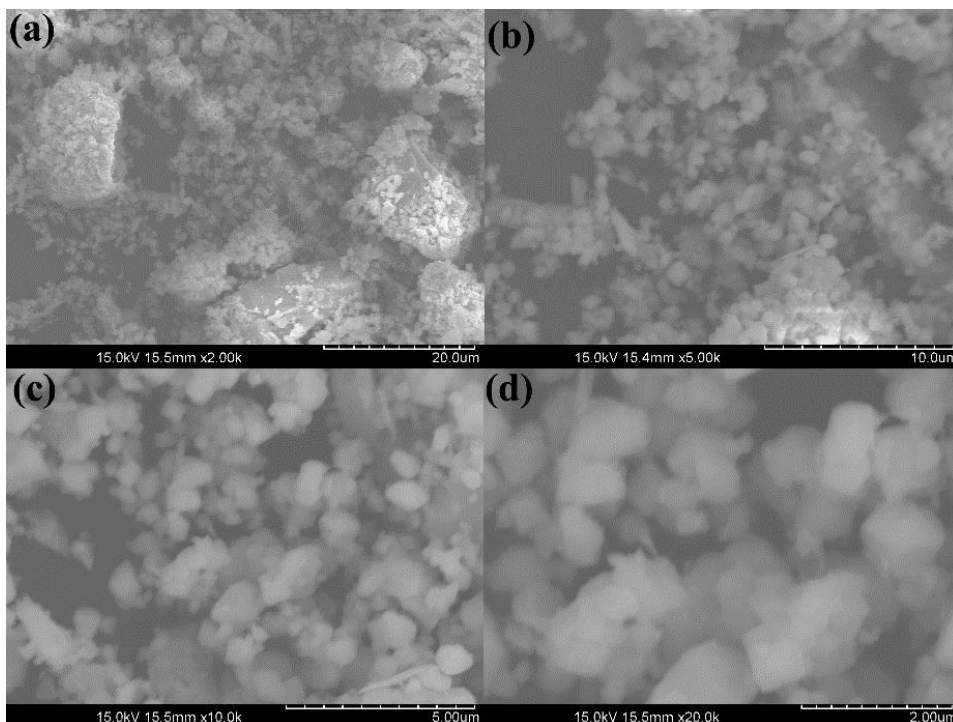


**48 pav.** 650 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{CaMoO}_4:1\text{Eu}^{3+}$  SEM nuotraukos: a) 20 μm mastelis; b) 10 μm mastelis; c) 5 μm mastelis ir d) 2 μm mastelis



Šiuo atveju, susintetinto junginio paviršius yra sudarytas iš homogeniškų sferinės formos dalelių, kurių skersmuo kinta nuo 1  $\mu\text{m}$  iki 5  $\mu\text{m}$ . Labiau padidintose 48 paveikslo c) ir d) dalyse išskiriamos glaudžiai susipakavusios 5  $\mu\text{m}$  dydžio dalelės, kurios yra aplipusios mažesniais, apie 1  $\mu\text{m}$  dydžio, dariniais.

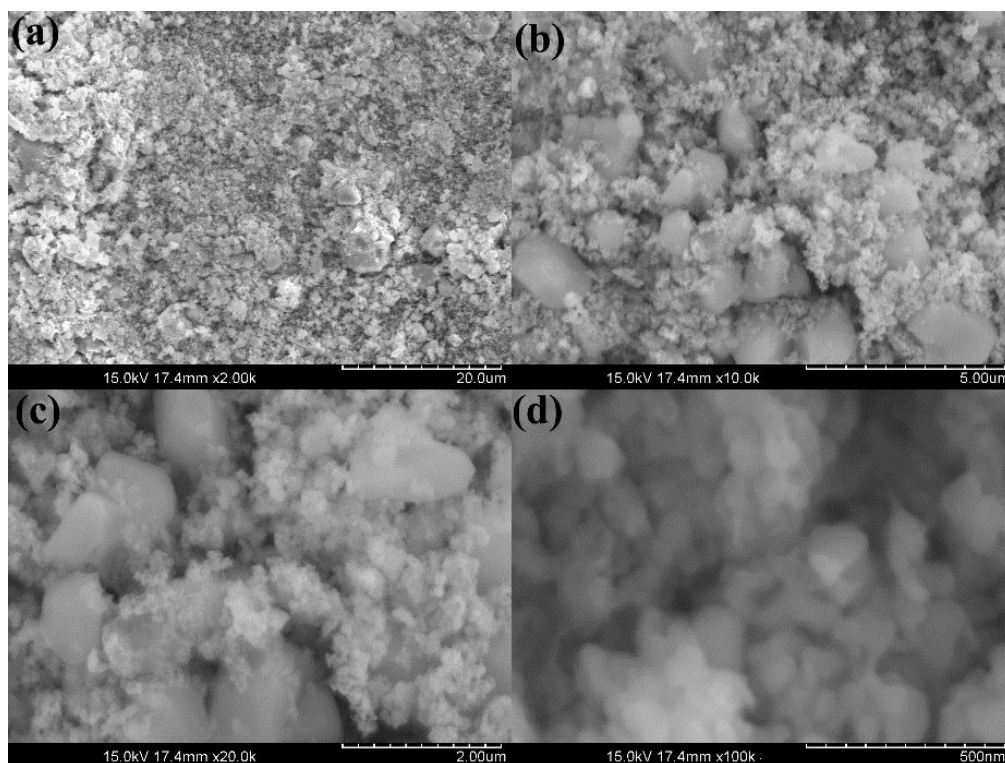
Tuo tarpu, 49-ame paveiksle yra pateiktos 650  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje iškaitintų  $\text{CaMoO}_4:6\text{Eu}^{3+}$  pradinės molinės sudėties junginio SEM nuotraukos. Iš 49-o paveikslo a) dalies galima išskirti plokštelių pavidalo didelių kristalitų susidarymą, kurių dydis svyruoja nuo 15  $\mu\text{m}$  iki 20  $\mu\text{m}$ .



**49 pav.** 650  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{CaMoO}_4:6\text{Eu}^{3+}$  SEM nuotraukos: a) 20  $\mu\text{m}$  mastelis; b) 10  $\mu\text{m}$  mastelis; c) 5  $\mu\text{m}$  mastelis ir d) 2  $\mu\text{m}$  mastelis

Kaip matyti 49 paveikslo b), c) ir d) dalyse, šie kristalitai yra apsupti glaudžiai prikibusiomis sferinėmis dalelėmis, kurių dydis mažesnis nei 2  $\mu\text{m}$ . Ši informacija aiškiai parodo ženklią europio oksido kaip priemaišos įtaką, galutinio  $\text{CaMoO}_4$  dvikomponenčio oksido iškristalinto 650  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, paviršiaus morfologijai.

50-o paveikslo a), b), c) ir d) dalyse yra pateiktos  $\text{CaMoO}_4:1\text{Eu}^{3+}$  pavyzdžio, kaitinto  $700\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 5 valandas, paviršiaus SEM nuotraukos. Jose galima išskirti dviejų tipų dalelių susidarymą.

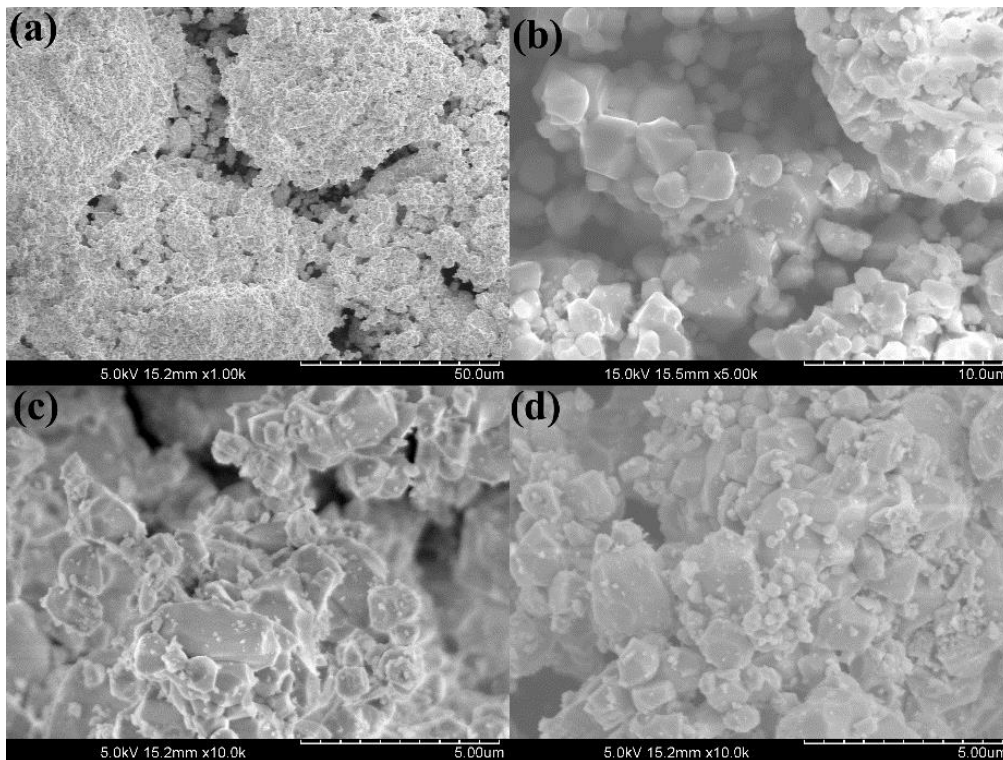


**50 pav.**  $700\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{CaMoO}_4:1\text{Eu}^{3+}$  SEM nuotraukos: a)  $20\text{ }\mu\text{m}$  mastelis; b)  $5\text{ }\mu\text{m}$  mastelis; c)  $2\text{ }\mu\text{m}$  mastelis ir d)  $200\text{ nm}$  mastelis

Šiuo atveju, maženiųjų dalelių frakcija yra sudaryta iš  $200\text{ nm}$  dydžio sferinės formos, tarpusavyje glaudžiai sukibusių į didesnius smulkių kristalų agregatus, dalelių. Be to, tarp jų esantys atskiri net kelių mikrometrų dydžio kristalai nėra linkę sukibti ar jungtis tarpusavyje. Ši išvada patvirtina XRD analizės metu fiksuotus priemaišinei molibdeno oksido fazei būdingus charakteringuosius atspindžius.



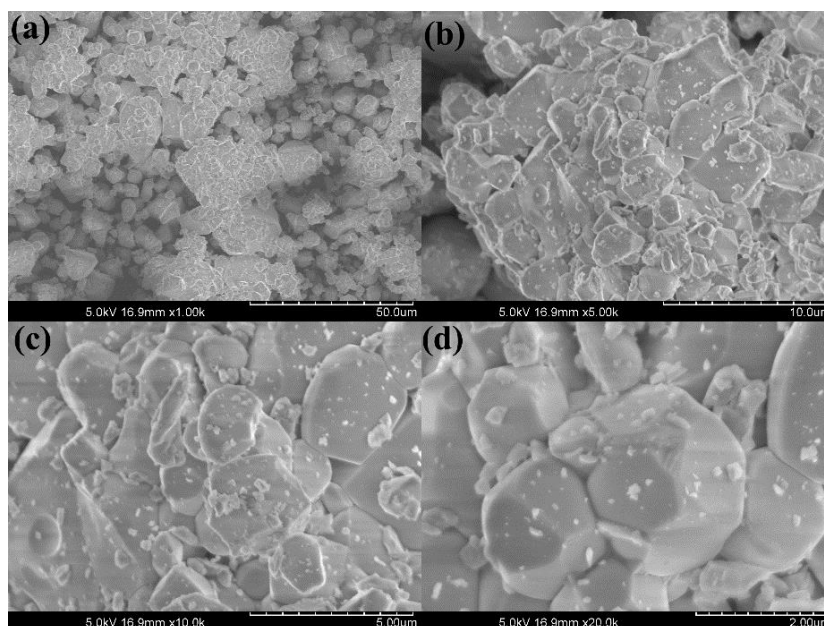
51-ame paveiksle yra pateiktos  $\text{CaMoO}_4:1\text{Eu}^{3+}$  mėginio SEM nuotraukos, kuris buvo iškaitintas  $750\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje. Šiuo atveju, atskiros galutinio dvikomponenčio oksido dalelės yra linkusios jungtis tarpusavyje ir sudaryti didesnius agregatus, kuriuose cheminiai ryšiais tarp atskirų dalelių yra labai stiprūs.



**51 pav.**  $750\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{CaMoO}_4:1\text{Eu}^{3+}$  SEM nuotraukos: a)  $50\text{ }\mu\text{m}$  mastelis; b)  $10\text{ }\mu\text{m}$  mastelis; c)  $5\text{ }\mu\text{m}$  mastelis ir d)  $5\text{ }\mu\text{m}$  mastelis

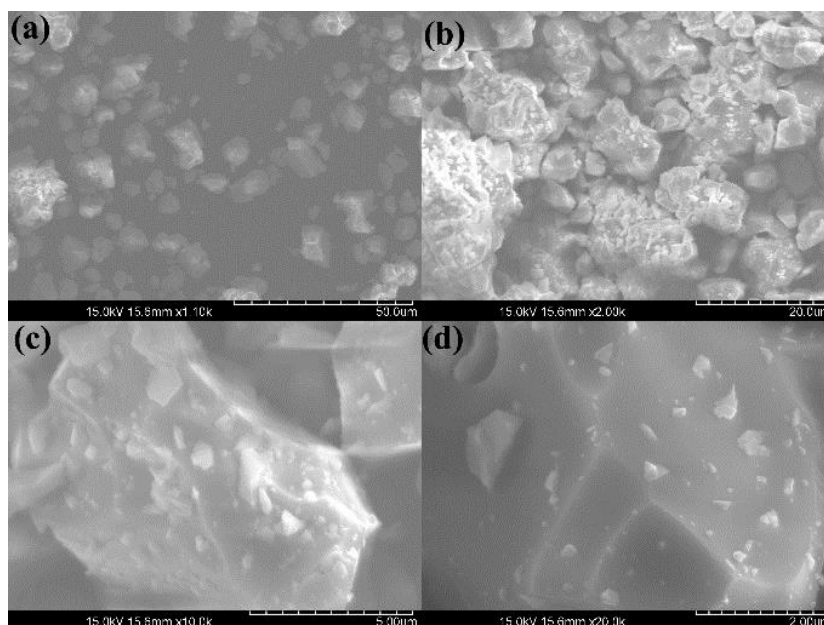
Tuo tarpu, 52 paveiksle yra pateiktos  $\text{CaMoO}_4:1\text{Eu}^{3+}$  junginio kaitinto  $800\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 5 valandas SEM nuotraukos. Jose išskiriamos iki  $3\text{ }\mu\text{m}$  labai panašaus dydžio plokštelių pavidalo kristalai.

Svarbu pažymėti ir tai, jog  $800\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje iškaitinto pavyzdžio paviršiaus morfologija yra labai panaši į to paties pavyzdžio tik kaitinto  $750\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje paviršių. Šiuo atveju stebimi tik šiek tiek didesni kristalai.



**52 pav.** 800 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{CaMoO}_4:1\text{Eu}^{3+}$  SEM nuotraukos: a) 50  $\mu\text{m}$  mastelis; b) 10  $\mu\text{m}$  mastelis; c) 5  $\mu\text{m}$  mastelis ir d) 2  $\mu\text{m}$  mastelis

53 paveiksle yra pateiktos  $\text{CaMoO}_4:6\text{Eu}^{3+}$  pavyzdžio, kaitinto 800 °C temperatūroje, paviršiaus SEM nuotraukos.



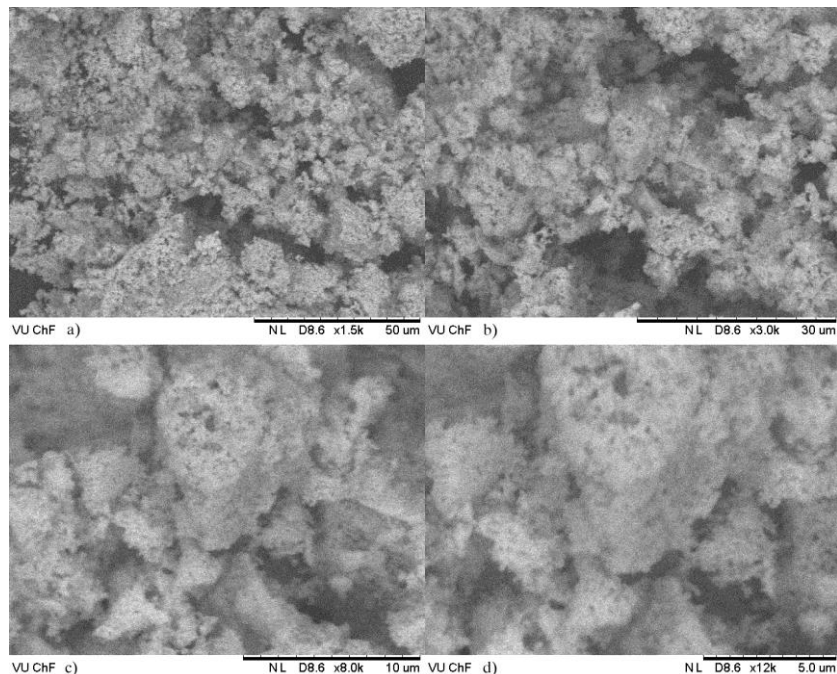
**53 pav.** 800 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{CaMoO}_4:6\text{Eu}^{3+}$  SEM nuotraukos: a) 20  $\mu\text{m}$  mastelis; b) 10  $\mu\text{m}$  mastelis; c) 5  $\mu\text{m}$  mastelis ir d) 2  $\mu\text{m}$  mastelis

Akivaizdu, jog didinant europio koncentraciją kalcio molibdate, kristalų dydis taip pat ženkliai išauga. Šiuo atveju, susiformuoja skirtingo dydžio kristalai, kurių skersmuo kinta 2 – 4  $\mu\text{m}$ , o ilgis 5 – 7  $\mu\text{m}$  ribose.

Šie kalcio molibdato legiruoto skirtinga europio oksido koncentracija SEM paviršiaus morfologijos rezultatai aiškiai parodė, jog europio jonai labai paspartina kalcio molibdato kristalų augimą, o tai ženkliai veikia galutinio dvikomponenčio oksido paviršiaus morfologijos ypatumus.

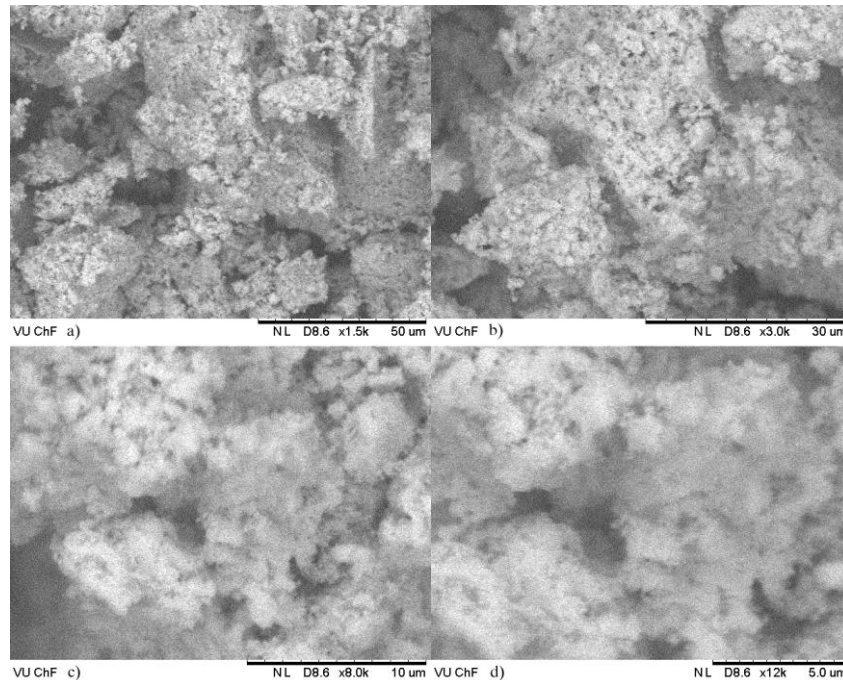
### 3.3.4. $\text{SrMoO}_4$ pradinės molinės sudėties junginio paviršiaus SEM tyrimas

Šiame skyrelyje pateikiami susintetintų Sr–Mo–O tartratinų gelių, iškaitintų 500, 600, 700, 800, 900 ir 1000  $^{\circ}\text{C}$  temperatūrose, paviršiaus morfologijos SEM nuotraukos. 54 paveiksle esančiose stroncio molibdatinio tartratinio gelio kaitinto 5 valandas 500  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje SEM nuotraukose matyti, jog paviršius yra sudarytas iš 80 – 100 nm dalelių, kurios suformuoja nuo 1 iki 10  $\mu\text{m}$  aglomeratus.



**54 pav.** 500  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{SrMoO}_4$  SEM nuotraukos: a) 50  $\mu\text{m}$  mastelis (1500 didinimas); b) 30  $\mu\text{m}$  mastelis (3000 didinimas); c) 10  $\mu\text{m}$  mastelis (8000 didinimas) ir d) 5,0  $\mu\text{m}$  mastelis (12000 didinimas)

55 paveiksle yra pateiktos stroncio molibdatinio tartratinio gelio, kaitinto 5 valandas 600 °C temperatūroje, SEM nuotraukos.

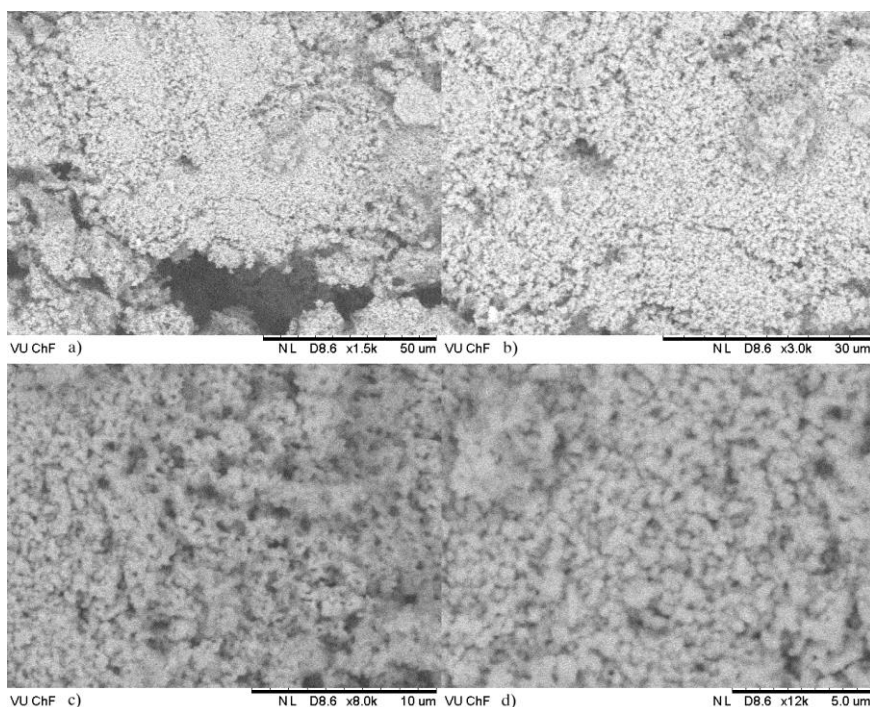


**55 pav.** 600 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{SrMoO}_4$  SEM nuotraukos: a) 50  $\mu\text{m}$  mastelis (1500 didinimas); b) 30  $\mu\text{m}$  mastelis (3000 didinimas); c) 10  $\mu\text{m}$  mastelis (8000 didinimas) ir d) 5,0  $\mu\text{m}$  mastelis (12000 didinimas)

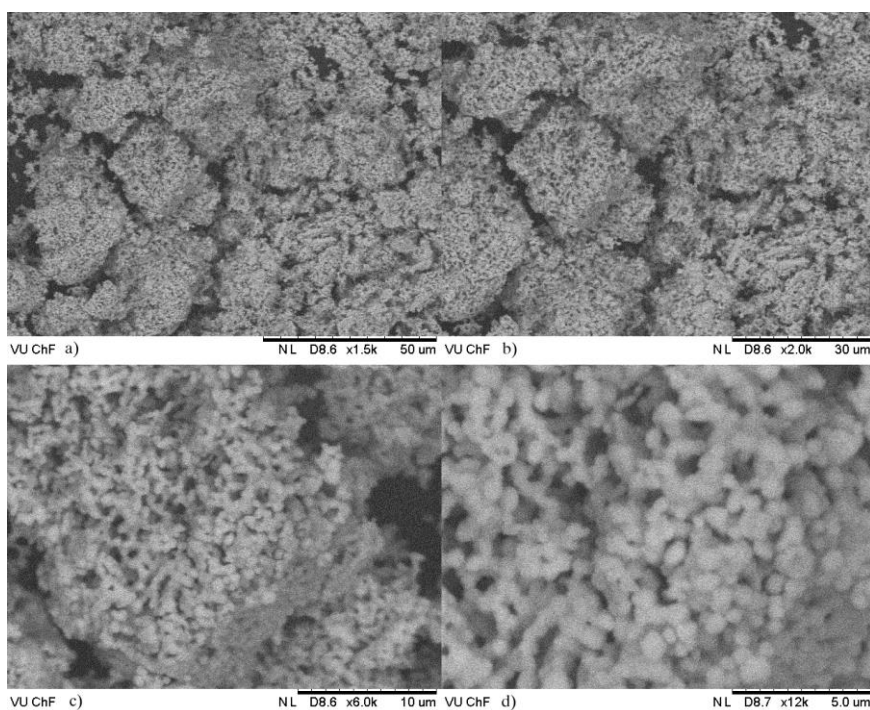
Šiame paveiksle pavyzdžio paviršiaus morfologija panaši kaip ir ankstesniu atveju. Dalelės yra 100 – 150 nm dydžio sulipusios į 30 – 50  $\mu\text{m}$  dydžio aglomeratus, kuriuose matyti 10 – 20  $\mu\text{m}$  dydžio poros.

56 paveiksle yra pateiktos stroncio molibdatinio tartratinio gelio, kaitinto 5 valandas 700 °C temperatūroje, SEM nuotraukos. 700 °C temperatūroje kaitintų pavyzdžių paviršiuje susidaro netaisyklingos sferos formos dalelės, kurių dydis kinta nuo 500 nm iki 2  $\mu\text{m}$ . Šiuo atveju, taip pat stebimas iki 5  $\mu\text{m}$  dydžio aglomeratų susidarymas.

57 paveiksle yra pateiktos stroncio molibdatinio tartratinio gelio, kaitinto 5 valandas 800 °C temperatūroje, SEM nuotraukos. Didinant kaitinimo temperatūrą dalelių dydis taip pat didėja (1 – 4  $\mu\text{m}$ ), jų forma išlieka panaši. Smulkios dalelės suformuoja 30 – 50  $\mu\text{m}$  dydžio aglomeratus.

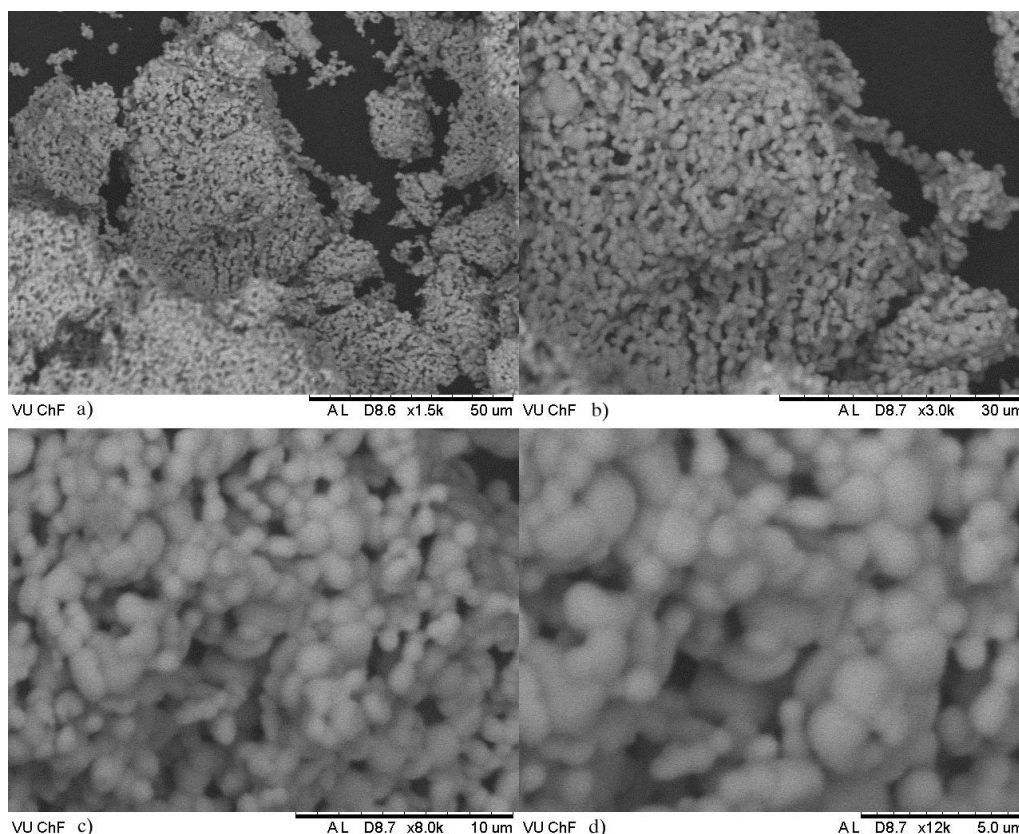


**56 pav.** 700 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas SrMoO<sub>4</sub> SEM nuotraukos: a) 50 μm mastelis (1500 didinimas); b) 30 μm mastelis (3000 didinimas); c) 10 μm mastelis (8000 didinimas) ir d) 5,0 μm mastelis (12000 didinimas)



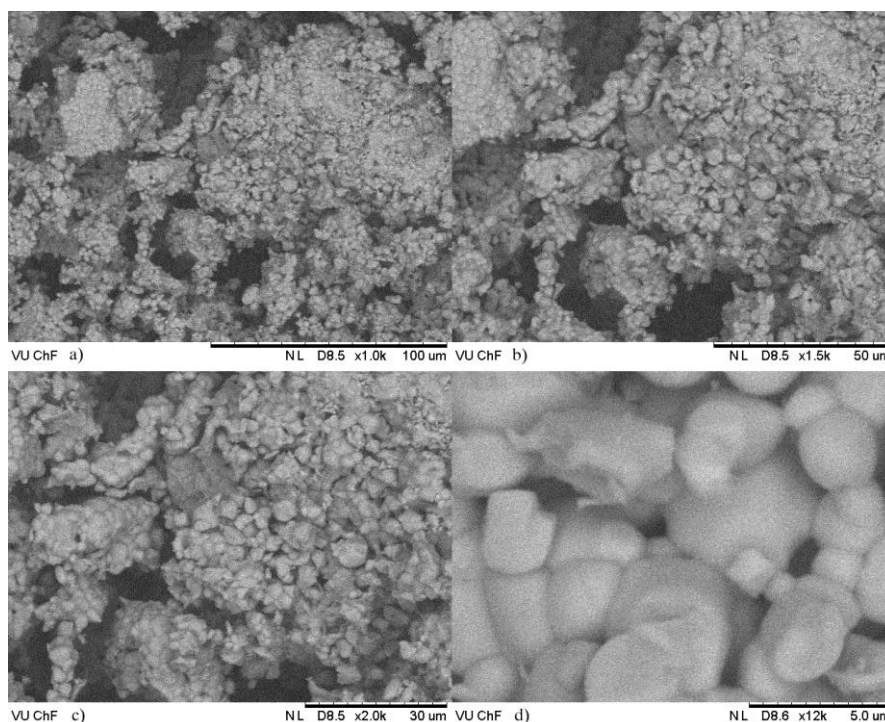
**57 pav.** 800 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas SrMoO<sub>4</sub> SEM nuotraukos: a) 50 μm mastelis (1500 didinimas); b) 30 μm mastelis (2000 didinimas); c) 10 μm mastelis (6000 didinimas) ir d) 5,0 μm mastelis (12000 didinimas)

58 paveiksle yra pateiktos stroncio molibdatinio tartratinio gelio SEM nuotraukos. Toliau keliant kaitinimo temperatūrą iki 900 °C, susintetintų pavyzdžių paviršiuje, stebimų dalelių skersmuo padidėja nuo 1 iki 5 µm.



**58 pav.** 900 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas SrMoO<sub>4</sub> SEM nuotraukos: a) 100 µm mastelis (1000 didinimas); b) 50 µm mastelis (1500 didinimas); c) 30 µm mastelis (2000 didinimas) ir d) 5,0 µm mastelis (12000 didinimas)

59 paveiksle yra pateiktos stroncio molibdatinio tartratinio gelio kaitinto 5 valandas 1000 °C temperatūroje SEM nuotraukos. Šiame paveiksle 5 – 10 µm dydžio dalelės yra sulipusios į 30 – 50 µm dydžio aglomeratus.



**59 pav.** 1000 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas SrMoO<sub>4</sub> SEM nuotraukos: a) 50 μm mastelis (1500 didinimas); b) 30 μm mastelis (3000 didinimas); c) 10 μm mastelis (8000 didinimas) ir d) 5,0 μm mastelis (12000 didinimas)

Apibendrinant SrMoO<sub>4</sub> junginio kaitinto skirtingose temperatūrose SEM rezultatus galima daryti išvadą, jog didėjant kaitinimo temperatūrai pavyzdžių dalelės didėja, tampa sferinės formos ir suformuoja 10 – 50 μm dydžio aglomeratus.

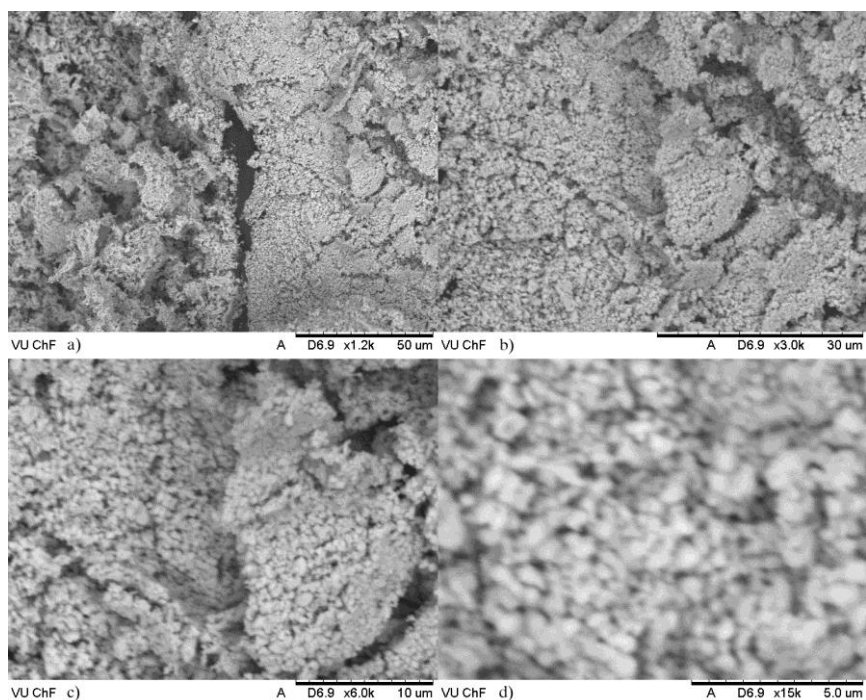
### 3.3.5. BaMoO<sub>4</sub> pradinės molinės sudėties junginio paviršiaus SEM tyrimas

Šiame skyrelyje pateikiami susintetintų Ba–Mo–O tartratinų gelių, iškaitintų 500, 600, 700, 800, 900 ir 1000 °C temperatūrose, paviršiaus morfologijos SEM nuotraukos.

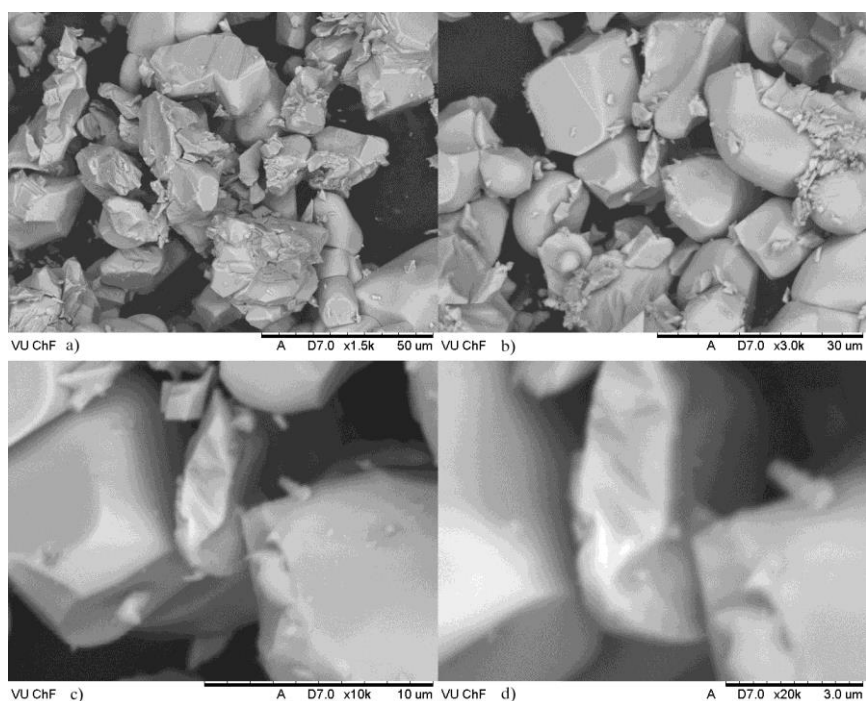
60 paveiksle esančiose bario molibdatinio tartratinio gelio, kaitinto 5 valandas 500 °C temperatūroje, SEM nuotraukose matyti, jog paviršius yra sudarytas iš 500 nm – 1 μm dalelių, kurios suformuoja iki 10 μm aglomeratus.

61 paveiksle yra pateiktos bario molibdatinio tartratinio gelio kaitinto 5 valandas 600 °C temperatūroje SEM nuotraukos.





**60 pav.** 500 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas BaMoO<sub>4</sub> SEM nuotraukos: a) 50 μm mastelis (1200 didinimas); b) 30 μm mastelis (3000 didinimas); c) 10 μm mastelis (6000 didinimas) ir d) 5,0 μm mastelis (15000 didinimas)

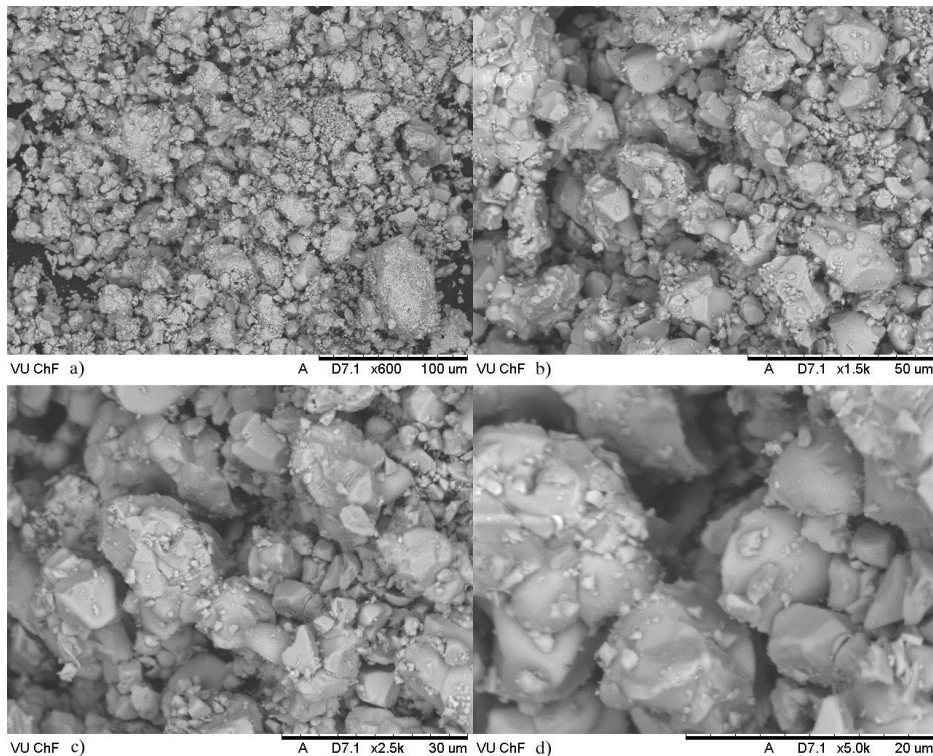


**61 pav.** 600 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas BaMoO<sub>4</sub> SEM nuotraukos: a) 50 μm mastelis (1500 didinimas); b) 30 μm mastelis (3000 didinimas); c) 10 μm mastelis (10000 didinimas) ir d) 3,0 μm mastelis (20000 didinimas)



Šiame paveiksle matyti, jog paviršiaus morfologija visiškai kitokia negu ankstesniame atvejuje. Dalelės yra nuo 5 iki 20  $\mu\text{m}$  dydžio.

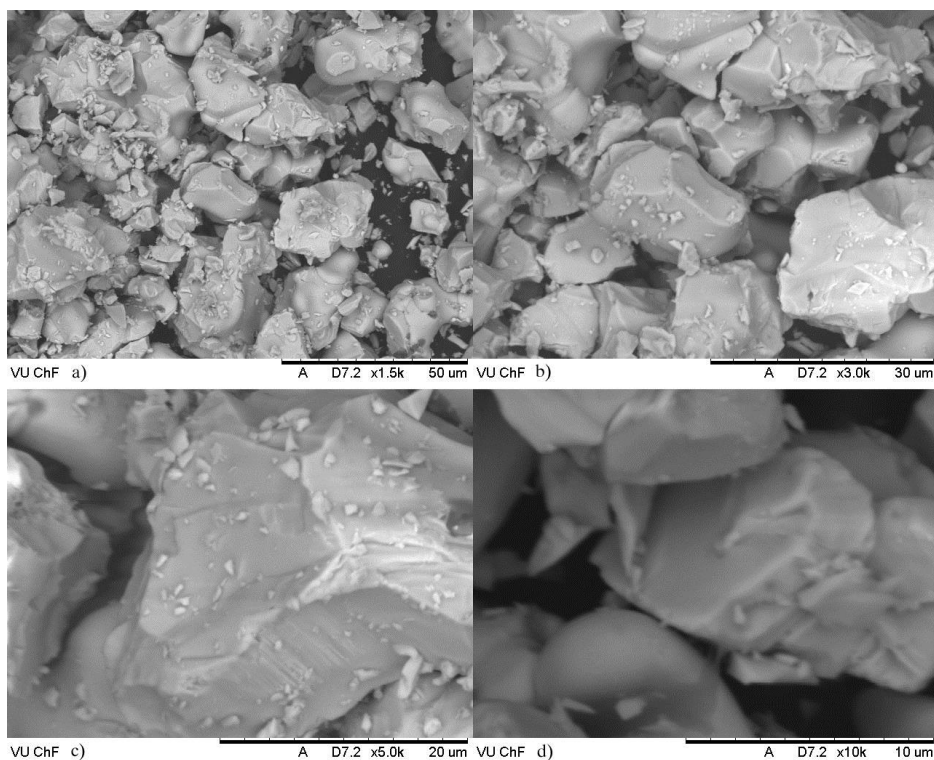
62 paveiksle yra pateiktos bario molibdatinio tartratinio gelio, kaitinto 5 valandas 700  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, SEM nuotraukos.



**62 pav.** 700  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje kaitinto 5 valandas  $\text{BaMoO}_4$  SEM nuotraukos: a) 100  $\mu\text{m}$  mastelis (600 didinimas); b) 50  $\mu\text{m}$  mastelis (1500 didinimas); c) 30  $\mu\text{m}$  mastelis (2500 didinimas) ir d) 20  $\mu\text{m}$  mastelis (5000 didinimas)

700  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje kaitintų pavyzdžių paviršiaus morfologija nedaug skiriasi nuo ankstesnio pavyzdžio. Šiuo atveju, dalelių dydis išauga iki 30  $\mu\text{m}$ , tačiau atsiranda ir 5 – 10  $\mu\text{m}$  dydžio kristalitų kurie yra prilipę prie didelių dalelių paviršiaus.

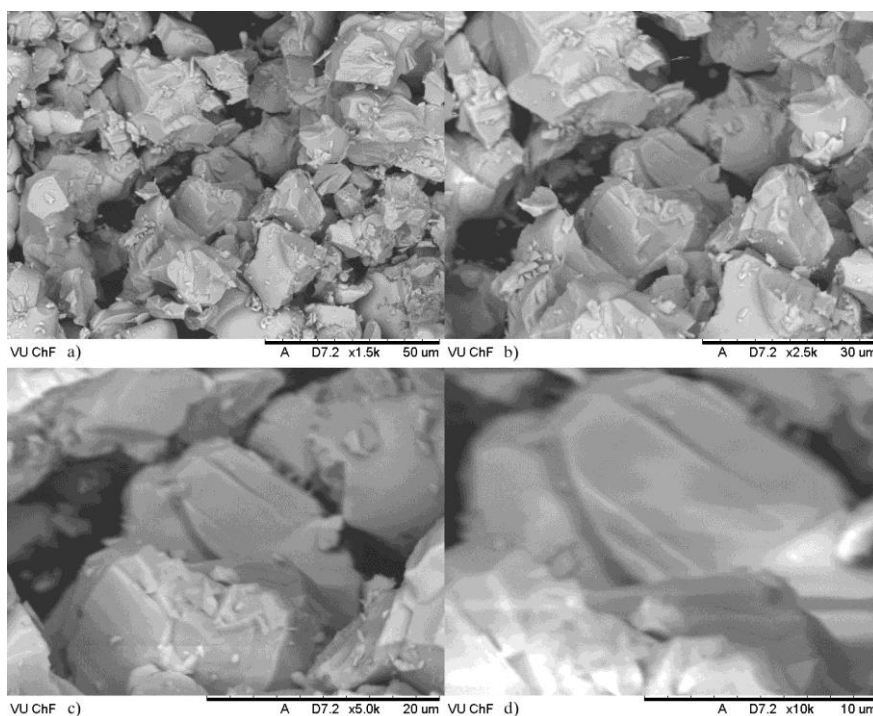
63 paveiksle yra pateiktos bario molibdatinio tartratinio gelio, kaitinto 5 valandas 800  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, SEM nuotraukos. Didinant kaitinimo temperatūrą dalelių dydis kinta nežymiai, jų forma lieka tokia pati, aglomeratų dydis siekia iki 50  $\mu\text{m}$ .



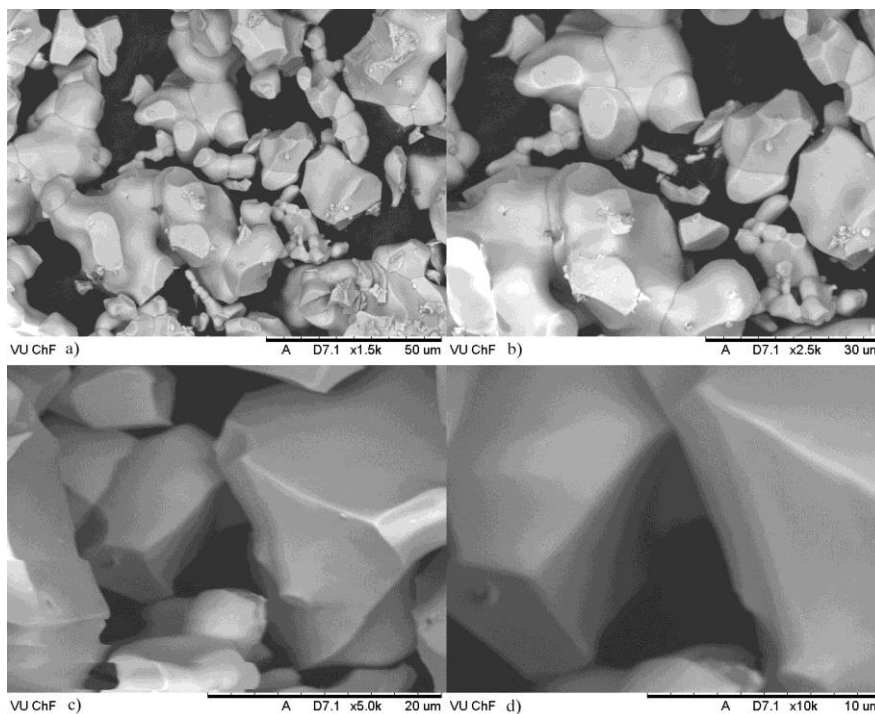
**63 pav.** 800 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas BaMoO<sub>4</sub> SEM nuotraukos: a) 50 μm mastelis (1500 didinimas); b) 30 μm mastelis (3000 didinimas); c) 20 μm mastelis (5000 didinimas) ir d) 10 μm mastelis (10000 didinimas)

Toliau keliant kaitinimo temperatūrą iki 900 °C susintetintų pavyzdžių paviršiaus morfologija keičiasi nežymiai. 64 paveiksle yra pateiktos bario molibdatinio tartratinio gelio, kaitinto 5 valandas 900 °C temperatūroje, SEM nuotraukos. Šiame paveiksle gerai matyti kad dalelių forma darosi įvairi, tačiau jų dydis pasiskirsto gana tolygiai. Dalelių paviršius darosi lygus.

65 paveiksle yra pateiktos bario molibdatinio tartratinio gelio, kaitinto 5 valandas 1000 °C temperatūroje, SEM nuotraukos. Susidaro netaisyklingos formos dalelės, kurių skersmuo siekia net 50 μm.



**64 pav.** 900 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas BaMoO<sub>4</sub> SEM nuotraukos: a) 50 μm mastelis (1500 didinimas); b) 30 μm mastelis (2500 didinimas); c) 20 μm mastelis (5000 didinimas) ir d) 10 μm mastelis (10000 didinimas)

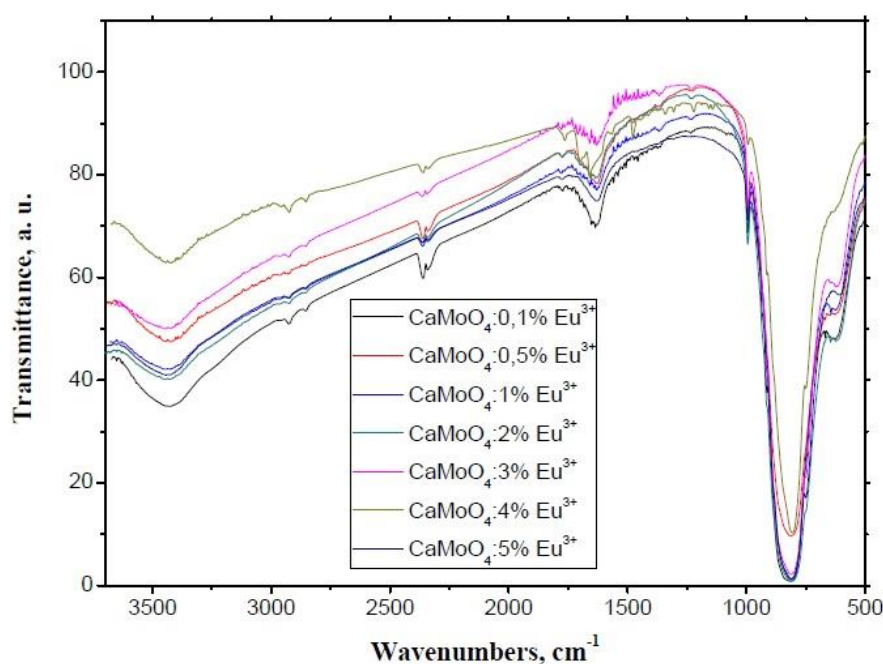


**65 pav.** 1000 °C temperatūroje kaitinto 5 valandas BaMoO<sub>4</sub> SEM nuotraukos: a) 50 μm mastelis (1500 didinimas); b) 30 μm mastelis (2500 didinimas); c) 20 μm mastelis (5000 didinimas) ir d) 10 μm mastelis (10000 didinimas)

Apibendrinant BaMoO<sub>4</sub> junginio kaitinto skirtingose temperatūrose SEM rezultatus galima tvirtai teigti, jog Ba–Mo–O tartratinui geliui iškaitintam 500 °C temperatūroje būdingos sferinės dalelės, kurių kristališkumą patvirtina XRD analizės rezultatai. Tuo tarpu, padidinus kaitinimo temperatūrą iki 600 °C bario molibdato paviršiaus morfologija pasikeičia drastiškai. Stebimas labai didelių sferinės formos kristalų susiformavimas, manoma, jog tiesiogiai susijęs su vienfazio BaMoO<sub>4</sub> dvikomponenčio oksido susidarymu.

### 3.4. CaMoO<sub>4</sub> pradinės molinės sudėties junginio legiruoto europio jonais FT–IR tyrimas

Šiame darbe CaMoO<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup> pavyzdžiai iškaitinti 650 °C temperatūroje taip pat buvo tiriami infraraudonosios (FT–IR) spektroskopijos metodu. Visų bandinių FT–IR spektrai yra pateikti 66 paveiksle.



66 pav. CaMoO<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup> pavyzdžių FT–IR absorbcijos spektrai

Kiekybiškai visos FT–IR spektre pateiktos kreivės yra labai panašios. Svarbu atkreipti dėmesį ir į tai, jog jos turi nemažai panašumų su kalcio

volframato FT–IR rezultatais [139]. Tai yra tiesiogiai susiję su kalcio molibdato ir kalcio volframato kristalinėmis struktūromis, kurios praktiškai yra identiškos, skiriasi tik atstumas tarp kristalinės gardelės plokštumų, kurį nulemia skirtingas metalas–deguonis cheminio ryšio ilgis tarp Mo–O ir W–O atomų.

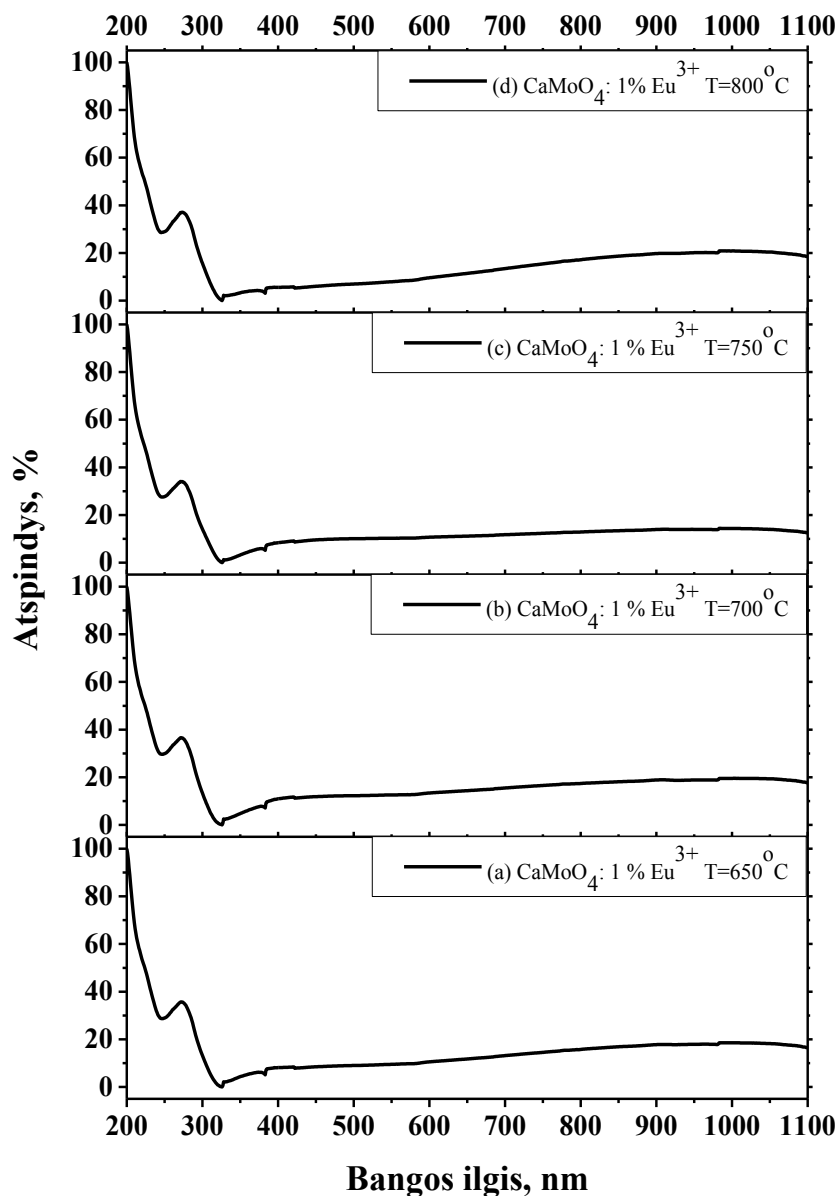
66-ame paveiksle pateiktuose FT–IR spektruose absorbcijos juostos 3454  $\text{cm}^{-1}$  ir 1631  $\text{cm}^{-1}$  yra priskiriamos O–H cheminių ryšių virpesiams vandens molekulėje [140]. Šie virpesiai atsiranda iš vandens molekulių, kurie drėgmės pavidalu absorbuojasi mėginiuose jų ruošimo analizei metu. Intensyvi absorbcijos juosta ties 910  $\text{cm}^{-1}$  yra priskiriama O–M–O cheminių ryšių savitiesiems virpesiams  $\text{MoO}_4$  tetraedruose kalcio molibdato kristalinėje gardelėje.  $\text{AWO}_4$  šelito kristalinę struktūrą turinčiuose junginiuose taip pat išskiriamos absorbcijos juostos 400 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  srityje ties 911, 833 ir 405  $\text{cm}^{-1}$ , kurias atitinka  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  ir  $\nu_2$  modos būdingos  $\text{WO}_4^{2-}$  struktūriniais fragmentams [141]. Šiuo atveju, taip pat svarbu pažymėti ir tai, jog kalcio molibdato, legiruoto europio jonais ir iškaitinto 650 °C temperatūroje, FT–IR absorbcijos spektruose nėra aptinkama absorbcijos juostų charakteringų metalų karbonatams ar organinių junginių likučiams, kurie kaip priemaišiniai junginiai galėjo likti galutinėje keramikoje po kaitinimo aukštesiose temperatūrose.

### **3.5. $\text{CaMoO}_4$ pradinės molinės sudėties junginio legiruoto europio jonais**

#### **UV – Vis tyrimas**

Šiame darbe ultravioletinės ir matomosios spektroskopijos (UV–Vis) metodu buvo tirtos kalcio molibdato, legiruoto skirtinga europio oksido koncentracija, optinės savybės.

Remiantis mokslinėje spaudoje publikuota informacija [142] 67 paveiksle pateiktuose  $\text{CaMoO}_4:1\% \text{Eu}^{3+}$  bandinio, kaitinto skirtingose temperatūrose, UV–Vis atspindžio spektruose galima išskirti nanokristaliniam kalcio molibdatui charakteringus nesimetrinius atspindžius, 180 – 300 nm bangos ilgio intervale. Reikia pažymėti jog, nepriklausomai nuo kaitinimo temperatūros, visų pavyzdžių atspindžio kreivės labai panašios.

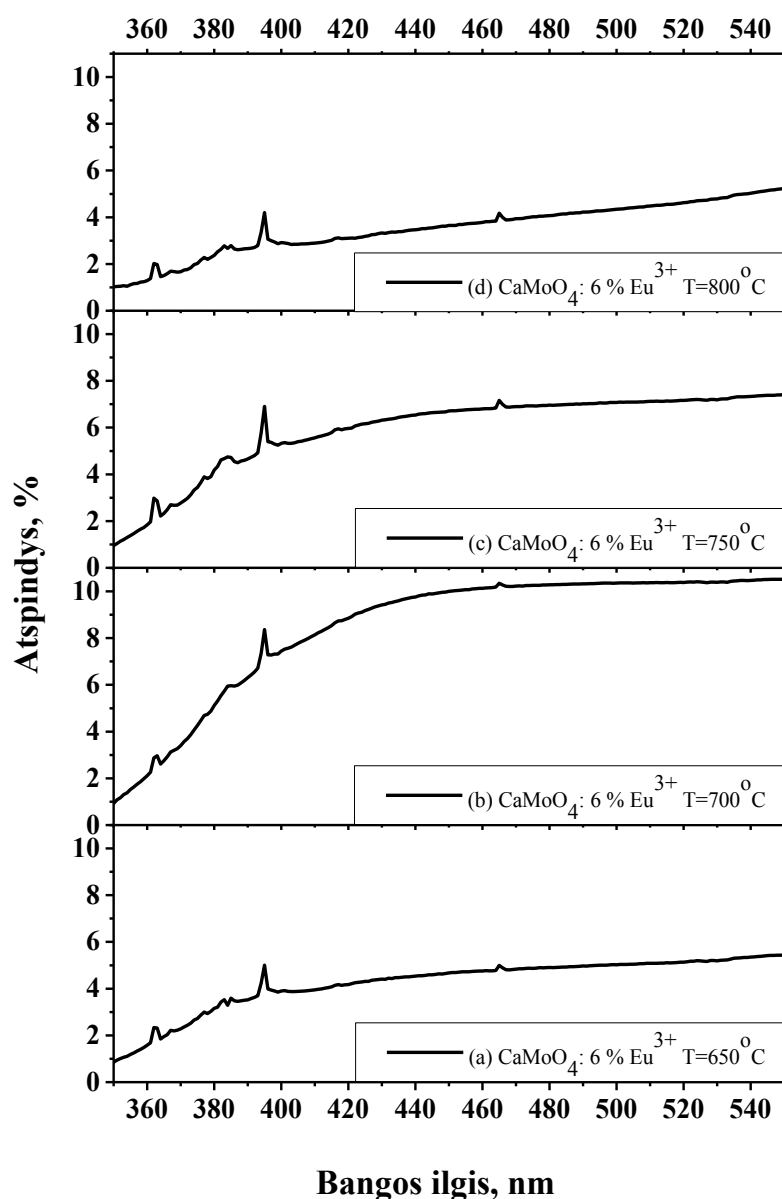


**67 pav.**  $\text{CaMoO}_4:1\text{Eu}^{3+}$  pavyzdžio, kaitinto skirtingose temperatūrose, UV–Vis atspindžio spektrai

UV–Vis spektro atspindžio juostos, 200 – 315 nm bangos ilgio intervale, pilnai atitinka krūvio pernašą iš deguonies į molibdeno atomus ( $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ ) tetraedriniuose  $\text{MoO}_4^{2-}$  kristalinės gardelės fragmentuose.

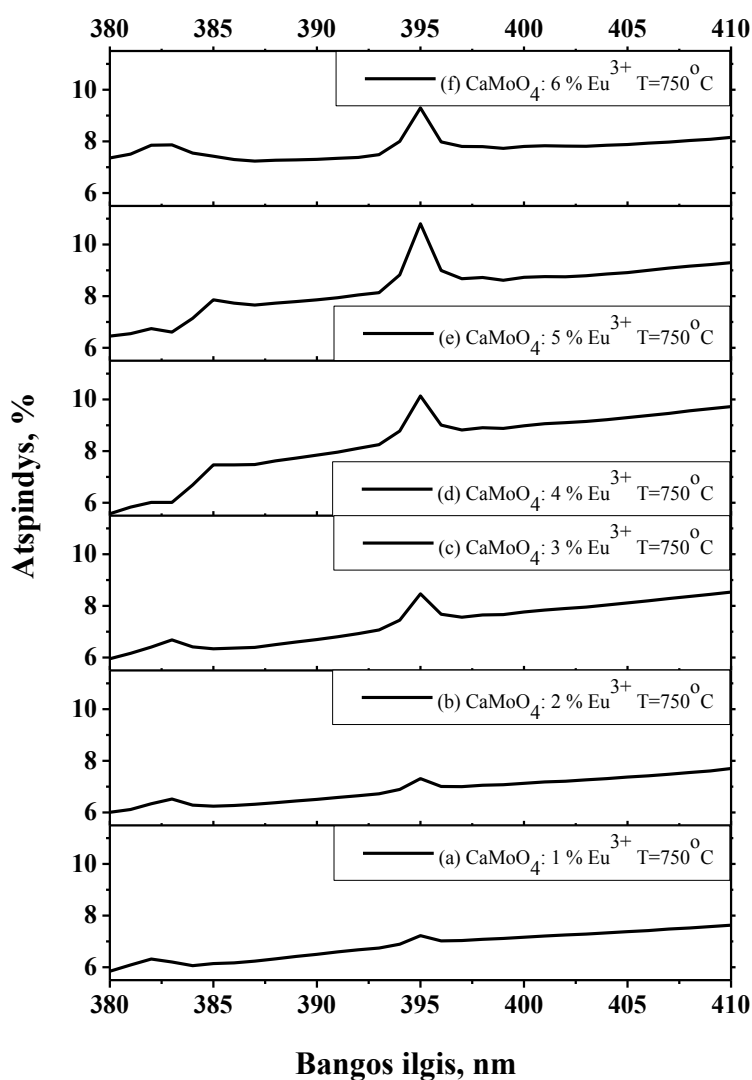
Kaip parodyta 68-ame paveiksle, UV–Vis atspindžių juostos ties 362, 367, 377, 382, 385 nm ir aiškiai išreikštos smailės ties 394, 465 nm bangos ilgio

reikšmėmis yra charakteringos  $\text{Eu}^{3+}$  jonų tolygiai pasiskirsčiusių  $\text{CaMoO}_4$  kristalinėje gardelėje atspindžiams. Šiuo atveju, akivaizdu, jog kaitinimo temperatūra nedaro didelės įtakos gautojo  $\text{CaMoO}_4:6\text{Eu}^{3+}$  pavyzdžio optinėms savybėms. Atspindžio maksimumo reikšmė ties 394,8 nm bangos ilgiu didinant kaitinimo temperatūrą šiek tiek išauga, po to vėl sumažėja. Didžiausias optinis aktyvumas yra priskiriamas  $\text{CaMoO}_4:6\text{Eu}^{3+}$  junginiui kaitintam 750 °C temperatūroje.



**68 pav.**  $\text{CaMoO}_4:6\text{Eu}^{3+}$  pavyzdžio, kaitinto skirtingose temperatūrose, UV–Vis atspindžio spektrai

Tuo tarpu, 69 paveiksle yra pateikti  $\text{CaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$  pavyzdžių, iškaitintų  $750^\circ\text{C}$  temperatūroje, UV–Vis analizės atspindžio spektrai, kuriuose išskiriamas europio jonų atspindys ties  $394,8\text{ nm}$  bangos ilgio reikšme. Šiuo atveju, stebimas smailės intensyvumo augimas didinant europio oksido kiekį mėginyje. Stipriausias sužadimas išskiriamas esant  $5\%$  europio koncentracijai, tačiau  $\text{CaMoO}_4:6\%\text{Eu}^{3+}$  mėginyje jau išskiriamas smailės intensyvumo sumažėjimas. Tai paaiškinama liuminescencijos gesinimo proceso pradžia, kuomet europio oksido koncentracijos didinimas sukuria palankias sąlygas optinių savybių silpnėjimui.



**69 pav.**  $\text{CaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$  pavyzdžių, su skirtingu priemaišos kiekiu, kaitintų  $750^\circ\text{C}$  temperatūroje, UV–Vis atspindžio spektrai



Apibendrinant  $\text{CaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$  pradinės molinės sudėties pavyzdžių optinių savybių tyrimus, nustatyta, jog juose vyksta krūvio pernaša iš deguonies į molibdeno atomus. Be to, didinant europio jonų koncentraciją sužadavimo smailės intensyvumas didėja, o pasiekus maksimalią koncentraciją – pradeda mažėti.

## IŠVADOS

1. Vandeniniu zolių-gelių sintezės metodu, kuomet zolių-gelių procese pirmą kartą panaudojus vyno rūgštį kaip kompleksus su metalais sudarantį reagentą, sėkmingai pavyko susintetinti vienfazius  $\text{MMoO}_4$  pradinės molinės sudėties šarminių žemių metalų molibdatos bei homogeniškai legiruoti kalcio molibdatą  $\text{CaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$  (kur  $x = 1, 2, 3, 4, 5, \text{ ir } 6$ ) skirtingomis europio oksido koncentracijomis.
2. TG–DSC metodais ištyrus  $\text{Mg–Mo–O}$ ,  $\text{Ca–Mo–O}$ ,  $\text{Sr–Mo–O}$  ir  $\text{Ba–Mo–O}$  tartratinų gelių terminį skilimą, nustatyta, jog galutinių dvikomponenčių oksidų kristalizacija prasideda žemiau  $500\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros. Galutinių organinių ir neorganinių  $\text{Mg–Mo–O}$ ,  $\text{Sr–Mo–O}$  ir  $\text{Ba–Mo–O}$  tartratinų gelių lakių komponentų degimas įvyksta iki  $600\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros. Tuo tarpu,  $\text{Ca–Mo–O}$  tartratinio gelio atveju, galutinis masės pokytis stebimas virš  $750\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros.
3. Panaudojus Rentgeno spindulių difrakcijos metodą (XRD) konstatuota, jog  $500\text{ }^\circ\text{C} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūriniame intervale stebimos  $\text{MgMoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  ir  $\text{BaMoO}_4$  junginiams būdingos charakteringosios smailės. Tik  $\text{BaMoO}_4$  dvikomponenčio oksido atveju,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, išskiriamos žemo intensyvumo priemaišiniams  $\text{BaMo}_3\text{O}_{10}$  junginiui būdingos smailės, kurios išnyksta padidinus kaitinimo temperatūrą iki  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .
4. Iš  $\text{Ca–Mo–Eu–O}$  tartratinio gelio miltelių iškaitintų  $650, 700, 750$  ir  $800\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrose XRD difraktogramų nustatyta, jog  $\text{CaMoO}_4:\text{xEu}^{3+}$  pradinės molinės sudėties pavyzdžiai kritalinasi į tetragoninę  $\text{CaMoO}_4$  dvikomponenčio oksido kristalinę struktūrą. Taip pat XRD rezultatuose nebuvo užfiksuoti jokie  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ar  $\text{Eu}_2\text{MoO}_6$  junginiams charakteringi Rentgeno spindulių atspindžiai. Be to,  $\text{CaMoO}_4:1\text{Eu}^{3+}$  pradinės molinės

sudėties mėginio iškaitinto 700 °C temperatūroje XRD difraktogramoje užfiksuotos MoO<sub>3</sub> junginiui būdingos smailės, kurios išnyksta padidinus kaitinimo temperatūrą iki 750 °C ir 800 °C.

5. Pasitelkiant skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos analizės metodą nustatyta, jog galutinių keramikinių junginių paviršiaus morfologija labiausiai priklauso nuo M–Mo–O tartratinų pirmtakų sudeginimo temperatūros ir šarminio žemės metalo prigimties. Didinant kaitinimo temperatūrą stebimas sferinės formos dalelių augimas. MgMoO<sub>4</sub>, CaMoO<sub>4</sub> ir SrMoO<sub>4</sub> pradinės molinės sudėties dvikomponenčių oksidų atveju virš 700 °C temperatūros susiformuoja aiškios sferinės formos nuo 200 nm iki 3 μm dydžio dalelės. Tuo tarpu, BaMoO<sub>4</sub> dvikomponenčio oksido atveju, 700 °C temperatūroje jau išskiriamos iki keliasdešimt mikrometrų dydžio sferinės formos atskiros dalelės. Šis skirtumas yra tiesiogiai susijęs su žemesne bario molibdato lydymosi temperatūra, lyginant su kitais šarminių žemių metalų molibdatais.
6. Kalcio molibdato legiruoto skirtinga europio oksido koncentracija SEM paviršiaus morfologijos rezultatai aiškiai parodė, jog europio jonai labai paspartina kalcio molibdato kristalų augimą, o tai ženkliai paveikia galutinio dvikomponenčio oksido paviršiaus morfologijos ypatumus.
7. Iš FT–IR spektrų nustatyta, jog kalcio molibdato, legiruoto europio jonais ir iškaitinto 650 °C temperatūroje, absorbcijos spektruose nėra aptinkama absorbcijos juostų charakteringų metalų karbonatams ar organinių junginių likučiams, kurie kaip priemaišiniai junginiai galėjo likti galutinėje keramikoje po kaitinimo aukštose temperatūrose.
8. Remiantis UV–Vis analizės rezultatais akivaizdu, jog CaMoO<sub>4</sub>:xEu<sup>3+</sup> pradinės molinės sudėties pavyzdžiuose vyksta krūvio pernaša iš deguonies į molibdeno atomus. Be to, didinant europio jonų koncentraciją

sužadavimo smailės intensyvumas didėja, o pasiekus maksimalią koncentraciją – pradeda mažėti.

**AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO  
DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS**

**Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose**

1. **G. Braziulis**, G. Janulevičius, R. Stankevičiūtė, A. Žalga, Aqueous sol-gel synthesis and thermoanalytical study of the alkaline earth molybdate precursors, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **118** (2014) 613–621.
2. **G. Braziulis**, R. Stankevičiūtė, A. Žalga, Sol-gel derived europium doped  $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$  with complex microstructural and optical properties, *Materials Science (Medžiagotyra)*, **20** (1) (2014) 90-96.

**Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės**

1. **G. Braziulis**, G. Gaidamavičienė, A. Žalga, Sol-gel synthesis, crystal structure, surface morphology, and FT-IR spectroscopical investigation of alkaline-earth metal molybdates. Open readings 2017: 60th International conference for students of physics and natural sciences, 14-17 March, Vilnius 2017, p.175.
2. **G. Braziulis**, G. Prievelytė, G. Janulevičius, A. Žalga, Tartaric acid-assisted sol-gel synthesis of various metal molybdates. Chemistry and chemical technology 2015: international conference of Lithuanian Chemical Society, dedicated to Professor Vitas Daukšas on his 80th birth anniversary, Vilnius, Lithuania, January 2 p. 70.
3. **G. Braziulis**, A. Žalga, Sol-gel synthesis of various metal molybdates. 58th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences “Open Readings 2015”, March 24-27, 2015 Vilnius, Lithuania.
4. **G. Braziulis**, R. Raudonis, J. Raudonienė, A. Žalga. Aqueous tartaric acid assisted synthesis and thermoanalytical study of the magnesium and

- strontium molybdate-tungstate precursors. 11th European Symposium on thermal analysis and calorimetry, Espoo, Finland, 17-21 August 2014.
5. **G. Braziulis**, A. Žalga. Aqueous sol-gel synthesis of the Ba-Mo-O-(Eu<sup>3+</sup>) powders. Advanced materials and technologies of the 16-th International conference-school, Palanga, Lithuania, 27-31 August, 2014.
  6. **G. Braziulis**, A. Žalga. Aqueous sol-gel synthesis and FT-IR spectroscopical investigation of Eu<sup>3+</sup> doped magnesium and strontium molybdates. Open readings 2014: 57th scientific conference for students of physics and natural sciences, 19-21 March, Vilnius 2014.
  7. R. Gegevičius, **G. Braziulis**, A. Žalga. Šarminių žemių metalų molibdatų sintezė ir apibūdinimas. Studentų mokslinė praktika 2013.
  8. **G. Braziulis**, G. Janulevicius, A. Zalga, Aqueous sol-gel synthesis and thermoanalytical study of the alkaline earth molybdate precursors. 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 27-30 August 2013, Lithuania.
  9. **G. Braziulis**, A. Žalga, Mišraus bario molibdato-volframato sintezė ir charakterizavimas. Chemija ir cheminė technologija 2013: studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga, Vilnius 2013, gegužės 31 d.

**Pranešimų, mokslinėse konferencijose, tezės neįtrauktos į daktaro disertaciją, sąrašas**

1. G. Prievelytė, **G. Braziulis**, G. Janulevičius, A. Žalga, Phase transition in nanocrystalline Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MoO<sub>4</sub> synthesized by an aqueous sol-gel method. 58th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences “Open Readings 2015”, March 24-27, 2015 Vilnius, Lithuania.
2. K. Marcinkevič, **G. Braziulis**, A. Žalga, Sol-gel synthesis and characterization of MgWO<sub>4</sub>:x%Eu. 58th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences “Open Readings 2015”, March 24-27, 2015 Vilnius, Lithuania.

## **PADĖKOS**

Nuoširdžiai dėkoju savo disertacinio darbo vadovui doc. dr. Artūriui Žalgai už suteiktas žinias ir idėjas, visokeriopą pagalbą ir didelę kantrybę.

Nuoširdžiai dėkoju visiems kolegoms iš „Daugiakomponentės oksidinės medžiagos: Sintezė ir pritaikymas” mokslinės grupės, o ypač Giedrei Gaidamavičienei, už pagalbą atliekant tyrimus ir palaikymą.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. I. L. V. Rosa, A. P. A. Marques, M. T. S. Tanaka, F. V. Motta, J. A. Varela, E. R. Leite, E. Longo, *J Fluoresc*, **19** (2009) 495–500.
2. V. B. Mikhailik, H. Kraus, V. Kapustyanyk, M. Panasyuk, Y. Prots, V. Tsybul'skyi, L. Vasylechko Structure, *J Phys Condens Matter*, **20** (2008) 365219.
3. Y. Zakharko, A. Luchechko, I. Syvorotka, G. Stryganyuk, I. Solskii, *Radiat Meas*, **45** (2010) 429–431.
4. Y. Jin, J. Zhang, S. Lu, H. Zhao, X. Zhang, X.-jun Wang, *J Phys Chem C*, **112** (2008) 5860–5864.
5. X. Li, Z. P. Yang, L. Guan, Q. L. Guo, *Mater Lett*, **63** (2009) 1096–8.
6. J. Zhang, L. Wang, Y. Jin, X. Zhang, Z. Hao, X. J. Wang, *J Lumin*, (2010) doi:10.1016/j.jlumin.2010.09.011.
7. S. Yan, J. Zhang, X. Zhang, S. Lu, X. Ren, Z. Nie, X. Wang, *J Phys Chem C*, **111** (35) (2007) 13256–13260.
8. M. M. Haque, D. K. Kim, *Mater Lett*, **63** (2009) 793–796.
9. C. Guo, H. K. Yang, J. H. Jeong, *J Lumin*, **130** (2010) 1390–1393.
10. S. Yu, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang, *Cryst Growth Des*, **7** (12) (2007).
11. X. Li, Z. Yang, L. Guan, J. Guo, Y. Wang, Q. Guo, *J Alloy Compd*, **478** (2009) 684–686.
12. L. Y. Zhou, J. S. Wei, L. H. Yi, F. Z. Gong, J. L. Huang, W. Wang, *Mater Res Bull*, **44** (2009) 1411–1414.
13. X. Li, Z. Yang, L. Guan, Q. Guo, *Mater Lett*, **63** (2009) 1096–1098.
14. M. Muralidharan, V. Anbarasu, A. E. Perumal, K. Sivakumar, *J Mater Sci: Mater Electron*, **27** (2016) 2545–2556
15. S. Wei, L. Yun, F. Li, J. Sun, S. Li, *Ceram Int*, **41** (2015) 1093–1100.
16. Y. S. Cho, Y. D. Huh, *Electron Mater Lett*, **11** (6) (2015) 1102–1108.
17. W. Q. Yang, H. G. Liu, G. K. Liu, Y. Lin, M. Gao, X. Y. Zhao, W. C. Zheng, Y. Chen, J. Xu, L. Z. Li, *Acta Mater*, **60** (2012) 5399–5407.



18. S. Wannapop, T. Thongtem, S. Thongtem, *J Phys Chem Solids*, **74** (2013) 677–681.
19. V. B. Mikhailik, H. Kraus, *Phys Status Solidi B*, **247** (2010) 1583–1599.
20. A. V. Veresnikova, B. K. Lubsandorzhev, I. R. Barabanov, P. Grabmayr, D. Greiner, J. Jochum, M. Knapp, C. Oßwald, R. V. Poleshuk, F. Ritter, *Nucl Instrum Methods A*, **603** (2009) 529–531.
21. D. A. Spasskii, V. N. Kolobanov, V. V. Mikhailin, L. Y. Berezovskaya, L. I. Ivleva, I. S. Voronina, *Opt Spectrosc*, **106** (4) (2009), 556–563.
22. V. B. Mikhailik, H. Kraus, M. Itoh, D. Iri, M. Uchida, *J Phys: Condens Matter*, **17** (2005) 7209–7218.
23. Y. Zhang, F. Yang, J. Yang, Y. Tang, P. Yuan, *Solid State Commun*, **133** (2005) 759–763
24. T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *Mater Lett*, **62** (2008) 454–457.
25. J. Guo, D. Zhou, H. Wang, Y. Chen, Y. Zeng, F. Xiang, Y. Wu, X. Yao, *J Am Ceram Soc*, **95** (2012) 232–237.
26. L. C. Robertson, M. Gaudon, S. Jobic, P. Deniard, A. Demourguess, *Inorg Chem*, **50** (2011) 2878–2884.
27. Y. Q. Zhai, R. F. Li, X. Li, J. H. Li, *Rare Met*, (2015) DOI 10.1007/s12598-015-0518-1.
28. L. Li, Y. Huang, L. Zhang, Z. Lin, G. Wang, *PLoS ONE*, **7** (1) (2012) 30327–30333.
29. Y. Mi, Z. Y. Huang, F. L. Hu, Y. F. Li, J. Y. Jiang, *J Phys Chem C*, **113** (2009) 20795–9.
30. J. Liu, X. Huang, Y. Lia, Z. Lia, *J Mater Chem*, **17** (2007) 2754–2758.
31. D. Spassky, S. Ivanov, I. Kitaeva, V. Kolobanov, V. Mikhailin, L. Ivleva, I. Voronina, *Phys Stat Sol C*, **2** (1) (2005) 65–68.
32. A. P. A. Marques, D. M. A. de Melo, E. Longo, C. A. Paskocimas, P. S. Pizani, E. R. Leite, *J Solid State Chem*, **178** (2005) 2346–2353.
33. G. Jia, J. Liu, X. Qin, M. Zhang, L. Chen, Y. Sun, L. Gao, C. Zhang, *Mater Lett*, **165** (2016) 160–164.

34. S. F. Matar, A. Largeteau, G. Demazeau, *Solid State Sci*, **12** (2010) 1779–85.
35. E. S. Kim, C. J. Jeon, P. G. Clem, *J Am Ceram Soc*, **95** (2012) 2934–2938.
36. P. S. Dutta, A. Khanna, *ECS J Solid State Sci*, **2** (2013) R3153–67.
37. D. Gao, X. Lai, C. Cui, P. Cheng, J. Bi, D. Lin, *Thin Solid Films*, **518** (2010) 3151–3155.
38. C. S. Lim, *J Ceramic Proc Res*, **13** (5) (2012) 565–570.
39. E. E. Dunaeva, L. I. Ivleva, M. E. Doroshenko, P. G. Zverev, A. V. Nekhoroshikh, V. V. Osiko, *J Crys Growth*, **432** (2015) 1–5.
40. C. S. Lim, *Mater Res Bull*, **48** (2013) 3805–3810.
41. D. A. Spassky, V. Nagirnyi, V. V. Mikhailin, A. E. Savon, A. N. Belsky, V. V. Laguta, M. Buryi, E. N. Galashov, V. N. Shlegel, I. S. Voronina, B. I. Zadneprovski, *Opt Mater*, **35** (2013) 2465–2472.
42. Y. Wang, J. Ma, J. Tao, X. Zhu, J. Zhou, Z. Zhao, L. Xie, H. Tian, *Ceram Int*, **33** (2007) 693–695.
43. C. Mendoza, D. Ligny, G. Panczer, S. Peugeot, I. Bardez-Giboire, S. Schuller, *Opt Mater*, **34** (2011) 386–390.
44. Y. L. Yang, X. M. Li, W. L. Feng, W. L. Li, C. Y. Tao, *J Alloys Compd*, **505** (2010) 239–242.
45. Y. Sun, J. Ma, X. Jiang, J. Fang, Z. Song, C. Gao, Z. Liu, *Solid State Sci*, **12** (2010) 1283–1286.
46. I. Baldychev, A. Javadekar, D. J. Buttrey, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Appl Catal A*, **394** (2011) 287–293.
47. Y. F. Liu, L. L. Xia, Y. N. Lu, S. H. Dai, M. Takeguchi, H. M. Hong, Z. G. Pan, *J Colloid Interface Sci*, **381** (2012) 24–29.
48. J. C. Sczancoski, L. S. Cavalcante, N. L. Marana, R. O. da Silva, R. L. Tranquilin, M. R. Joya, P. S. Pizani, *Curr Appl Phys*, **10** (2010) 614–624.
49. P. Yang, C. Li, W. Wang, Z. Quan, S. Gai, J. Lin, *J Solid State Chem*, **182** (2009) 2510–2520.

50. Z. J. Zhang, H. H. Chen, X. X. Yang, J. T. Zhao, *Mater Sci Eng B*, **145** (2007) 34–40.
51. Zalga A, Moravec Z, Pinkas J, Kareiva A, *J Therm Anal Calorim*, **105** (2011) 3–11.
52. H. Wu, Y. Hu, W. Zhang, F. Kang, N. Li, G. Ju, *J Sol Gel Sci Technol*, **62** (2012) 227–33.
53. M. Perez-Mendoza, C. Valles, W. K. Maser, M. T. Martinez, A. M. Benito, *Nanotechnology*, **16** (2005) S224–S229.
54. C. Cui, J. Bi, D. Gao, *J Alloy Compd*, **470** (2009) L21–L24.
55. D. Rangappa, T. Fujiwara, T. Watanabe, M. Yoshimura, *J Electroceram*, **17** (2006) 853–860.
56. H. Lei, X. Zhu, S. Zhang, G. Li, X. Tang, W. Song, Z. Yang, J. Dai, Y. Sun, *J Phys D: Appl Phys*, **42** (2009) 045404 (6pp).
57. H. Lei, X. Zhu, Y. Sun, W. Song, *Journal of Crystal Growth*, **310** (2008) 789–793.
58. P. Yu, J. Bi, D. Q. Xiao, L. P. Chen, X. L. Jin, Z. N. Yang, *J Electroceram*, **16** (2006) 473–476.
59. W. S. Cho, M. Yoshimura, *Jpn J Appl Phys*, **35** (1996) L1521–L1523.
60. J. Bi, C. H. Cui, X. Lai, F. Shi, D. J. Gao, *Materials Research Bulletin*, **43** (2008) 743–747.
61. Y. Liu, P. Yu, D. Q. Xiao, Y. F. Tian, X. Liu, W. Q. Guo, *Ferroelectrics*, **382** (2009) 22–27.
62. G. Tian, S. Sun, *Cryst Res Technol*, **45** (2) (2010) 188–194.
63. Z. Luo, H. Li, H. Shu, K. Wang, J. Xia, Y. Yan, *Cryst Growth Des*, **8** (7) (2008).
64. J. Diaz-Algara, J. C. Rendón-Angeles, Z. Matamoros-Veloza, K. Yanagisawa, J. L. Rodriguez-Galicia, J. M. Rivera-Cobo, *J Alloy Compd*, **607** (2014) 73–84.
65. X. Ren, Y. Zhang, Q. Li, M. Yu, *Mater Res Bull*, **59** (2014) 283–289.
66. S. Santra, G. Srinarayan, P. Pramanik, *Trans Ind Ceram Soc*, **69** (3) (2010) 115–124.

67. A. P. A. Marques, M.T. S. Tanaka, E. Longo, E. R. Leite, I. L. V. Rosa, *J Fluoresc*, **21** (2011) 893–899.
68. L. S. Cavalcante, J. C. Sczancoski, R. L. Tranquilin, M. R. Joya, P. S. Pizani, J. A. Varela, E. Longo, *J Phys Chem Solids*, **69** (2008) 2674–2680.
69. Y. S. Luo, X. J. Dai, W. D. Zhang, Y. Yang, C. Q. Sun, S. Y. Fu, *Dalton Trans*, **39** (2010) 2226–2231.
70. X. Zhao, T. L. Y. Cheung, Y. Xi, K. C. Chung, D. H. L. Ng, J. Yu, *J Mater Sc*, **42** (2007) 6716–6719.
71. Z. Li, J. Du, J. Zhang, T. Mu, Y. Gao, B. Han, J. Chen, J. Chen, *Mater Lett*, **59** (2005) 64–68.
72. Y. Yin, Y. Gao, Y. Sun, B. Zhou, L. Ma, X. Wu, X. Zhang, *Mater Lett*, **64** (2010) 602–604.
73. K. H. Lee, Y. S. Yoon, W. Ueda, Y. Moro-oka, *Catal Lett*, **46** (1997) 267–271.
74. A. Cameirao, R. David, F. Espitalier, F. Gruy, *J Crys Growth*, **310** (2008) 4152–4162.
75. J. Liu, J. Ma, B. Lin, Y. Ren, X. Jiang, J. Tao, X. Zhu, *Ceram Int*, **34** (2008) 1557–1560.
76. G. Li, Z. Wang, Z. Quan, C. Li, J. Lin, *Cryst Growth Des*, **7** (9) (2007).
77. Z. Hou, R. Chai, M. Zhang, C. Zhang, P. Chong, Z. Xu, G. Li, J. Lin, *Langmuir*, **25** (20) (2009) 12340–12348.
78. D. Li, Z. Huang, Z. Nie, L. Zhang, Y. Bai, X. Zhang, Y. Song, Y. Wang, *J Alloy Compd*, **650** (2015) 799–804.
79. D. Logvinovich, M. H. Aguirre, J. Hejtmanek, R. Aguiar, S. G. Ebbinghaus, A. Reller, A. Weidenkaff, *J Solid State Chem*, **181** (2008) 2243–2249.
80. A. P. A. Marques, F. C. Picon, D. M. A. Melo, P. S. Pizani, E. R. Leite, J. A. Varela, E. Longo, *J Fluoresc*, **18** (2008) 51–59.
81. A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem, *Mater Sci-Poland*, **28** (2) (2010).
82. C. Shivakumara, R. Saraf, *Opt Mater*, **42** (2015) 178–186.

83. C. L. Lima, J. C. Batista, P. T. C. Freire, G. P. Sousa, F. E. P. Santos, J. M. Filho, B. C. Viana, G. D. Saraiva, *Vib Spectrosc*, **65** (2013) 58–65.
84. P. K. Sinhamahapatra, S. K. Bhattacharyy, *J Therm Anal*, **8** (1975) 45–56.
85. A. Sen, P. Pramanik, *Mater Lett*, **52** (2002) 140–146.
86. A. Sen, P. Pramanik, *Mater Lett*, **50** (2001) 287–294.
87. A. M. Abdel-Rehim, *J Therm Anal Calorim*, **76** (2004) 557–569.
88. Y. Liang, X. Han, Z. Yi, W. Tang, L. Zhou, J. Sun, S. Yang, Y. Zhou, *J Solid State Electrochem*, **11** (2007) 1127–1131.
89. H. N. Im, M.-B. Choi, S. Y. Jeon, S. J. Song, *Ceram Int*, **37** (2011) 49–53.
90. J. W. Yoon, J. H. Ryu, K. B. Shim, *Mater Sci Eng B*, **127** (2006) 154–158.
91. J. H. Ryu, J. W. Yoon, K. B. Shim, *J Alloy Compd*, **413** (2006) 144–149.
92. J. H. Ryu, B. G. Choi, S. H. Kim, J. W. Yoon, *J Mater*, (2005).
93. B. K. Maji, H. Jena, R. Asuvathraman, K. V. G. Kutty, *J Alloy Compd*, **640** (2015) 475–479.
94. V. Nassif, R. E. Carbonio, J. A. Alonso, *J Solid State Chem*, **146** (1999) 266–270.
95. P. Jena, N. Nallamuthu, K. H. Prasad, N. Satyanarayana, *J Sol-Gel Sci Technol*, **72** (2014) 480–489.
96. J. K. Thomas, S. Vidya, S. Solomon, K. Joy, *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*, **23** (2011) 012031.
97. Y. Jiang, H. Zhao, Z. Fang, H. Wan, M. Xiong, Z. Zhou, *Chem Res Chinese U*, **20** (6) (2004) 675–680.
98. X. B. Li, Y. F. Li, *Tribol Lett*, **65** (2017) 116.
99. W. Reichelt, T. Weber, T. Soehnel, S. Daebritz, *Z Anorg und Allg Chem*, **626** (2000) 2020–2027.
100. M. N. Coelhoa, P. T. C. Freire, M. Maczkab, C. Luz-Limac, G. D. Saraivad, W. Paraguassue, A. G. S. Filhoa, P. S. Pizani, *Vib Spectrosc*, **68** (2013) 34–39.

101. E. Cavalli, A. Belletti, M. G. Brik, *J Phys Chem Solids*, **69** (2008) 29–34.
102. V. V. Bakakin, R. F. Klevtsova, L. A. Gaponenko, *Kristallografiya*, **27** (1982) 38–42.
103. Y. Bai, C. Bai, G. Mo, *Chem Phys Lett*, **637** (2015) 127–131.
104. V. B. Aleksandrov, V. Gorbatyi, V. V. Ilyukhin, *Sov Phys – Crystallogr*, **13** (3) (1968).
105. J. Yin, Q. Zhang, T. Liu, X. Guo, M. Song, X. Wang, H. Zhang, *Curr Appl Phys*, **9** (2009) 1237–1240.
106. H. Zhao, F. Zhang, X. Guo, Q. Zhang, T. Liu, *J Phys Chem Solids*, **71** (2010) 1639–1643.
107. E. E. Dunaeva, P. G. Zverev, M. E. Doroshenko, A. V. Nekhoroshikh, L. I. Ivleva, V. V. Osiko, *Dokl Phys*, **61** (3) (2016) 119–123.
108. A. P. A. Marques, F. V. Motta, M. A. Cruz, J. A. Varela, E. Longo, I. L.V. Rosa, *Solid State Ionics*, **202** (2011) 54–59.
109. X. Guo, Q. Zhang, T. Liu, M. Song, J. Yin, H. Zhang, X. Wang, *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, **267** (2009) 1093–1096
110. M. C. Oliveira, L. Gracia, I. C. Nogueira, M. F. C. Gurgel, J. M. R. Mercury, E. Longo, J. Andres, *Cryst Res Technol*, **51** (10) (2016) 634–644.
111. Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *Bull Chem Soc Jpn*, **80** (5) (2007) 885–893.
112. J. C. Sczancoski, L. S. Cavalcante, M. R. Joya, J. A. Varela, P. S. Pizani, E. Longo, *Chemical Engineering Journal*, **140** (2008) 632–637.
113. R. Saraf, C. Shivakumara, N. Dhananjaya, S. Behera, H. Nagabhushana, *J Mater Sci*, **50** (2015) 287–298.
114. R. Cao, K. Chen, S. Jiang, Z. Luo, X. Yua, P. Liu, *Luminescence*, **31** (2016) 388–393.
115. M. Ghaed-Amini, M. Bazarganipour, M. Salavati-Niasari, *J Mater Sci: Mater Electron*, **26** (2015) 7452–7459.
116. S. W. Park, B. K. Moon, J. H. Jeong, J. S. Bae, J. H. Kim, *Materials Research Bulletin*, **70** (2015) 403–411.

117. J. Bi, L. Wu, Y. Zhang, Z. Li, J. Li, X. Fu, *Applied Catalysis B: Environmental*, **91** (2009) 135–143.
118. W. A. Crichton, A. Grzechnik, *Z Kristallogr NCS*, **219** (2004) 337–338.
119. V. Panchal, N. Garg, S. M. Sharma, *J Phys Condens Matter*, **18** (2006) 3917–3929.
120. P. Du, L. Song, J. Xiong, H. Cao, Z. Xi, S. Guo, N. Wang, J. Chen, *J Alloy Compd*, **540** (2012) 179–183.
121. W. Feng, H. Lin, H. Liu, *Z Naturforsch*, **70** (1) (2015) 11–16.
122. J. Zhang, R. Li, L. Liu, L. Li, L. Zou, S. Gan, G. Ji, *Ultrason Sonochem*, **21** (2014) 1736–1744.
123. S. Cho, *J Korean Phys Soc*, **64** (10) (2014) 1529–1534.
124. V. B. Mikhailik, Y. Elyashevskiy, H. Kraus, H. J. Kim, V. Kapustianyk, M. Panasyuk, *Nucl Instrum Meth A*, **792** (2015) 1–5.
125. T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *J Ceram Process Res*, **9** (2) (2008) 189–191.
126. X. Ma, Z. You, Z. Zhu, J. Li, B. Wu, Y. Wang, C. Tu, *J Alloy Compd*, **465** (2008) 406–411.
127. A.W. Sleight, *Acta Cryst*, **28** (1972) 2899.
128. P. A. Popov, S. A. Skrobov, A. V. Matovnikov, L. I. Ivleva, E. E. Dunaeva, A. N. Shekhovtsov, M. B. Kosmyna, *Crystallogr Rep*, **60** (6) (2015) 915–920.
129. S. Y. Wu, H. N. Dong, W. H. Wei, *J Alloy Compd*, **375** (2004) 39–43.
130. X. Ma, Z. Zhu, J. Li, Z. You, Y. Wang, C. Tu, *Mater Res Bull*, **44** (2009) 571–575.
131. D. Chen, K. Tang, F. Li, H. Zheng, *Cryst Growth Des*, **6** (1) (2006) 247–252.
132. S. K. Ghosh, S. K. Rout, A. Tiwari, P. Yadav, J. C. Sczancoski, M. G. R. Filho, L. S. Cavalcante, *J Mater Sci: Mater Electron*, **26** (2015) 8319–8335.

133. V. S. Marques, L. S. Cavalcante, J. C. Sczancoski, A. F. P. Alcantara, M. O. Orlandi, E. Moraes, E. Longo, J. A. Varela, M. S. Li, M. R. M. C. Santos, *Cryst Growth Des*, **10** (11) (2010) 4752–4768.
134. S. N. Achary, S. J. Patwe, M. D. Mathews, A. K. Tyagi, *J Phys Chem Solids*, **67** (2006) 774–781.
135. C. Pu, T. Liu, Q. Zhang, *Phys Stat Sol B*, **245** (8) (2008) 1586–1589.
136. D. Errandonea, R. S. Kumar, X. Ma, C. Tu, *J Solid State Chem*, **181** (2008) 355–364.
137. E. Guermen, E. Daniels, J. S. King, *Journal of Chemical Physics*, **55** (1971) 1093-1097.
138. A. K. Azad, S. G. Eriksson, S. A. Ivanov, R. Mathieu, P. Svedlindh, J. Eriksen, H. Rundlof, *J Alloy Compd*, **364** (2004) 77-82.
139. A. Zalga, R. Sazinas, E. Garskaite, A. Kareiva, T. Bareika, G. Tamulaitis, R. Juskenas, R. Ramanauskas, *Chemija*, **20** (2009) 169-174.
140. A. Kato, S. Oishi, T. Shishido, M. Yamazaki, S. Iida, *J Phys Chem Solids*, **66** (2005) 2079-2081.
141. F. Lei, B. Yan, *Journal of Solid State Chemistry*, **181** (2008) 855-862.
142. Y. G. Su, G. S. Li, Y. F. Xue, L. P. Li, *J Phys Chem C*, **111** (2007) 6684-6689.