

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії
Кваліфікаційна робота
Полюхович Лілії Іванівни

На тему:

«Синтез та властивості ванадату лантана заміщеного диспрозієм»

на здобуття освітнього ступеню «бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія неорганічних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:

д.х.н., проф. Неділько С.А

Допустити до захисту

Проф. Слободяник М.С

“ _____ ” _____ 2021р.

Київ-2021

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	
1.1 Загальна характеристика рідкісноземельних елементів.....	5
1.2. Загальна характеристика Ванадію.....	7
1.3. Кристалічна будова ванадатів рідкісноземельних металів.....	9
1.4. Методи синтезу рідкоземельних елементів.....	11
1.5. Застосування ванадатів рідкісноземельних елементів.....	12
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	
2.1. Вибір та аналіз вихідних речовин.....	13
2.2. Методика золь-гель синтезу твердих розчинів заміщення складу $La_{1-x}Dy_xVO_4$	13
2.3. Методи дослідження твердих розчинів заміщення складу $La_{1-x}Dy_xVO_4$ $0 \leq x \leq 0,2$	14
2.3.1. ІЧ-спектроскопія.....	14
2.3.2. Рентгенодифракційні дослідження.....	14
2.3.3. Електронно-мікроскопічні дослідження.....	15
2.3 4. Люмінесцентна спектроскопія.....	15
РОЗДІЛ 3. РЕНТГЕНОФАЗОВІ, ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНІ ТА МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗРАЗКІВ СКЛАДУ $La_{1-x}Dy_xVO_4$, $0 \leq x \leq 0,2$	
3.1. Рентгенофазові характеристики для зразків складу $La_{1-x}Dy_xVO_4$ $0 \leq x \leq 0,2$ синтезованих золь-гель методом.....	16
3.2. ІЧ-спектроскопічні характеристики твердих розчинів заміщення складу $La_{1-x}Dy_xVO_4$, $0 \leq x \leq 0,2$, синтезованих золь-гель методом.....	18
3.3. Морфологічні характеристики твердих розчинів заміщення складу	

La _{1-x} Dy _x VO ₄ , 0 ≤ x ≤ 0,2, синтезованих золь-гель методом	20
ВИСНОВКИ.....	22
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	23

ВСТУП

В наш час важливою задачею хіміків, які вивчають неорганічні сполуки є отримання нових речовин та вивчення їхніх корисних характеристик. Також важливою задачею в неорганічній хімії є вдосконалити якості вже отриманих функціональних матеріалів. Рідкісноземельні елементи та їхні сполуки викликають великий інтерес в академічних дослідженнях та різних наукових галузях протягом останніх десятиліть завдяки унікальними хімічним та фізичним властивостями. Група лантаноїдів стала дуже необхідною для ряду технологій.

Рідкісноземельні ортованадати - це дуже цікавий клас неорганічних речовин, які мають важливе значення, зокрема як люмінесцентні наночастинки та світлові трансформатори. Значна частина наукових досліджень, пов'язаних із цим класом матеріалів, стосуються сполук типу циркон, зокрема ванадатів, заміщених ітрієм, гадолінієм, лютецієм. Це пов'язано з тим, що, наприклад, YVO_4 вважають одним з найбільш важливих складових частин кристала лазера та інших застосунків для оптики. Однак, значно менше уваги було присвячено сполукам зі структурою монациту MVO_4 ($M=Sc, La$). Проте, джерела літератури свідчить про цікаві особливості Dy^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} -заміщених кристалів $LaVO_4$, що робить їх цікавими для подальших досліджень. Так, ортованадати рідкісноземельних елементів, які мають загальну формулу RVO_4 (де $R= Ln$, зокрема, Eu, La) завдяки своїм особливим оптичними та електрофізичним властивостям використовуються в різних галузях науки і технологій. Зокрема, їм приділяють увагу як перспективним фотокаталізаторам керованими видимим світлом. З точки зору біологічних і медичних застосувань, вони потрібні для розробки лікарських засобів. Ці сполуки є нетоксичними та достатньо стабільними.

Метою цієї роботи є синтезувати та вивчити кристалографічні, морфологічні та фізичні властивості зразків ванадату лантану заміщеного диспрозієм.

РОЗДІЛ 1.

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Загальна характеристика рідкісноземельних елементів

Лантан та лантаноїди розташовані в третій групі в шостому періоді. У земній корі вони містяться у незначних кількостях, біля 10^{-3} - 10^{-5} % мас. [1-3].

У всіх лантаноїдів 6s-оболонка є заповненою, з неї і 4f-орбіталі легко відають три електрони. Для іонів лантаноїдів найбільш поширений є заряд +3; іони +2 і +4 легко окисляються та відновлюються.[1-3]

Зі збільшенням порядкового номера у лантаноїдів йде послідовне заповнення 4f-оболонки (рис.1.1):

La	$5d^1 6s^2$	Sm	$4f^6 6s^2$	Ho	$4f^{11} 6s^2$
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	Eu	$4f^7 6s^2$	Er	$4f^{12} 6s^2$
Pr	$4f^3 6s^2$	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	Tm	$4f^{13} 6s^2$
Nd	$4f^4 6s^2$	Tb	$4f^9 6s^2$	Yb	$4f^{14} 6s^2$
Pm	$4f^5 6s^2$	Dy	$4f^{10} 6s^2$	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

Рис.1.1. Електронна конфігурація лантаноїдів.[2]

Рідкоземельні елементи мають між собою велику подібність хімічних та незначні фізичні властивості, що пояснюється майже однаковою будовою зовнішніх електронних рівнів їх атомів. Всі лантаноїди за фізичними властивостями метали які мають сріблясто-білий колір. Для лантаноїдів найбільш стійким є ступінь окиснення +3. Всі РЗЕ є металічними, їх можна отримати за допомогою відновлення оксидів, фторидів, електролізом солей та іншими методами.[4]

Деякі лантаноїди мають характерну здатність виявляти у своїх сполуках ступінь окиснення +4. Це є Церій (Ce^{4+}), Тербій (Tb^{4+}), інколи можна зустріти лантаноїди такі як : Празеодим, Диспрозій, Гольмій.

Ступінь окиснення +2 стійкий є для Європію, Самарію, Ітербію.

Родина лантаноїдів здатна утворювати оксиди, гідроксиди (при дії на сіль лугом), комплекси та солі. Часто зустрічаються нітрати LnX_3 , розчинні у воді, дуже гігроскопічні.[1,2]

В лантаноїдів існують аквакатіони, які в своєму складі містять у внутрішній сфері більше шести молекул води, наведемо приклад $\{Nb(H_2O)_9\}^{3+}$. Здатність їх до гідролізу зростає від лантану до лютецію, при цьому паралельно зменшується радіус іонів, але радіуси гідратованих іонів в цьому ряду будуть збільшуватися.[1]

При дії лугів на розчини солей лантаноїдів будуть випадати драглисті осади їх гідроксидів $M(OH)_3$. Їх розчинність буде зменшуватись по періоду. Розчинність гідроксиду лантану становить $1,0 \cdot 10^{-19}$, церію $1,5 \cdot 10^{-20}$ і лютецію $2,5 \cdot 10^{-24}$. [1]

З воднем лантаноїди будуть взаємодіяти при температурі $300-400^\circ C$ утворюючи гідриди MH_2 , а також гідриди змінного складу (від MH_2 до MH_3). В такому випадку, все буде залежати від тиску водню, при якому буде відбуватися даний синтез.[1]

Оксиди лантаноїдів зі ступенем окиснення +3 не будуть взаємодіяти з основами. Гідроксиди лантаноїдів $E(OH)_3$ отримують по обміним реакціям. Зменшення радіусів в ряду $Ce(III) - Lu(III)$ буде зменшувати основний характер гідроксидів і збільшувати ознаки амфотерності. У цьому ж ряду падає їх термічна стійкість і розчинність сполук зменшується. З солей лантаноїдів +3 у воді розчинні є лише хлориди ECl_3 , нітрати, мало розчинні карбонати, сульфати, фториди та фосфати .[3]

Ступень окиснення +4 є характерний для церію, але може також проявлятися і в деяких інших лантаноїдів . У церію зі ступенем окиснення +4 виділенні такі сполуки: оксид CeO_2 (жовтий), фторид CeF_4 (білий) та нечисленні солі- $Ce(ClO_4)_4$, $Ce(SO_4)_2$. Оксид CeO_2 утворюється при безпосередній взаємодії простих речовин або при термічному розкладанні деяких солей церію. За фізичними властивостями він є тугоплавкий (т. пл. $2500^\circ C$). Після термічної обробки діоксид церію є хімічно досить інертним, він не буде взаємодіяти з кислотами та лугами. На відміну від $Ce(OH)_3$ він виявляє амфотерні властивості. У кислому середовищі сполуки церію зі ступенем

окиснення +4 виступають як сильні окисники, можна навести приклад як вони окиснюють концентровану хлоридну кислоту [3]:



Ступінь окиснення +2 найбільш є вираженим у європію. Сполуки Eu (II), Sm (II), Yb (II) нагадують сполуки елементів, які знаходяться у підгрупі кальцію. Оксиди і гідроксиди елементів зі ступенем окиснення +2 – проявляють основні властивості. Європій часто зустрічається в складі мінералів елементів підгрупи кальцію. Мінерали ж, що містять рідкісноземельні елементи в ступені окиснення +3, європейцем, як правило, є бідними. Адже цей факт також свідчить про достатню стійкість у європію ступеня окиснення +2. [3]

1.2. Загальна характеристика Ванадію

В 1801 р. професор мінералогії з Мексики Мануель дель Ріо досліджував дослідження свинцеві руди і отримав солі невідомого металу [5]. Науковець виявив невідомий метал і дав йому назву «панхромієм» оскільки він мав широкий діапазон кольорів. Дель Ріо не мав великого авторитету в науковому світі і хіміки почали сумніватись в точності його результатів. В 1831 році вчений Габріель Сефстрем добув ванадій зі шлаку. Але Ванадій знаходили вчені до професора Сефстрема вже двічі. Проте Сефстрем виділив із шлаку не чистий метал. Це з'ясували хіміки після 1867 року, коли ванадій та його сполуки як слід вивчили Роско та Горнілі. В 1869 вченому Роско вдалося вперше отримати ванадій 96-відсоткової чистоти шляхом відновлення VCl_2 воднем [6].

Назва елемента походить від імені давньоскандинавської богині краси Ванадіс.

Ванадій у промисловості добувають із залізних руд [7]. Для того, щоб добути Ванадій із залізних руд є декілька етапів підготовки:

- З початку потрібно приготувати розчин, де ванадій міститься у домішках і його концентрація становить 8-16 %.
- Розчин окиснюють. Після чого ванадій переходить у його максимальний ступінь окиснення(+5) і від суміші відокремлюють легко розчинену сіль у воді ванадат натрію NaVO_3
- Розчин підкислюють сірчаною кислотою, після чого випадає осад
- Цей осад висушують, після чого в ньому буде міститися 90% Ванадію.

Хімічні властивості. Ванадій є досить інертним. Він є стійким до розведених розчинів кислот (соляної, азотної, сірчаної) та лугів. Сполуки ванадію є відомими в різних ступенях окиснення від +5 до +2 [8].

З киснем Ванадій утворює 4 типи оксидів :

- VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5

Оксид V_2O_5 – належить до кислотних оксидів, VO_2 – амфотерний оксид, VO та V_2O_3 є основними .

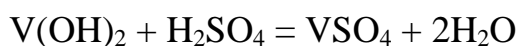
Сполуки Ванадію які мають ступінь окиснення +2 та +3 — це є сильні відновники, а сполуки зі ступенем окиснення +4 та +5 є окисниками .

Ступінь окиснення +2 . Перехід ванадію від вищого ступеня окиснення + 5 до нижчого +2, через всі проміжні ступені окислення, можна спостерігати при взаємодії розчину метаванадата натрію в кислому середовищі з цинком:



Водні розчини сполук ванадію (II) мають фіолетовий колір, за рахунок гідратованих іонів $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

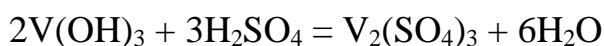
Для оксиду і гідроксиду ванадію (II) характерні основні властивості:



Сполуки ванадію (II) - є сильні відновники.

Ступінь окиснення +3. Водні розчини сполук ванадію (III) забарвлені в зелений колір, який їм надають гідратовані іони $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Оксид і гідроксид ванадію (III) володіють основними властивостями і здатні розчиняються лише в кислотах:



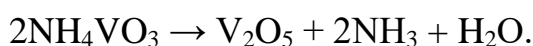
Ступінь окиснення +4. Ступінь окиснення +4 є найбільш стійким для ванадію. Оксид і гідроксид ванадію (IV) проявляють амфотерні властивості. Сполуки ванадію (IV) можуть бути отримані відновленням солей ванадію (V), наприклад, щавлевої кислотою:



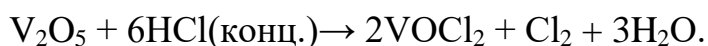
Ванадил-іон (VO^{2+}), що утворюється в результаті цієї реакції, дуже стійкий і зберігається не лише у водних розчинах солей.

Ступінь окиснення +5. При взаємодії V_2O_5 з основними оксидами утворюються ванадати - солі ванадієвої кислоти складу HVO_3 .

Серед оксидів ванадію найбільше значення має – V_2O_5 . Оксид ванадію зі ступенем окиснення +5 має жовто-оранжевий колір. У лабораторіях його добувають таким чином:



V_2O_5 має слабкі окиснювальні властивості і у водних розчинах відновлюється, наприклад:



Ванадій є дуже пластичним металом, який має сріблясто-сірий колір. Він утворює кристали кубічної сингонії (об'ємо-центрована решітка), просторова група $Im\bar{3}m$. При нагріванні на повітрі при високих температурах більше як 300°C ванадій стає крихким.[9]

1.3. Кристалічна будова ванадатів рідкісноземельних металів

На сьогоднішній час відомо, що в ортованадатів РЗЕ спостерігається 2 структурні типи. За відомими даними [10-12] більшість фосфатів, арсенатів і ванадатів, а також хромати рідкісноземельних елементів d-і f-металів 3 групи кристалізуються зі структурою циркону з просторовою групою $I4_1/amd$, а ортованадат лантану зі структурою монациту $P2/n$. Серед сполук, що містять рідкісноземельні елементи (РЗЕ) велике значення мають оксиди із загальною

формулою LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$). Вони належать до ортованадатів зі структурою циркону.

Відсутність у лантану ізоморфної структури циркону можна пояснити відмінністю іонних радіусів. Відомо, що радіус іону лантану на 13% більше за ітрій. Тоді як радіуси інших іонів відрізняються не більше як на 8-9%. [26,27]

Оксиди LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) мають кристалічну решітку з просторовою групою $I41/amd$ і її фрагмент схематично зображений на (рис.1.1). Атоми Ванадію знаходяться в центрі кисневих тетраедрів [13]

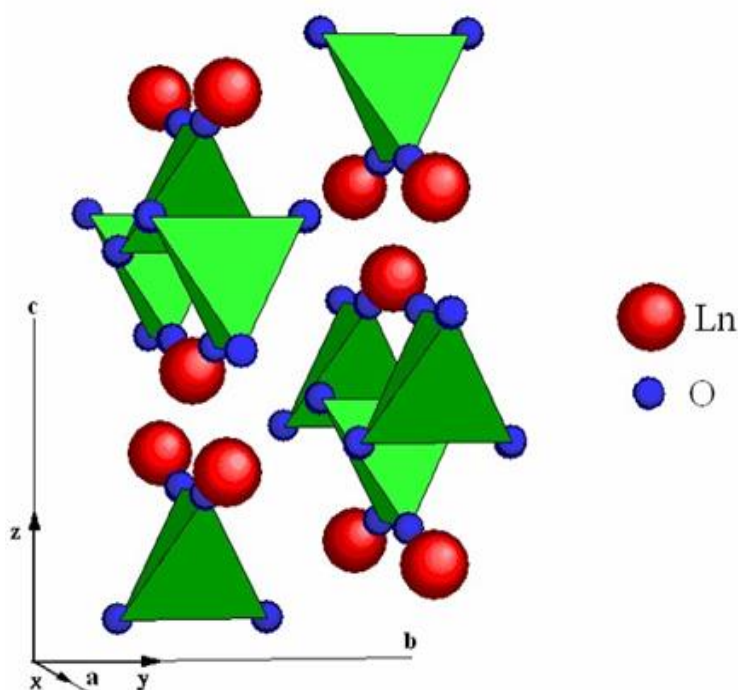


Рис.1.1 Фрагмент кристалічної решітки ортованадатів LnVO_4 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}$).

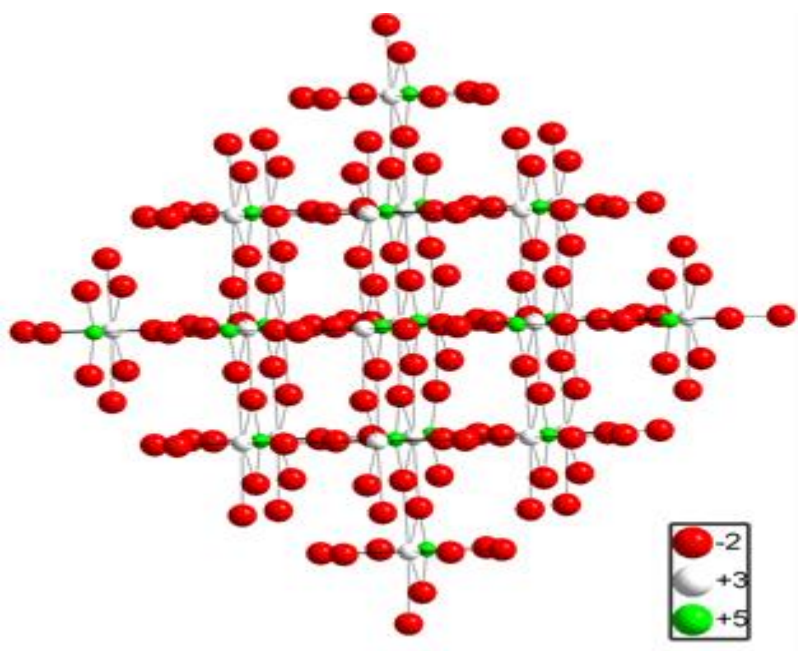


Рис.1.2. Кристалічна структура YVO_4

На даний час дуже добре вивчена структура ітрій ванадату яка наведена на (рис. 1.2) [14,15].

Параметри комірки та координати нееквівалентних атомів у частках відповідних ребер комірки для ортованадатів $LnVO_4$ ($Ln = La, Sm, Gd$)[13]

		$LaVO_4$	$SmVO_4$	$GdVO_4$
$a = b$ (Å)		7,4578	7,2833	7,2122
c (Å)		6,5417	6,3938	6,346
X	Ln	0,00	0,00	0,00
	V	0,00	0,00	0,00
	O	0,00	0,00	0,00
Y	Ln	0,75	0,75	0,75
	V	0,25	0,25	0,25
	O	0,4272	0,4307	0,4323
Z	Ln	0,125	0,125	0,125
	V	0,375	0,375	0,375
	O	0,2083	0,2043	0,2028

1.4. Методи синтезу рідкоземельних елементів

На сьогоднішній момент існує велика кількість методів синтезу рідкісноземельних елементів. Вони набувають великого значення в різних галузях. Можна виділити чотири основні методи синтезу складно оксидних сполук рідкоземельних елементів:

- *Високотемпературний твердофазний метод;*
- *Метод осадження;*
- *Золь-гель метод;*
- *Гідротермальний синтез.*

Гідротермальний синтез. Цей метод переважно використовується тоді, якщо вихідні компоненти малоактивні, і якщо треба отримати продукт, що не містить у своєму складі ванадію у відновленій формі. За гідротермальним методом можна отримати сполуки MVO_4 при температурах нижче $400^\circ C$, на відміну від спікання. Вихідні речовини поміщають у водний розчин і нагрівають в автоклаві під високим тиском. Далі продукт фільтрують, або центрифугують. Для отримання більш досконалої структури продукт сушать і нагрівають при високій температурі. [16,28]

Золь-гель метод. На першій стадії методу золь-гель реакції гідролізу і поліконденсації призводять до утворення колоїдного розчину - золю - частинок гідроксидів, розмір яких не перевищує кілька десятків нм. Збільшення об'ємної концентрації дисперсної фази або інша зміна зовнішніх умов (рН, заміна розчинника) спричиняє до інтенсивного утворення контактів між частинками та утворення гелю, в якому молекули розчинника укладені в гнучку, але досить стійку тривимірну сітку, утворену гідроксидами.[17]

Метод осадження. В методах осадження компонент якого досліджують осаджують хімічними способами у вигляді малорозчинної хімічної речовини визначеного складу. Після чого отриманий осад промивають, висушують або інколи прожарюють і після чого його зважують на аналітичних вагах. Також

потрібно зазначити , що цей метод обов'язково потребує використання розчинника перед термічною обробкою сполуки .

Високотемпературний твердофазний метод. Основним способом отримання більшості ванадатів металів III групи є твердо-фазна взаємодія пентаоксиду ванадію з триоксидом відповідного металу , яка відбувається при високій температурі :



Метод базується на механічній гомогенізації вихідних речовин, що мають у своєму складі хімічні елементи які будуть міститись в кінцевій сполуці. Після гомогенізації суміш у вигляді порошку чи таблетки прожарюють при високих температурах (200-600°), щоб максимально видалити леткі компоненти. Після прожарювання і видалення летких сполук суміш знову гомогенізують при ступінчасто зростаючій температурі (900-1100°C). Повторна гомогенізація необхідна для того щоб отримати сполуки із кращими спектральними властивостями.

1.5. Застосування ванадатів рідкісноземельних елементів

Рідкоземельні ортованадати - це надзвичайно цікавий клас речовин , які мають застосування в різних областях, включаючи хімію та біологію, люмінесцентні наночастинки та світлові трансформатори . Нанорозмірні ортованадати зацікавили науковців як перспективні системи фотокаталізаторів для фотокаталітичного розщеплення води.

Рідкісноземельні елементи в сучасній техніці називають деякі хімічні елементи, в більшості за своїми властивостями вони є металами . Области використання, природні ресурси і технологія виробництва яка вже досить досліджувана , але яка ще рідко і в малих кількостях застосовується в промисловості, оскільки при досягнутому раніше рівні техніки ще можна було обійтися без їх широкого використання. Використовувати рідкісні метали почали в кінці XIX століття.[18,19]

Рідкоземельні ванадати відомі як багатофункціональні матеріали з цікавими властивостями, і можуть застосовуватися як високоефективні мікролазери з лазерною діодною накачкою, ефективні люмінофори, поляризаційні матеріали та низькопорогові лазерні приймачі, магнітні та біовізуальні можливості.

Рідкісноземельні (РЕ) ванадати RVO_4 зі структурами типу монациту та циркону широко почали вивчатися в останні десятиліття завдяки своїми досить важливими властивостями. Вони використовуються як лазерні приймаючі та оптичні поляризатори, датчики газу, тонкоплівкові люмінофори та каталізатори.[20-22]

У наш час рідкісноземельні ортованадати, леговані іонами Bi^{3+} , мають велике значення в сучасній електроніці завдяки своїм унікальним люмінесцентним властивостям. Більше того, спільний добування з іншими РЕ спричиняє зміну кольору люмінесценції. [22,25]

Змішані оксиди, що містять скандій використовують у лазерній техніці. Люмінофори на основі йодидів лантанодів застосовують у галогенових лампах. У ювелірній справі використовують штучне каміння фіаніт – тверді розчини заміщення $ZrO_2 - Ln_2O_3$.

РОЗДІЛ 2.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Вибір та аналіз вихідних речовин

Серії зразків твердих розчинів заміщення складу $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$, було синтезовано золь-гель методом.

Всі вихідні речовини були промислового виробництва і кваліфікації не нижче “х.ч.”. Для синтезу незаміщеного ортованадату Лантану та твердих розчинів заміщення складу $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$ за вихідні розчини були взяті розчини солей та NH_4VO_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Dy}(\text{NO})_3$.

Концентрації взятих для синтезу реагентів були визначені за наступними методиками: рідкісноземельні елементи - прямим трилонометричним титруванням з індикатором ксиленоловим оранжевим, ванадій – гідрохіноном в присутності фероїну.[23,24]

2.2. Методика золь-гель синтезу твердих розчинів заміщення складу

$\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$

Для синтезу незаміщеного LaVO_4 та твердих розчинів заміщення складу $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$ були взяті стехіометрично розраховані кількості розчинів $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Dy}(\text{NO})_3$, NH_4VO_3 та лимонна кислота.

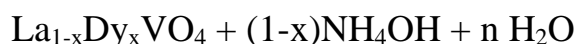
Зразки типу $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) синтезували гель-золь методом, де в ролі комплексоутворювача використовували лимонну кислоту. Розчини які вищезазначені поступово змішували у відповідних розрахованих кількостях з розчином NH_4VO_3 . На першому етапі нашого синтезу зливаємо розчини ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Dy}(\text{NO})_3$) На наступному етапі, розчиняємо NH_4VO_3 в концентрованому розчині аміаку при нагріванні близько 70-80 °С та додаємо лимонну кислоту. Середовище утвореного розчину регулюємо за допомогою NH_4OH до лужного рН. Розчин, що одержали, поміщаємо у фарфорову чашку та випаровуємо при температурі 80-90 °С. Отриманий золь прокалюємо

близько 6 годин при температурі 100-600 °С, поступово нагріваючи та перетираючи шихту.

Схематично синтез можна відобразити наступним рівнянням:



+NH₄OH(конц) + лимонна кислота



2.3. Методи дослідження твердих розчинів заміщення складу



2.3.1. ІЧ-спектроскопія

Спектри ІЧ було записано на спектрофотометрі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в області 1600-400 см⁻¹, використовуючи пресування таблеток з KBr.

2.4.2. Рентгенофазові дослідження

Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток визначали на устаткуванні Shimadzu LabX XRD-6000 (Cu_{Kα}-випромінювання, діапазон кутів 10 < 2θ < 90, зразки у вигляді порошків). Зйомку проводили зі швидкістю 2 град./хв. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної решітки) проводили на ПК, використовуючи програми Origin, Match, та X-ray. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної решітки) виконувалися на персональному комп'ютері.

2.4.3. Електронно-мікроскопічні дослідження

Електронно-мікроскопічні дослідження синтезованих зразків проводять на електронному мікроскопі MIRA3 TESCAN з високою роздільною здатністю.

2.4.4. Люмінесцентна спектроскопія

Вивчення люмінесцентних властивостей проводять при температурах 4,2 та 300 К. Для збудження спектрів застосовують устаткування у вигляді лазера «ИЛГИ» (λ збуджуючого випромінювання становить 337,1 нм) з подвійним призмовим монохроматором ДМР-4 оснащений кварцовою диспергуючою системою. Реєстрація люмінесценції проводиться за допомогою спектрометра ДФС-12 (зворотна лінійна дисперсія 10А/мм). Блок-схему спектрального устаткування для реєстрації спектрів люмінесценції наведено на рис. 2.1

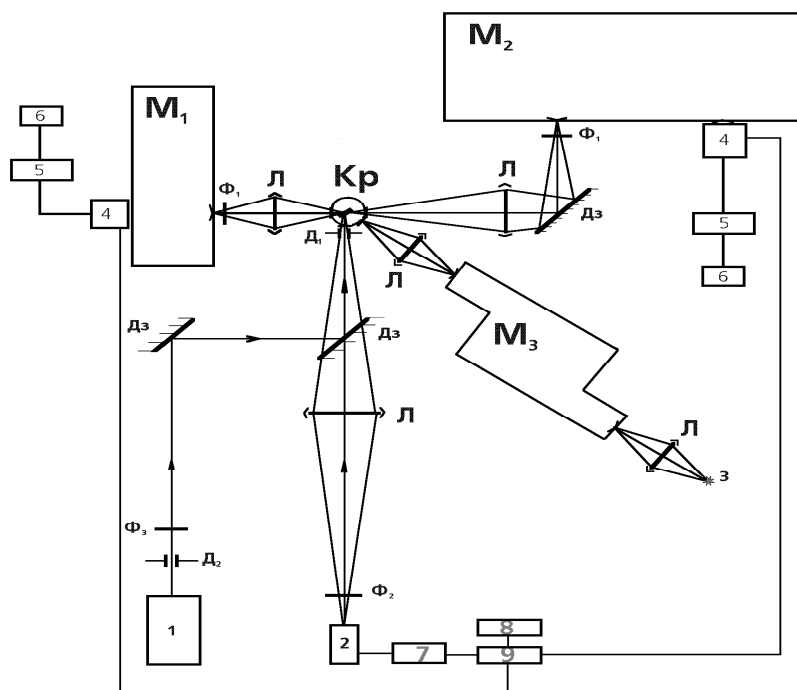


Рис. 2.1 Схема спектральної установки для зйомки люмінесцентних спектрів та спектрів збудження люмінесценції.

РОЗДІЛ 3
РЕНТГЕНОФАЗОВІ, ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНІ ТА МОРФОЛОГІЧНІ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗРАЗКІВ СКЛАДУ
 $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$, $0 \leq x \leq 0,2$

**3.1. Рентгенофазові характеристики для зразків складу $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$
 $0 \leq x \leq 0,2$, синтезованих золь-гель методом.**

Фазову ідентифікацію сполук складу $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$ $0 \leq x \leq 0,2$ характеризували за допомогою рентгено-фазового аналізу. Симетрія незаміщеного ортованадату лантану співвідноситься зі структурним типом монациту $R2_1/n$. При збільшенні концентрації диспрозю до $x=0.05$ спостерігається утворення суміші двох фаз: моноклінної та тетрагональної. Наступне зростання концентрації катіону диспрозю, де $x \geq 0,1$, призводить до структурного переходу синтезованих зразків, зокрема до стабілізації тетрагональної структури (просторова група $I41/amd$).

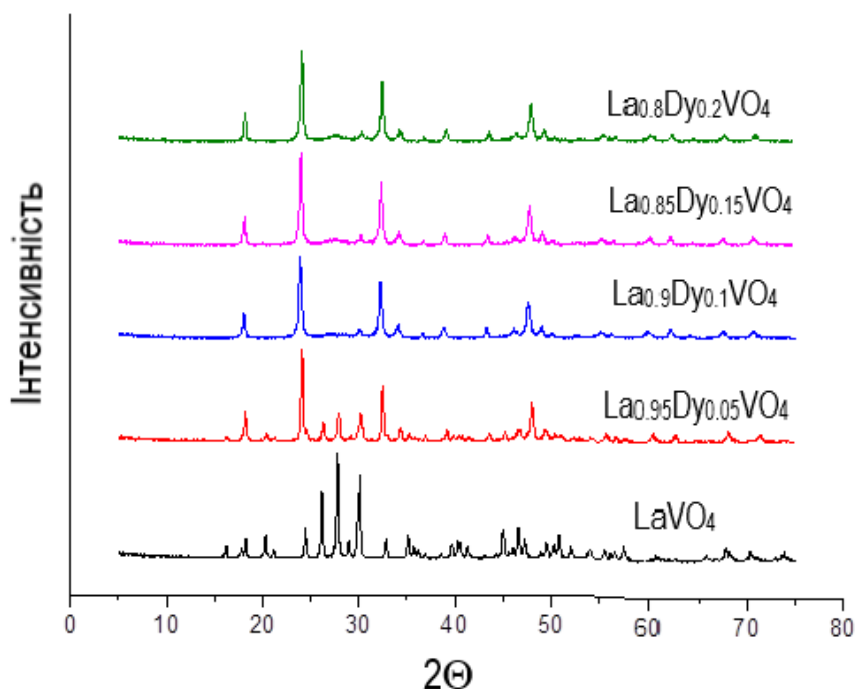


Рис.3.1 Дифрактограми зразків складу $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$, $0 \leq x \leq 0,2$., одержаних методом золь-гелю.

У випадку заміщення $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$ $0 \leq x \leq 0,2$ спостерігається деяке незначне зменшення об'єму елементарної комірки в порівнянні з незаміщеним LaVO_4 при збільшенні концентрації диспрозію в межах $0 \leq x \leq 0,2$ x , що узгоджується з різницею йонних радіусів лантану та $\text{La}^{3+} = 1,16$ нм, $\text{Dy}^{3+} = 1,05$ нм (табл.3.1) [7].

Т

Склад	а, нм	б, нм	с, нм	$\beta, ^\circ$	V, нм ³
LaVO_4	0.7045(1)	0.7281(1)	0.6725(1)	104.85(1)	0,331(1)
$\text{La}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{VO}_4$	-	-	-	-	
$\text{La}_{0,9}\text{D}_{0,1}\text{VO}_4$	0.7023(1)	0.7023(1)	0.6721(1)	-	0.331(1)
$\text{La}_{0,85}\text{Dy}_{0,15}\text{VO}_4$	0.7017(1)	0.7017(1)	0.6719(1)	-	0.330(1)
$\text{La}_{0,8}\text{Dy}_{0,2}\text{VO}_4$	0.7013(1)	0.7013(1)	0.6717(1)	-	0.329(1)

3.2. ІЧ-спектроскопічні характеристики твердих розчинів заміщення складу $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$, $0 \leq x \leq 0,2$, синтезованих золь-гель методом

Структурні переходи можна простежити і в еволюції піків ІЧ-спектрів одержуваних зразків, що зображені на рис.3.2.

А
Н
а
л
і
з

м
е
т
р
и

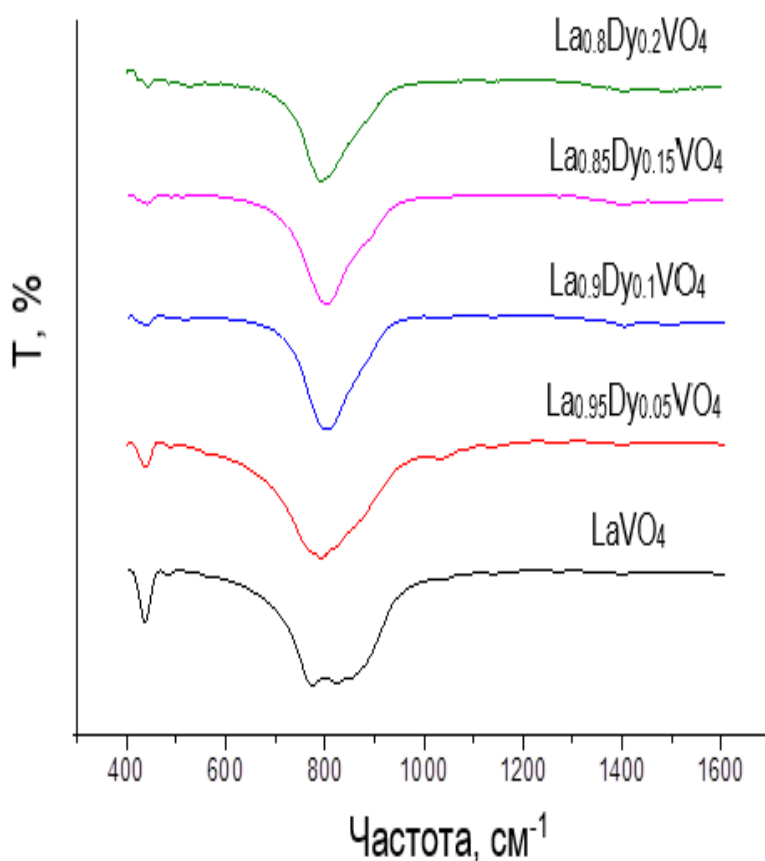
Табл. 3.2. Характерні смуги коливання аніону ортованадату.

Характер зв'язків	$\nu(\text{V-O})$	$\nu(\text{V-O})$	$\delta(\text{O-V-O})$	$\delta(\text{O-V-O})$
Частота, $\nu, \text{см}^{-1}$	1018-1020	822-828	600-640	478-480

І
Ч
-
с
п
е
к

е
н
т
з

Ідентифікувати ортованадат- іон можна за двома лініями в діапазоні 460-520 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням групи VO_4^{3-} та деформаційним, які фіксуються при 700-1100 cm^{-1} . Область валентних коливань групи VO_4^{3-} характеризується єдиним піком близько 480 cm^{-1} та не зазнає змін при збільшенні ступеня заміщення досліджуваних зразків серії.



Р
и Для незаміщеного зразка LaVO_4 спостерігається розщеплення піків
с Деформаційних коливань що свідчить про моноклінну структуру, в той час, як
зразки зі ступенем заміщення $x \geq 0,1$ мають тетраедричну симетрію
3 центрального іону.

· Цей результат підтверджує висновок щодо даних рентгено-фазового
2 аналізу про перехід від моноклінної структури до тетрагональної при

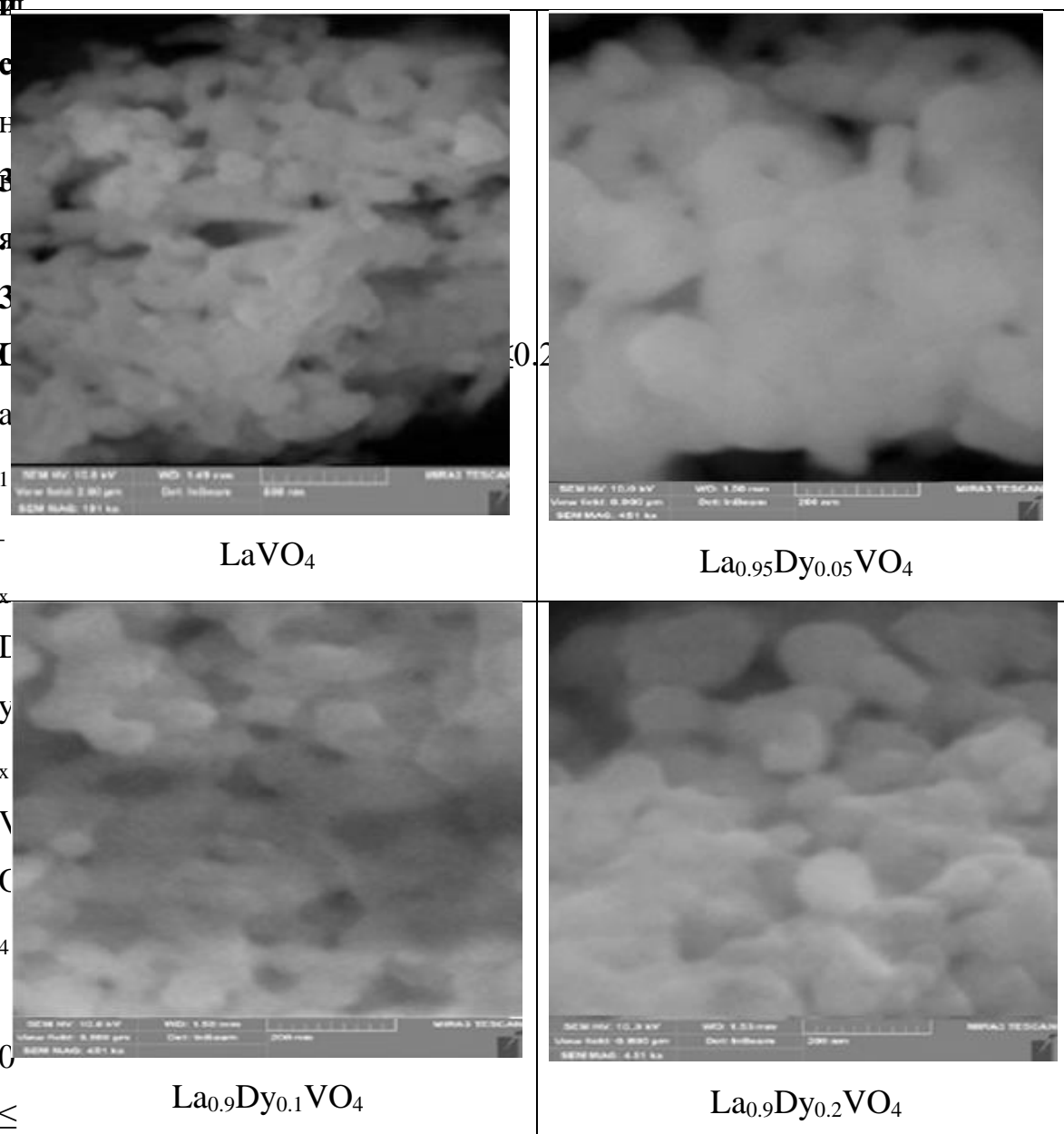
з
С
о
п
і
е
л
к

3.3. Морфологічні характеристики твердих розчинів заміщення складу

$\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$, $0 \leq x \leq 0.2$, синтезованих золь-гель методом

Досліджено морфологію незаміщеного LaVO_4 та твердих розчинів

з
а
м
р
д
с
н
в
я
3
Г
а
1
к
Г
у
к
N
С
4
0
≤
х



SEM-зображення зразків на рис.3.3 показують як значні за площею утворення (для загального виду зразків), так і окремі невеликі розділені ≤ 0.2 шляхом вивченням SEM фотографії наночастинок, синтезованих золь-гель методом.

ділянки. Так, синтезовані зразки складаються з наночастинок, які щільно агломеровані зернами з розмірами близько 0,5–2,0 мкм. Розміри наночастинок варіюють від 50 до 80 нм для зразків усіх концентрацій.

Таким чином, можна припустити, що морфологія одержаних наночастинок може впливати на їх спектральні властивості.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено фазовий склад, кристалографічні характеристики та морфологічні особливості синтезованих зразків у системі $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$
2. Встановлено, що характер зміни параметрів та симетрії кристалічних решіток системи $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$ $0 \leq x \leq 0,2$ залежить від концентрації замісника та різниці йонних радіусів елементів, що заміщуюються.
3. Показано, що застосовуючи золь-гель метод вдається одержувати матеріал з розміром наночастинок від 50 до 80 нм для зразків усіх концентрацій, що в подальшому, можливо, матиме вплив на спектральні властивості одержаних сполук.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. А. Б. Никольский, А. В. Суворов. Химия: Учебник для вузов. // СПб: Химиздат, 2001.
2. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Перевод с английского др. хим. наук, проф. Ю. А. Устынюка. // Москва «Мир», 1979.
3. Н. С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. // Москва «Высшая школа», 1988.
4. «Рідкісноземельні_ елементи» {Електронний ресурс}. -Режим доступу: <https://znaimo.com.ua>
5. Г. Реми Курс неорганической химии. – Москва: Издательство иностранной литературы. – 1963. - Т. 1, 2
6. В. Г. Торопов Химия редких элементов. – 1954. – Ч.І.
7. П.С. Киндяков Химия и технология редких и рассеянных элементов /Б.Г. Коршунов, П. И. Федоров, И.П. Кисляков//. – М: «Высшая школа» . – 1976. – Ч. 3. . – С. 3-12
8. Н.С Ахметов Общая и неорганическая химия. – Москва: «Высшая школа». – 2001.
9. Коршунов Б. Г. Ванадий // Химическая энциклопедия : в 5 т. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. — М.: Советская энциклопедия, 1988. — Т. 1: А—Дарзана. — С. 349. — 623 с. — 100 000 экз. — ISBN 5-85270-008-8
10. W. O. Milligan Crystal growth and magnetic behavior of FeVO₄ /L. M. Watt, H. N. Rachford// J. Phys. Colloid. Chem. – 1949. – V.53 . – P.227.
11. V. Stubican Structural properties of the zircon- and scheelite-type phases of YVO₄ at high pressure / R. Roy // J. Appl. Phys. – 1963. –V.34. – P.1888.
12. V. Panchal, D. Errandonea, A. Segura, P. Rodríguez-Hernandez, A. Muñoz et al. The electronic structure of zircon-type orthovanadates: Effects of high-pressure

and cation substitution // JOURNAL OF APPLIED PHYSICS.-2011.-V.110.-
P.043723-1-7

13. Электронна будова оксидів LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$): Г.В. Коренкова, О.М. Щербатій, О.Х. Тадеуш, С.А. Неділько, А.Й. Сенкевич, В.М. Уваров

14. E. Broch Polarized Spectra and Crystal-Field Parameters of Eu^{3+} in YVO_4 . – Z. phys. Chem. – 1932. – V.20B. – P.345.

15. J. A. Bagloi, Radio-induced optical extinction in scintillating crystals $\text{PbWO}_4:\text{La}$ /G. Gashurov// Acta cryst. – 1968. – V.24. – 292.

16. B. C. Ropp Hydrothermal Synthesis of Lanthanum Vanadates: Synthesis and Crystal Structures of Zircon-Type LaVO_4 and a New Compound LaV_3O_9 . – Opt. soc. Am. – 2007. – V.57. – P.1240.

17. «Процес золь-гель» {Електронний ресурс}. -Режим доступу : <https://ru.wikipedia.org/wiki>

18. Химическая энциклопедия : в 5 т. – М. : Советская энциклопедия, 1995. – Т. 4.

19. Об охране окружающей среды (в ред. от 03 июля 2016 с изм. и доп., вступ. в силу с 01 марта 2017) : Федеральный закон от 10 января 2002 № 7-ФЗ.

20. Kolitsch, U.; Holtstam, D. Crystal chemistry of REEXO_4 compounds ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{V}$). II. Review of REEXO_4 compounds and their stability fields. Eur. J. Mineral. 2004, 16, 117–126.

21. Koechner, W. Solid-State Laser Engineering; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2006; p. 69. ISBN 978-0-387-29094-2

22. Kalai Selvan, R.; Gedanken, A.; Anilkumar, P.; Manikandan, G.; Karunakaran, C. Synthesis and characterization of rare earth orthovanadate (RVO_4 ; $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu} \text{ \& } \text{Gd}$) Nanorods/Nanocrystals/Nanospindles by a facile sonochemical method and their catalytic properties. J. Clust. Sci. 2009, 20, 291–305

23. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование: Пер. с нем. М.: Химия, 1970. 360 с.

24. Шарло Г. Методы аналитической химии: Пер. с франц. М.: Химия, 1965. 972 с
25. Chen, L.; Chen, K.J.; Lin, C.C.; Chu, C.I.; Hu, S.F.; Lee, M.H.; Liu, R.S. Combinatorial approach to the development of a single mass YVO₄:Bi³⁺, Eu³⁺ Phosphor with red and green dual colors for high color rendering white light-emitting diodes. *J. Comb. Chem.* 2010, 12, 587–594.
26. E. Broch Polarized Spectra and Crystal-Field Parameters of Eu³⁺ in YVO₄. – *Z. phys. Chem.* – 1932. – V.20B. – P.345.
27. J. A. Bagloi, Radio-induced optical extinction in scintillating crystals PbWO₄:La /G. Gashurov// *Acta cryst.* – 1968. – V.24. – 292.
28. L. Wang, D. Jin, G. Zhang, and G. Lv Influence of Microstructure on the Luminescence Properties of YVO₄:Eu³⁺ Nanoparticles // *Inorganic Materials*, 2009, Vol. 45, No. 6, pp. 678–682.