

Struktūrinių pokyčių lantano molibdato vandeniniuose mišiniuose tyrimas naudojant Ramano spektroskopijos metodą

Structural changes in lanthanum molybdate aqueous mixtures using Raman spectroscopy method

Artūras Žalga¹, Paulius Normantas², Martynas Smolianskis², Aukšė Naruševičiūtė², Lukas Jočionis²,
Edvinas Zacharovas², Jonas Kausteklis³, Valdemaras Aleksa³

¹Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko g. 24, LT-03225, Vilnius

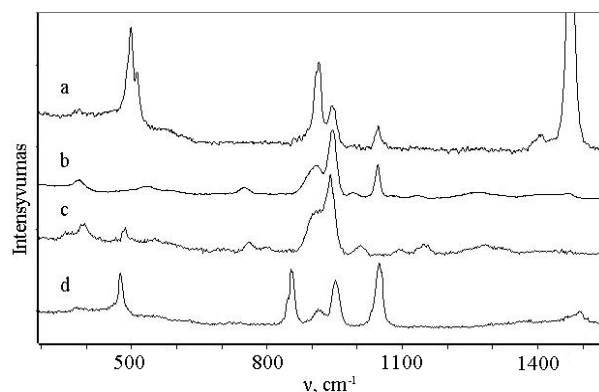
²Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius

³Nacionalinis fizinių ir technologijos mokslų centras, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius
valdemaras.aleksa@ff.vu.lt

Lantano molibdato (LAMO_X) aukštatemperatūrinė beta-fazė (β -La₂Mo₂O₉) pasižymi ypač didele deguonies vakansijų koncentracija bei greito (spartaus) joninio laidumo savybėmis, todėl turi potencialų pritaikymą kieto kuro elektrolitinėse celėse (SOFC) kaip kietasis deguonies jonų elektrolitas [1]. Šias savybes patvirtina ženkliai LAMO_X junginio fotonų sklaida ir žemas jos šiluminis laidumas [2]. Deja, kubinė β -La₂Mo₂O₉ fazė stabili tik virš 560 °C, o kambario temperatūroje ji virsta į monoklininę alfa-fazę (α -La₂Mo₂O₉). Todėl nuo pat šio junginio savitų savybių atradimo, kurį atliko P. Lacorre su bendraautoriais, daugelio mokslininkų pagrindinė užduotis išlieka β -La₂Mo₂O₉ fazės ir jos padidinto joninio laidumo stabilizavimas kambario temperatūroje. Šiam tikslui įgyvendinti dažniausiai lantanas ar molibdenas dalinai keičiami kitais elementais išlaikant patvarią La₂Mo₂O₉ kubinę beta-fazės kristalinę struktūrą. Tokiai užduočiai atlikti labiausiai tinka vandeninis zolių-gelių sintezės metodas, kurio pagalba atskiri elementai yra sumaišomi pasirinktame tirpiklyje dar atominiame lygmenyje, taip sutrumpinant tiek galutinio daugiakomponentinio oksido formavimosi kelią, tiek kaitinimo temperatūrą. Tokiu būdu atsiranda galimybė tirti įvairių metalų jonų prigimties ir jų frakcijų įtaką galutinių oksidinių fazių šiluminėms savybėms. Be to, šio dvikomponentinio oksido formavimosi ypatumai vaidina lemiamą vaidmenį jo kristalinės struktūros formavimuisi ir sukuriamoms joninio laidumo charakteristikoms. Todėl pradinių sintezės komponentų tarpusavio sąveika vandeniniuose tirpaluose, geliacijos proceso eiga ir gautų tarpinių junginių stabilumo tyrimai yra esminis raktas, kuris atveria plačias galimybes susiformuojančių galutinių keraminių junginių savitų ypatybių aiškinimui. Tokiu būdu susidariusių junginių ar tarpinių produktų struktūriniai komponentai yra efektyviai nustatomi panaudojant tokius tyrimų metodus kaip Rentgeno spindulių difrakcija (XRD) ir Raman spektroskopija (RS). Žinant tai, jog vandeninių druskų tirpalų analizė nėra paprastas uždavinys, todėl Raman spektroskopija yra galingas įrankis detaliam įvertinant vandeninio zolių-gelių metodo geliacijos eigoje vykstančius atskirų funkcinių grupių tarpusavio sąveikos struktūrinius vyksmus bei jų įtaką vandens molekulių koncentracijai. Tiesa, virpesinių modų identifikavimas yra pakankamai komplikotas, kadangi susiformavusių komponentų

struktūros yra labai sudėtingos. Nepaisant to, vandeninių lantano molibdato mišinių (zolių) Ramano sklaidos spektrų valentinių –OH funkcinių grupių virpesių srityje užregistruotų virpesinių juostų parametrai suteikia struktūrinės informacijos apie vandenį ir jo molekulių poveikį gautiesiems polimeriniams dariniams. Tokie tyrimai padeda nustatyti galutinio La₂Mo₂O₉ dvikomponentinio oksido susidarymo mechanizmą bei optimizuoti esminius sintezės parametrus, kurie nulemia jo galutines fizikines savybes bei leidžia pagrįsti potencialias jo taikymo galimybes tiek fundamentiniu, tiek pramoniniu aspektais.

Šiame darbe RS metodu analizuojami naujai susintetintų lantano molibdato tartratinų zolių struktūros koncentraciniai pokyčiai vandeniniuose mišiniuose iš Ramano sklaidos spektrų virpesinių juostų parametrų 300-3900 cm⁻¹ srityje pokyčių (1 pav.).



1 pav. Skirtingų lantano molibdato vandeninių mišinių kietosios (a, d) ir skystosios (b, c) frakcijų Ramano sklaidos spektrai 300-1550 cm⁻¹ srityje.

Reikšminiai žodžiai: lantano molibdatas, La₂Mo₂O₉, LAMO_X, Ramano sklaidos spektrai

Literatūra

- [1] Lacorre P., Goutenoire F. O., Bohnke O., Retoux R. & Laligant Y. Designing fast oxide-ion conductors based on La₂Mo₂O₉. Nature 404, 856–858 (2000). Doi:10.1038/35009069
- [2] Liu W., Pan W., Luo J., Godfrey A., Ou G., Wu H., Zhang W. Suppressed phase transition and giant ionic conductivity in La₂Mo₂O₉ nanowires. Nat. Commun. 6:8354. (2015). Doi: 10.1038/ncomms9354