

Sinteza i karakterizacija vanadata alkalnih metala sa elementima retkih zemalja

Anđela Jovanović



Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду

[ДР РГФ]

Sinteza i karakterizacija vanadata alkalnih metala sa elementima retkih zemalja | Anđela Jovanović | | 2024 | |

<http://dr.rgf.bg.ac.rs/s/repo/item/0008947>

Univerzitet u Beogradu
Rudarsko-geološki fakultet



Završni rad
master akademske studije

**Sinteza i karakterizacija vanadata alkalnih metala sa elementima
retnih zemalja**

Kandidat

Jovanović Anđela
G605/23

Mentor

dr Maja Roksić, docent

Beograd, septembar, 2024.

Komisija:

1. dr Maja Roksić, docent, mentor

Rudarsko-geološki fakultet, Beograd

2. dr Sabina Kovač, docent, član

Rudarsko-geološki fakultet, Beograd

3. dr Predrag Dabić, naučni saradnik, član

Rudarsko-geološki fakultet, Beograd

Datum odbrane: _____

REZIME

Predmet i cilj pisanja ovog rada su sinteza i karakterizacija vanadata alkalnih metala sa elementima retkih zemalja. Prilikom ovih istraživanja, ispitivan je sistem $REE_2O_3-V_2O_5-KF$, gde REE predstavlja trovalentni katjon izabranih elemenata retkih zemalja (Y, Sm, Eu, Gd, Er, Yb). Ovo istraživanje bazirano je na sintezi kristala, nakon čega su dobijeni kristali posmatrani pod binokularnom lupom, analizirani metodom rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu (XRPD) i metodom skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetske-disperzivnom spektroskopijom (SEM-EDS), kako bi se utvrdile karakteristike dobijenih kristala. Za sintezu kristala korištena je metoda rasta kristala iz visokotemperaturnih rastvora uz upotrebu fluksa. Prvi korak u pregledanju sintetisanog materijala bio je korištenje binokularne lupe. To podrazumeva određivanje osnovnih karakteristika sintetisanog materijala koje se tiču veličine, boje i oblika, kao i kvaliteta dobijenih kristala. Metodom rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu određen je fazni sastav produkata sinteze, dok je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetske-disperzivnom spektroskopijom određena morfologija i semi-kvantitativni hemijski sastav kristala.

U toku ovog istraživanja urađene su četiri serije sinteza. Rezultati rendgenske difrakcije na sintetisanom materijalu pokazali su da su tokom rada na ispitivanom sistemu uspešno sintetisane faze hemijske formule $K_3Y(VO_4)_2$, $K_3Eu(VO_4)_2$, $K_3Gd(VO_4)_2$, $K_3Er(VO_4)_2$ i $K_3Yb(VO_4)_2$ i to u formi monokristala, što je značajno za dalja ispitivanja. Nedvosmisleno su identifikovani monoklinični polimorfi $K_3Y(VO_4)_2$ i $K_3Yb(VO_4)_2$, koji kristališu u prostornoj grupi $C2/c$. Određivanje polimorfa $K_3Eu(VO_4)_2$, $K_3Gd(VO_4)_2$ i $K_3Er(VO_4)_2$ nije bilo moguće zbog nedovoljne količine kristalnog materijala, odnosno nedovoljnog broja i slabog intenziteta pikova koji prave razliku među njima. Ustanovljeno je da za sintetisana jedinjenja $K_3Y(VO_4)_2$, $K_3Gd(VO_4)_2$, $K_3Er(VO_4)_2$ i $K_3Yb(VO_4)_2$ ne postoje strukturni podaci, dok za jedinjenje $K_3Eu(VO_4)_2$ postoje strukturni podaci, ali samo sa polikristalnog materijala.

Ispitivan je uticaj promene uslova sinteze (prvenstveno brzine hlađenja i odnosa reaktanata) na rezultat sinteze, mogućnost rastvaranja produkata sinteze u toploj destilovanoj vodi, kao i mogućnost dobijanja dovoljno pouzdanih rezultata metodom rendgenske difrakcije i bez sprašivanja sintetisanog materijala.

Ključne reči: elementi retkih zemalja, sinteza kristala metodom fluksa, vanadati alkalnih metala, rendgenska difrakcija, SEM-EDS metoda.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	2
2.1 Elementi retkih zemalja	2
2.2 Sinteza minerala	4
2.2.1 Sinteza metodom fluksa	5
2.2.2 Kalijum-fluorid kao fluks	6
2.3 Metode ispitivanja	7
2.3.1 Metoda rendgenske difrakcije (na polikristalnom materijalu-prahu)	8
2.3.2 Metoda skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetsko- disperzivnom spektroskopijom (SEM-EDS)	9
3. EKSPERIMENTALNI DEO	11
3.1 Sinteza kristala uz upotrebu fluksa	11
3.1.1 Prva serija sinteza	15
3.1.2 Druga serija sinteza	15
3.1.3 Treća serija sinteza	16
3.1.4 Četvrta serija sinteza	17
3.2 Pregled materijala binokularnom lupom	17
3.3 Rendgenska difrakcija na polikristalnom materijalu (prahu)	18
3.4 Eksperimentalni uslovi SEM analize	19
4. REZULTATI	21
4.1 Rezultati pregleda produkata sinteza pod binokularnom lupom	21
4.2 Rezultati metode rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu	26
4.3 Rezultati SEM analize	33
5. DISKUSIJA	36
6. ZAKLJUČAK	41
LITERATURA	43
ZAHVALNOST	46

1. UVOD

Elementi retkih zemalja (ERZ) i njihova sintetička jedinjenja imaju sve veću primenu u industriji, nauci i tehnologiji. Različite nuklearne, metalurške, hemijske, katalitičke, električne, magnetne i optičke karakteristike ovih elemenata dovele su do njihove velike primene. Sintetisanje jedinjenja ovih elemenata u kontrolisanim laboratorijskim uslovima omogućilo bi dobijanje visokokvalitetnih kristala sa dobrim fizičko-hemijskim karakteristikama.

Ovaj master rad se fokusira na sintezu i karakterizaciju vanadata alkalnih metala sa elementima retkih zemalja. Ispitivan je sistem $REE_2O_3-V_2O_5-KF$, gde *REE* predstavlja okside trovalentnih katjona elemenata retkih zemalja (Y, Sm, Gd, Eu, Er, Yb). Preliminarni rezultati pokazali su da se metodom rasta kristala uz upotrebu fluksa mogu uspešno sintetisati kvalitetni monokristali pogodni za dalja ispitivanja.

Pregledom literature može se uočiti velika raznovrsnost ove grupe jedinjenja kako u hemijskom sastavu tako i u pogledu strukture. Zbog relativno malih, ali sistematskih razlika u jonskim radijusima elemenata retkih zemalja, određene strukture mogu ugraditi više različitih jona ovih elemenata.

Cilj ovog rada jeste istraživanje uticaja različitih oksida elemenata retkih zemalja na strukturu i morfologiju sintetisanih kristala, kao i utvrđivanje faznog sastava dobijenih jedinjenja. Rezultati ovih istraživanja doprinose boljem razumevanju procesa kristalizacije vanadata sa elementima retkih zemalja.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 Elementi retkih zemalja

Elementi retkih zemalja (skraćeno ERZ ili REE, od engleskog naziva „*rare earth elements*”) su grupa od sedamnaest hemijskih elemenata koji uključuju petnaest lantanoida, kao i skandijum i itrijum, koji ne pripadaju grupi lantanoida, ali se zbog hemijske sličnosti sa lantanoidima svrstavaju u ovu grupu (tabela 2.1). Serija lantanoida je dobila naziv po prvom članu (lantanu), sa kojim svi ostali elementi imaju veliku sličnost. Ovoj grupi pripadaju elementi od rednog broja 57 do rednog broja 71. Ovi elementi predstavljaju izuzetak u periodnom sistemu kao grupa elemenata koji sa porastom atomskog broja popunjavaju unutrašnje, a ne spoljašnje elektronske ljuske (Prelević, 2021). Obzirom na to, kod ovih elemenata prilikom porasta atomskog broja dolazi do smanjenja jonskog radijusa. Elementi retkih zemalja imaju identičnu elektronsku konfiguraciju spoljašnje elektronske ljuske, pa je samim tim i njihova hemijska sličnost velika. Osnovna podela elemenata retkih zemalja je na lake (*eng. LREE – light rare-earth elements*) i teške elemente (*eng. HREE – heavy rare-earth elements*). U lake elemente retkih zemalja spadaju elementi od lantana do samarijuma, njihova atomska masa je manja od 153, odlikuje ih veći jonski radijus, veća rastvorljivost i alkalnost. U lake elemente se ubrajaju La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm i Eu. Teški elementi retkih zemalja imaju veću atomsku masu, manji jonski radijus, umerenu rastvorljivost i malu alkalnost. Među njih se ubrajaju Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu. Lantanoidi predstavljaju grupu elemenata periodnog sistema, koja je prepoznatljiva po izrazitoj međusobnoj sličnosti u pogledu fizičkih, hemijskih i geohemijskih karakteristika (Tyler, 2004; Panichev, 2015; Voncken, 2016). Ono što je zajedničko za ove elemente jeste oksidaciono stanje +3, koje je najčešće oksidaciono stanje kod svih lantanoida, dok neki mogu imati oksidacioni broj +2 i +4 (Voncken, 2016; tabela 2.1). Ovi elementi su izuzetno elektropozitivni i formiraju jonska jedinjenja.

Tabela 2.1. Osnovne hemijske karakteristike elemenata retkih zemalja.

<i>naziv</i>	simbol	atomska broj	maseni broj	tipična oksidaciona stanja (Voncken, 2016)
<i>skandijum</i>	Sc	21	44,956	+3
<i>itrijum</i>	Y	39	88,906	+3
<i>lantan</i>	La	57	138,91	+3
<i>cerijum</i>	Ce	58	140,12	+3, +4
<i>prazeodimijum</i>	Pr	59	140,91	+3, +4
<i>neodimijum</i>	Nd	60	144,24	+3
<i>prometijum</i>	Pm	61	144,91	+3
<i>samarijum</i>	Sm	62	150,36	+2, +3
<i>europijum</i>	Eu	63	151,96	+2, +3
<i>gadolinijum</i>	Gd	64	157,25	+3
<i>terbijum</i>	Tb	65	158,93	+3, +4
<i>disprozijum</i>	Dy	66	162,50	+3
<i>holmijum</i>	Ho	67	164,93	+3
<i>erbijum</i>	Er	68	167,26	+3
<i>tulijum</i>	Tm	69	168,93	+3
<i>iterbijum</i>	Yb	70	173,05	+2, +3
<i>lutecijum</i>	Lu	71	174,97	+3

Lantanoidna kontrakcija ili kontrakcija lantanoida je jedan od značajnijih fenomena koji se vezuje za ovu grupu elemenata. To podrazumeva smanjenje jonskog radijusa sa povećanjem atomske težine elemenata (lantan ima najveći, a lutecijum najmanji jonski radijus). Lantanoidi se u prirodi javljaju zajedno, obzirom da su najčešće trovalentni i imaju sličan jonski radijus. Kada su u pitanju minerali elemenata retkih zemalja, najveći procenat čine silikati (43 %), karbonati (23 %), oksidi (14 %), fosfati i pojedine oksihidrosoli (14 %) (Migaszewski & Gałuszka, 2015). Ovi elementi su rasprostranjeni u Zemljinoj kori, ali u vreme njihovog otkrića oksidi ovih elemenata smatrani su retkim, pa odatle i naziv *retke zemlje*. Najzastupljeniji ERZ u Zemljinoj kori su La i Ce, dok su najmanje zastupljeni Tm i Lu.

2.2 Sinteza minerala

Sinteza minerala podrazumeva stvaranje mineralnih materijala u kontrolisanim laboratorijskim uslovima, radi dobijanja određenih mineralnih vrsta ili poboljšanja određenih karakteristika minerala. Ovaj proces podrazumeva kombinovanje hemijskih supstanci pod određenim termodinamičkim uslovima, simulirajući uslove koji su zastupljeni prilikom formiranja minerala u prirodi. Minerali dobijeni postupcima sinteze nazivaju se sintetički minerali (nose prefiks sintetički). Pažljivim planiranjem i izvođenjem procesa sinteze, mogu se dobiti minerali željenih osobina, što je od suštinskog značaja za razumevanje uslova nastanka minerala u prirodi, kao i za njihovu primenu u različitim industrijskim granama. Sintetičko drago kamenje i simulanti su često visokog kvaliteta i dobro oponašaju prirodne minerale – mogu biti besprekorni i savršenije oblikovani od prirodnog dragog kamenja (Perkins, 2020).

Za procese sinteze minerala mogu se koristiti različite metode, u zavisnosti od toga koji sintetički mineral je predmet sinteze. Različiti minerali imaju drugačije termodinamičke uslove nastanka pa se samim tim i razlikuju metode koje se koriste prilikom njihove sinteze.

2.2.1 Sinteza metodom fluksa

Sinteza kristala metodom fluksa (uz upotrebu fluksa) predstavlja značajnu metodu za dobijanje različitih minerala, kao i dragog kamenja. Glavna prednost ove metode ogleda se u mogućnosti rasta kristala na temperaturama znatno nižim od temperature kristalizacije tih faza. Granice onoga što se može postići u pogledu veličine i kvaliteta često su određene osobinama fluksa i načinom na koji fluks interaguje sa rastvorenim jedinjenjem na visokim temperaturama (Tachibana, 2017). Da bi se fluks koristio prilikom sinteze minerala, mora imati određene karakteristike poput: velike rastvorljivosti, osetne promene rastvorljivosti sa promenom temperature, nisku tačku topljenja, nisku isparljivost i nisku viskoznost pri temperaturama rasta, da neće reagovati sa posudom u kojoj se odvija eksperiment, da se lako odvaja od formiranih kristala, da ga odlikuje niska toksičnost, dostupnost u čistom obliku po niskoj ceni, itd (Elwell & Scheel, 1975).

Fluks treba da doprinese slabljenju hemijskih veza između rastvorenih jona i formiranju novih veza sa rastvorenom supstancom. Ovo svojstvo doprinosi efikasnom procesu rasta kristala. Takođe, prisustvo hemijskih razlika sprečava ugradnju fluksa i formiranje čvrstih rastvora. Najpopularniji fluksevi obuhvataju vrlo velike (Pb^{2+} , Bi^{3+}) ili vrlo male jone (B^{3+}). Međutim, nekad je poželjno da fluks ima ulogu reaktanta, odnosno da se inkorporira u strukturu jedinjenja i takav fluks se naziva reaktivni fluks.

Optimalna količina fluksa omogućava kristalu da pliva u fluksu. Ovo obezbeđuje kontrolisan rast kristala i minimalizuje strukturne defekte. Niska tačka topljenja fluksa omogućava rast kristala na nižim temperaturama, smanjujući strukturne nedostatke i kontaminaciju iz posude. Ova karakteristika takođe omogućava upotrebu ekonomičnijih materijala za zaštitu posude i peći. Smanjena isparljivost fluksa pri temperaturama rasta doprinosi kontroli kvaliteta kristala. Previše isparavanja može dovesti do nekontrolisane nukleacije, dok umereni gubici mogu poboljšati prinos i kvalitet kristala.

Fluks niske viskoznosti podstiče difuzno kretanje atoma, što doprinosi homogenizaciji strukture. Takođe, fluks ne sme reagovati sa posudom u kojoj se odvija

eksperiment kako bi se izbegla kontaminacija, što može uzrokovati curenje vrućeg rastvora ili inkorporaciju materijala iz posude u kristale. Poželjno je i da postoje sredstva za lako odvajanje zaostalog fluksa od iskristalisalog materijala, što se često postiže korištenih vodenih reagensa poput HNO_3 , HCl ili NaOH . Osim toga, fluks treba da ima malu toksičnost kako bi se obezbedilo sigurno okruženje tokom procesa sinteze s obzirom na potencijalno toksične supstance poput Pb i Cd . Dostupnost fluksa po niskoj ceni je važna, posebno uzimajući u obzir da cena zavisi od čistoće. Niska cena može biti ključna u ekonomičnom sprovođenju eksperimenata, mada se čistoća takođe smatra važnim faktorom u postizanju željenih rezultata.

Jedna od mana metode je pojava inkluzija u kristalima, ali da bi se to sprečilo, potrebno je kontrolisati brzinu rasta i koristiti odgovarajući fluks. Neki od flukseva koji se najčešće koriste prilikom sinteza su KF , CaCl_2 , BaCl_2 , KBO_2 , NaF , NaCl , PbO , B_2O_3 , BiF_3 , NaBO_2 ...

2.2.2 Kalijum-fluorid kao fluks

Kalijum-fluorid (KF) je važan fluks zbog svoje sposobnosti da modifikuje fizičko-hemijske osobine reaktanata. Omogućava snižavanje tačke topljenja jedinjenja, promenu viskoznosti, katalizu hemijskih reakcija, termodinamičku stabilnost i uklanjanje nečistoća. Kada je u pitanju snižavanje tačke topljenja, kalijum-fluorid efikasno snižava temperaturu topljenja silikatnih i oksidnih sistema (Tachibana, 2017). KF utiče na smanjenje viskoznosti rastopa, omogućavajući lakši transport jona i olakšavajući segregaciju mineralnih faza. Ova osobina fluksa ima veliku ulogu kada je u pitanju kristalizacija i segregacija faza. Uloga KF kao katalizatora u različitim hemijskim reakcijama je značajna. On utiče na poboljšanje kinetike reakcija, ubrzavajući procese poput redukcije oksida ili formiranje novih faza. Kalijum-fluorid doprinosi stabilizaciji termodinamičkih uslova u sistemu, omogućavajući kontrolisane promene faza i postizanje ravnoteže pri nižim temperaturama. Zbog svojih karakteristika, smatra se izuzetno korisnim fluksom u laboratorijskim i industrijskim primenama, sintezi novih minerala, poboljšanju metalurških procesa i analitičkoj hemiji.

2.3 Metode ispitivanja

Metode koje su upotrebljene za ispitivanje strukturnih i fizičko-hemijskih osobina materijala su metoda rendgenske difrakcije na polikristalnom uzorku i SEM-EDS analiza, dok je za preliminarni pregled sintetisanog materijala korištena binokularna lupa. Ova ispitivanja rađena su u Laboratoriji za kristalografiju i Laboratoriji za skenirajuću elektronsku mikroskopiju koje se nalaze na Departmanu za mineralogiju, kristalografiju, petrologiju i geochemiju, na Rudarsko-geološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Prvi korak u utvrđivanju kvaliteta materijala dobijenog sintezama bio je posmatranje uzoraka pod binokularnom lupom. Svi sintetisani uzorci pregledani su uz pomoć binokularne lupe Motic DM143 series (slika 2.1). Binokularna lupa je vrsta optičkog mikroskopa namenjena za posmatranja pri malim uvećanjima. Korišćenje binokularne lupe omogućava da se procene morfološke karakteristike, kao što su veličina, oblik, boja, kristalne forme, pukotine, površina uzorka... Takođe, može služiti za praćenje eventualnih promena u slučaju rastvorljivosti ili nepostojanosti na vazduhu.



Slika 2.1. Binokularna lupa, Motic DM143 series.

2.3.1 Metoda rendgenske difrakcije (na polikristalnom materijalu-prahu)

Metoda rendgenske difrakcije je nedestruktivna eksperimentalna metoda za identifikaciju kristalnih faza u svim vrstama čvrstih materijala. Zasniva se na upotrebi rendgenskih zraka i njihovoj difrakciji. U zavisnosti od prirode materijala odnosno uzorka, postoje dve metode rendgenske difrakcije – rendgenska difrakcija na monokristalu (eng. *SC-XRD – single-crystal X-ray diffraction*), i rendgenska difrakcija na polikristalnom materijalu (eng. *PXRD – powder X-ray diffraction*). Polikristalni materijal podrazumeva materijal u prašenom obliku koji se sastoji od istovrsnih ili raznovrsnih sitnih kristala. Ova metoda se najčešće koristi kada se ispituje fazni sastav uzorka, zastupljenost prisutnih faza i kristalna struktura. Ukoliko se metoda rendgenske difrakcije koristi za određivanje prisutnih faza, to je kvalitativna rendgenska analiza. Kvantitativnom analizom određuju se maseni udeli kristalnih faza. Rendgensko zračenje se koristi za ispitivanje kristalne strukture materijala zbog talasne dužine koja odgovara međuatomskom rastojanju u kristalima. Rendgenski zraci imaju visoku frekvenciju ($3 \cdot 10^{16}$ do $3 \cdot 10^{19}$ Hz), malu talasnu dužinu (0,01 do 10 nm) i visoku energiju (120 eV do 120 keV).

Njihova talasna dužina, slična veličini atoma, omogućava precizno određivanje strukturnog uređenja atoma i molekula. Usled visoke prodornosti, neophodne su zaštitne mere zbog potencijalne štetnosti po zdravlje. Difraktometar za prah koristi se za dobijanje difraktograma polikristalnog materijala (dijagrama praha) i on je prikazan na slici 2.2. Ključna komponenta ovog uređaja je rendgenska cev koja proizvodi rendgensko zračenje. Pored rendgenske cevi, difraktometar za prah, kao glavne delove, sadrži generator (izvor visokog napona), goniometar, detektor, sistem za hlađenje i jedinicu za kontrolu. Princip rada difraktometra započinje tako što rendgenski zraci iz rendgenske cevi prolaze kroz divergentni prorez. Suženi rendgenski zrak potom pada na prašeni uzorak postavljen na nosaču u osi goniometra. Difraktovani zraci sa površine uzorka prolaze kroz prijemne proreze i ulaze u detektor, koji se kreće konstantno po

difraktometarskom krugu oko ose goniometra. Difraktogram praha predstavlja rezultat snimanja polikristalnog materijala na difraktometru za prah, odnosno rezultat dejstva rendgenskih zraka na polikristalnom materijalu. Svaki difraktogram praha sastoji se od pikova koji imaju karakterističan intenzitet, položaj i širinu na poluvisini. Položaj pika definiše se uglom 2θ ($^{\circ}$), i on zavisi od talasne dužine rendgenskog zračenja. Svaka kristalna faza ima svoj karakterističan difraktogram sastavljen od niza pikova različitih intenziteta (Erić, 2019).

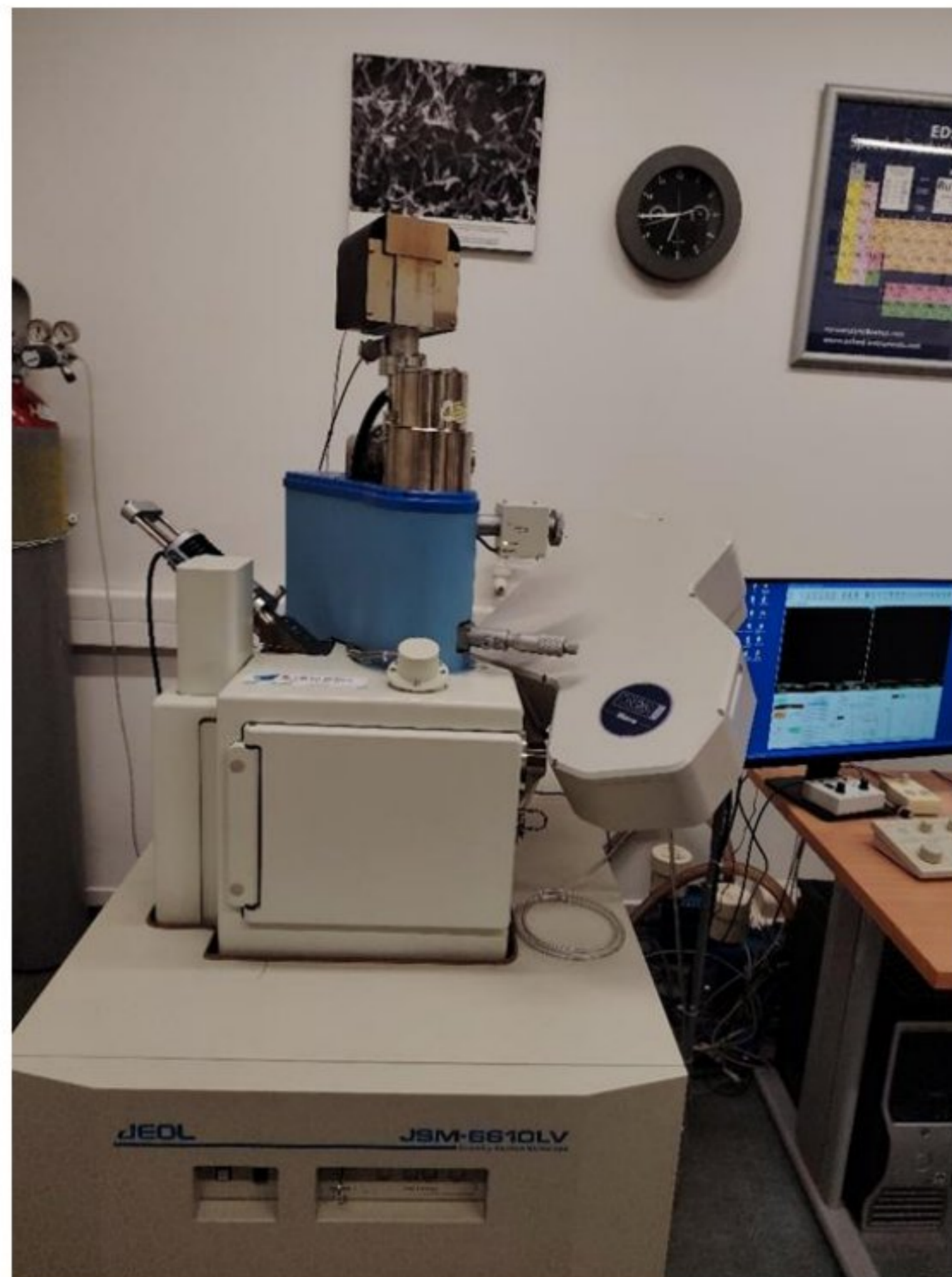


*Slika 2.2. Rendgenski difraktometar za prah Rigaku Smartlab.
(Laboratorija za kristalografiju, Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet)*

2.3.2 Metoda skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetske-disperzivnom spektroskopijom (SEM-EDS)

Skenirajuća elektronska mikroskopija dopunjena sa energetske-disperzivnom spektroskopijom (SEM-EDS) koristi se za posmatranje i karakterizaciju čvrstih materijala na milimetarskoj do nanometarskoj skali, sa uvećanjem do 300.000 puta. Osnovni delovi SEM-a su elektronski top, kolona, detektor za sekundarne elektrone, detektor za povratno-rasute elektrone i komora za uzorke (slika 2.3). Elektronski top

generiše snažan izvor elektrona putem zagrevanja filamenta (najčešće volframskog) na temperaturu između 2000–2700 K. Veneltova kapa usmerava emitovane elektrone ka anodi koja ima prorez kroz koji prolaze do kolone. Elektronski snop se smanjuje proporcionalno, kako bi odgovarao veličini uzorka. Emitovani elektroni, kada interaguju sa uzorkom, proizvode sekundarne elektrone, povratno-rasute elektrone i karakteristično rendgensko zračenje. Interakcija primarnog snopa zavisi od vrste materijala i jačine snopa, što se može kontrolisati naponskim ubrzanjem. Sekundarni elektroni nastaju pri neelastičnim sudarima primarnih elektrona sa elektronima iz uzorka, dok povratno-rasuti elektroni nastaju pri elastičnim sudarima. Hemijski elementi sa većim atomskim brojem proizvode više povratno-rasutih elektrona. Uzorci za SEM, EDS i WDS analize često se naparavaju, najčešće ugljenikom ili zlatom, dok se metali obično ne naparavaju jer su provodni i omogućavaju normalno funkcionisanje analize.



Slika 2.3 Skenirajući elektronski mikroskop. (Laboratorija za skenirajuću elektronsku mikroskopiju, Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet)

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Kristalni materijal je dobijen postupkom sinteze metodom fluksa. Sintetisani materijal pregledan je pomoću binokularne lupe da bi se odredile njegove osnovne karakteristike (veličina, boja i oblik), proverio kvalitet dobijenih kristala i izdvojio materijal za dalja ispitivanja. Karakterizacija sintetisanog materijala urađena je metodom rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu i metodom skenirajućeg elektronskog mikroskopa sa energetske-disperzivnom spektroskopijom. Eksperimentalni uslovi opisani su u ovom poglavlju.

3.1 Sinteza kristala uz upotrebu fluksa

Sve kristalne faze dobijene su postupkom sinteze pomoću metode fluksa uz upotrebu hemikalija koje su navedene u tabeli 3.1. Proces sinteze kristala urađen je upotrebom oksida elemenata retkih zemalja, vanadijum-oksida i upotrebom kalijum-fluorida (KF) kao fluksa. Elementi retkih zemalja dodavani su u obliku trovalentnih oksida. Prilikom sinteza kao fluks je korišteno jedinjenje kalijum-fluorid, čija je temperatura topljenja 858 °C, temperatura ključanja 1502 °C, gustina 2,48 g/cm³ i koji je rastvorljiv u vodi. Postupak sinteze kristala podrazumeva pripremu reaktanata, dodavanje fluksa, zagrevanje i topljenje, kristalizaciju i hlađenje i izdvajanje kristala.

U toku izrade ovog rada urađeno je ukupno 16 sinteza, koje su prema uslovima svrstane u četiri serije sinteza. Prva i druga serija sinteza razlikovale su se u brzini hlađenja. U trećoj i četvrtoj seriji sinteza korišteni su isti uslovi kao i u prvoj seriji sinteza, samo je odnos oksida retke zemlje i vanadijum-oksida manjan (1:20 u trećoj i 1:40 u četvrtoj seriji, u poređenju sa odnosom 1:2 u prvoj i drugoj seriji, tabela 3.6).

Tabela 3.1. Spisak hemikalija korištenih u sintezama.

r. br.	hemikalija	proizvođač	stepen čistoće
1	Sm ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,99 %
2	Eu ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,99 %
3	Gd ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,99 %
4	Er ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,99 %
5	Yb ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,99 %
6	Y ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,99 %
7	KF	Centrohem	99 %
8	V ₂ O ₅	Merck	99 %

Priprema reaktanata podrazumeva dodavanje oksida retke zemlje, vanadijum-oksida i kalijum-florida koji se pažljivo pomešaju u tačno definisanim odnosima (tabele 3.2, 3.3, 3.4 i 3.5) kako bi se dobila faza (jedinjenje) željenog sastava (slika 3.1). Ova jedinjenja predstavljaju polaznu tačku za proces sinteze, a potrebna količina je izmerena na analitičkoj vagi (slika 3.2).



Slika 3.1 Priprema za postupak sinteze.



Slika 3.2 Analitička vaga za precizno merenje mase jedinjenja koja se koriste za sintezu.

Dodavanje fluksa podrazumeva dodavanje kalijum-fluorida u smešu da bi smanjio tačku topljenja polaznih reaktanata i omogućio lakši rast kristala, između ostalog (slika 3.3). Nakon merenja svih potrebnih reaktanata, smeša se prenosi u platinski lončić. Platinske posude korištene su za sinteze zbog svojih brojnih povoljnih karakteristika (Bhat, 2014).



Slika 3.3 Materijal pripremljen za sintezu.

Zagrevanje i topljenje su procesi koji slede nakon što su sva jedinjenja pomešana. Smeša se postavlja u odgovarajuću reakcionu posudu (platinski lončić) i stavlja se u peć za sintezu (slike 3.4 i 3.5). Temperatura se postepeno povećava kako bi se omogućilo topljenje komponenata.



Slike 3.4 i 3.5 Uzorci smešteni u peći.

Prilikom dostizanja određene temperature, dolazi do topljenja smeše nakon čega sledi proces kristalizacije. Temperatura se postepeno snižava, omogućavajući formiranje kristala. Posuda se hladi, a potom se kristali izdvajaju iz platinskog lončića. Sledeće je ispiranje i sušenje, koje podrazumeva ispiranje uzoraka destilovanom vodom nakon čega se oni suše na vazduhu.

3.1.1 Prva serija sinteza

Prva serija sinteza obuhvatila je sinteze sa oznakama AJ1-1, AJ1-2, AJ1-3, AJ1-4, AJ1-5 i AJ1-6. Molarni odnos oksida retke zemlje i vanadijum-oksida bio je 1:2 (tabela 3.2). Početna temperatura sinteze iznosila je 25 °C, dok je brzina zagrevanja bila 200 °C/h da bi se dostigla temperatura od 1000 °C. Uzorak je zadržan na ovoj temperaturi 10 h, nakon čega je temperatura snižavana brzinom od 5 °C/h kako bi se dostigla temperatura od 750 °C. Nakon toga, temperatura je snižavana brzinom od 100 °C/h dok nije dostignuta temperatura od 25 °C.

Tabela 3.2. Mase reaktanata korištenih u prvoj seriji sinteza.

oznaka sinteze	REE-oksid	$m(REE_2O_3)$ [g]	$m(V_2O_5)$ [g]	$m(KF)$ [g]
AJ1-1	Y ₂ O ₃	0,0051	0,0088	1,1792
AJ1-2	Sm ₂ O ₃	0,0056	0,0061	1,0595
AJ1-3	Eu ₂ O ₃	0,0058	0,0061	1,0821
AJ1-4	Gd ₂ O ₃	0,0051	0,0051	1,1984
AJ1-5	Er ₂ O ₃	0,0052	0,0060	1,0766
AJ1-6	Yb ₂ O ₃	0,0055	0,0053	1,0817

3.1.2 Druga serija sinteza

Druga serija sinteza obuhvatila je sinteze sa nazivom AJ1-7 i AJ1-8. Molarni odnos oksida elementa retke zemlje i vanadijum-oksida je ostao nepromenjen. Mase korištenih reaktanata prikazane su u tabeli 3.3. Početna temperatura sinteze iznosila je 25 °C, brzina zagrevanja 200 °C/h, da bi se dostigla temperatura od 1000 °C.

Uzorak je zadržan na ovoj temperaturi 10 h, nakon čega je temperatura snižavana brzinom od 2 °C/h kako bi se dostigla temperatura od 750 °C. Nakon toga, temperatura je snižavana gradijentom od 100 °C/h dok nije dostignuta temperatura od 25 °C.

Tabela 3.3. Mase reaktanata korištenih u drugoj seriji sinteza.

oznaka sinteze	REE-oksid	$m(REE_2O_3)$ [g]	$m(V_2O_5)$ [g]	$m(KF)$ [g]
AJ1-7	Er ₂ O ₃	0,0054	0,0050	1,0386
AJ1-8	Yb ₂ O ₃	0,0050	0,0045	1,0313

3.1.3 Treća serija sinteza

Treća serija sinteza obuhvatila je sinteze sa oznakama AJ2-1, AJ2-2, AJ2-3, AJ2-4, AJ2-5 i AJ2-6. Oksidi elemenata retkih zemalja i vanadijum-oksid dodati su u molarnom odnosu 1:20 (tabela 3.4). Početna temperatura sinteze iznosila je 25 °C. Postepeno je povećavana kako bi se omogućilo topljenje komponenata (200 °C po satu) do 1000 °C. Potom je temperatura snižavana za 5 °C/h, kako bi se dostigla temperatura od 750 °C. Nakon toga, snižavana je brzinom od 100 °C/h, kako bi se na kraju dostigla temperatura od 25 °C (sobna temperatura).

Tabela 3.4. Mase reaktanata korištenih u trećoj seriji sinteza.

oznaka sinteze	REE-oksid	$m(REE_2O_3)$ [g]	$m(V_2O_5)$ [g]	$m(KF)$ [g]
AJ2-1	Sm ₂ O ₃	0,0211	0,2203	1,0751
AJ2-2	Y ₂ O ₃	0,0227	0,3651	1,2697
AJ2-3	Yb ₂ O ₃	0,0243	0,2270	1,2875
AJ2-4	Eu ₂ O ₃	0,0160	0,1660	1,1475
AJ2-5	Er ₂ O ₃	0,0217	0,2087	1,0725
AJ2-6	Gd ₂ O ₃	0,0112	0,1330	1,1054

3.1.4 Četvrta serija sinteza

Četvrta serija sinteza uključila je sinteze čije su oznake bile AJ2-7 i AJ2-8. Sinteze u kojima su korišteni iterbijum-oksidi i itrijum-oksidi iz treće serije sinteza urađene su još jednom, ali ovog puta sa drugačijim odnosom reaktanata (tabela 3.5). Termodinamički uslovi ove sinteze ostali su nepromenjeni, ali je odnos ovog puta bio 1:40 (u korist vanadijum-oksida).

Tabela 3.5. Mase reaktanata korištenih u četvrtoj seriji sinteza.

oznaka sinteze	REE-oksidi	$m(REE_2O_3)$ [g]	$m(V_2O_5)$ [g]	$m(KF)$ [g]
AJ2-7	Yb ₂ O ₃	0,0246	0,4541	1,0778
AJ2-8	Y ₂ O ₃	0,0267	0,8119	1,1025

Tabela 3.6. Uslovi sinteza.

sinteza	T_0 [°C]	v_1 [°C/h]	T_1 [°C]	t [h]	v_2 [°C/h]	T_2 [°C]	v_3 [°C/h]	T_3 [°C]	REE ₂ O ₃ : V ₂ O ₅
1. serija	25	200	1000	10	5	750	100	25	1:2
2. serija	25	200	1000	10	2	750	100	25	1:2
3. serija	25	200	1000	10	5	750	100	25	1:20
4. serija	25	200	1000	10	5	750	100	25	1:40

Legenda: T_0 – početna temperatura, v_1 – brzina zagrevanja, T_1 – maksimalna dostignuta temperatura, t – vreme zadržavanja na T_1 , v_2 i T_2 – brzina i dostignuta temperatura u prvom stepenu hlađenja, v_3 – brzina hlađenja do krajnje temperature (t_3)

3.2 Pregled materijala binokularnom lupom

Binokularna lupa upotrebljena je za proveru kvaliteta materijala nakon sinteze, kao i za opis opštih karakteristika kristala poput veličine, oblika, boje, pukotina na površini. Sintetisani materijal posmatran je u Petrijevim staklenim posudama. Produkti sinteze pregledani su u stanju u kakvom su dobijeni iz sinteze (bez dodatne obrade). Donje osvetljenje, koje omogućava probijanje svetlosti kroz kristal, omogućilo je lakše raspoznavanje monokristala. Povezivanjem na kameru dobijene su slike svih sintetisanih kristala.

3.3 Rendgenska difrakcija na polikristalnom materijalu (prahu)

Produkti sinteza ispitani su metodom rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu (eng. *PXRD*– powder X-ray diffraction) radi provjere faznog sastava. Ispitivanja su vršena na difraktometru za prah Rigaku SmartLab koji se nalazi u Laboratoriji za kristalografiju (Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet). Korišteno je rendgensko zračenje sa antikatode bakra (talasne dužine $CuK\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$). Radni napon na cevi je bio 40 kV, dok je jačina struje bila 30 mA. Korišten je 1D strip detektor D/teX Ultra 250. Uzorci su ispitani prema uslovima navedenim u tabeli 3.7.

Tabela 3.7. Uslovi snimanja uzoraka na rendgenskom difraktometru.

sinteza	oznaka uzoraka	opseg 2θ [°]	brzina snimanja [°/min]	korak [°]
1. serija	AJ1-1	10–60	10	0,01
	AJ1-2, AJ1-3, AJ1-4, AJ1-5, AJ1-6	10–60	5	0,01
2. serija	AJ1-7, AJ1-8	10–60	5	0,01
3. serija	AJ2-1, AJ2-2, AJ2-3 (pre rastvaranja)	4–60	10	0,01
	AJ2-1, AJ2-2, AJ2-3, AJ2-4, AJ2-5, AJ2-6 (nesprašeni i prah)	10–65	10	0,01
4. serija	AJ2-7, AJ2-8 (nesprašeni i prah)	10–65	10	0,01

Zbog male količine materijala u sintezama iz prve i druge serije materijal je mehanički izdvojen i bez sprašivanja snimljen na difraktometru za prah.

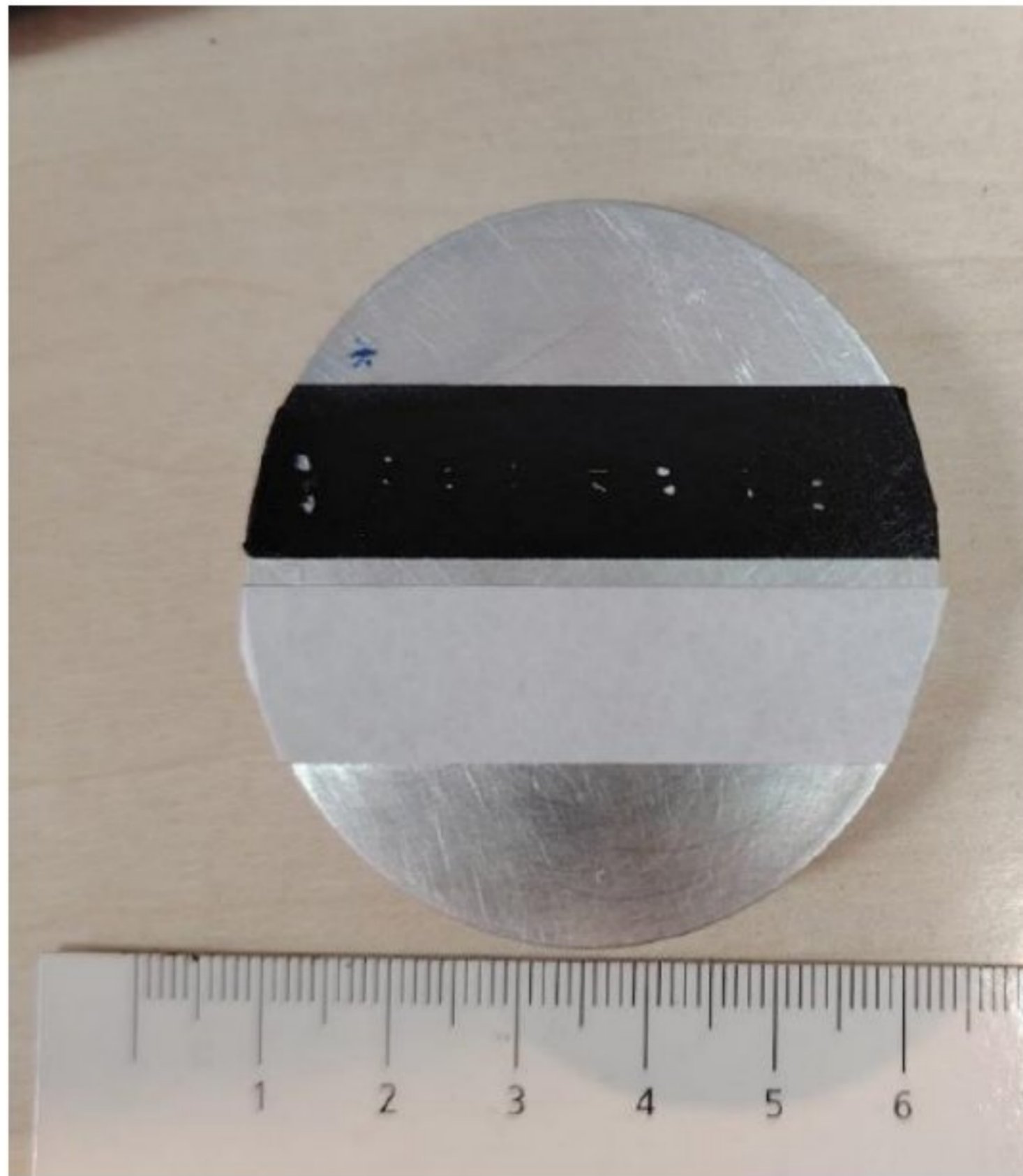
Materijal iz sinteza AJ2-1, AJ2-2 i AJ2-3 snimljen je bez ikakvog naknadnog tretmana (rastvaranja i sprašivanja materijala). Potom je materijal iz svih osam sinteza iz treće i četvrte serije rastvoren u toploj destilovanoj vodi i osušen. Tako dobijeni materijal prvo je bez sprašivanja snimljen, da bi se stekao uvid u produkte sinteze bez mehaničke destrukcije materijala.

Potom je deo materijala iz svake od sinteza spraošen, osim sinteze AJ2-8, u kojoj je bilo dovoljno materijala da se odvojeno spraoše dve vrste monokristala različitog habitusa.

Na osnovu dobijenih položaja difrakcionih maksimuma, vrednosti međupljosnih rastojanja d za sve refleksije hkl , odgovarajućih vrednosti relativnih intenziteta I/I_{\max} i upoređivanjem sa literaturnim podacima i ICDD standardima/karticama (eng. *The International Centre for Diffraction Data* – Međunarodni centar za difrakcione podatke), identifikovane su prisutne kristalne faze. Dobijeni podaci obrađeni su pomoću programa Rigaku PDXL 2, verzija 2.8.4.0. (Rigaku, 2007), a za identifikaciju faza korištena je PDF-2 2016 baza podataka (Gates-Rector & Blanton, 2019).

3.4 Eksperimentalni uslovi SEM analize

Metoda skenirajuće elektronske mikroskopije zajedno sa energetsko-disperzivnom spektroskopijom korištena je za morfološku i hemijsku karakterizaciju dobijenih monokristala. Analize monokristala izvršene su na instrumentu Jeol JSM-6610LV opremljenim sa energetsko-disperzivnim spektrometrom Oxford INCA Energy 350 EDS detektorom, koji se nalazi u Laboratoriji za skenirajuću elektronsku mikroskopiju (Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet). Kristali su zalepljeni na nosač dvostrano lepljivom ugljeničnom trakom (slika 3.6). Svi tako pripremljeni uzorci su pre analiziranja prekriveni tankim slojem ugljenika na odgovarajućem neparivaču da bi se obezbedila elektroprovodljivost uzorka (slika 3.7). Nakon neparavanja, uzorak je smešten u komoru elektronskog mikroskopa (slika 3.8).



Slika 3.6. Kristali zalepljeni ugljeničnom trakom na nosač.



Slika 3.7. Uređaj za naparavanje ugljenikom.



3.8. Uzorak u komori skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

Prilikom analiziranja uzoraka EDS detektorom, parametri samog uređaja bili su sledeći: izvor zračenja bio je pod strujom od $76 \mu\text{A}$, naponom 20 kV , dužina trajanja analize (tačke ili polja) 30 s , dok je širina elektronskog snopa na uzorku bila $1\text{-}3 \mu\text{m}$.

4. REZULTATI

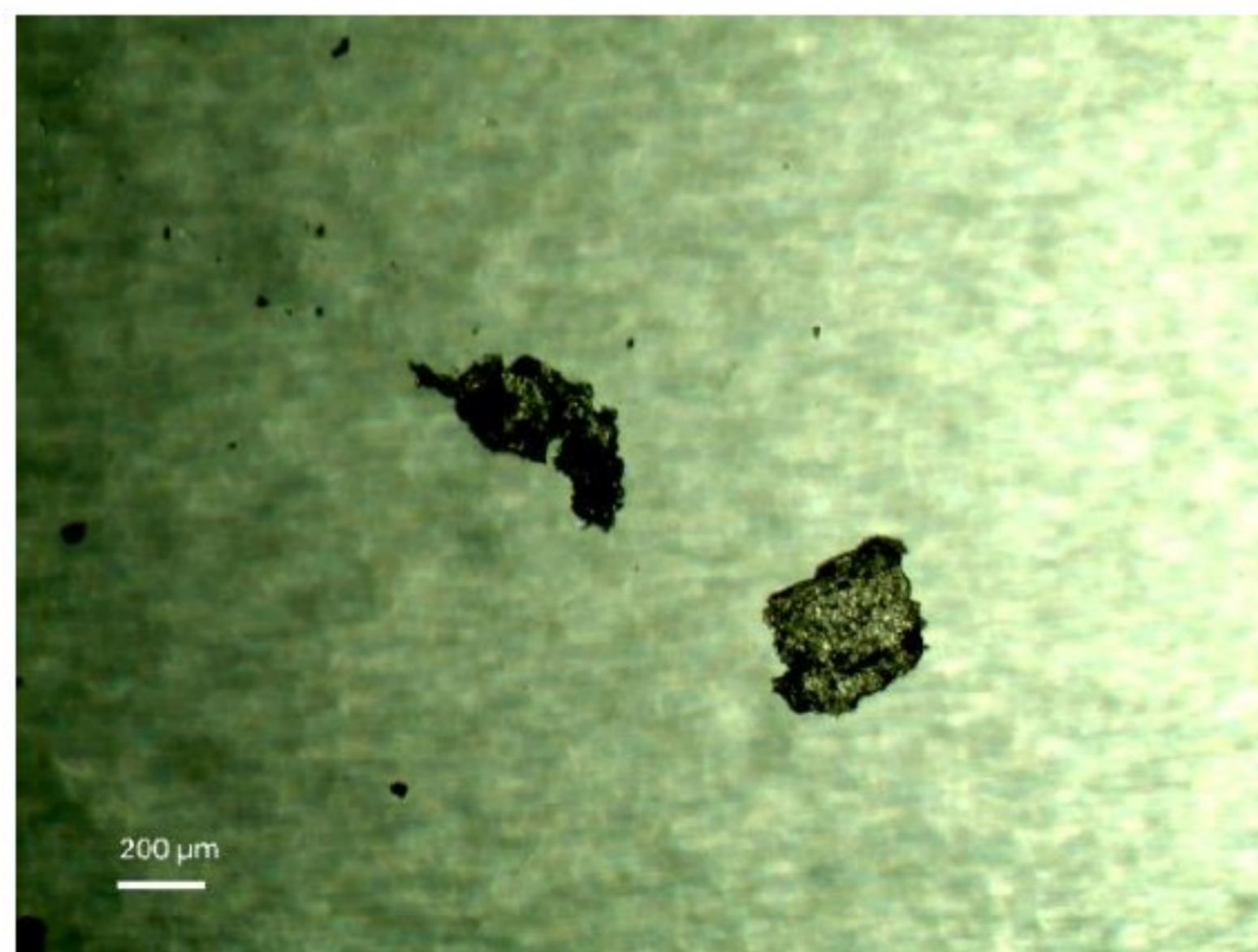
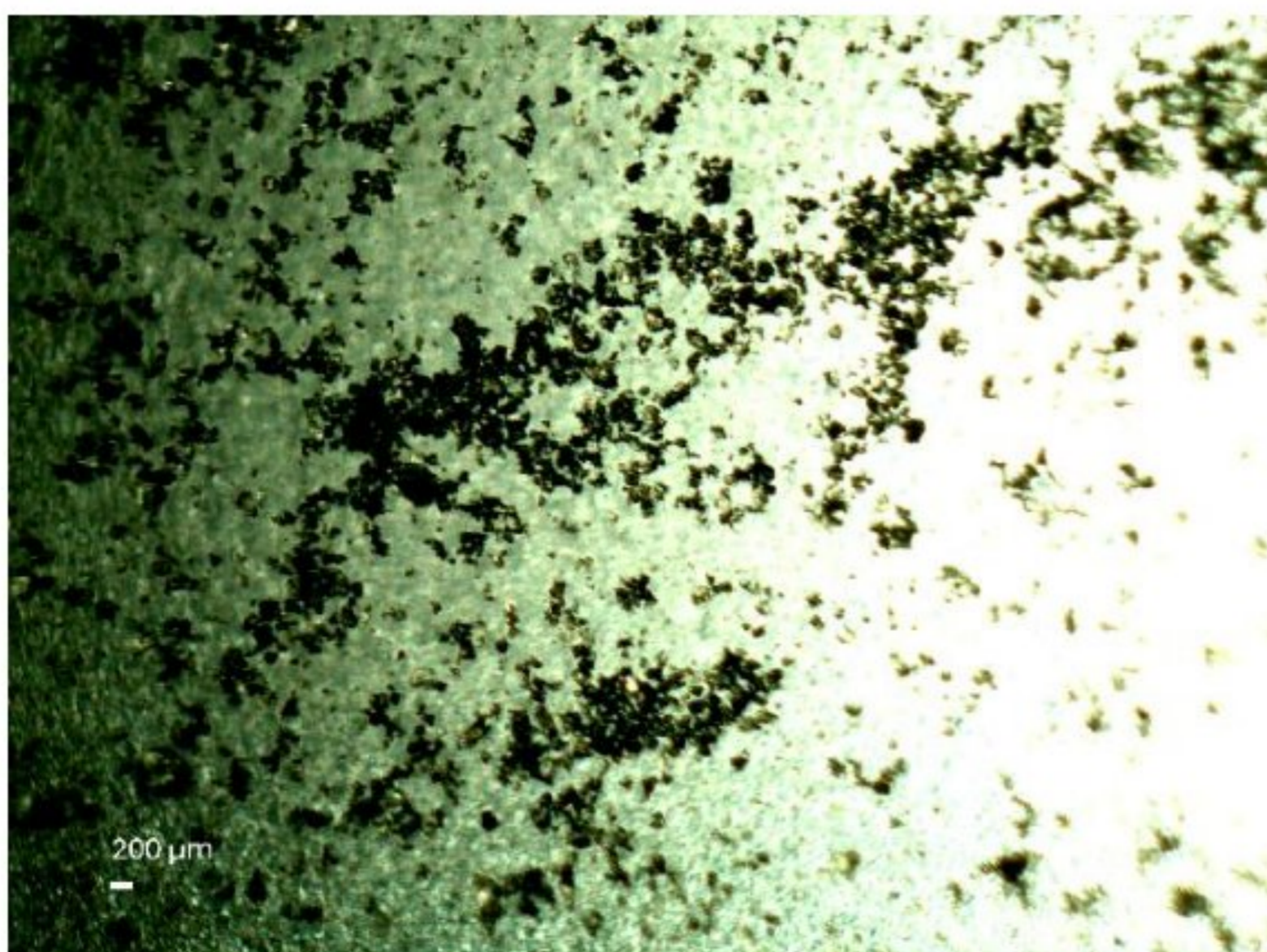
U toku ovog ispitivanja, ukupno su urađene četiri serije sinteza, koje su se razlikovale po korištenom elementu retke zemlje, odnosu reaktanata i temperaturnom režimu.

4.1 Rezultati pregleda produkata sinteza pod binokularnom lupom

Nakon svake sinteze, dobijeni materijal rastvoren je u destilovanoj vodi i osušen na vazduhu, a potom je prebačen u Petrijeve staklene posude kako bi bio pregledan pod binokularnom lupom. Pojedine sinteze su kao rezultat dale relativno velike monokristale koje je bilo lako izdvojiti, dok su iz pojedinih sinteza dobijeni kristalni agregati i praškasti materijal, pa je izdvajanje monokristala bilo otežano. Kristalni materijal je uglavnom bele boje do bezbojan, prozračan do providan i staklaste sjajnosti. Najveći broj kristala je nepravilnog oblika, u formi fragmenata, dok su u nekim sintezama uočeni prtkasti ili pločasti kristali.

Rezultat sinteze AJ2-1

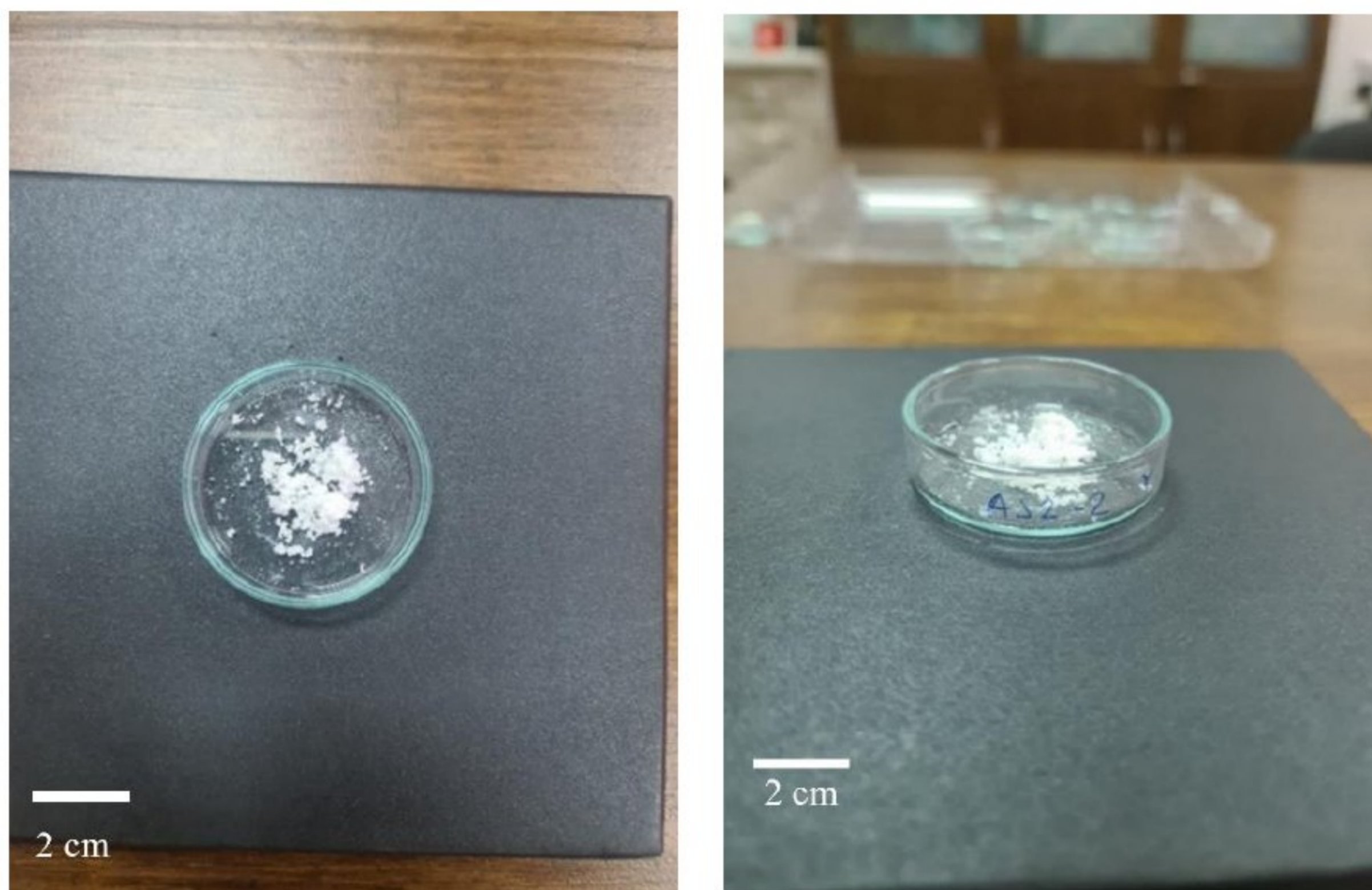
Kao rezultat sinteze dobijen je materijal u obliku praha bele boje, agregata nepravilnog oblika i veoma sitnih kristala (slike 4.1 i 4.2)



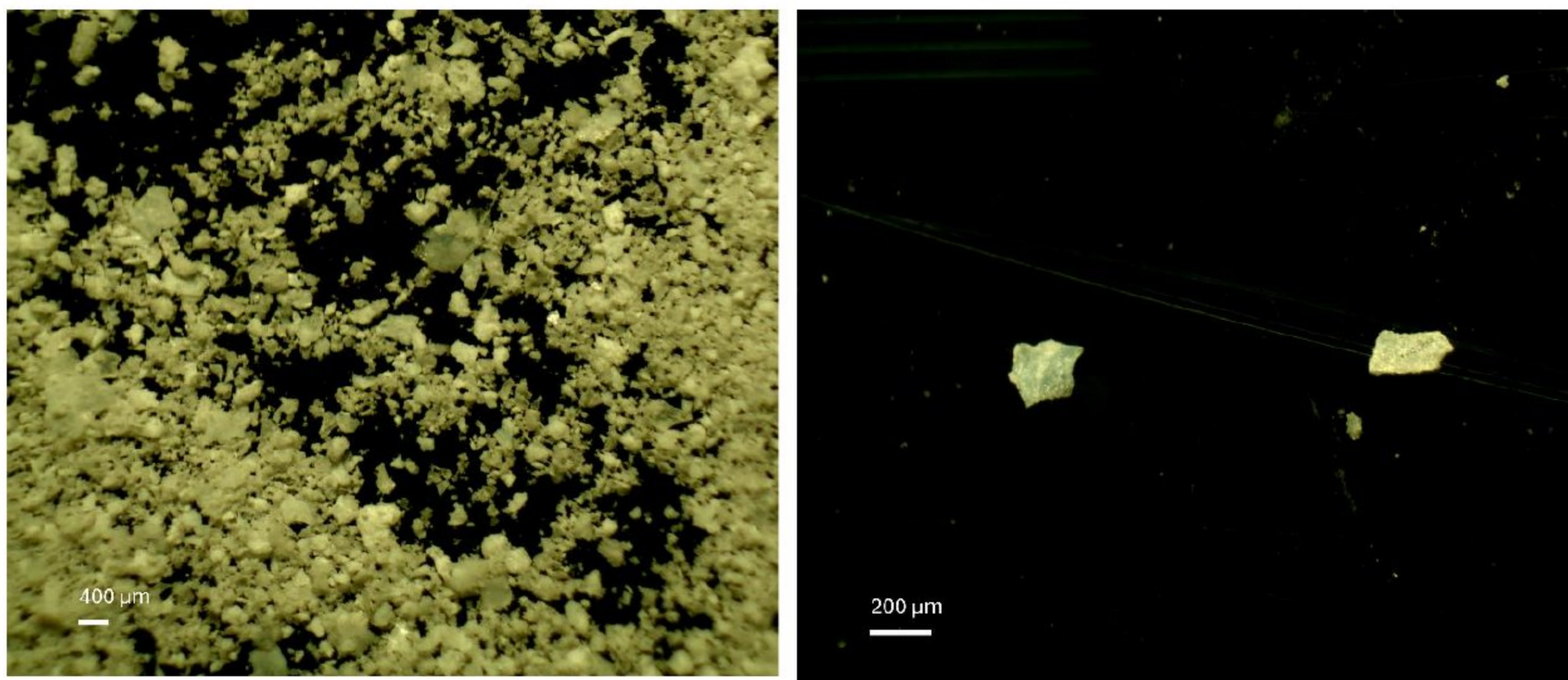
Slike 4.1 i 4.2 Produkti sinteze AJ2-1 posmatrani binokularnom lupom.

Rezultat sinteze AJ2-2

Pregledom produkata sinteze (slike 4.3 i 4.4) uočeno je prisustvo kristala nepravilnih formi (slike 4.5 i 4.6). Materijal je beo do bezbojan, staklaste sjajnosti, a količina materijala bila je znatno veća u odnosu na prethodnu sintezu.



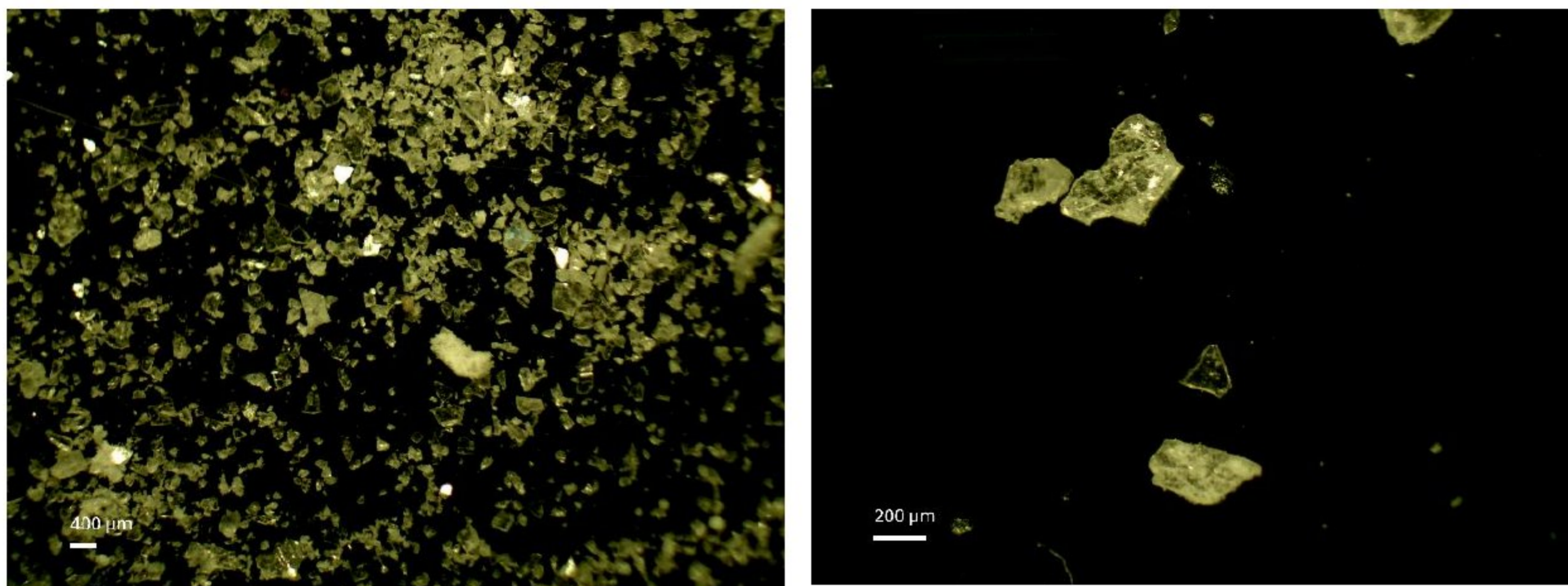
Slike 4.3 i 4.4 Proizvod sinteze AJ2-2 (pre rastvaranja u destilovanoj vodi).



Slike 4.5 i 4.6 Produkti sinteze AJ2-2 posmatrani binokularnom lupom.

Rezultat sinteze AJ2-3

Pregledom produkata sinteze AJ2-3 zapaža se velika količina kristala. Mehaničkim izdvajanjem uočeni su providni, bezbojni, pločasti kristali nepravilnog oblika (slike 4.7 i 4.8).



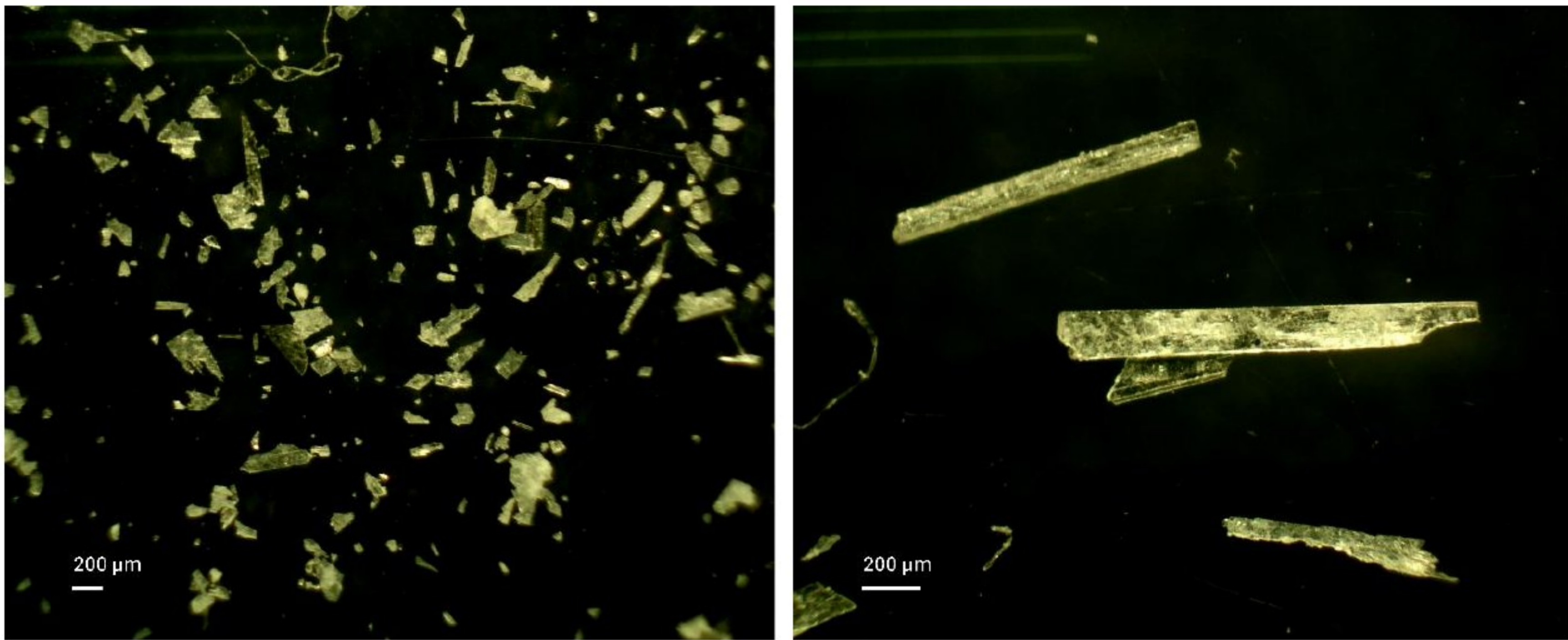
Slike 4.7 i 4.8 Proizvodi sinteze AJ 2-3 posmatrani binokularnom lupom.

Rezultat sinteze AJ2-4

Pregledom materijala koji je rezultat sinteze AJ2-4 (slika 4.9) uočava se prisustvo bezbojnih, providnih, izduženih pritkastih monokristala (slike 4.10 i 4.11). Pored ovih kristala, potvrđeno je prisustvo manjeg broja kristala nepravilnog oblika.



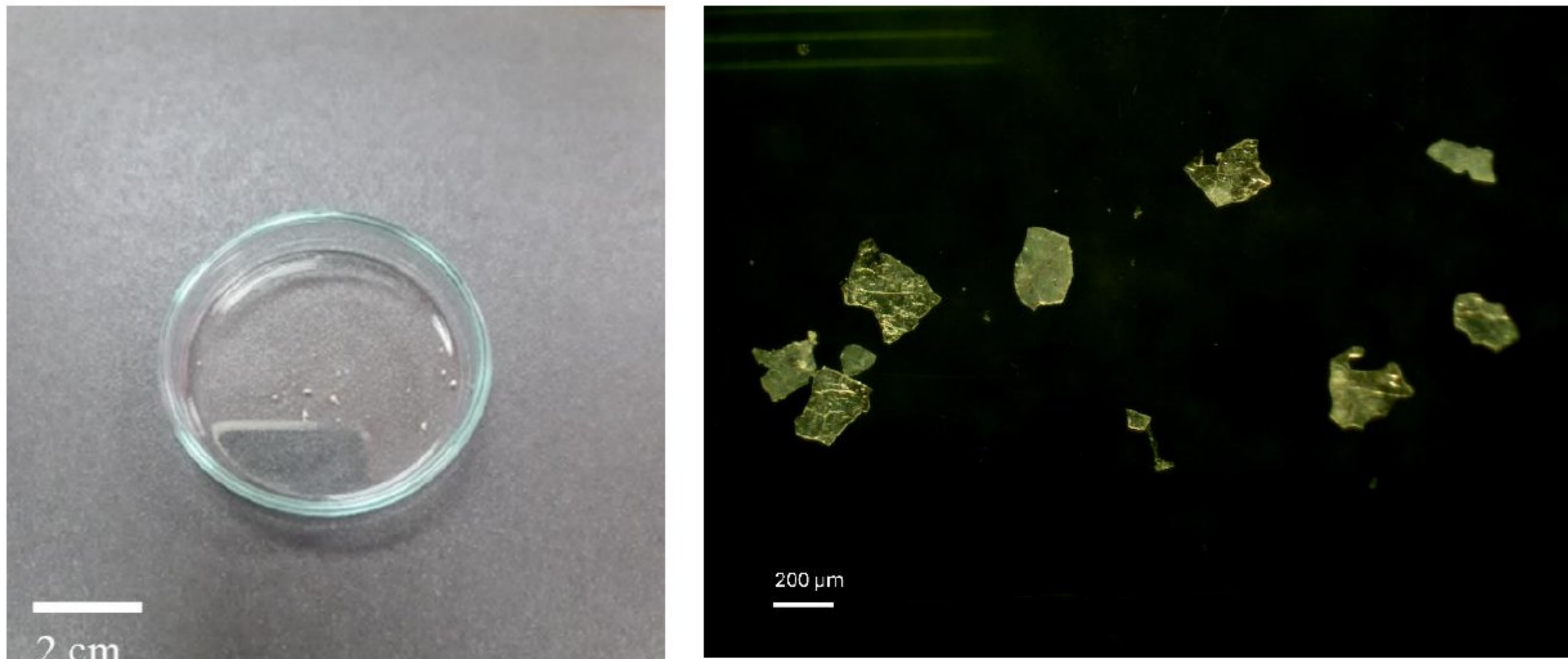
Slika 4.9 Rezultat sinteze AJ2-4 (pre rastvaranja u destilovanoj vodi).



Slike 4.10 i 4.11 Produkti sinteze AJ2-4 posmatrani binokularnom lupom.

Rezultat sinteze AJ2-5

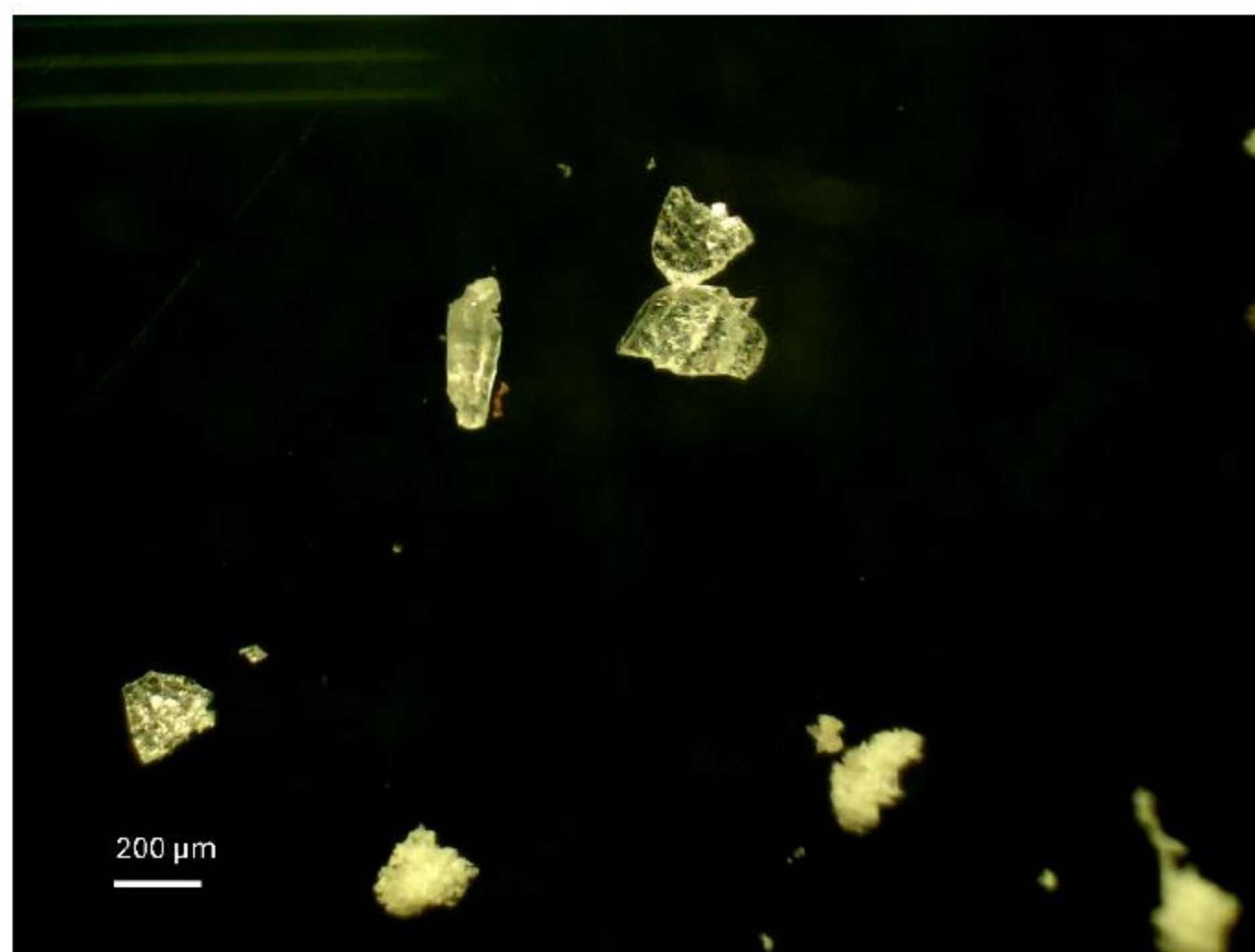
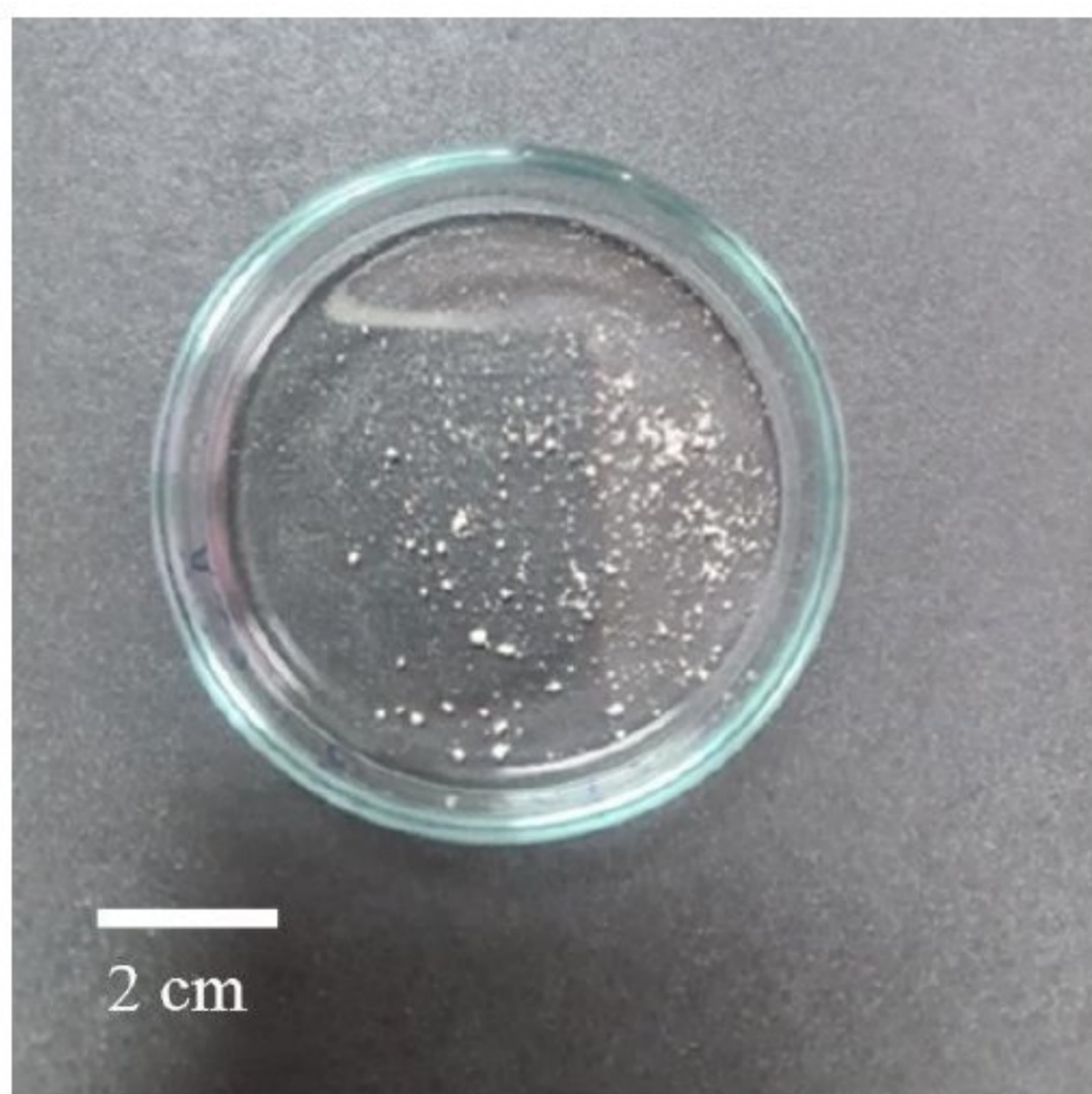
Pregledom materijala koji je dobijen sintezom AJ2-5 (slika 4.12) uočava se dominantno kristalni materijal. Pregledanjem tog materijala mehanički su izdvojeni tanki bezbojni pločasti kristali (slika 4.13). Veoma su osetljivi na dodir pa je njihovo mehaničko razdvajanje bilo otežano.



Slika 4.12 Rezultat sinteze AJ2-5 (pre rastvaranja u destilovanoj vodi). Slika 4.13 Produkti sinteze AJ2-5 posmatrani binokularnom lupom.

Rezultat sinteze AJ2-6

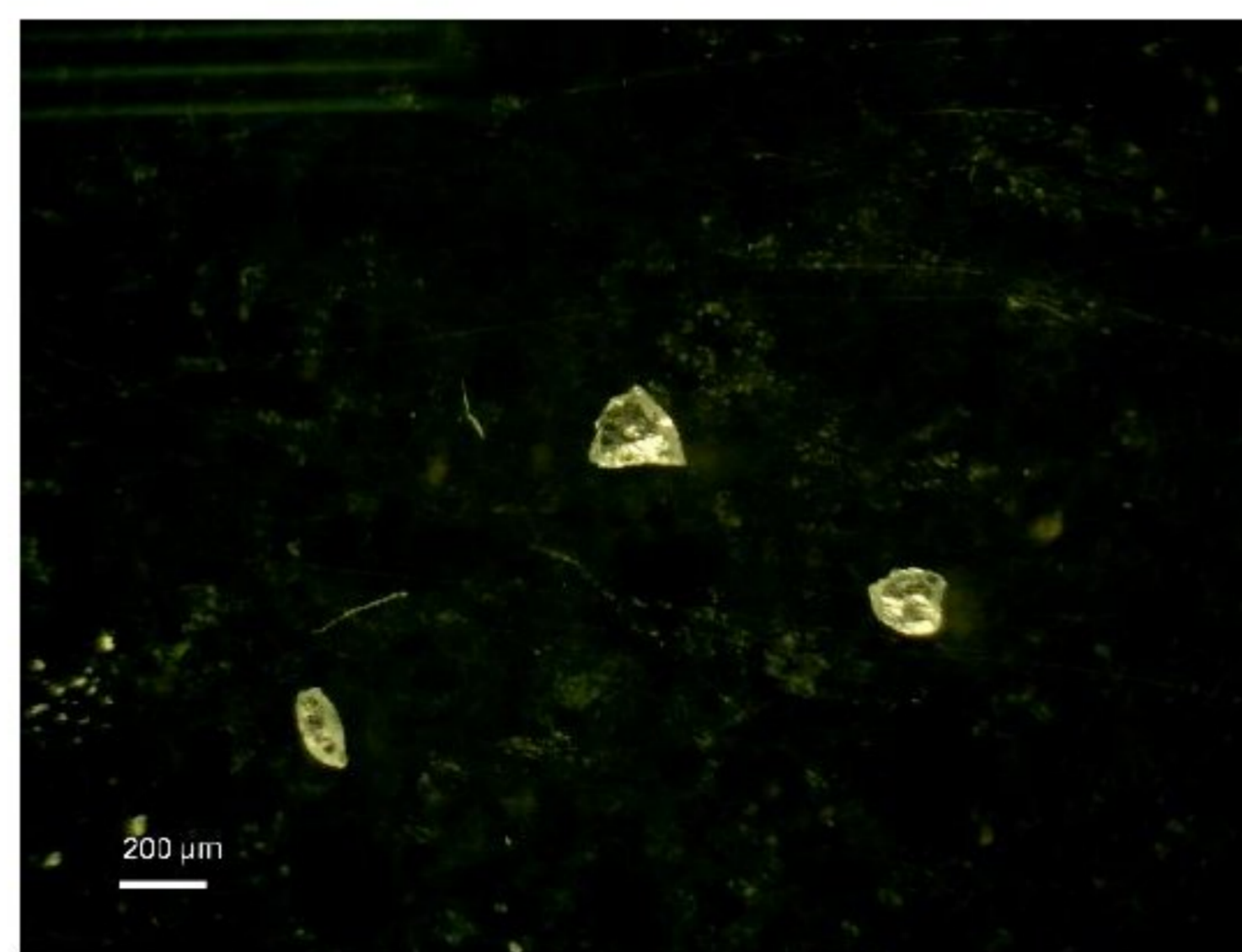
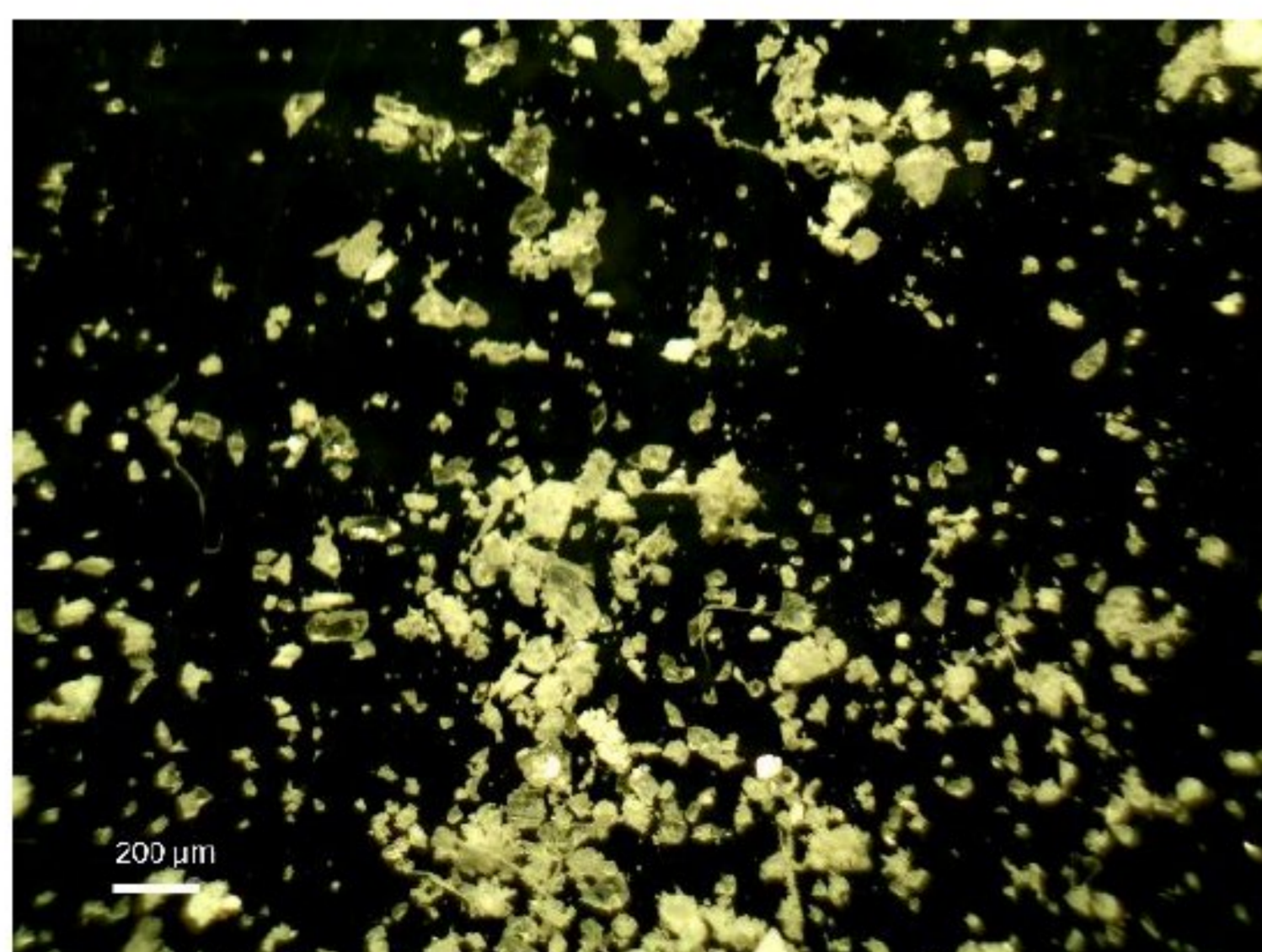
Prilikom pregleda materijala sinteze AJ2-6 (slika 4.14) uočavaju se kristali koji su bezbojni i staklaste sjajnosti (slika 4.15). Većina ovih kristala je nepravilnog oblika, dok manji deo mase predstavlja polikristalni materijal.



Slika 4.14. Rezultat sinteze AJ2-6 (pre rastvaranja u destilovanoj vodi). Slika 4.15. Produkti sinteze AJ2-6 posmatrani binokularnom lupom.

Rezultat sinteze AJ2-7

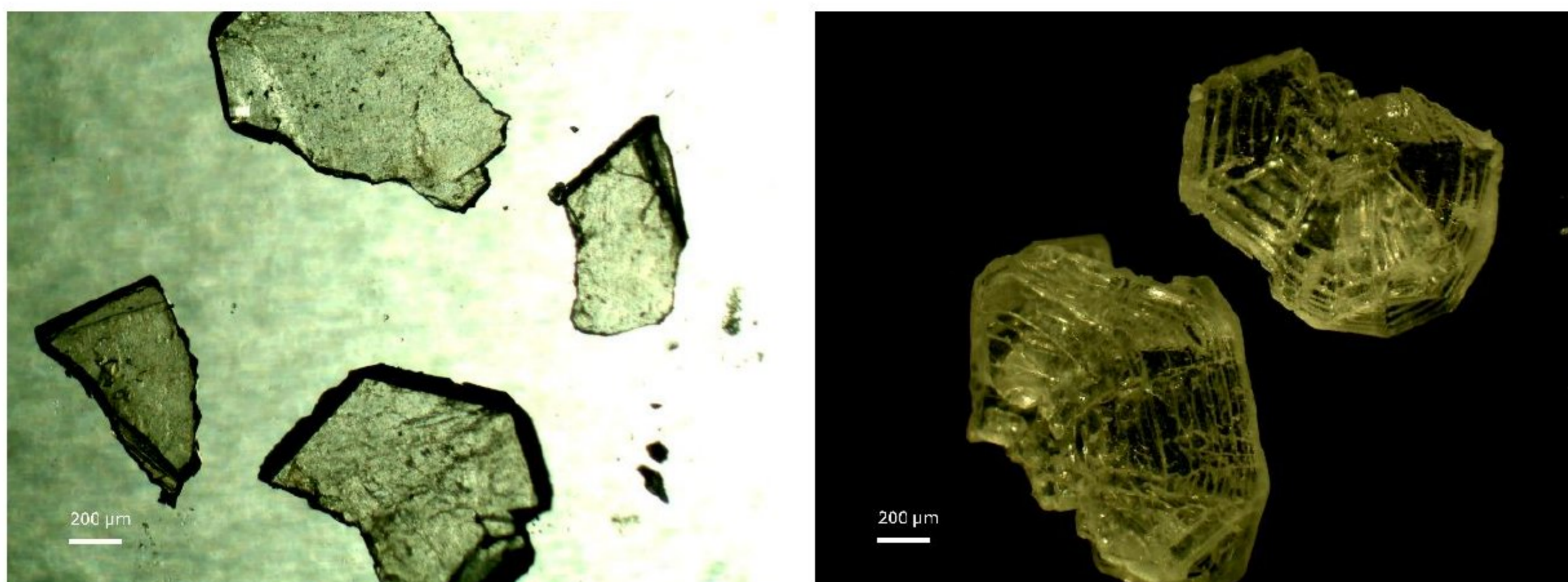
Kao rezultat sinteze AJ2-7 uočeno je prisustvo polikristalnog materijala čijim se mehaničkim razdvajanjem uočavaju nepravilni kristali bele boje (slike 4.16 i 4.17). U pojedinim delovima ovi kristali imaju visoki sjaj.



Slike 4.16 i 4.17 Produkti sinteze AJ2-7 posmatrani binokularnom lupom.

Rezultat sinteze AJ2-8

Sintezom AJ2-8 dobijeni su pločasti kristali (slika 4.18). Pored ovih, javljaju se i krupni kristali heksagonalnog/romboedarskog habitusa koji su karakteristični po linijama koje se javljaju na njihovoj površini (i ukazuju na zonarnost) (slika 4.19). Veličina ovih kristala je pretežno ujednačena, kao i oblik. Kristali su providni, staklaste sjajnosti. Polikristalnog materijala gotovo da nema.



Slika 4.18 i 4.19 Produkti sinteze AJ2-8 posmatrani binokularnom lupom.

4.2 Rezultati metode rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu

4.2.1 Rezultati prve i druge serije sinteza

Rendgenski difraktogrami produkata sinteza iz prve i druge serije prikazani su na slici 4.20. Sa difraktograma je utvrđeno da pikovi pripadaju sledećim fazama: KVO_3 (ICDD No. 00-033-1052), $K_3Y(VO_4)_2$ ¹ i jednoj neidentifikovanoj fazi (tabela 4.1). Na osnovu difraktograma utvrđeno je da su u sintezi AJ1-1 prisutne dve faze: KVO_3 i $K_3Y(VO_4)_2$ ¹, a moguće je i prisustvo u maloj količini faze koja bi strukturno mogla da odgovara oksidu elementa retke zemlje, Y_2O_3 . Rendgenski dijagrami produkata sinteza

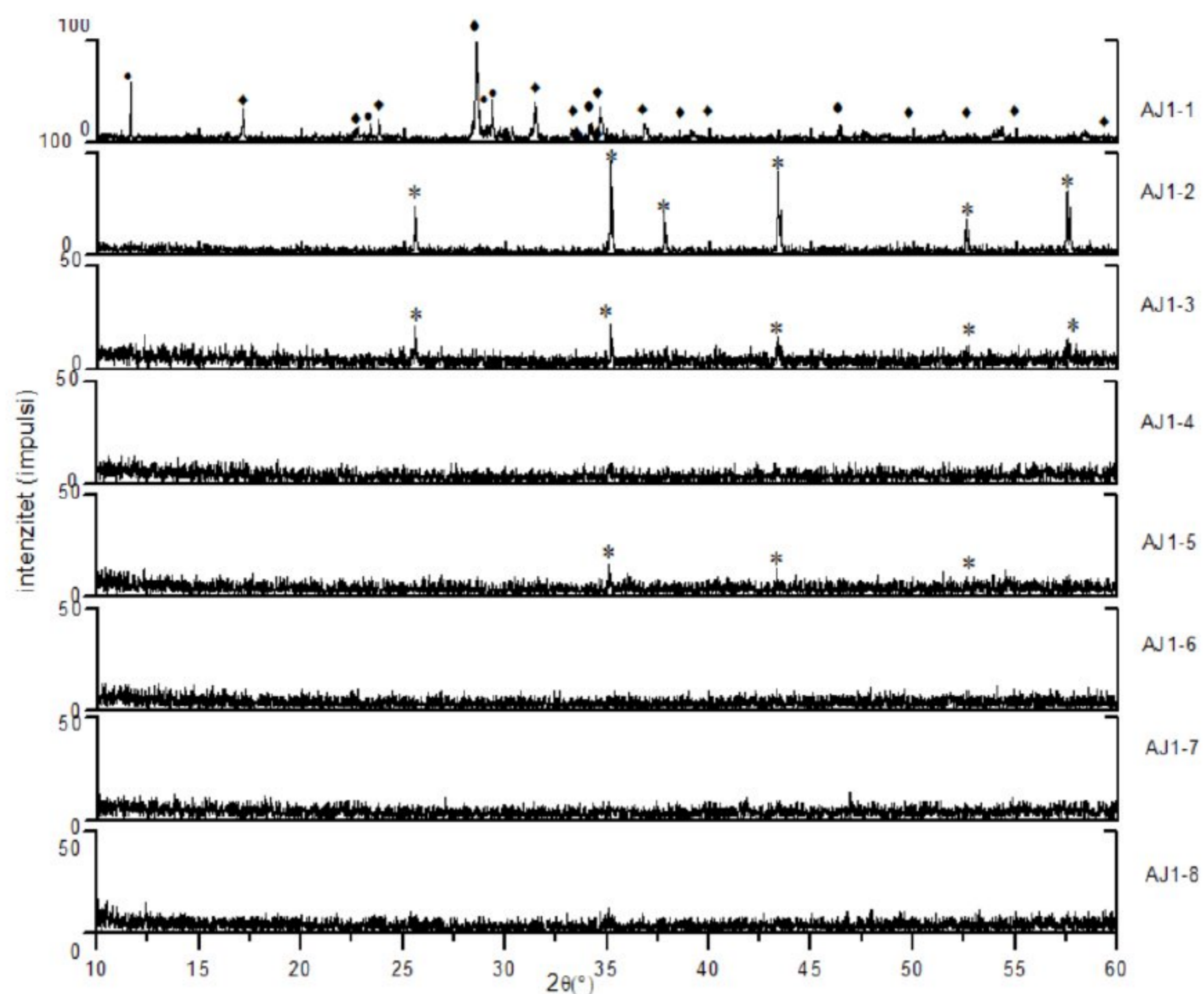
¹ Iz literature je poznato da se jedinjenja hemijskog sastava $K_3REE(VO_4)_2$ javljaju kao 3 polimorfne modifikacije (tabela 5.1). Strukturno su veoma slične, stoga su i njihovi rendgenski difraktogrami veoma slični. Razlikovanja polimorfa na difraktogramima ponekad nije moguće zbog nedovoljnog broja i slabog intenziteta pikova koji prave razliku među njima, odnosno koji su rezultat razlike u strukturi i simetriji između ovih polimorfni modifikacija.

AJ1-2, AJ1-3 i AJ1-5 ukazuju na nekoliko pikova koji su zajednički za sve navedene sinteze. To dovodi do zaključka da potiču od iste faze koja nije mogla biti sa sigurnošću identifikovana samo pomoću ove metode.

Strukturno bi mogla da odgovara alfa- Al_2O_3 fazi (romboedarske simetrije), ali s obzirom na vrstu reaktanata korištenih u sintezama, potvrda identifikacije ove faze je upitna. Na rendgenskim dijagramima materijala iz sinteza AJ1-4, AJ1-6, AJ1-7 i AJ1-8 ne uočavaju se difrakcioni maksimumi (pikovi), što ukazuje na prisustvo amornog materijala, odnosno u tim sintezama nema kristalnog materijala ili ga ima u veoma maloj količini.

Tabela 4.1. Pregled sintetisanih faza.

oznaka sinteze	REE	identifikovane faze
AJ1-1	Y	KVO_3 $\text{K}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_2$
AJ1-2	Sm	neidentifikovana faza
AJ1-3	Eu	neidentifikovana faza
AJ1-4	Gd	amorfni materijal
AJ1-5	Er	neidentifikovana faza
AJ1-6	Yb	amorfni materijal
AJ1-7	Er	amorfni materijal
AJ1-8	Yb	amorfni materijal



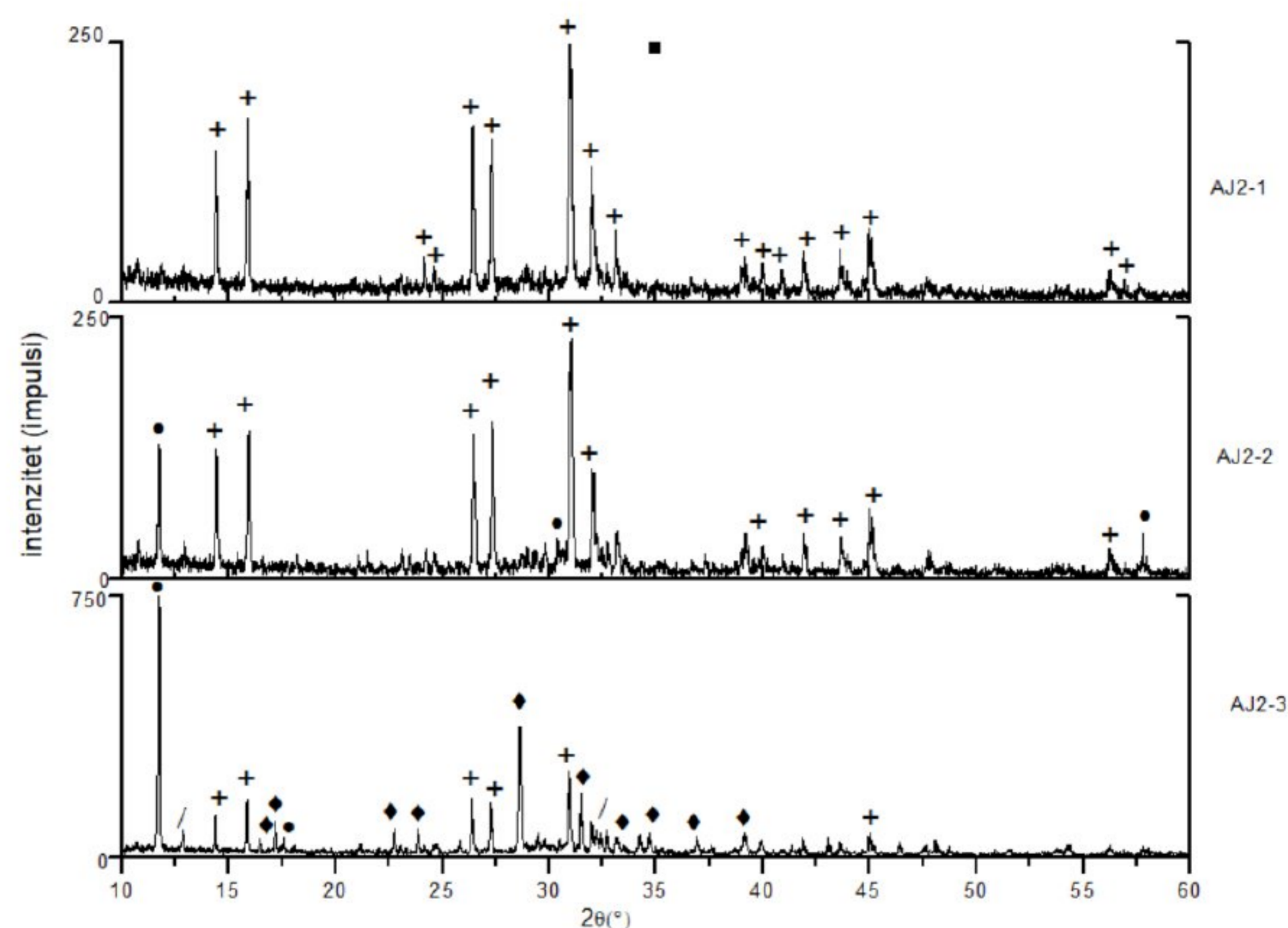
Slika 4.20. Rendgenski difraktogrami materijala iz prve i druge serije sinteza.
 Legenda: ◆- KVO_3 , ●- $K_3Y(VO_4)_2$, *-neidentifikovana faza

4.2.2 Rezultati treće i četvrte serije sinteza

Sve identifikovane faze iz ovih serija sinteza date su u tabelama 4.2 i 4.3. Rendgenski difraktogrami produkata sinteza pre rastvaranja u destilovanoj vodi prikazani su na slici 4.21, dok je u tabeli 4.2 dat prikaz identifikovanih faza. U sintezi AJ2-1 identifikovana je faza $K_4V_2O_7(H_2O)_2$ (No. 01-078-0893), dok je u uzorku AJ2-2 pored te faze prisutna i faza $K_3Y(VO_4)_2$, u manjoj količini. U sintezi AJ2-3 identifikovane su četiri faze: KVO_3 (No. 00-033-1052), $K_4V_2O_7(H_2O)_2$, $K_2CO_3(H_2O)_{1,5}$ (No. 01-073-0470) i $K_3Yb(VO_4)_2$. Razlikovanje polimorfa kod $K_3Y(VO_4)_2$ i $K_3Yb(VO_4)_2$ faza nije bilo moguće zbog nedovoljnog broja i slabog intenziteta pikova koji prave razliku među njima.

Tabela 4.2 Pregled sintetisanih faza pre rastvaranja.

oznaka sinteze	REE	identifikovane faze
AJ2-1	Sm	$K_4V_2O_7(H_2O)_2$
AJ2-2	Y	$K_4V_2O_7(H_2O)_2$ $K_3Y(VO_4)_2$
AJ2-3	Yb	KVO_3 $K_4V_2O_7(H_2O)_2$ $K_2CO_3(H_2O)_{1,5}$ $K_3Yb(VO_4)_2$



Slika 4.21.. Rendgenski difraktogrami materijala iz treće i četvrte serije sinteza pre rastvaranja.

Legenda: + $K_4V_2O_7(H_2O)_2$, ● $K_3Y(VO_4)_2$, ◆ KVO_3 , / $K_2CO_3(H_2O)_{1,5}$

Rendgenski difraktogrami sintetisanih faza pre sprášivanja prikazani su na slici 4.22, dok su na slici 4.23 prikazani njihovi difraktogrami posle sprášivanja. Sa difraktograma je utvrđeno da su prisutne sledeće faze: $K_3REE(VO_4)_2$ i $REEVO_4$, uz pojavu KVO_3 u jednom uzorku. Pojava preferentne orijentacije izražena je u većini uzoraka u kojima produkti sinteze nisu sprášivani.

U uzorku AJ2-1 prisutna je faza $SmVO_4$ (No. 01-086-0994). Ona je potvrđena i u uzorku nakon sprášivanja. Pikovi su relativno široki, što ukazuje na nizak stepen kristaliniteta.

Iz difraktograma uzorka AJ2-2 utvrđeno je prisustvo dve faze, $K_3Y(VO_4)_2$ (No. 00-049-1227), polimorfa koji kristališe u prostornoj grupi (p.g.) $C2/c$ i KVO_3 (No. 00-033-1052). Uočava se efekat preferentne orijentacije na baznim refleksijama. U sprašenom uzorku potvrđen je prethodno identifikovani polimorf $K_3Y(VO_4)_2$ (p.g. $C2/c$), a slaganje intenziteta sa izračunatim modelima je veoma dobro.

U sintezi AJ2-3 identifikovan je polimorf $K_3Yb(VO_4)_2$ (No. 00-050-0219) koji kristališe u prostornoj grupi $C2/c$. Efekat usmerene orijentacije na difraktogramu je izražen, posebno na baznoj refleksiji prvog reda. Iz dijagrama praha potvrđena je ista faza uz odlično slaganje intenziteta refleksija.

U uzorku AJ2-4 određene su faze $EuVO_4$ (No. 01-086-0995) i $K_3Eu(VO_4)_2$. Zbog malog broja refleksija i njihovog slabog intenziteta nije bilo moguće utvrditi polimorf $K_3Eu(VO_4)_2$ faze. U sprašenom uzorku jedina identifikovana faza je $EuVO_4$, sa izraženom preferentnom orijentacijom na baznim refleksijama.

Faza $K_3Er(VO_4)_2$ identifikovana je u sintezi AJ2-5, i prisutna je i pre i nakon sprašivanja. Određivanje polimorfa nije bilo moguće zbog nedovoljnog broja i slabog intenziteta pikova koji prave razliku među njima. Znatna razlika u intenzitetima izmerenih i izračunatih refleksija posledica je usmerene orijentacije.

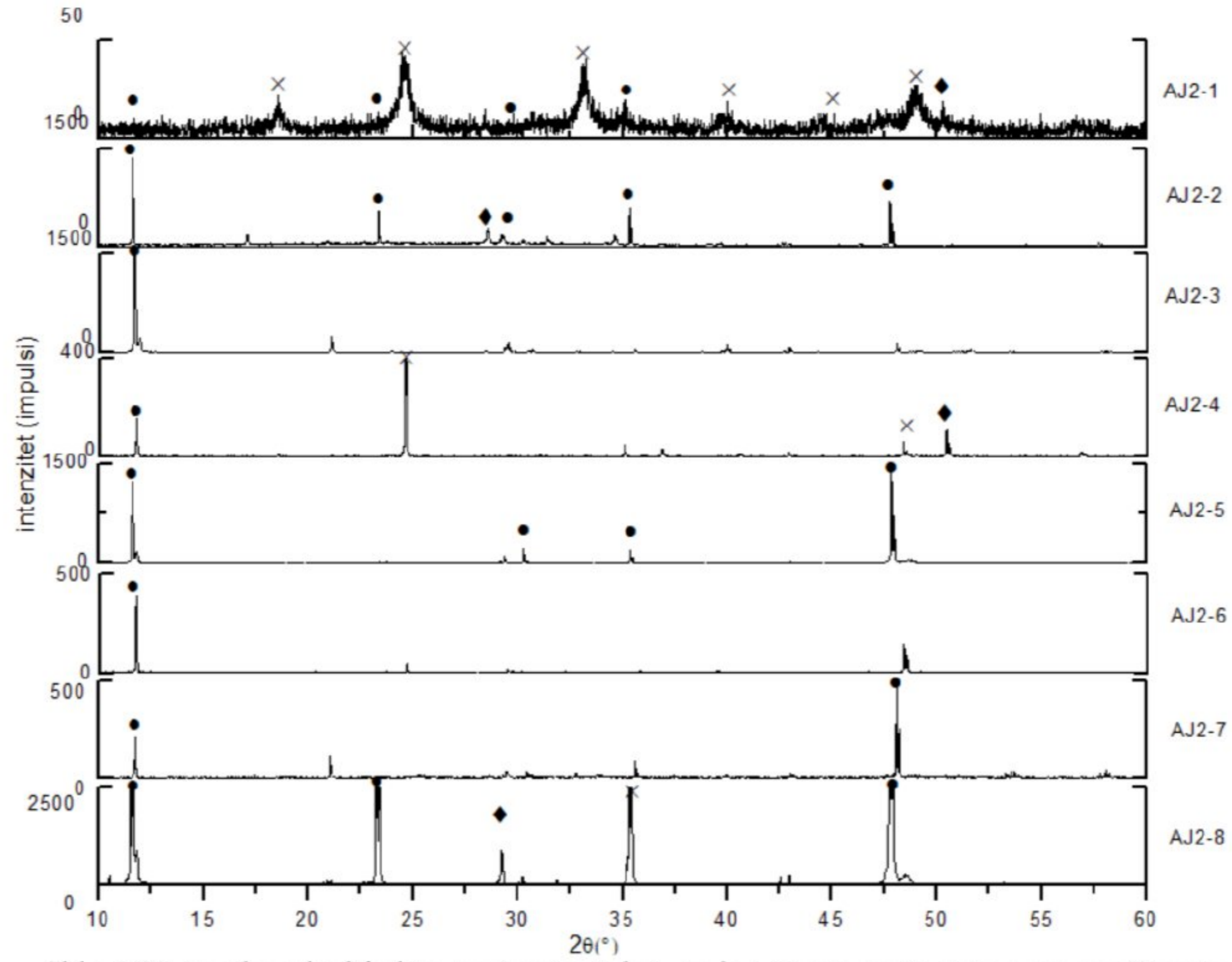
U produktima sinteze AJ2-6 identifikovana je faza $K_3Gd(VO_4)_2$, a moguće je i prisustvo $Gd(VO_4)_2$ faze (No. 01-086-0996). Polimorfnu modifikaciju nije bilo moguće odrediti. Jasno se uočava efekat usmerene orijentacije na baznim refleksijama. U sprašenom uzorku se ne primećuju difrakcioni maksimumi što je verovatno posledica nedovoljne količine kristalnog materijala u uzorku.

U sintezi AJ2-7 identifikovana je faza $K_3Yb(VO_4)_2$. Na rendgenskom difraktogramu prisutan je efekat preferentne orijentacije. Nakon sprašivanja, utvrđeno je da se radi o polimorfnoj modifikaciji $K_3Yb(VO_4)_2$ (No. 00-050-0219) koja kristališe u prostornoj grupi $C2/c$. Eksperimentalni podaci sprašenog uzorka pokazuju dobro slaganje intenziteta sa izračunatim vrednostima.

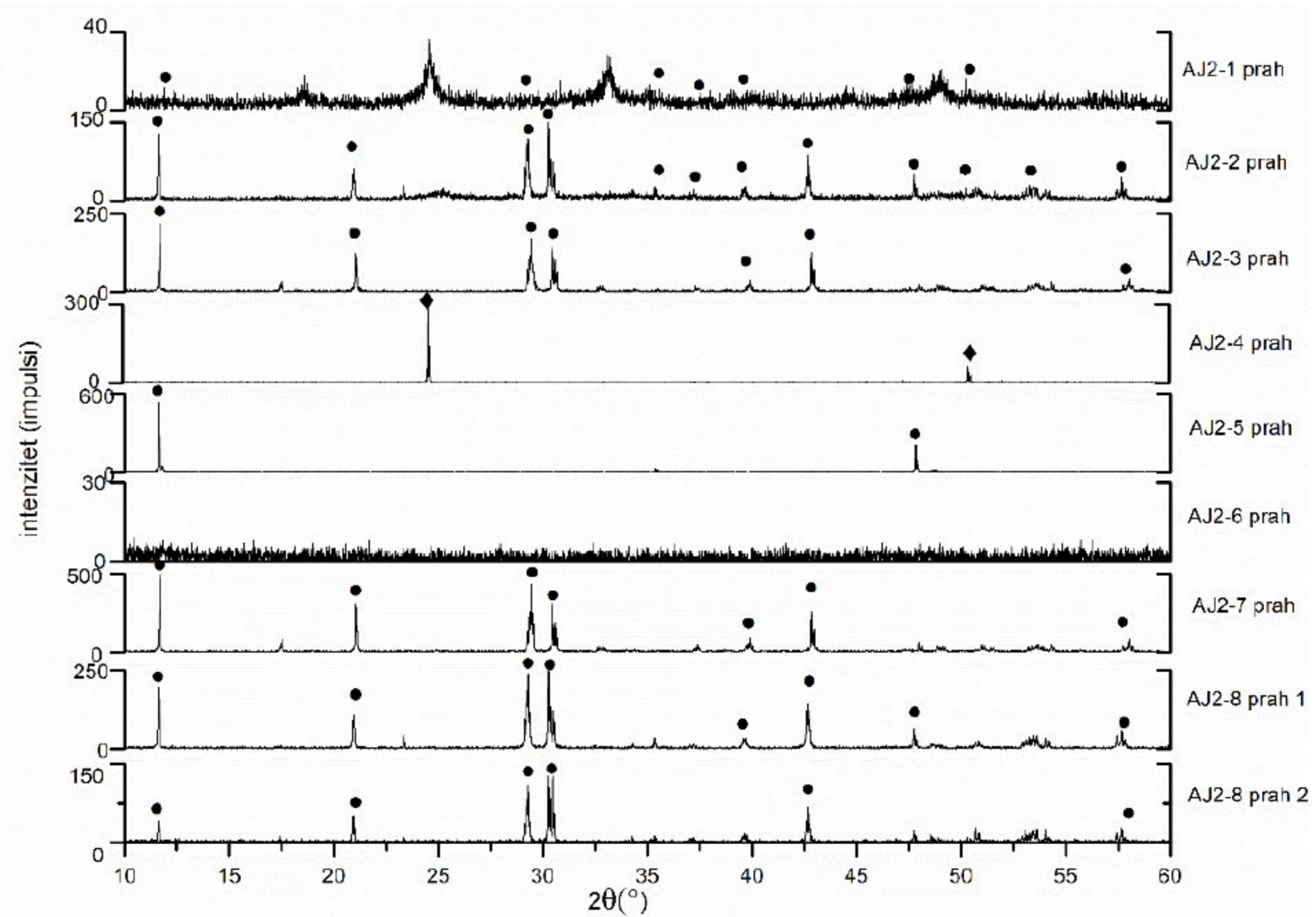
Rendgenski dijagram produkata sinteze AJ2-8 sličan je prethodnom. Identifikovana je faza $K_3Y(VO_4)_2$. Znatna razlika u intenzitetima izmerenih i izračunatih refleksija posledica je izražene usmerene orijentacije baznih refleksija. S obzirom da su jasno uočene dve vrste većih monokristala (heksagonalno-romboedarskog habitusa i pločastog habitusa), deo monokristala obe vrste je sprušen i snimljeni su njihovi dijagrami praha. Iz oba difraktograma identifikovana je ista kristalna faza $K_3Y(VO_4)_2$ (No. 00-049-1227), polimorf koji kristališe u p.g. $C2/c$. Izmereni dijagrami praha pokazuju veoma dobro slaganje intenziteta sa izračunatim modelima.

Tabela 4.3 Pregled sintetisanih faza pre i nakon spruivanja.

oznaka sinteze	REE	faze (pre spruivanja)	faze (nakon spruivanja)
AJ2-1	Sm	SmVO ₄	SmVO ₄
AJ2-2	Y	$K_3Y(VO_4)_2$ ($C2/c$) KVO ₃	$K_3Y(VO_4)_2$ ($C2/c$)
AJ2-3	Yb	$K_3Yb(VO_4)_2$ ($C2/c$)	$K_3Yb(VO_4)_2$ ($C2/c$)
AJ2-4	Eu	EuVO ₄ $K_3Eu(VO_4)_2$	EuVO ₄
AJ2-5	Er	$K_3Er(VO_4)_2$	$K_3Er(VO_4)_2$
AJ2-6	Gd	$K_3Gd(VO_4)_2$ GdVO ₄	-
AJ2-7	Yb	$K_3Yb(VO_4)_2$	$K_3Yb(VO_4)_2$ ($C2/c$)
AJ2-8	Y	$K_3Y(VO_4)_2$	$K_3Y(VO_4)_2$ ($C2/c$)



Slika 4.22. Rendgenski difraktogrami materijala iz treće i četvrte serije sinteza pre sprášivanja.
 Legenda :x- REEVO_4 , •- $\text{K}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_2$, ♦- KVO_3



Slika 4.23. Rendgenski difraktogrami materijala iz treće i četvrte serije sinteza nakon sprášivanja. Legenda •- $\text{K}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_2$ ♦- KVO_3

4.3 Rezultati SEM analize

Primenom SEM-EDS metode potvrđen je hemijski sastav i određena morfologija kristala. Hemijski sastav sintetisanih kristala prikazan je u tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Prikaz semi-kvantitativnog hemijskog sastava kristala iz sinteza.

	AJ2-1	AJ2-2		AJ2-3	AJ2-4	AJ2-5	AJ2-6	AJ2-7	AJ2-8
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
O	63,9	64,0	69,4	47,7	54,3	55,0	56,1	61,3	56,4
K	3,5	2,8	2,1	21,4		17,7	12,2	13,6	18,9
V	12,8	12,8	10,3	20,4	22,7	17,0	17,6	12,6	15,9
Y		14,3	12,3						8,8
Sm	10,6								
Eu					22,9				
Gd							11,0		
Er						9,0			
Yb				10,5				11,2	
F		1,8	2,1						
Na	2,5	0,3	0,3						
Mg	1,1								
Si	0,5						0,3		
S	0,5								
Cl	1,4	0,2				0,2	0,2		
Ca	3,0	3,6	3,1			1,1	2,4	1,3	
Cu	0,2	0,1	0,1						
Zn							0,4		

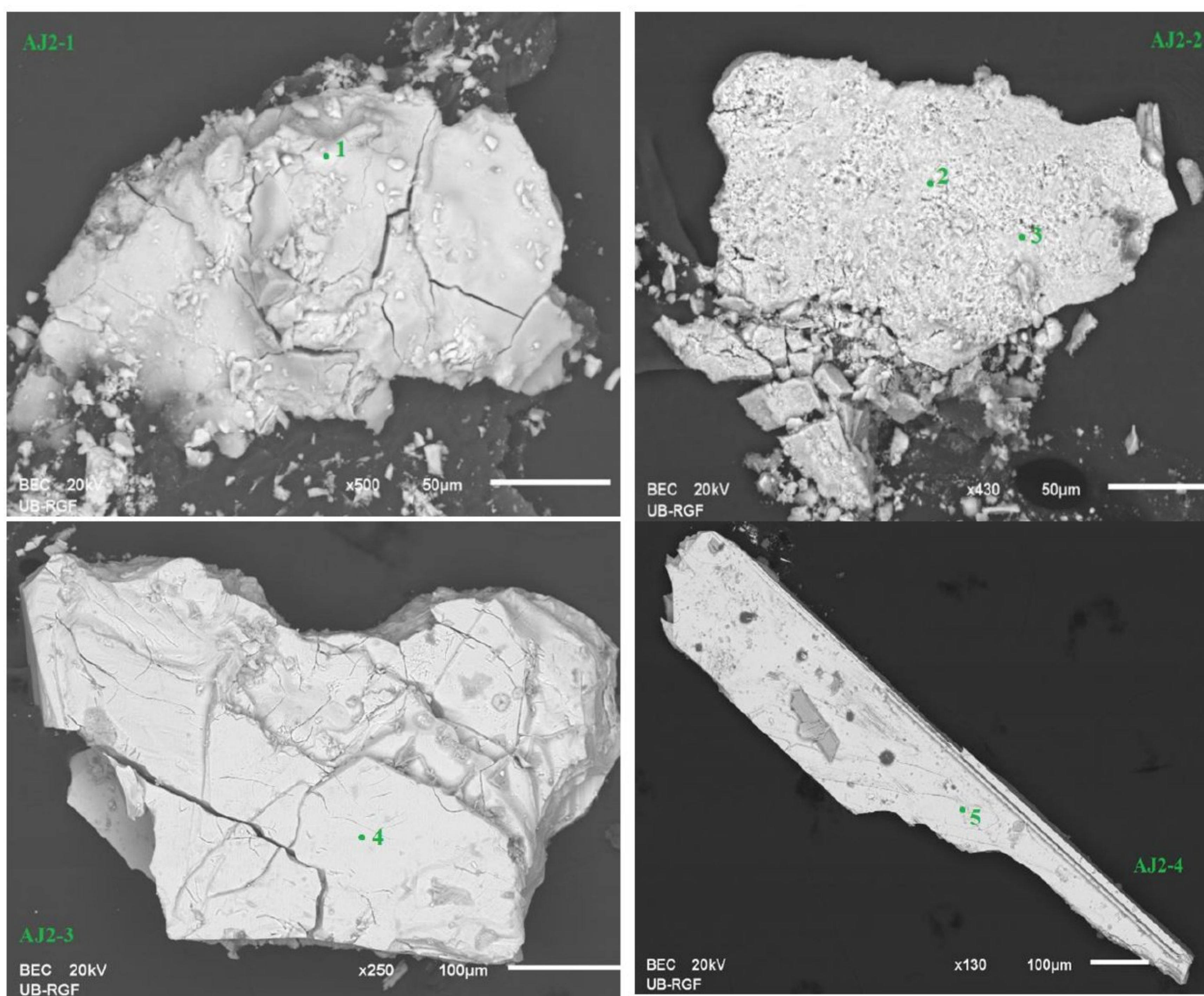
Morfologije kristala snimljenih SEM metodom prikazane su na slikama (slike 4.24 – 4.31). Na osnovu slika, među kristalima uočava se razlika u obliku, veličini i morfološkim karakteristikama, što pruža uvid u uslove kristalizacije i rasta.

Sinteza AJ2-1 Kao produkt, sinteza je dala kristale nepravilne morfologije, sa grubo oblikovanim ivicama i pukotinama koje presecaju njegovu površinu. Veličina kristala je oko 0,1–0,15 mm, što sugeriše da se kristalizacija odvijala u uslovima koji nisu omogućili pravilan i stabilan rast.

Sinteza AJ2-2 Slično prethodnoj sintezi, kristali imaju grubu površinu, ali sa više sitnih čestica po njima. Iako kristal pokazuje pločast izgled, njegova površina nije potpuno ravna, što ukazuje na nepravilnosti nastale tokom njegovog rasta.

Sinteza AJ2-3 Kristal ima pravilniju površinu u odnosu na kristale iz prethodne dve sinteze, ali još uvek pokazuje pukotine. Kristal ima pravilniji oblik.

Sinteza AJ2-4 Kristal je izduženog oblika. Njegov oblik i izgled površine ukazuju na pravilniji rast kristala u odnosu na prethodne sinteze.



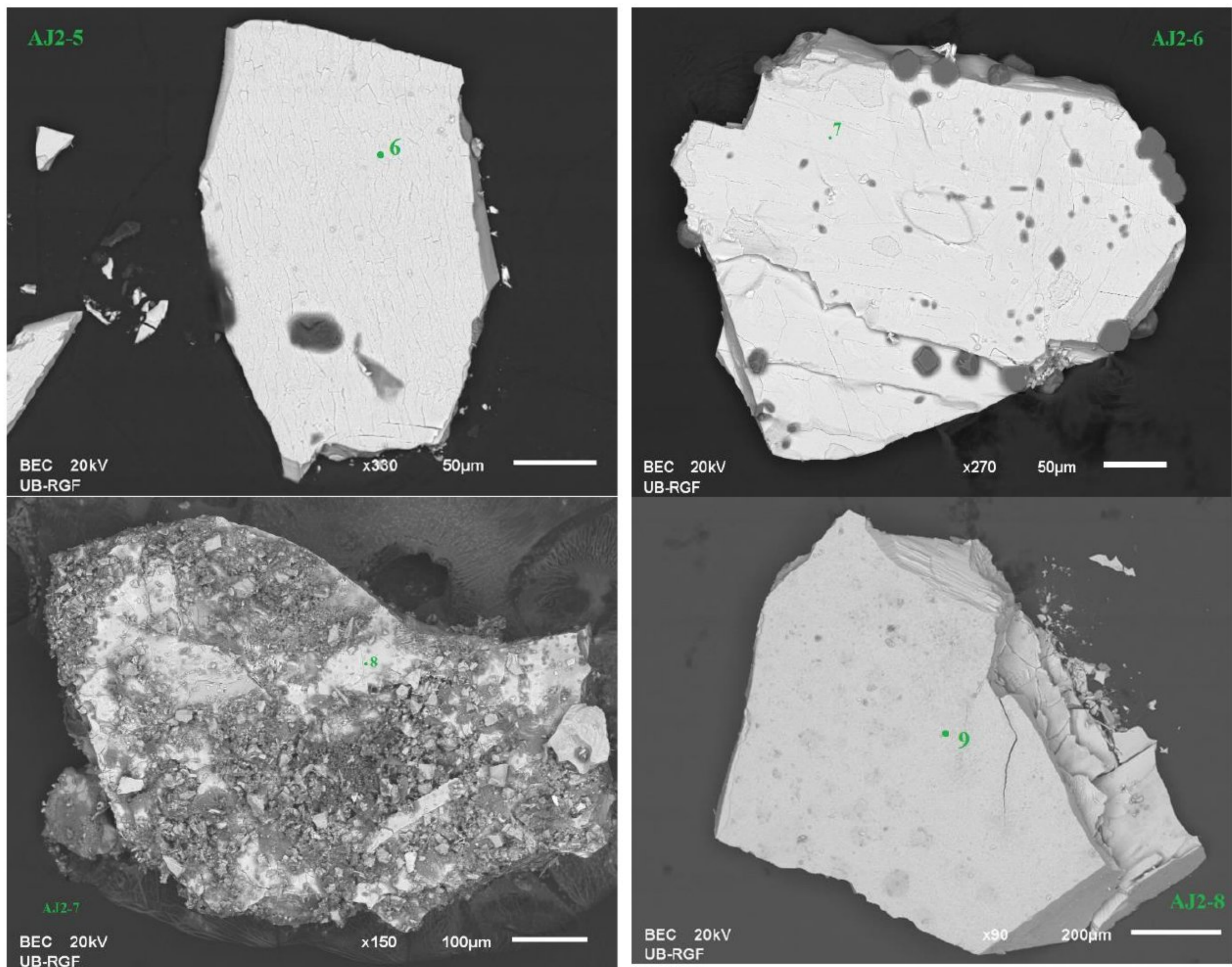
Slike 4.24, 4.25, 4.26 i 4.27 Morfologija kristala iz sinteza AJ2-1, AJ2-2, AJ2-3 i AJ2-4.

Sinteza AJ2-5 Kristal je relativno pravilnog oblika.

Sinteza AJ2-6 Kristal je nepravilnog oblika. Na uvećanju x250 mogu se videti slojevi unutar kristala.

Sinteza AJ2-7 Na površini kristala se uočavaju primese drugih kristala i polikristalnog materijala. Nepravilnog je oblika.

Sinteza AJ2-8 Kristal pokazuje slojevitost.



Slike 4.28, 4.29, 4.30 i 4.31 – Morfologija kristala iz sinteza AJ2-5, AJ2-6, AJ2-7 i AJ2-8.

5. DISKUSIJA

Za ispitivani sistem, na osnovu rezultata metode rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu zaključeno je da promena uslova sinteze, prvenstveno brzine hlađenja (prvi korak hlađenja, nakon dostizanja maksimalne temperature) i odnosa reaktanata značajno utiče na rezultat sinteze:

1. *Difrakrogrami sinteza iz prve i druge serije pokazali su da je bržim hlađenjem (5 °C/h, prva serija sinteza) u sintezama dobijen kristalni materijal, dok sporijim hlađenjem (2 °C/h, druga serija sinteza) nije dobijen kristalni materijal pri navedenim uslovima.* Na rendgenskim difraktogramima produkata sinteza iz druge serije ne uočavaju se difrakcioni maksimumi što ukazuje da se u uzorku ne nalazi kristalni materijal, odnosno da je materijal amorfan.
2. *Promena odnosa vanadijum-oksida (V_2O_5) i oksida elemenata retkih zemalja (REE_2O_3) uticala je na količinu i kvalitet kristalnog materijala.* U trećoj i četvrtoj seriji sinteza znatno je povećana količina vanadijum-oksida, dok su svi ostali uslovi zadržani kao u prvoj seriji sinteza. U prvoj i drugoj seriji molarni odnos bio je 2:1 u korist V_2O_5 prema REE_2O_3 , dok je u trećoj i u četvrtoj seriji taj odnos povećan na 20:1 i 40:1. Najviše kristalnog materijala i najveći monokristali dobijeni su u četvrtoj seriji sinteza, gde je odnos vanadijum-oksida u odnosu na okside elemenata retkih zemalja bio najveći (40:1).

Sa difraktograma materijala iz sinteza u kojima sintetisani materijal nije prethodno rastvoren u destilovanoj vodi i osušen (sinteze AJ2-1, AJ2-2 i AJ2-3), identifikovane su faze koje ukazuju na značajno prisustvo hidratizanih jedinjenja, što je verovatno posledica higroskopskog karaktera fluksa – kalijum-fluorida. Alkalni vanadati sa elementima retkih zemalja, koji su i tema ovog istraživanja, se skoro i ne uočavaju na difraktogramima ovih uzoraka. Međutim, rastvaranje sintetisanog materijala u toploj destilovanoj vodi dovelo je i do rastvaranja prethodno pomenutih hidratizanih faza. Analizom rendgenskih difraktograma nakon rastvaranja ustanovljeno je da su u

uzorcima uglavnom zaostale faze stehiometrije $K_3REE(VO_4)_2$ i faze $REEVO_4$, od kojih su prve navedene glavni predmet ovog rada i koje su bile predmet daljih ispitivanja.

Iz literature je poznato da se jedinjenja stehiometrije $K_3REE(VO_4)_2$ javljaju kao 3 polimorfne modifikacije (tabela 5.1) strukturno veoma slične, stoga su i njihovi rendgenski difraktogrami veoma slični. Razlikovanje polimorfa u sintezama urađenim tokom ovog istraživanja nije uvek bilo moguće zbog nedovoljnog broja i slabog intenziteta pikova koji prave razliku među njima, odnosno koji su rezultat razlike u strukturi i simetriji između ovih polimorfni modifikacija. Takođe, pojava preferentne (usmerene) orijentacije na baznim refleksijama, uočena na difraktogramima, utiče na odnos intenziteta pikova. Ona ne daje pravi odnos relativnih intenziteta pikova već dovodi do pojačavanja ili smanjivanja intenziteta određenih pikova u odnosu na njihovu referentnu vrednost, što dodatno otežava razlikovanje polimorfa. U nekim sintezama (AJ2-2 i AJ2-3) bilo je moguće razlikovati polimorfe i u nesprašenom materijalu. Sprašivanje kristalnog materijala (u nekim slučajevima samo prethodno izdvojenih monokristala) omogućilo je precizniju identifikaciju polimorfni modifikacija u uzorcima u kojima je bilo moguće izdvojiti dovoljnu količinu materijala da bi se dobio zadovoljavajući dijagram praha (sinteze AJ2-7 i AJ2-8, kao i sinteze AJ2-2 i AJ2-3, u kojima su potvrđeni polimorfi prvobitno određeni u nesprašenom materijalu). Zbog nedovoljne količine sintetisanog materijala u sintezama AJ2-4, AJ2-5 i AJ2-6 nije bilo moguće razlikovati polimorfe.

Na osnovu rezultata metode rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu ustanovljeno je da su tokom rada na ispitivanom sistemu uspešno sintetisane faze željene stehiometrije, koje su i predmet ovog rada: $K_3Y(VO_4)_2$, $K_3Eu(VO_4)_2$, $K_3Gd(VO_4)_2$, $K_3Er(VO_4)_2$ i $K_3Yb(VO_4)_2$. Pored toga, ove faze su uspešno sintetisane u formi monokristala, što je pokazano i SEM fotomikrografijama. Sinteza jedinjenja ove stehiometrije, koja bi kao element retke zemlje sadržala samarijum (Sm), nije bila uspešna.

Tabela 5.1 Pregled literaturnih podataka o jedinjenjima stehiometrije $K_3\text{REE}(\text{VO}_4)_2$.

hemijska formula	broj kartice u ICDD bazi	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]	prostorna grupa	referenca
$K_3\text{Gd}(\text{VO}_4)_2$	00-035-0256	9,839	5,923	7,508	90,00	90,92	90,00	437,483	-	Komissarova <i>et al.</i> , 1980
$K_3\text{Yb}(\text{VO}_4)_2$	00-049-1021	10,220	5,861	7,616	90,00	90,01	90,00	456,194	-	Kalinin, 1975
$K_3\text{Lu}(\text{VO}_4)_2$	00-035-0257	10,200	5,847	7,566	90,00	90,08	90,00	451,231	-	Komissarova <i>et al.</i> , 1980
$K_3\text{La}(\text{VO}_4)_2$	00-051-0094	7,598	5,914	10,001	90,00	90,92	90,00	449,351	$P2_1/m$ (No. 11)	Morozov <i>et al.</i> , 1999
$K_3\text{Pr}(\text{VO}_4)_2$	00-051-0098	7,559	5,911	9,942	90,00	90,01	90,00	444,164	$P2_1/m$ (No. 11)	Morozov <i>et al.</i> , 1999
$K_3\text{Nd}(\text{VO}_4)_2$	00-052-0379	9,906	5,910	7,543	90,00	90,08	90,00	441,575	$P2_1/m$ (No. 11)	Morozov <i>et al.</i> , 2000
$K_3\text{Nd}(\text{VO}_4)_2$	01-087-2469	7,555	5,926	9,161	90,00	90,92	90,00	410,103	$P2_1/m$ (No. 11)	Efremov <i>et al.</i> , 1990
$K_3\text{Sm}(\text{VO}_4)_2$	00-052-0382	9,852	5,901	7,514	90,00	90,89	90,00	436,829	$P2_1/m$ (No. 11)	Lazoryak, 2000
$K_3\text{Eu}(\text{VO}_4)_2$	00-050-0218	7,522	5,911	9,840	90,00	90,86	90,00	437,446	$P2_1/m$ (No. 11)	Lazoryak, 1998
$K_3\text{Eu}(\text{VO}_4)_2$	01-070-8484	9,839	5,910	7,520	90,00	90,83	90,00	437,250	$P2_1/m$ (No. 11)	Morozov <i>et al.</i> , 2001
$K_3\text{Eu}(\text{VO}_4)_2$	01-083-5204	9,843	5,913	7,524	90,00	90,82	90,00	437,909	$P2_1/m$ (No. 11)	Qin <i>et al.</i> , 2014
$K_3\text{Tb}(\text{VO}_4)_2$	00-050-1767	7,516	5,898	9,803	90,00	90,86	90,00	434,517	$P2_1/m$ (No. 11)	Lazoryak, 1999
$K_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$	00-052-1689	9,777	5,903	7,524	90,00	90,86	90,00	434,248	$P2_1/m$ (No. 11)	Lazoryak, 2001
$K_3\text{Y}(\text{VO}_4)_2$	00-049-1227	10,2530	5,8586	15,2300	90,000	90,274	90,000	914,829	$C2/c$ (No. 15)	Lazoryak, 1997
$K_3\text{Ho}(\text{VO}_4)_2$	00-051-0096	10,250	5,856	15,217	90,00	90,24	90,00	913,301	$C2/c$ (No. 15)	Morozov <i>et al.</i> , 1999
$K_3\text{Er}(\text{VO}_4)_2$	00-051-0095	10,229	5,850	15,190	90,00	90,28	90,00	908,946	$C2/c$ (No. 15)	Morozov <i>et al.</i> , 1999
$K_3\text{Yb}(\text{VO}_4)_2$	00-050-0219	10,190	5,838	15,152	90,00	89,70	90,00	901,262	$C2/c$ (No. 15)	Lazoryak, 1998
$K_3\text{Tm}(\text{VO}_4)_2$	00-060-0817	15,163	5,840	10,200	90,00	90,29	90,00	903,215	$A2/a$ (No. 15)	Filaretov & Lazoryak, 2009
$K_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$	00-035-0255	5,7710	5,7710	7,4830	90,000	90,000	120,000	215,828	$P\bar{3}m1$ (No. 164)	Komissarova <i>et al.</i> , 1980
$K_3\text{Sc}(\text{VO}_4)_2$	01-084-2598	5,7638	5,7638	7,4746	90,000	90,000	120,000	215,048	$P\bar{3}m1$ (No. 164)	Kimani <i>et al.</i> , 2012
$K_3\text{Y}(\text{VO}_4)_2$	01-084-2597	5,8889	5,8889	7,6295	90,000	90,000	120,000	229,137	$P\bar{3}m1$ (No. 164)	Kimani <i>et al.</i> , 2012
$K_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$	01-084-2599	5,902	5,902	7,605	90,000	90,000	120,000	229,378	$P\bar{3}m1$ (No. 164)	Kimani <i>et al.</i> , 2012
$K_3\text{Ho}(\text{VO}_4)_2$	01-084-2602	5,850	5,850	7,574	90,000	90,000	120,000	224,428	$P\bar{3}m1$ (No. 164)	Kimani <i>et al.</i> , 2012
$K_3\text{Er}(\text{VO}_4)_2$	01-084-2601	5,880	5,880	7,603	90,000	90,000	120,000	227,651	$P\bar{3}m1$ (No. 164)	Kimani <i>et al.</i> , 2012
$K_3\text{Tm}(\text{VO}_4)_2$	01-084-2604	5,884	5,884	7,609	90,000	90,000	120,000	228,087	$P\bar{3}m1$ (No. 164)	Kimani <i>et al.</i> , 2012
$K_3\text{Yb}(\text{VO}_4)_2$	01-084-2600	5,845	5,845	7,569	90,000	90,000	120,000	223,978	$P\bar{3}m1$ (No. 164)	Kimani <i>et al.</i> , 2012
$K_3\text{Lu}(\text{VO}_4)_2$	01-084-2603	5,855	5,855	7,578	90,000	90,000	120,000	224,977	$P\bar{3}m1$ (No. 164)	Kimani <i>et al.</i> , 2012

Analiza rendgenskih difrakcionih podataka sintetisanog polikristalnog materijala nedvosmisleno je potvrdila prisutvo monokliničnih polimorfa $K_3Y(VO_4)_2$ i $K_3Yb(VO_4)_2$, koji kristališu u prostornoj grupi $C2/c$. Određivanje polimorfa $K_3Eu(VO_4)_2$, $K_3Gd(VO_4)_2$ i $K_3Er(VO_4)_2$ nije bilo moguće zbog nedovoljne količine kristalnog materijala.

Tabela 5.2. Strukture stehiometrije $K_3REE(VO_4)_2$ koje se nalaze u ICDD bazi (PDF-2, 2016) podataka (oznaka plus) i strukture poznate iz literature (oznaka plus u zagradi). Crvene oznake odnose se na jedinjenja sintetisana i određena u ovom radu.

<i>REE</i>	bez p.g.	p.g. $P2_1/m$ (No. 11)	p.g. $C2/c$ (No. 15)	p.g. $P\bar{3}m1$ (No. 164)
Sc				++
Y		(+)	++	+
La		+(+)		
Ce				
Pr		+(+)		
Nd		++		
Pm				
Sm		+		
Eu		+++?	?	
Gd	+	(+)?	?	
Tb		+		
Dy		+(+)		+
Ho			+	+
Er		?	+?	+
Tm			+	+
Yb	+		++	+
Lu	+			+

* p.g. – prostorna grupa; upitnik ukazuje da nije bilo moguće utvrditi polimorfnu modifikaciju jedinjenja.

Kao što se vidi iz tabele 5.2, u ICDD bazi podataka i u literaturi postoje rendgenski difrakcioni podaci na polikristalnom materijalu za sva jedinjenja sintetisana u toku ovog istraživanja. Ipak, pregled strukturnih podataka (tabela 5.3) ukazuje da ne postoje strukturni podaci za jedinjenja $K_3Y(VO_4)_2$, $K_3Gd(VO_4)_2$, $K_3Er(VO_4)_2$ i $K_3Yb(VO_4)_2$. Izveštavano je o uspešnoj sintezi ovih jedinjenja, ali strukturni podaci nisu objavljeni. Za jedinjenje $K_3Eu(VO_4)_2$ postoje strukturni podaci, ali samo sa polikristalnog materijala. Prikupljanje difrakcionih podataka na monokristalima takođe bi dalo nedvosmislen odgovor o kojoj polimorfnoj modifikaciji se radi.

Tabela 5.3 Poznate strukture stehiometrije $K_3REE(VO_4)_2$ u ICSD ili COD bazi podataka rešene u navedenim prostornim grupama. Crvene oznake odnose se na jedinjenja sintetisana i određena u ovom radu.

REE	$P2_1/m$ (No. 11)	$C2/c$ (No. 15)	$P\bar{3}m1$ (No. 164)	ICSD broj	COD broj
Sc			+	248844	4331324
Y		+	+	248843	4331323
La					
Ce					
Pr					
Nd	+			84234	
Pm					
Sm					
	+			94537	1531875
Eu	+			192525	
	?	?			
Gd	?	?			
Tb					
Dy			+	248845	4331325
Ho			+	248848	4331328
Er	?	?	+	248847	4331327
Tm			+	248850	4331330
Yb		+	+	248846	4331326
Lu			+	248849	4331329

* p.g. - prostorna grupa, ICSD – Međunarodna Kembridž baza strukturnih podataka (International Cambridge Structural Database), COD – Kristalografska otvorena baza podataka (Crystallography Open Database). Uпитnik ukazuje da nije bilo moguće utvrditi tačnu polimorfnu modifikaciju jedinjenja.

Semi-kvantitativna hemijska analiza uglavnom je potvrdila rezultate rendgenske difrakcije na polikristalnom materiju. Potvrđeno je prisustvo katjona kalijuma, vanadijuma, kiseonika i elemenata retkih zemalja u svim sintezama u kojima su dobijena jedinjenja stehiometrije $K_3REE(VO_4)_2$. Različiti odnosi ovih elemenata u sintetisanim kristalima posledica su kontaminacije površine uzoraka, kao i neravnina i nepravilne morfologije na kristalima, što se uočava na SEM fotomikrografijama. Za utvrđivanje preciznijeg hemijskog sastava bilo bi potrebno ispolirati izdvojene kristale.

6. ZAKLJUČAK

Na osnovu serije rendgenskih difraktograma dobijenog materijala iz svake sinteze zaključeno je da pri uslovima sinteze, primenjenim u toku ovog ispitivanja, brže hlađenje (prvi korak hlađenja) dovodi do nastanka kristalnog materijala, dok sporijim hlađenjem ne nastaje kristalni materijal. Takođe, došlo se do zaključka da povećanje odnosa vanadijum-oksida (V_2O_5) – oksida elemenata retkih zemalja (REE_2O_3) dovodi do nastanka veće količine kristalnog materijala, kao i monokristala većih dimenzija.

Rastvaranjem produkata sinteze u toploj destilovanoj vodi, iz sintetisanog materijala uklonile su se hidratizane faze, čiji nastanak je posledica higroskopskog karaktera fluksa, što je omogućilo lakše izdvajanje i ispitivanje faza koje su bile u fokusu ovog istraživanja.

Rezultati metode rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu pokazali su da su tokom rada na ispitivanom sistemu uspešno sintetisane faze hemijske formule $K_3Y(VO_4)_2$, $K_3Eu(VO_4)_2$, $K_3Gd(VO_4)_2$, $K_3Er(VO_4)_2$ i $K_3Yb(VO_4)_2$ i to u formi monokristala, što je značajno za dalja ispitivanja.

Analizom rendgenskih difrakcionih podataka sintetisanog kristalnog materijala nedvosmisleno su identifikovani monoklinični polimorfi $K_3Y(VO_4)_2$ i $K_3Yb(VO_4)_2$, koji kristališu u prostornoj grupi $C2/c$. Određivanje polimorfa $K_3Eu(VO_4)_2$, $K_3Gd(VO_4)_2$ i $K_3Er(VO_4)_2$ nije bilo moguće zbog nedovoljne količine kristalnog materijala, odnosno nedovoljnog broja i slabog intenziteta pikova koji prave razliku među njima. Iz literature je poznato da se jedinjenja stehiometrije $K_3REE(VO_4)_2$ javljaju kao 3 polimorfne modifikacije, strukturno veoma slične. Ipak, u nekim sintezama bilo je moguće razlikovati polimorfe i u nesprašenom materijalu. Zaključeno je da je rendgenska difrakcija, i na produktima sinteze koji nisu sprašivani (da bi se izbegla mehanička destrukcija materijala), dala zadovoljavajuće rezultate prilikom identifikacije faza, u nekim slučajevima čak i polimorfa.

U bazi podataka Međunarodnog centra za difrakcione podatke (ICDD) i u literaturi postoje rendgenski difrakcioni podaci na polikristalnom materijalu za sva jedinjenja određena u toku ovog istraživanja. Međutim, za sintetisana jedinjenja $K_3Y(VO_4)_2$, $K_3Gd(VO_4)_2$, $K_3Er(VO_4)_2$ i $K_3Yb(VO_4)_2$ ne postoje strukturni podaci, dok za jedinjenje $K_3Eu(VO_4)_2$ postoje strukturni podaci, ali samo sa polikristalnog materijala. Izbor visokokvalitetnih monokristala navedenih faza i detaljno ispitivanje strukturnih karakteristika navedenih jedinjenja mogao bi da bude sledeći korak u predstojećem radu.

LITERATURA

Bhat H.L. (2014) "Introduction to Crystal Growth" Bhat, H.L., 2014. *Introduction to crystal growth: Principles and practice*. CRC Press, Boca Raton.

Efremov, V.A., Mel'nikov, P.P., Komissarova, L.N., 1990. Structures of neodymium potassium vanadate and erbium vanadate and a theoretical consideration of the lanthanide-oxygen bonds, *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya*, 31, 266–270.

Elwell, D., Scheel, H. J., 1975. *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press, London.

Erić, S., 2019. *Primenjena mineralogija*, Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.

Filaretov, A., Lazoryak, B., Moscow State Univ., Russian Federation. ICDD Grant-in-Aid(2009).

Gates-Rector, S., Blanton, T., 2019. The powder diffraction file: a quality materials characterization database, *Powder Diffraction*, 34(4), 352–360.

Jayathilake, S., 2022, The different types and uses of a stereo microscope, URL: <https://www.opticscentral.com.au/blog/stereo-microscope-types-and-uses/> (15.9.2024.)

Kalinin, V., Moscow State Univ., Russia. Dissertation (1975).

Kimani, M.M., Thompson, L., Snider, W., McMillen, C.D., Kolis, J.W., 2012. Hydrothermal synthesis and spectroscopic properties of a new glaserite material, $K_3RE(VO_4)_2$ (RE = Sc, Y, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, or Tm) with potential lasing and optical properties, *Inorganic Chemistry*, 51, 13271–13280.

Komissarova, L.N., Kalinin, V.B., Efremov, V.A., Pushkina, G.Y., Mel'Nikov, P.P., 1980. Double vanadates of yttrium, scandium and some rare-earth elements, *Russian Journal of Inorganic Chemistry (Engl. Transl.)*, 25, 1472.

Lazoryak, B., X-ray Powder Diffraction Laboratory of Chemistry Technology, Moscow State Univ., Russia. ICDD Grant-in-Aid (1997).

Lazoryak, B., Chemistry Dept., Moscow State Univ., Russia. ICDD Grant-in-Aid (1998).

Lazoryak, B., X-ray Powder Diffraction Laboratory of Chemistry Technology, Moscow State Univ., Russia. ICDD Grant-in-Aid (1999).

Lazoryak, B., Moscow State Univ., Russia. ICDD Grant-in-Aid (2000).

Lazoryak, B., X-ray Powder Diffraction Laboratory of Chemistry Technology, Moscow State Univ., Russia. ICDD Grant-in-Aid (2001).

Morozov, V., Belik, A., Lazoryak, B., Moscow State Univ., Russia. ICDD Grant-in-Aid (1999).

Morozov, V., Belik, A., Lazoryak, B., Moscow State Univ., Russia. ICDD Grant-in-Aid (2000).

Morozov, V.A., Bobylev, A.P., Gerasimova, N.V., Kirichenko, A.N., Mikhailin, V.V., Pushkina, G.Ya., Lazoryak, B.I., Komissarova, L.N. Zh, Structure and spectral properties of double phosphates and vanadates $K_3Eu(EO_4)_2$ (E = P, V), *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*, 46, 805–813.

Migaszewski, Z.M., Gałuszka, A., 2015. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45, 429–471.

Panichev, A. M., 2015. Rare Earth Elements: Review of Medical and Biological Properties and Their Abundance in the Rock Materials and Mineralized Spring Waters in the Context of Animal and Human Geophagia Reasons Evaluation, *Achievements in the Life Sciences*, 9 (2), 95–103.

Prelević, D., 2021. *Geochemija*, Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.

Perkins, D., 2020. *Mineralogy*, University of North Dakota.

Qin, L., Wei, D.-L., Huang, Y., Qin, C., Cai, P., Kim, S.-I., Seo, H.-J., 2014. Orthovanadates $K_3RE(VO_4)_2$ (RE = La, Pr, Eu, Gd, Dy, Y) for near UV-converted phosphors, *Materials Chemistry and Physics*, 147, 1195–1203.

Rigaku (2007) PDXL 2: integrated powder X-ray diffraction software (version 2.8.4.0). Rigaku Corporation, Tokyo, Japan. <https://www.rigaku.com/support/software/pdxl>

Tachibana, M., 2017. *Beginner's Guide to Flux Crystal Growth*, Springer, Japan.

Tyler, G., 2004. Rare earth elements in soil and plant systems - A review, *Plant Soil*, 267 (1 - 2), 191–206.

Voncken, J.H.L., 2016. *The Rare Earth Elements*, Springer Cham, Delft.

ZAHVALNOST

Najveću zahvalnost izražavam svom profesoru Predragu Dabiću, čija su stručnost, strpljenje i podrška bili ključni za realizaciju ovog rada. Njegova posvećenost bila je od neprocenjive pomoći u svakom koraku mog istraživanja. Hvala na izdvojenom vremenu i nesebičnom deljenju znanja.

Posebno se zahvaljujem i profesorki Sabini Kovač na mnogobrojnim savetima i pomoći koji su mi pomogli da svoj rad unapredim, kao i razgovorima koji su me uvek motivisali. Zahvaljujem se svom mentoru, profesorki Maji Roksić na sugestijama prilikom oblikovanja finalnog rezultata ovog rada, pomoći oko pronalaska literature i prilikom odabira teme rada.

Veliko hvala mojoj porodici koja je uvek verovala u mene i motivisala me togom svih godina studiranja.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ ЗАВРШНОГ РАДА

Име и презиме студента Анђела Јовановић

Број индекса Г605/23

И з ј а в љ у ј е м

да је завршни рад под насловом

„Синтеза и карактеризација ванадата алкалних метала са елементима ретких земаља“

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да завршни рад у целини ни у деловима није био предложен за стицање друге дипломе на студијским програмима Рударско-геолошког факултета или других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

У Београду, 24.09.2024.

Потпис студента

ИЗЈАВА
О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ
ЗАВРШНОГ РАДА

Име (име родитеља) и презиме студента Анђела (Драгана) Јовановић

Број индекса Г605/23

Студијски програм МКПГ

Наслов рада „Синтеза и карактеризација ванадата алкалних метала са елементима ретких земаља“

Ментор др. Маја Роксић, доцент

Изјављујем да је штампана верзија мог завршног рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради одлагања у Дигиталном репозиторијуму Рударско-геолошког факултета.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити у електронском каталогу и у публикацијама Рударско-геолошког факултета.

У Београду, 24.09.2024.

Потпис студента

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ ЗАВРШНОГ РАДА

Овлашћујем библиотеку Рударско-геолошког факултета да у Дигитални репозиторијум унесе мој завршни рад под насловом:

„Синтеза и карактеризација ванадата алкалних метала са елементима ретких земаља“

који је моје ауторско дело.

Завршни рад са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Мој завршни рад одложен у Дигиталном репозиторијуму Рударско-геолошког факултета је (заокружити једну од две опције):

I. редуковано доступан кроз наслов завршног рада и резиме рада са кључним речима;

II. јавно доступан у отвореном приступу, тако да га могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се уз сагласност ментора одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци јесаставни део ове изјаве.)

У Београду, 24.09.2024.

Потпис ментора

Потпис студента

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
 2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
 3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
 4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
 5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
 6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.
-

Библиотека Рударско-геолошког факултета

**ПОТВРДА
О ПРЕДАЈИ ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ ЗАВРШНОГ РАДА**

Потврђује се да је студент _____,
(*име (име родитеља) презиме*)

бр. индекса _____ / _____ предао/ла електронску верзију завршног рада на
основним/мастер академским студијама под насловом:

који је урађен под менторством

(*име, презиме и звање*)

за Дигитални репозиторијум завршних радова РГФ-а.

Потврда се издаје за потребе Одељења за студентска и наставна питања и не може
секористити у друге сврхе.

У Београду, _____

Библиотекар
