

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

СЛІПЕЦЬ АЛІНА АНАТОЛІЇВНА



УДК: 546.05'65'88

**СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІЗОМОРФНОЗАМІЩЕНИХ
ОРТОВАНАДАТІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

02.00.01 – Неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

КИЇВ – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Неділько Сергій Андрійович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка МОН України,
професор кафедри неорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,
завідувач відділу пористих речовин і матеріалів
Колотілов Сергій Володимирович
Інститут фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського
Національної академії наук України

кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
Солопан Сергій Олександрович
Інститут загальної та неорганічної хімії
НАН України ім. В.І. Вернадського,

Захист відбудеться “ 10 ” червня 2019 року о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ім. М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601,

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03
доктор хімічних наук, професор

О. В. Іщенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям ортованадати рідкісноземельних елементів (РЗЕ) та складні сполуки на їх основі мають перспективу широкого практичного використання в різних галузях сучасної науки та техніки. Змінюючи вихідну структуру таких матеріалів, можна отримати нові речовини, які, інколи, проявляють і не характерні для попередників властивості.

Ортованадати РЗЕ використовуються в найрізноманітніших сферах: як люмінофори, в ролі люмінесцентних ламп та сцинтиляційних лічильників. Завдяки своїм люмінесцентним властивостям, їх використовують для детектування структур біологічних макромолекул, для визначення хімічного складу живих клітин, для розрізнення злоякісних пухлин та живої тканини. В лазерній техніці, ортованадати можна знайти у складі твердотільних та волоконних лазерів. Клас цих досліджуваних речовини володіє і каталітичними властивостями, завдяки чому активно використовується в ролі фотокаталізаторів та під час окисного дегідрування олефінів.

Інформація про фазові рівноваги в багатокомпонентних системах на основі допованих ортованадатів РЗЕ вкрай необхідна для розтлумачення як люмінесцентних так і каталітичних властивостей цих речовин.

Більша частина інформації про синтез та властивості ортованадатів РЗЕ присвячена дослідженню зразків європій (EuVO_4) і лантан (LaVO_4) ортованадатів через їх переваги, такі як чудові люмінесцентні властивості, хімічна стабільність та нетоксичність. Попередні дослідження показали, що допування молекули ортованадату РЗЕ іонами лужноземельних елементів призводять до різних змін їх фізичних і хімічних характеристик, зокрема збільшується інтенсивність люмінесценції та виникає додаткова смуга збудження у фіолетовому спектральному діапазоні світла. Виникнення широкої смуги збудження в області 350 - 450 нм має велику цінність для практичних застосувань люмінесцентних наночастинок. Спектральні характеристики цієї додаткової групи збудження залежать від складу, концентрації і типу катіонів допування. Наразі достеменно не вивчено причини виникнення смуги та не представлено повноцінної інформації щодо ефектів, що впливають на її спектральні властивості.

Незважаючи на величезну кількість досліджень в області можливих методів синтезу ортованадатів рідкісноземельних елементів та вивчення їх властивостей, областей застосування, мало енергоємних, багаторазово відтворюваних та низьковитратних методів їх синтезу у кількостях, придатних для широкого використання, практично не розроблені. Не в повній мірі досліджено будову та властивості нових представників такого класу сполук, зокрема, спектральні характеристики та каталітичні властивості.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка у рамках держбюджетних тем: "Синтез неорганічних та координаційних сполук для створення нових функціоналізованих матеріалів" (номер державної реєстрації 0111U005046, 2011-2015р.) та "Синтез та

дослідження складнооксидних та різнометалічних координаційних сполук як основи нових поліфункціональних матеріалів” (номер державної реєстрації 0116U002560, 2016-2018р.).

Мета та задачі дослідження. Оптимізувати методики синтезу ортованадатів рідкісноземельних елементів та синтезувати нові складно оксидні матеріали на основі матричного ортованадату, котрий допований різними представниками РЗЕ, а також кальцієм – металом ІІ групи головної підгрупи Періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Вивчити процеси фазоутворення та встановити закономірності між складом, метод синтезу, будовою та фізико-хімічними властивостями досліджуваних речовин.

Для досягнення поставленої мети нам необхідно було вирішити такі задачі:

- 1) оптимізувати методики синтезу ортованадатів рідкісноземельних елементів;
- 2) синтезувати нові складно оксидні матеріали на основі матричного ортованадату загального вигляду (La, Eu, Er, Sm)-(Ca)-V-O;
- 3) вивчити процеси фазоутворення та знайти області гомогенності синтезованих матеріалів;
- 4) визначити вплив природи замісників на будову синтезованих речовин;
- 5) дослідити особливості фізико-хімічних властивостей заміщених ортованадатів рідкісноземельних елементів.

Об’єкти дослідження: складнооксидні матеріали в системі загального вигляду (La, Eu, Er, Sm)-(Ca)-V-O.

Предмет дослідження: синтез та хімічні перетворення, що відбуваються під час процесу синтезу ортованадатів РЗЕ, фазовий склад, структурні особливості, каталітичні та люмінесцентні властивості досліджуваних зразків.

Методи дослідження. Фазовий склад одержаних зразків визначали методами рентгенофазового аналізу (РФА). Для визначення продуктивності проходження обраного методу синтезу використовували елементний аналіз синтезованих зразків. ІЧ-спектроскопія та термогравіметричний аналіз (ТГА) використовували для дослідження процесів розкладу шихти і фазоутворення. Морфологію та розміри частинок синтезованих ортованадатів визначали за допомогою скануючої електронної спектроскопії (СЕМ).

Каталітичну активність вивчали в реакції окиснення метанолу в установці проточного типу.

Люмінесцентні властивості вивчали за допомогою станції SUPERLUMI (області 50 - 200 нм) та в лабораторії HASYLAB синхротрон DESY, м. Гамбург, Германія. Ультрафіолетовий діапазон (250 - 350 нм) і збудження у видимому діапазоні 350 - 600 нм досліджували на базі НДЛ «Спектроскопія конденсованого стану речовини», фізичний факультет, КНУ імені Тараса Шевченка.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в знаходженні нових перспективних матеріалів на основі ортованадатів РЗЕ.

В результаті виконанням дисертаційної роботи отримано наступні результати:

- вперше проведено системні дослідження по вивченню впливу методу синтезу на будову та властивості ортованадатів рідкісноземельних елементів;
- вивчено процеси фазоутворення та встановлено області гомогенності

синтезованих матеріалів;

– визначено вплив природи замісників на будову синтезованих речовин та їхні фізико-хімічні властивості;

– удосконалено ефективну методику золь-гель синтезу ортованадатів;

– було детально досліджено люмінесцентні властивості ортованадатів РЗЕ;

– вперше досліджено каталітичні властивості досліджуваних серій сполук.

Отримали подальший розвиток: нові каталітичні та люмінесцентні матеріали на основі ортованадатів РЗЕ.

Практичне значення одержаних результатів.

Удосконалено методику синтезу ортованадатів РЗЕ, що характеризується низькими питомими витратами енергії та реагентів, багато відтворюваністю, можливістю задати необхідний вихід синтезованої речовини і може бути використана для створення нових оптичних матеріалів із заданими властивостями.

На основі результатів дослідження будови нових матеріалів, обґрунтовано їхні люмінесцентні властивості. Такого типу люмінесцентні матеріали можна використовувати в різних областях науки і техніки. В даний час, все більше і більше пошуків в області лікування раку, де ортованадати, завдяки своїм люмінесцентним властивостям, використовують для детектування структур біологічних макромолекул, для визначення хімічного складу живих клітин, для розрізнення злоякісних пухлин та живої тканини

Встановлені каталітичні властивості на прикладі окисного дегідрування олефінів, може стати поштовхом для розширення областей застосування ортованадатів як каталізаторів та пошуку нових матеріалів оптимізованої структури.

Особистий внесок здобувача. Автор роботи приймав безпосередню участь у визначенні проблем та постановці задач. Основна частина експериментальної роботи: обрання методу синтезу, підготування розчинів чи твердих речовин для синтезу, проведення обрахунків кількісних співвідношень реагуючих речовин, контроль процесу синтезу; обробка і аналіз одержаних результатів зроблені особисто автором роботи. Обговорення та інтерпретація результатів досліджень проводились спільно з науковим керівником – д.х.н., професором Неділько С. А. та старшим науковим співробітником к.х.н. Войтенко Т. А. Каталітичні властивості було досліджено спільно з колективом відділу каталітичних синтезів на основі одновуглецевих молекул під керівництвом член-кореспондента НАН України, професора, д.х.н. Є. П. Стрижака (Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України). Люмінесцентні властивості було досліджено спільно з колективом під керівництвом д.ф.-м.н., професора С. Г. Неділько (фізичний факультет Київського національного університету імені Тараса Шевченка).

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на наукових конференціях: Шістнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, Україна, 20 – 22 травня, 2015; «Львівські хімічні читання», Львів, Україна, 24 – 27 травня, 2015; The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS), Lviv, Ukraine, 12-15 September, 2015; International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials, Lviv, Ukraine, 24 – 27 August, 2016; XIII International Conference on

Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, 25 – 29 September, 2016; 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP), Odesa, 2017; 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP), Zatoka, Odesa region, Ukraine, 2018; V-th International conference Modern problems of Condensed Matter, 3 – 6 October 2018, Kyiv; International conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2018); The 19th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science - SPO 2017 October 25 – 28, 2018, Kyiv; 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, 9 – 14 September 2018, Prague, Czech Republic.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 6 наукових статей та 3 праці конференції, а також 9 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, основних розділів, висновків та списку цитованої літератури (121 найменування). Матеріали дисертації викладено на 152 сторінках, які включають 14 таблиць та 51 рисуноків, з яких 3 рисунки в додатках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, відображено наукове та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі “Літературний огляд”** проведено аналіз літературних даних за темою дисертаційної роботи. Обговорено найбільш розповсюджені методи синтезу. Детально описана будова лантан та європей ортованадатів як матричних основ для допування. Проведено аналіз даних щодо фізико-хімічних властивостей відомих представників ортованадатів РЗЕ. Наведено області застосування ортованадатів РЗЕ та проаналізовано перспективи можливого практичного використання цих матеріалів. Незважаючи на значну кількість досліджень в області синтезу ортованадатів рідкісноземельних елементів, вивчення їх властивостей, та областей застосування, малоенергоємних, багаторазово відтворюваних та низьковитратних методів їх синтезу у кількостях, придатних для широкого використання на сьогодні практично не розроблено. Не в повній мірі досліджено будову та властивості нових представників цього класу сполук, зокрема, спектральні характеристики та каталітичні властивості.

У **другому розділі “Вихідні реагенти, методи синтезу та досліджень”** описано вихідні реагенти, що використовувались при синтезі досліджуваних матеріалів. Наведено методики синтезу зразків ортованадатів рідкісноземельних елементів. Описано експериментальні методи досліджень ортованадатів: хімічні, рентгенівський та термогравіметричний аналізи, інфрачервона та електронна мікроскопія, елементний аналіз, вивчення люмінесцентних та каталітичних властивостей.

У **третьому розділі “Синтез та дослідження серії зразків ортованадатів РЗЕ”** наведено результати досліджень особливостей синтезу ортованадатів РЗЕ. Досліджувані ортованадати були синтезовані трьома різними методами: твердофазним, золь-гель та методом співосадження.

В основі одного з найбільш розповсюджених методів синтезу - *твердофазного методу*, лежить взаємодію вихідних речовин в еквівалентних кількостях при ступінчастому нагріванні за високої температури з проміжним перетиранням (рис. 1а). Як вихідні речовини використовували порошки РЗЕ оксидів R_2O_3 , ванадій (V) оксиду V_2O_5 та кальцій карбонату $CaCO_3$. Початкова температура нагріву складала $200\text{ }^\circ\text{C}$ з кроком нагріву $100\text{ }^\circ\text{C}$ до кінцевої температури $680\text{ }^\circ\text{C}$. Синтез твердих розчинів заміщення проводився протягом 4 - 8 годин при ступінчастому нагріві, починаючи з $200\text{ }^\circ\text{C}$ до $500\text{ }^\circ\text{C}$ з проміжним перетиранням та витримуючи при кінцевій температурі 4 години. Загальна схема реакції синтезу має вигляд:

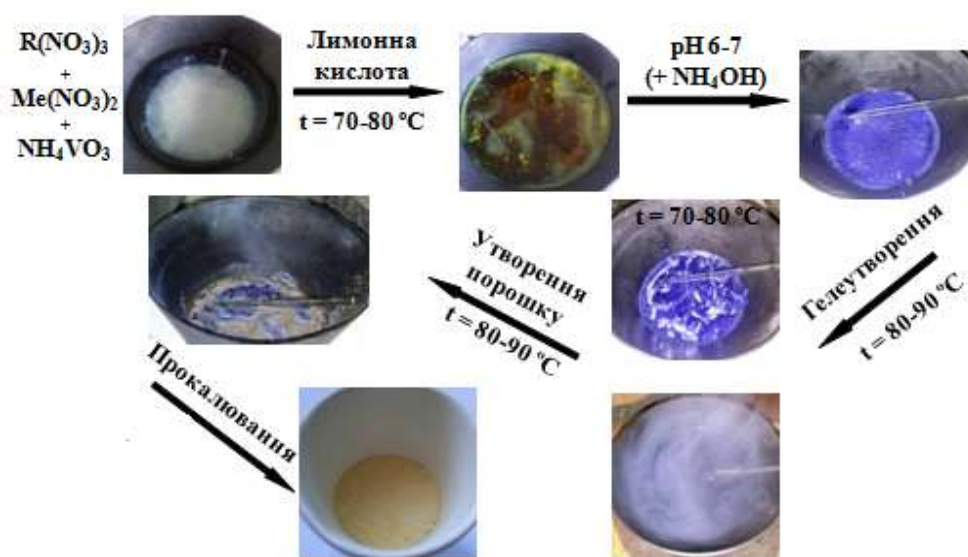


Рис. 1. Схема а) твердофазного та б) золь-гель методів синтезу досліджуваних зразків.

Під час використання *золь-гель методу*, на першому етапі розчини вихідних речовин змішуються відповідно до розрахованих еквівалентних співвідношень (рис. 1б). Після додавання амоній ванадату утворюється осад. Отримана суміш витримувалася протягом 2 годин при кімнатній температурі, після чого додавали розчин лимонної кислоти. Співвідношення між розчинами вихідних речовин та лимонної кислоти становить 1:1. Отриманий прозорий розчин концентрували повільним випаровуванням при 80 - 90 °С у графітовій чашці на піщаній бані до утворення гелю. Після висушування в печі при 150 °С отримали дрібнозернистий порошок, який прожарювали протягом 5 годин при 630 °С та ретельно гомогенізували в агатовій ступці.

В результаті дослідження було синтезовано такі серії речовин: $R_{1-x}Ca_xVO_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$, де $R = La, Eu$); $La_{1-x}R_xVO_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$, де $R = Eu, Sm$); $La_{1-x-y}R_yCa_xVO_{4-\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0,2$), де $R = Eu, Sm$; $La_{1-x}Eu_{1/4x}Er_{1/4x}Ca_{1/2x}VO_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

Для встановлення кінцевої температури утворення продуктів реакції, використовували термогравіметричне дослідження, яке показало, що кінцева температура обпалювання ортованадатів при використанні твердофазного методу 680 °С, а при методі співосадження та золь-гель – 630 °С.

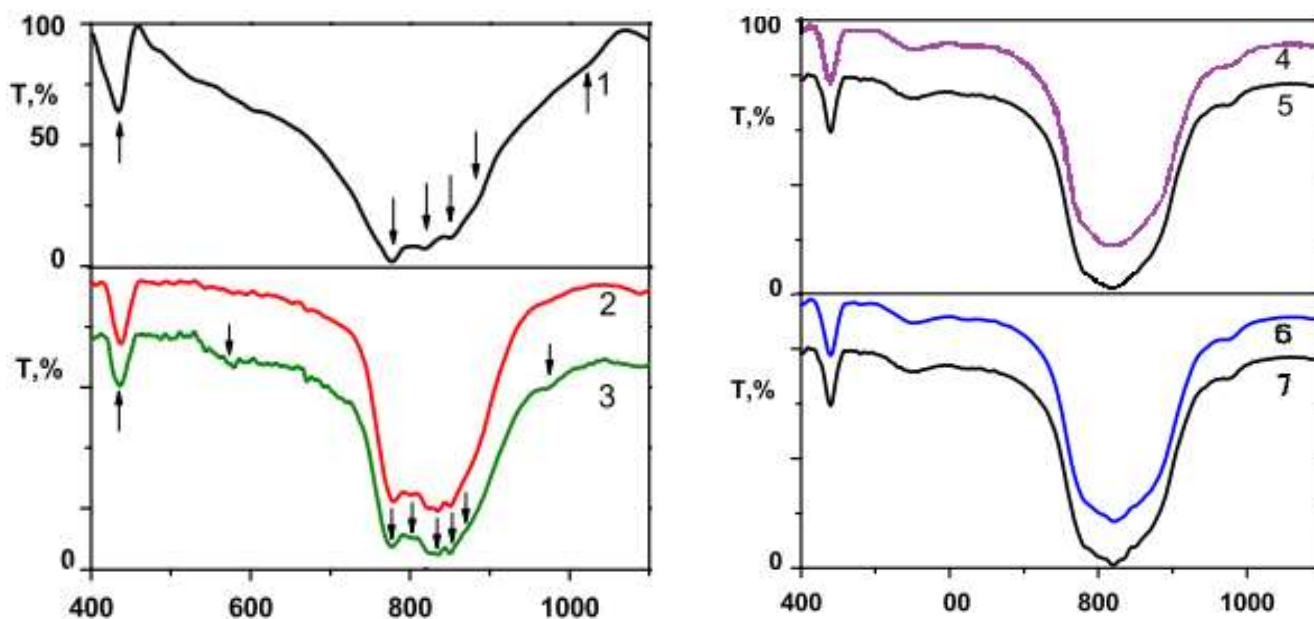


Рис.2. ІЧ-спектри досліджуваних речовин:

- 1 - $LaVO_4$; 2 - $La_{0,9}Ca_{0,1}VO_{4-\delta}$; 3 - $La_{0,8}Ca_{0,2}VO_{4-\delta}$; 4 - $La_{0,8}Eu_{0,1}Ca_{0,1}VO_{4-\delta}$;
5 - $La_{0,6}Eu_{0,2}Ca_{0,2}VO_{4-\delta}$; 6 - $La_{0,8}Eu_{0,05}Er_{0,05}Ca_{0,1}VO_{4-\delta}$; 7 - $La_{0,6}Eu_{0,1}Er_{0,1}Ca_{0,2}VO_{4-\delta}$.

Незалежно від обраного методу синтезу та складу ортованадатів рідкісноземельних елементів, ІЧ-спектри мають абсолютно подібну структуру. Смуги поглинання при 1018 - 1020 cm^{-1} і 822 - 828 cm^{-1} характерні для валентних коливань $\nu(V-O)$, а при 600 - 640 cm^{-1} і 478 - 480 cm^{-1} спостерігаються деформаційні коливання групи $(O-V-O)$ (табл. 1).

На кривій 2 і 3 рис. 2 можна знайти шість вершин у заданому діапазоні поглинання. Під час додавання Eu^{3+} та Er^{3+} іонів до сполук $La_{1-x}Ca_xVO_{4-\delta}$

розтягувальні коливання стають більш складними і в більшій мірі перекривають один одного (Рис. 2, криві 4,5 та 6,7 відповідно). На таких спектрах можна зафіксувати шість, або сім піків, що відрізняються формою та групою, якою обумовлені коливання. Точно визначити тип коливання важко, особливо у випадку накладання піків.

Таблиця 1.

Положення піків (cm^{-1}), що відображають коливання ортованадатної групи згідно аналізу відповідних ІЧ спектрів досліджуваних серій зразків

	Деформаційні коливання групи (O – V – O)	Валентні коливання групи (V – O)				
<i>LaVO₄</i>	434	778	820	850	880	1026
<i>La_{0,9}Ca_{0,1}VO_{4-δ}</i>	438	780 802	822	836 850	874	976
<i>La_{0,8}Ca_{0,2}VO_{4-δ}</i>	436 570	777 801	824	835 850	875	975
<i>La_{0,8}Eu_{0,1}Ca_{0,1}VO_{4-δ}</i>	439 553	783 802	821	835 854	875	918 978
<i>La_{0,6}Eu_{0,2}Ca_{0,2}VO_{4-δ}</i>	440 553	780 801 811	820	836 852	874	975
<i>La_{0,8}Eu_{0,05}Er_{0,05}Ca_{0,1}VO_{4-δ}</i>	438 550	780 805	821	832 852	875	915 980
<i>La_{0,6}Eu_{0,1}Er_{0,1}Ca_{0,2}VO_{4-δ}</i>	440 553	780 802 810	820	834 852	874	972

Завдяки ортованадат аніону VO_4^{3-} в спектрі моноклінної молекули LaVO_4 , можна зафіксувати чотири піки, що розташовані поруч один з одним. Відбувається дублювання піків, і, саме тому, вони фіксуються у вигляді однієї складної широкої смуги. Допування іонами кальцію викликає так зване «спотворення» кількості коливальних груп. У результаті цього в спектрі з'являються додаткові піки.

Відомо, що піки на ІЧ-спектрах поглинання для тетрагонального LaVO_4 близькі до моноклінного LaVO_4 . Таким чином, в досліджуваному діапазоні можна зафіксувати до восьми піків коливань. Зміна складу досліджуваної фази призводить до зазначених змін форми ІЧ спектру та розташуванню піків.

На рис. 3 зображено СЕМ фотографії $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{VO}_4$, що синтезували трьома різними методами.

За результатами СЕМ-аналізу встановлено, що поверхня досліджуваних часточок більш рихла і пориста у випадку методу співосадження компонентів та золь-гель методу. Розміри частинок при цьому, в порівнянні з твердофазним методом, зменшуються приблизно в 4 рази. На СЕМ-фотографіях об'єктів видно часточки різної форми і, здебільшого, середнього розміру, зокрема, 2 мкм для часточок отриманих твердофазним методом та 0,5 мкм після використання методу сумісного осаження компонентів. Таким чином, використовуючи метод

сумісного осадження компонентів або золь-гель метод вдається одержувати матеріал з меншим розміром частинок (приблизно сотні нанометрів).

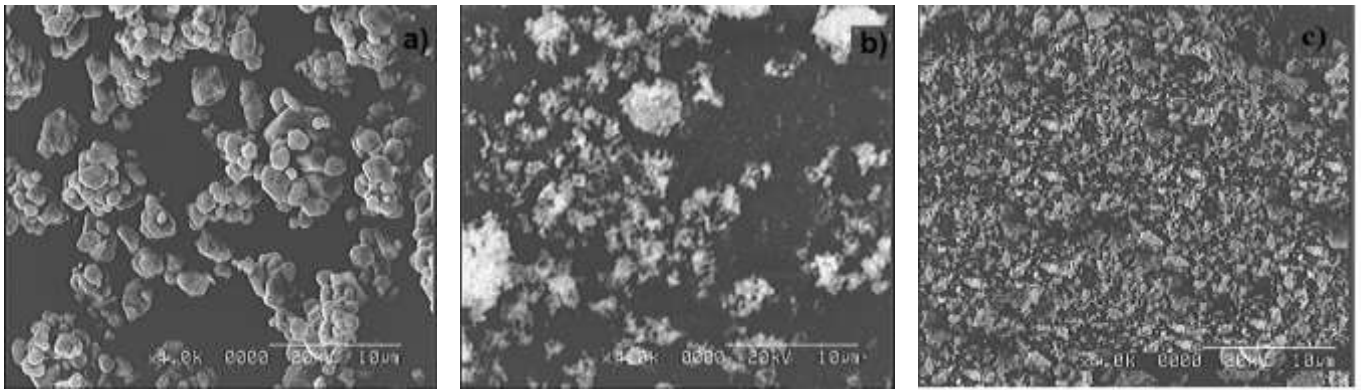


Рис.3. СЕМ фотографії сполуки $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{VO}_{4-\delta}$ синтезованої а) твердофазним б) методом співосадження; с) золь-гель методом.

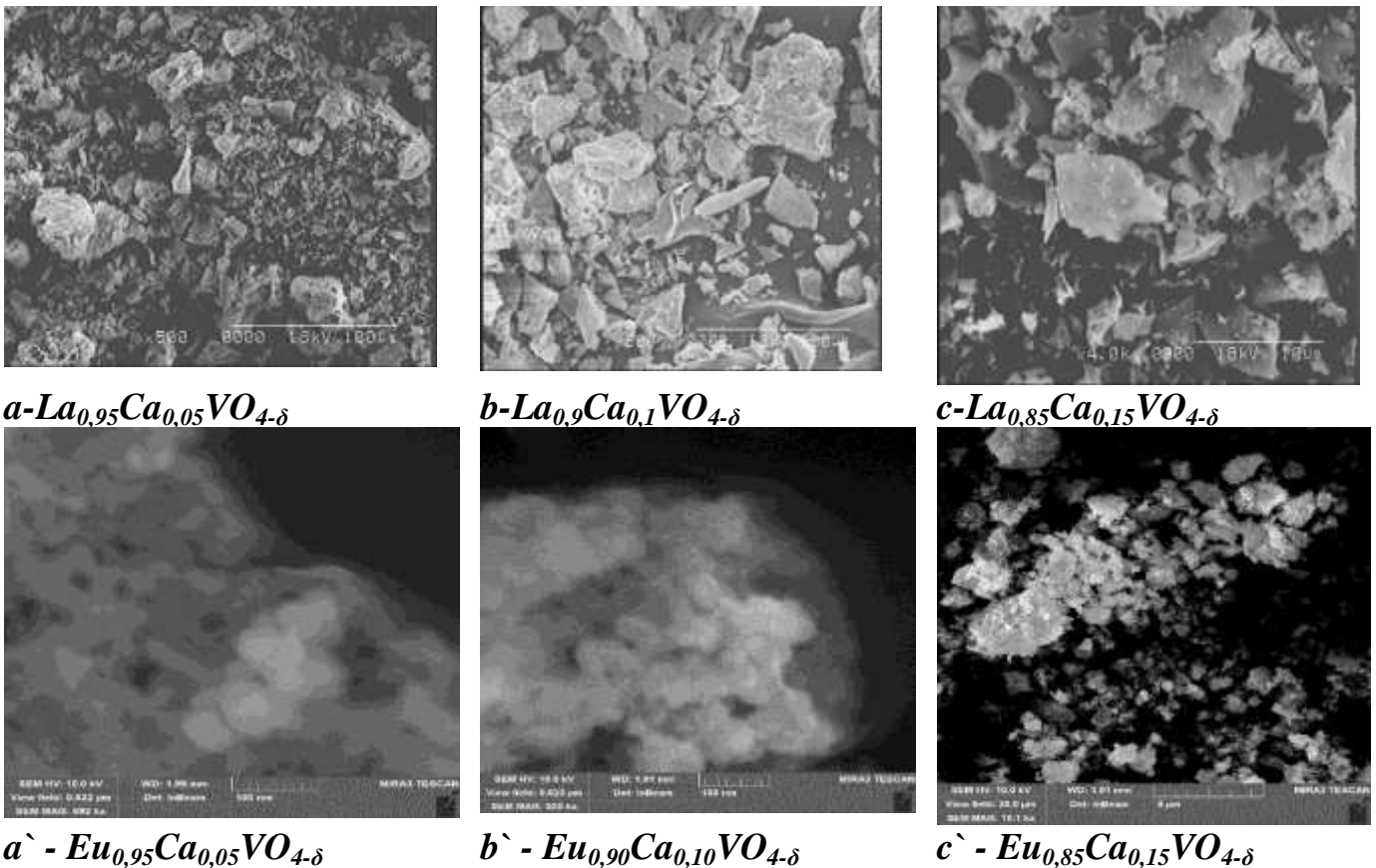


Рис. 4. СЕМ фотографії серії зразків $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$), $\text{R} = \text{La}, \text{Eu}$ синтезованих оптимізованим золь-гель методом.

Найчастіше частинки досліджуваних речовин мають однорідну кулясту форму і досить часто агреговані у невеликі скупчення, що можна спостерігати на рис 4, де представлено вигляд поверхні кристалів відповідних досліджуваних

речовин, що отримані золь-гель методом синтезу. Розміри частин варіюються від 15 - 20 нм при $x = 0,05$ до 50 - 100 нм при $x = 0,2$.

Елементний аналіз підтвердив очікуване співвідношення атомів у речовині $\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{VO}_{4-\delta}$. Для серії $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_y\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0,2$) експериментально вимірювані дані загального вмісту іонів РЗЕ досить близькі до очікуваного співвідношення (табл 2).

Таблиця 2

Елементний аналіз представників ортованадатів РЗЕ

Теоретична формула	Вміст відповідного атому (%)			Дійсна формула
	La	Eu	Ca	
$\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}$	41,2	-	3,04	$\text{La}_{0,81}\text{Ca}_{0,21}$
$\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,05}\text{Ca}_{0,05}$	26,60	0,73	1,76	$\text{La}_{0,92}\text{Eu}_{0,02}\text{Ca}_{0,06}$
$\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,10}\text{Ca}_{0,10}$	20,81	2,34	1,11	$\text{La}_{0,86}\text{Eu}_{0,10}\text{Ca}_{0,04}$
$\text{La}_{0,70}\text{Eu}_{0,15}\text{Ca}_{0,15}$	12,30	3,30	1,73	$\text{La}_{0,71}\text{Eu}_{0,19}\text{Ca}_{0,10}$
$\text{La}_{0,60}\text{Eu}_{0,20}\text{Ca}_{0,20}$	12,88	7,07	2,97	$\text{La}_{0,56}\text{Eu}_{0,31}\text{Ca}_{0,13}$

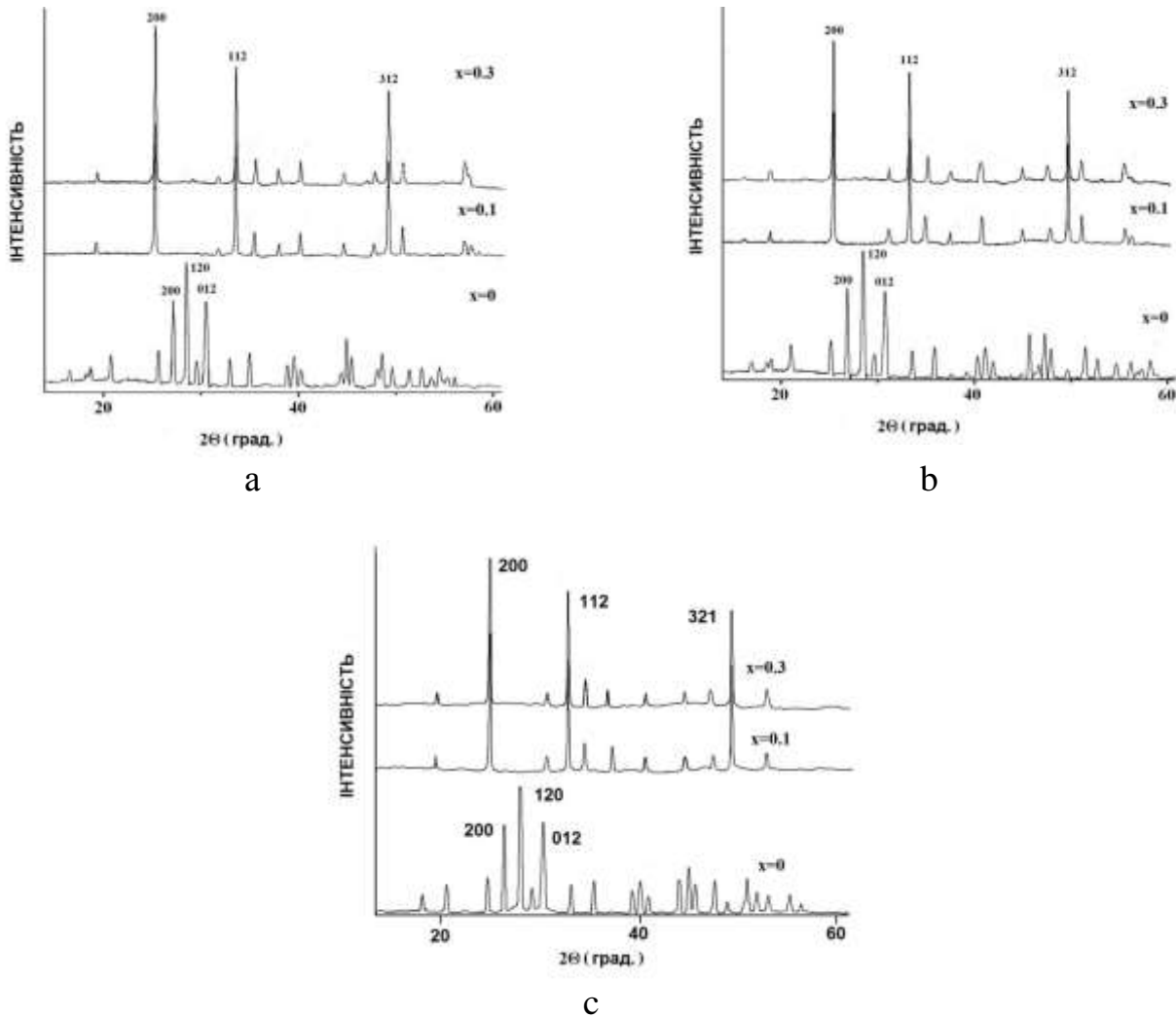


Рис. 5 Дифрактограми зразків складу $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, де 1) $x=0$, 2) $x=0,1$, 3) $x=0,3$., одержаних а) твердо фазним методом, б) методом сумісного осадження компонентів складу, с) золь-гель методом.

Проведений рентгенофазовий аналіз показав, що зразки $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) однакового складу, але отримані різними методами мають однакову структуру кристалічної ґратки. Зразки без європію (LaVO_4) характеризуються моноклінною структурою. Під час заміщення лантану на європій, відбувається перехід від моноклінної до тетрагональної структури. Симетрія заміщених ортованадатів $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ $0 \leq x \leq 0,3$ відповідає структурному типу циркону, з просторовою групою $I4_1/amd$ (рис. 5).

Зразки типу $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ кристалізується у вигляді моноклінної структури (рис. 6); просторова група - $P2_1/n$.

Для зразків $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{VO}_4$ структурний вигляд елементарної кристалічної комірки досліджуваних речовин дещо відрізняється залежно від обраного методу синтезу. Використовуючи метод осадження, отримано однофазні зразки, що відповідають тетрагональній структурі з просторовою групою типу $I4_1/amd$ та відмінно узгоджуються зі стандартною карткою тетрагонального $t\text{-LaVO}_4$. Після синтезу золь-гель методом, отримано суміш зразків тетрагональної та моноклінної структури. Під час збільшення вмісту іонів самарію, вміст молекул тетрагональної структури зростає і, при максимальному заміщенні $x = 0,2$, вміст тетрагональної структури $t\text{-La}_{0,80}\text{Sm}_{0,20}\text{VO}_4^*$ переважає над вмістом моноклінної структури $m\text{-La}_{0,80}\text{Sm}_{0,20}\text{VO}_4^*$ (рис. 6).

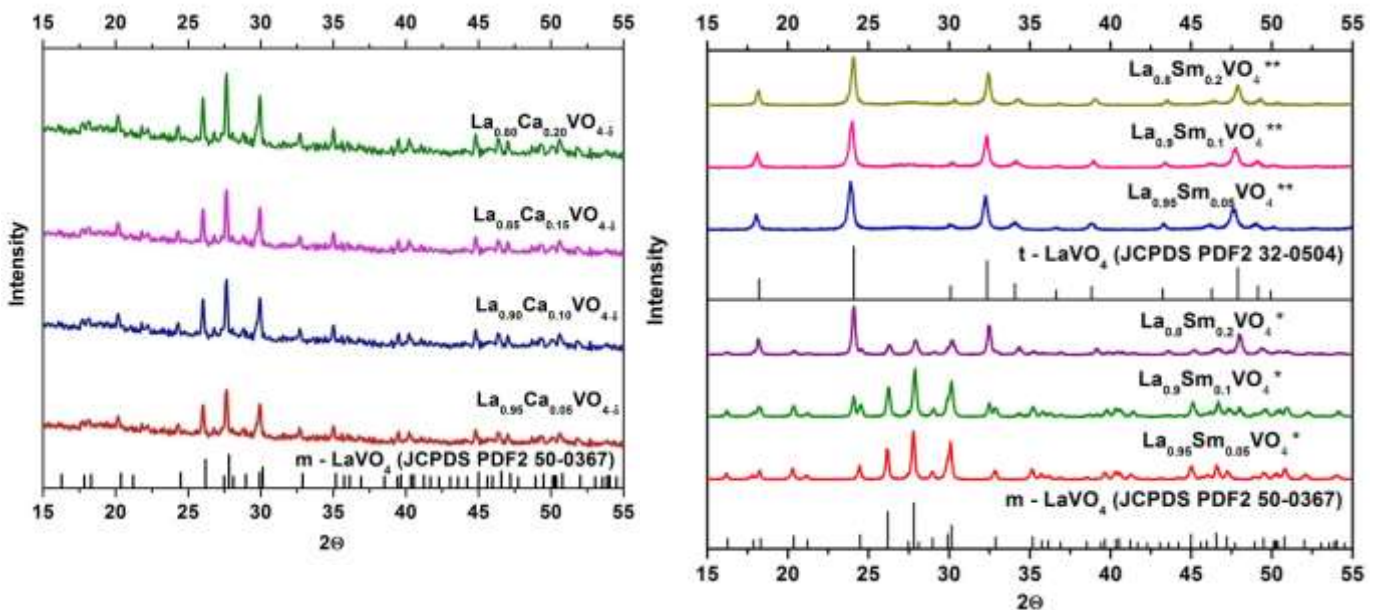


Рис. 6. Рентгенограми зразків $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ та $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

При заміщенні частини La на Ca чи Sm зі збільшення ступеня заміщення x спостерігається деяка зміна параметрів кристалічної ґратки, в порівнянні з чистим LaVO_4 , що, можливо, пов'язано із різницею в йонних радіусах відповідних замісників та лантану ($\text{La}^{3+} = 0,118$ нм, $\text{Ca}^{2+} = 0,112$ нм, $\text{Sm}^{3+} = 0,108$ нм). Встановлено, що для систем $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ та $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,2$) зі збільшенням ступеню заміщення x спостерігається зменшення параметрів a , b , c , β ,

адже йонні радіуси введених замісників дещо менші порівняно з радіусом йону лантану.

Зразки серії $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ $0 \leq x \leq 0,2$ мають домішки у вигляді поліванадату CaV_2O_6 моноклінної структури з просторовою групою $C2_1/n$. Таким чином, збільшення концентрації іонів Ca^{2+} призводить до утворення фазової суміші EuVO_4 та CaV_2O_6 . Кількість CaV_2O_6 фази зростає із збільшенням концентрації іонів кальцію. Йонні радіуси Ca^{2+} (0,112 нм) та Eu^{3+} (0,107 нм) мають досить близькі значення і тому іони Ca^{2+} в досліджуваних композиціях можуть замістити іони Eu^{3+} в кристалічній структурі досліджуваних речовин.

Для серії зразків $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_y\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0,2$) при незначному вмісту замісника характерна моноклінна структура типу монациту з просторовою групою $P2_1/n$, а при $x, y = 0,10$ та $0,15$, зафіксовано суміш моноклінної $m\text{-LaVO}_4$ та тетрагональної $t\text{-LaVO}_4$ структур зразків. Як і для зразків $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$), в досліджуваній серії можливо також присутність і фази, що відповідає поліванадату CaV_2O_6 (рис. 7).

Параметри a, b, c, β кристалічної решітки зразків $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_y\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0,2$), що представлені в таблиці, зі збільшенням ступеню заміщення x зменшуються, адже йонні радіуси введених замісників, як і у випадку $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ та $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{VO}_4$, дещо менші порівняно з радіусом йону лантану.

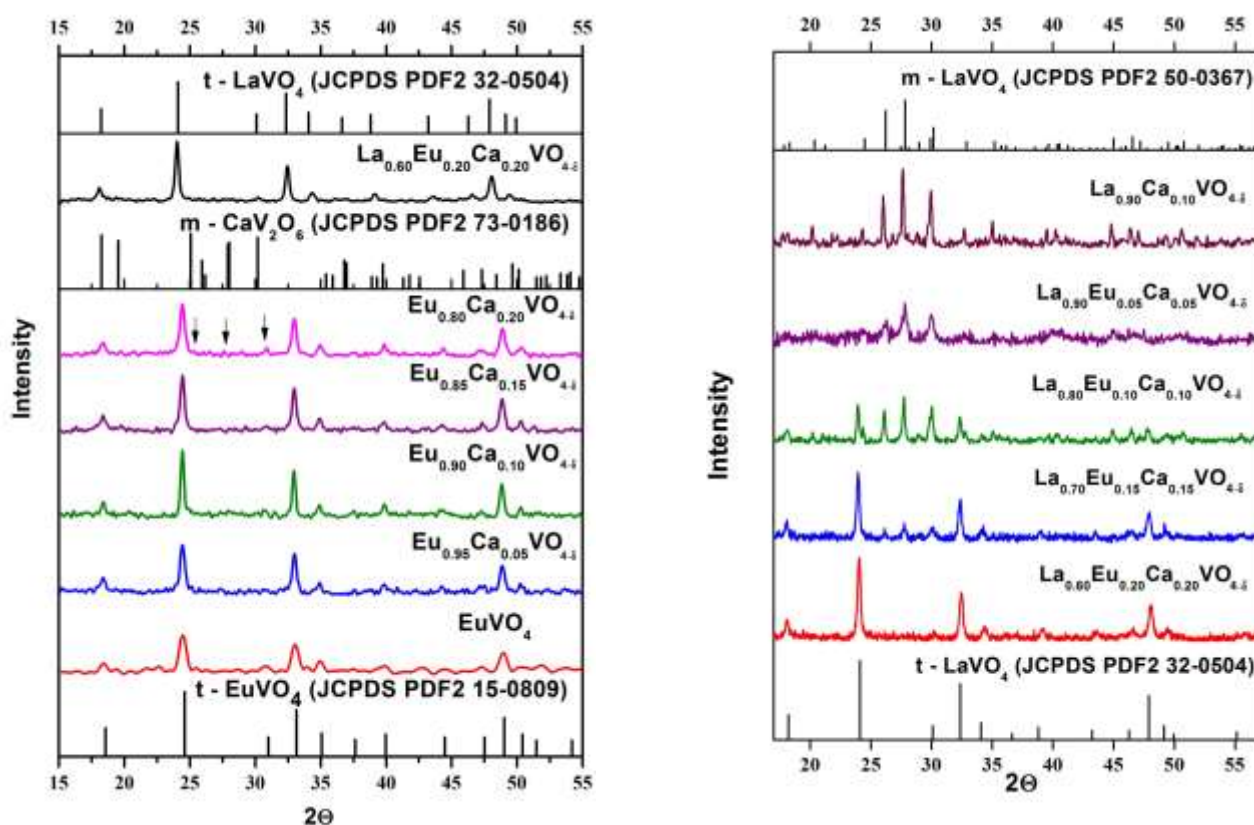
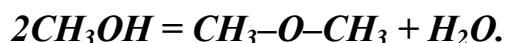


Рис. 7. Рентгенограми зразків $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ та $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_y\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0,2$).

В четвертому розділі «Фізико-хімічні властивості та застосування досліджуваних ортованадатів РЗЕ» описано дослідження каталітичних та люмінесцентних властивостей синтезованих сполук.

Перевірка каталітичної активності зразків відбувалася на прикладі реакції перетворення метанолу, що проводиться у проточному кварцовому реакторі за атмосферного тиску. В ролі каталізатора використовували серію зразків $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) та $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$).

Зазвичай, метанол під час каталітичного процесу, перетворюється в диметилкетон (диметиловий ефір, ДМЕ) за реакцією:



Однак, було встановлено, що в результаті використання ортованадатів РЗЕ в ролі каталізаторів під час перетворення метанолу відбувається реакція:



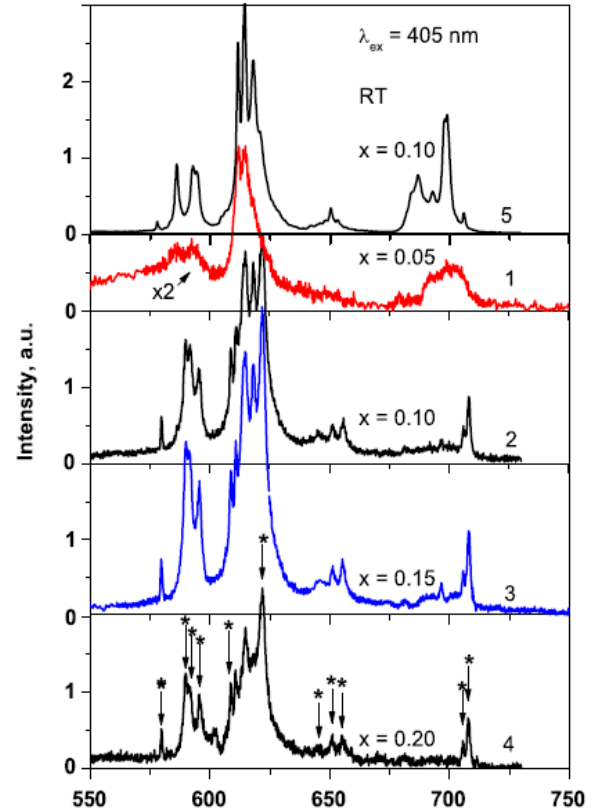
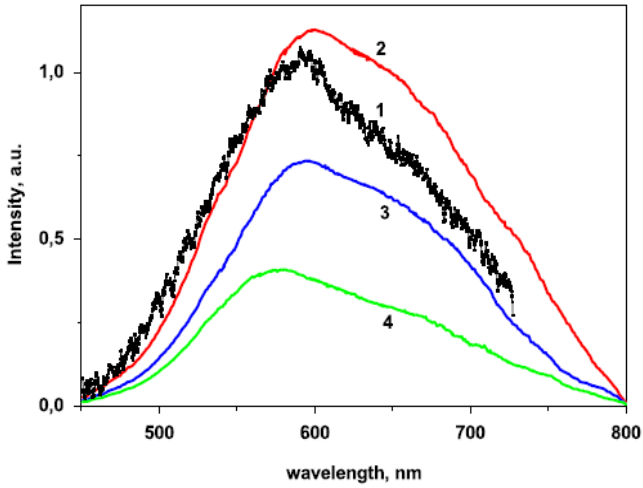
Найбільший вихід метану серед досліджуваних ортованадатних матриць в 14,57 % зафіксовано використовуючи LaVO_4 . Це значення для регенованого LaVO_4 дещо менше і складає 14,10 %. Такі зміни можуть бути пов'язаними зі зміною структури поверхні досліджуваних ортованадатів під час прокалювання. Однак, EuVO_4 як каталізатор проявив найменшу активність при перетворенні метанолу з виходом метану як кінцевого продукту в 13,92 %. Найбільший вихід ДМЕ в 1,49% спостерігається при використанні каталізатора EuVO_4 . Серед цих речовин $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) найбільший показник виходу метану під час перетворення метанолу зафіксовано при використанні $\text{La}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{VO}_{4-\delta}$ близько 13,99% (табл.3). ДМЕ відсутній в продуктах перетворення метанолу під час використання $\text{La}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{VO}_{4-\delta}$. Серед зразків $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) найбільший вихід метану при перетворенні метанолу зафіксовано для $\text{Eu}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{VO}_{4-\delta}$ близько 17,05%. Серед зразків двох досліджуваних серій $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ та $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) найкраще в ролі каталізаторів себе проявили зразки типу $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$. Можна зробити припущення, що в даному випадку важливу роль відіграє структура поверхні зразків та наявність домішок у вигляді поліванадату CaV_2O_6 моноклінної структури з просторовою групою $C2_1/n$ у зразках $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$.

Таблиця 3

Максимальний вихід продуктів перетворення метанолу під час використання у ролі каталізаторів ортованадатів РЗЕ

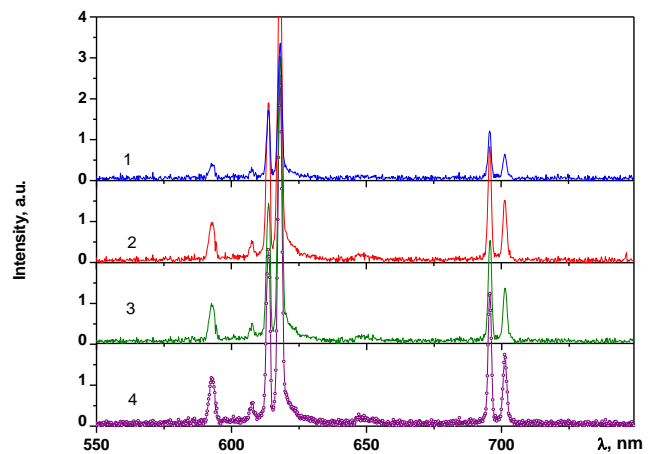
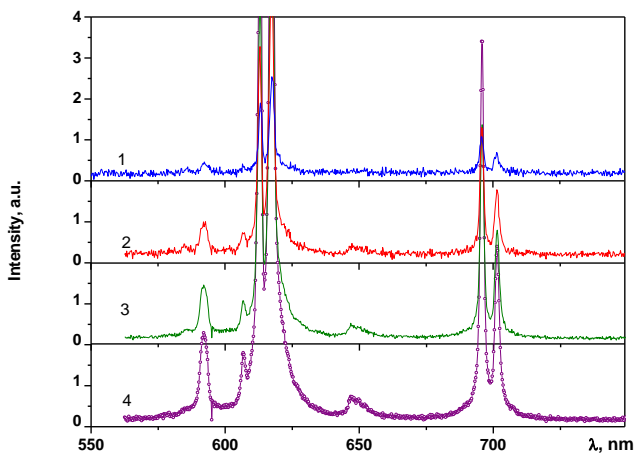
	CH_4	ДМЕ		CH_4	ДМЕ
LaVO_4	14,57% (410 °C)	1,1% (530 °C)	$\text{La}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{VO}_{4-\delta}$	13,99% (450 °C)	-
EuVO_4	13,92% (400 °C)	1,49% (400 °C)	$\text{La}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{VO}_{4-\delta}$	11,2% (410 °C)	0,15% (480 °C)
LaVO_4 <i>рег</i>	14,10% (450 °C)	0,08% (500 °C)	$\text{Eu}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{VO}_{4-\delta}$	17,05% (490 °C)	0,05% (410 °C)
$\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{VO}_{4-\delta}$	10,81% (430 °C)	0,19% (400 °C)	$\text{Eu}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{VO}_{4-\delta}$	14,88% (430 °C)	0,04% (410 °C)

Люмінесцентні властивості зразків серії $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$, досліджували в широкому спектральному діапазоні від 400 до 800 нм.

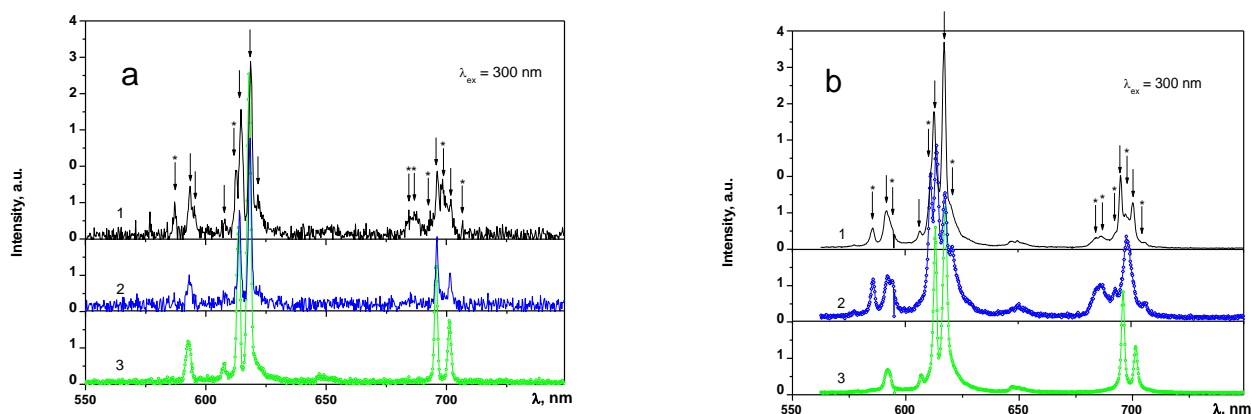


$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$, $\lambda_{ex} = 310(1-3)$ і 290 нм (4);
 $x = 0$ (1), 0.2 (2) і 0.1 (3,4), $T = 77$ K

$\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_y\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ (1-4)
 і $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ (5),
 $\lambda_{ex} = 405$ нм, $x, y = 0,05$ (1), $0,10$ (2, 5),
 $0,15$ (3), $0,2$ (4).



$\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{VO}_4$ отриманих методом сумісного осадження (ліворуч) та методом твердофазного синтезу (праворуч); $T = 10$ K, $\lambda_{36} = 90$ (1), 200 (2), 250 (3) і 320 (4) нм



*La_{1-x}Eu_xVO₄ отриманих а) методом сумісного осадження,
 б) твердофазним методом;
 T = 10 K, λ_{ex} = 300 нм, x = 0,05 (1), 0,1 (2) і 0,3 (3).*

Рис. 8. Люмінесцентні властивості ортованадатів РЗЕ.

Спектри фотолюмінесценції містять дві широкі смуги, які сильно перекриваються в положенні їхніх максимумів близько ~ 570 і 630 нм (Рис. 8.). Зафіксовані смуги можна віднести до електронних переходів у групах VO_4^{3-} . Природа такого роду люмінесценції полягає в перенесенні електронів з $3d$ орбіталі іона V^{5+} на $2p$ орбіталь O^{2-} іона всередині групи VO_4^{3-} . За енергетичною схемою ванадієвого тетраедру, смуги випромінювання при 570 і 630 нм належать переходам з 3T_2 і 3T_1 відповідно на 1A_1 в групах VO_4^{3-} . Ці переходи заборонені в ідеальній симетрії T_d групи VO_4^{3-} . Викривлення тетраедрів VO_4^{3-} від ідеальної симетрії в кристалічній решітці LaVO_4 посилює спін-орбітальну взаємодію і робить ці переходи частково дозволеними.

Люмінесцентні властивості сполук $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, $0 \leq x \leq 0,2$ обумовлені внутрішніми $f-f$ електронними переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$) в іонах Eu^{3+} . Спектри люмінесценції сполук $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ містять вузькі спектральні лінії в діапазоні $580 - 720$ нм. Структура спектрів залежить від концентрації іонів Eu^{3+} і не залежить від довжини хвилі збуджуючого світла в діапазоні збуджень від 90 до 330 нм. Положення максимумів спектральних ліній однакове для зразків, отриманих різними методами, однак відносні інтенсивності деяких ліній залежать від концентрації Європію, наприклад, лінії з максимумами 587 , 621 , 687 та 698 нм. Всі такі лінії позначені зірочками на рис. 8.

Люмінесцентні властивості серії ортованадатів $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_y\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ проявляються в області $550-730$ нм, яка складається з вузьких спектральних ліній, і, безсумнівно, вони викликані перенесенням електронів в іонах Eu^{3+} . Інтенсивність випромінювання збільшується, якщо вміст легуючих речовин збільшується в діапазоні ($0 \leq x \leq 0,15$). Структура спектрів випромінювання залежить від довжини хвилі, λ_{ex} (рис. 8), і концентрація домішок Ca^{2+} та Eu^{3+} (рис. 8).

Ортованадати РЗЕ можна використовувати в ролі люмінесцентних матеріалів. Якісну оцінку кольору випромінювання досліджуваних речовин можна отримати

шляхом аналізу співвідношення інтенсивності люмінесценції, що викликана переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ і $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, у вигляді $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$, оскільки ці переходи умовно відповідають за червоний та помаранчевий колір випромінювання. Результати аналізу такого співвідношення представлено в таблиці 4.

Згідно даним таблиці 4. співвідношення між інтенсивностями люмінесценції під час збільшенні кількості кальцій іонів різко зменшується. Отже, найоптимальніший ступінь заміщення для червоної емісії в серії $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ $x = 0,1$. Чистоту кольору люмінесценції виготовлених речовин також можна оцінити співвідношенням інтенсивності $(I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) + I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1))$ де загальна інтенсивність люмінесценції I_{total} . Відповідні дані також наведено в таблиці 4.

Таблиця 4.

Координати CIE та співвідношення між інтенсивностями люмінесценції зразків $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ та $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_y\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$

	Координати CIE		$I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$		$(I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) + I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)) / I_{total}$	
	x	y	$\lambda_{ex} = 405$ нм	$\lambda_{ex} = 473$ нм	$\lambda_{ex} = 405$ нм	$\lambda_{ex} = 473$ нм
EuVO_4	0,66443	0,33530	7,32	7,06	0,50	0,48
$\text{Eu}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{VO}_{4-\delta}$	0,66377	0,33597	7,88	7,56	0,59	0,61
$\text{Eu}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{VO}_{4-\delta}$	0,65183	0,34786	4,67	5,35	0,51	0,51
$\text{Eu}_{0,80}\text{Ca}_{0,20}\text{VO}_{4-\delta}$	0,66138	0,33835	5,84	4,69	0,61	0,53
$\text{La}_{0,70}\text{Eu}_{0,15}\text{Ca}_{0,15}\text{VO}_{4-\delta}$	0,64959	0,35009	3,10	3,53	0,74	0,63

Для визначення кольору люмінесценції необхідно знати координати кольоровості CIE досліджуваних сполук та їхню залежність від вмісту домішок. Координати CIE були розраховані на основі спектрів люмінесценції рис. 9. Встановлено, що розраховані координати залежать від ступеня заміщення і вони максимально близькі до стандартних значень координат кольору CIE стандарту NTSC для червоного випромінювання ($x = 0,67$, $y = 0,33$) у випадку EuVO_4 і $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{VO}_{4-\delta}$. Необхідно відзначити, що значення CIE досліджуваних речовин знаходяться ближче до стандартних координат ($x = 0,63$, $y = 0,36$), ніж як повідомлялося для подібних сполук $\text{LaVO}_4:\text{Eu}$.

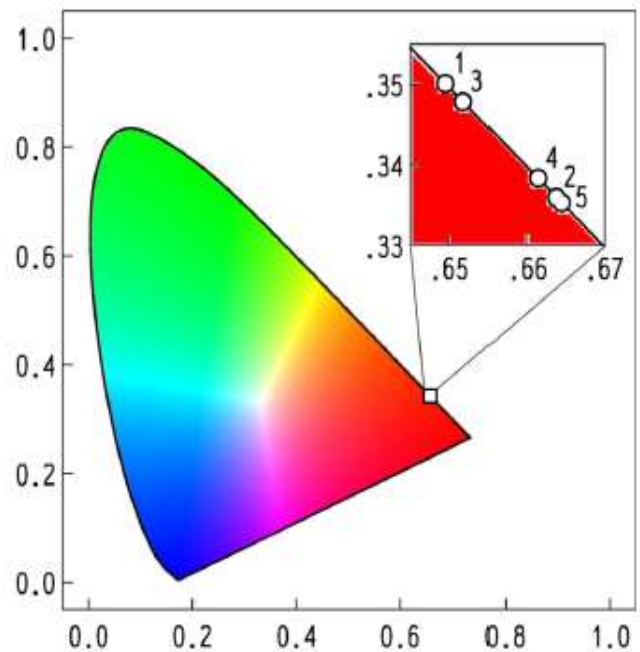


Рис. 9. Діаграма координат CIE зразків $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_y\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ (1), $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ (2 - 4) та EuVO_4 (5) при $\lambda_{ex} = 405$ нм; $x = 0,1$ (2), $0,15$ (1, 3), $0,2$ (4); $y = 0,15$.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що синтезовані трьома різними методами ортованадати рідкісноземельних елементів залежно від обраної системи мають моноклінну або тетрагональну структуру. Параметри кристалічних ґраток a , b , c , β досліджуваних ортованадатів при збільшенні вмісту замісникових іонів зменшуються.

2. Показано, що зразки серії $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ $0 \leq x \leq 0,2$ однофазні і мають моноклінну структуру з просторовою групою $P2_1/n$.

3. Для серії $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{VO}_4$ в області $0,1 \leq x \leq 0,2$ фіксується дві фази $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{VO}_4$ тетрагональної (просторова група $I4_1/amd$) та моноклінної (просторова група $P2_1/n$) структури.

4. Сполуки в системі $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_{4-\delta}$ $0 \leq x \leq 0,3$ однофазні тетрагональної структури. Для серії $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ в області $0,05 \leq x \leq 0,2$ ймовірно характерно присутність двох фаз: $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0,05 \leq x \leq 0,2$) тетрагональної будови, та моноклінної фази поліванадату CaV_2O_6 (просторова група $C2_1/n$).

5. В ортованадатах $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_y\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ в області $0,05 \leq x, y \leq 0,2$ присутні три фази: $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_y\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0,1 \leq x, y \leq 0,2$) та EuVO_4 тетрагональної структури, і

$\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_y\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0,05 \leq x, y \leq 0,2$) моноклінної структури.

6. Досліджено каталітичні властивості представників серій $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ та $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) та ортованадатів типу LaVO_4 та EuVO_4 . Найкращі каталітичні властивості при перетворенні метанолу в метан серед ортованадатних матриць проявляє LaVO_4 з виходом метану в 14,57 %.

7. Для серій $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ та $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) найвищі показники перетворення метанолу характерні для сполук типу $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$.

8. Встановлено, що характер та розміщення спектральних ліній при люмінесценції ортованадатів рідкісноземельних елементів залежить від кристалічної структури та обумовлюється переносом електронів в ортованадатному іоні VO_4^{3-} , а для європій вмісних речовин – з переносом електронів в іонах Eu^{3+} .

9. Уточнено координати кольоровості для сполук типу $\text{LaVO}_4:\text{Eu}$, які містять йони Ca^{2+} максимально близькі до стандартних значень координат кольору СІЕ стандарту NTSC для червоного випромінювання ($x = 0.67$, $y = 0.33$) у випадку EuVO_4 і $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{VO}_{4-\delta}$.

10. Показано, що ступінь заміщення лантану або самарію близький до 0,1 є оптимальним ступенем заміщення для досягнення люмінесцентних та каталітичних властивостей.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Сліпець А. А.**, Войтенко, Т. А., Неділько С. А., Чукова О. В., Щербацький В. П., Неділько С. Г. Синтез та дослідження зразків складу $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ та $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), *Наукова стаття: Вісник Львівського Університету. Серія: Хімія.*, 2016, Випуск 57., Ч. 1., с. 122-127. (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, синтез зразків ортованадатів РЗЕ, зйомка та розшифрування ІЧ спектрів досліджуваних речовин, дослідження будови зразків, узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті*).

2. **Сліпець А. А.**, Войтенко, Т. А., Неділько С. А., Чукова О. В., Щербацький В. П., Неділько С. Г. Вплив методу синтезу на структуру та властивості $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$), *Наукова стаття: Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія: Хімія.*, 2016 (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, синтез зразків ортованадатів РЗЕ, зйомка та розшифрування ІЧ спектрів досліджуваних речовин, дослідження будови зразків, узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті*).

3. **Slepets A. A.**, Voitenko T. A., Nedilko S. A., Chukova O. V., Nedilko S. G., Preparation, structure and luminescence properties of the $\text{Ln}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) phases, *Наукова стаття: Chemistry of Metals and Alloys*, 2016, Part 9, в.3-4, pp.119-122. (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, синтез зразків ортованадатів РЗЕ, зйомка та розшифрування ІЧ спектрів досліджуваних речовин, дослідження будови зразків, узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті*).

4. **Сліпець А. А.**, Войтенко, Т. А., Неділько С. А., Чукова О. В., Щербацький В. П., Неділько С. Г. Синтез, структура та властивості частково заміщених $(\text{La,Ca})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Er^{3+} , *Наукова стаття: Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія: Хімія.*, 2017, Випуск 53., Ч. 1., с. 29-31. (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, синтез зразків ортованадатів РЗЕ, зйомка та розшифрування ІЧ спектрів досліджуваних речовин, дослідження будови зразків, узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті*).

5. **Slepets A. A.**, Voitenko T. A., Nedilko S. A., Chukova O. V., Nedilko S. G., Synthesis and Properties of the $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_y\text{Ca}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x, y \leq 0.2$) Compounds, *Наукова стаття: Nanoscale Research Letters*, 2017, Part.12, p.340-1-11. (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, синтез зразків ортованадатів РЗЕ, зйомка та розшифрування ІЧ спектрів досліджуваних речовин, дослідження будови зразків, узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті*).

6. Chukova O. V., Nedilko S. A., Nedilko S. G., **Slepets A. A.**, Voitenko T. A., Synthesis and Investigation of La, Ca -Doped EuVO_4 Nanoparticles with Enhanced Excitation by Near Violet Light, *Наукова стаття: Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 2018, vol. 215 (16), p. 1700894 (7 pages). (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, синтез зразків ортованадатів РЗЕ, зйомка та розшифрування ІЧ спектрів досліджуваних речовин, дослідження будови зразків, узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті*).

7. **Slepets A. A.**, Voitenko T. A., Nedilko S. A., Chukova O. V., Nedilko S. G., Crystal Field Effect on Luminescent Characteristics of Europium Doped Orthovanadate Nanoparticles. *Праця конференції: 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP)*, Odesa, 2017, Part.7, p.02MAN04-1-02MAN04-5. (*Особистий внесок здобувача: постановка задачі, синтез зразків ортованадатів РЗЕ, зйомка та розшифрування ІЧ спектрів досліджуваних речовин, дослідження будови зразків, узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті*).

8. **Slepets A. A.**, Voitenko T. A., Nedilko S. A., Chukova O. V., Nedilko S. G., FTIR spectroscopy of the vanadate nanoparticles of various cation compositions. *Праця конференції: Electronics and applied physics: International conference*, 2017, Part.13,

р.32-33. (*Особистий внесок здобувача*: постановка задачі, синтез зразків ортованадатів РЗЕ, зйомка та розшифрування ІЧ спектрів досліджуваних речовин, дослідження будови зразків, узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті).

9. Slepets A. A., Chukova O. V., Nedilko S. A., Nedilko S. G., Voitenko T. A., Effects of heterovalent doping on morphology and structural properties of the $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_y\text{VO}_4$ nanoparticles, Proceedings of International conference “Electronics and applied physics”, Kyiv, Ukraine, 2018, p. 30-31. (*Особистий внесок здобувача*: синтез зразків ортованадатів РЗЕ, дослідження будови зразків, узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті).

10. Сліпець А. А., Войтенко, Т. А., Неділько С. А., Чукова О. В., Неділько С. Г. Синтез та дослідження зразків складу $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ та $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$ ($0 < x < 0.5$), *Тези доповідей* Шістнадцятої міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, Україна, 20-22 травня, 2015, с. 28. (Стендова доповідь).

11. Сліпець А. А., Войтенко, Т. А., Неділько С. А., Чукова О. В., Щербацький В. П., Неділько С. Г. Вплив часткового заміщення $\text{La}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ та $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ на властивості ортованадатів РЗЕ, *Тези доповідей* конференції «Львівські хімічні читання», Львів, Україна, 24-27 травня, 2015, с. Н.64. (Стендова доповідь).

12. Slepets A. A., Voitenko T. A., Nedilko S. A., Chukova O. V., Nedilko S. G., Synthesis and luminescent investigation of partially substituted rare earth orthovanadates, *Тези доповідей*: The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS), Lviv, Ukraine, 12-15 September, 2015, 45-46pp. (Стендова доповідь).

13. Slepets A. A., Voitenko T. A., Nedilko S. A., Chukova O. V., Nedilko S. G., Influence of partial substitution of La^{3+} on the properties of rare earth orthovanadates, *Тези доповідей*: 8th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev in memoriam of Prof. Oleg Shishkin, Toulouse, France, June 1–4, 2015; p. 106.

14. Slepets A. A., Voitenko T. A., Nedilko S. A., Chukova O. V., Nedilko S. G., Preparation, geometric structure and luminescence properties of the $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$, R = La, Y, Eu, Nd ($0 \leq x \leq 0.5$) compounds. *Тези доповідей*: XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, 25–29 September, 2016, p. 38. (Усна доповідь).

15. Slepets A. A., Voitenko T. A., Nedilko S. A., Chukova O. V., Nedilko S. G., Ca-doping influence on structural and spectral characteristics of the La, Eu - orthovanadates. *Тези доповідей*: Advanced Spectroscopy and Optical Materials: International Workshop, 2017, в.6 с.115. (Стендова доповідь)..

16. Slepets A. A., Voitenko T. A., Nedilko S. A., Chukova O. V., Nedilko S. G., Features of crystal structure and luminescent properties of the $\text{La}_{1-(x+y)}\text{Eu}_x\text{Ca}_y\text{VO}_4$ nanosized compounds. *Тези доповідей*: International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application (OMEE), 2017, p.77. (Усна доповідь).

17. Chukova O. V., Moroz I. V., Nedilko S. A., Nedilko S. G., Slepets A. A., Scherbatskiy V. P., Voitenko T. A., Papadopoulos A., Structure, morphology and spectroscopy studies of $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{VO}_4$ nanoparticles synthesized by two various methods. *Тези доповідей*: Abstracts of the International conference "Nanotechnology and

nanomaterials" (NANO-2018), Kyiv, Ukraine, August 24 - 27, 2018, p. 742. (Стендова доповідь)..

18. Oksana V. Chukova, Sergii G. Nedilko, Sergii A. Nedilko, Vadym I. Sheludko, Alina A. Slepets, Sergii V. Virko, and Tetiana A. Voitenko, Development of luminescent transformers of solar light on the basis of the vanadate nanoparticles, *Тези доповідей: Book of Abstracts of 10th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation*, 9-14 September 2018, Prague, Czech Republic, p. 109. (Стендова доповідь).

АНОТАЦІЯ

Сліпець А. А. Синтез та фізико-хімічні властивості ізоморфнозаміщених ортованадатів рідкісноземельних елементів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 «Неорганічна хімія». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена удосконаленню методів синтезу ортованадатів рідкісноземельних елементів, а також встановленню взаємозв'язків в системі синтез – структура – властивості. В роботі детально описано оптимізовану методику синтезу нових складнооксидних матеріалів типу (La, Eu, Er, Sm)-(Ca)-V-O на основі матричного ортованадату. Використовуючи три методи синтезу: твердофазний метод, осадження та оптимізований золь-гель метод було одержано серії сполук: $R_{1-x}Ca_xVO_{4-\delta}$ $0 \leq x \leq 0,2$, де R = La, Eu; $La_{1-x}R_xVO_4$ $0 \leq x \leq 0,2$, де R = Eu, Sm; $La_{1-x-y}R_yCa_xVO_{4-\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0,2$), де R = Eu, Sm; $La_{1-x}Eu_{1/4x}Er_{1/4x}Ca_{1/2x}VO_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Вивчено процеси фазоутворення та встановлено області гомогенності синтезованих матеріалів. Встановлено закономірності впливу природи замісників на будову синтезованих речовин та досліджено особливості фізико-хімічних властивостей синтезованих сполук, зокрема їхні люмінесцентні та каталітичні властивості.

Ключові слова: ортованадати РЗЕ, золь-гель метод, метод осадження, твердофазний метод, ІЧ-спектроскопія, рентгено-фазовий аналіз, тетрагональна структура, моноклінна структура, каталізатори, люмінесценція.

АННОТАЦИЯ

Слепец А. А. Синтез и физико-химические свойства изоморфнозамещенных ортованадатов редкоземельных элементов. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия». - Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, Киев, 2019.

Диссертационная работа посвящена совершенствованию методов синтеза ортованадатов редкоземельных элементов, а также установлению взаимосвязей в системе синтез - структура - свойства. В работе подробно описано оптимизированную методику синтеза новых складнооксидных материалов типа (La, Eu, Er, Sm)-(Ca)-V-O на основе матричного ортованадата. Используя три метода синтеза: твердофазный метод, осаднения и оптимизированный золь-гель метод было получено серии соединений: $R_{1-x}Ca_xVO_{4-\delta}$ $0 \leq x \leq 0,2$, де R = La, Eu; $La_{1-x}R_xVO_4$

$0 \leq x \leq 0,2$, де R = Eu, Sm; $\text{La}_{1-x-y}\text{R}_y\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0,2$), де R = Eu, Sm; $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_{1/4x}\text{Er}_{1/4x}\text{Ca}_{1/2x}\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Изучены процессы фазообразования и установлены области гомогенности синтезированных материалов. Установлены закономерности влияния природы заместителей на строение синтезированных веществ и исследованы особенности физико-химических свойств синтезированных соединений, в частности их люминесцентные и каталитические свойства.

Ключевые слова: ортованадаты РЗЭ, золь-гель метод, метод осаждения, твердофазный метод, ИК-спектроскопия, рентгено-фазовый анализ, тетрагональная структура, моноклинная структура, катализаторы, люминесценция.

SUMMARY

Slepets A. A. Synthesis and physico-chemical properties of isomorphically substituted ortovannadats of rare earth elements. - Manuscript.

Thesis for a candidate degree in chemical sciences (doctor of philosophy) in speciality 02.00.01 «Inorganic chemistry» (10 - Natural sciences). - Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to the improvement of methods of synthesis ortovanadats rare earth elements, as well as the establishment of interconnections in the system of synthesis - structure - properties. The paper describes in detail the optimized method for the synthesis of new complex oxide materials of the type (La, Eu, Er, Sm) - (Ca) -V-O based on matrix ortovannadate. Using three synthesis methods: solid-phase method, precipitation and sol-gel method, a series of compounds was obtained: $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ $0 \leq x \leq 0.2$, R = La, Eu,; $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{VO}_4$ $0 \leq x \leq 0.2$, R = Eu, Sm; $\text{La}_{1-x-y}\text{R}_y\text{Ca}_x\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x, y \leq 0.2$), R = Eu, Sm; $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_{1/4x}\text{Er}_{1/4x}\text{Ca}_{1/2x}\text{VO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$). The processes of phase formation have been studied and the areas of homogeneity of the synthesized materials have been determined. The regularities of the influence of the nature of the substituents on the structure of the synthesized substances have been established and features of the physicochemical properties of substituted ortovannadats of rare-earth elements, in particular their luminescent and catalytic properties, have been investigated.

Key words: rare-earth orthovanadate, sol-gel method, coprecipitation method, solid-phase method, IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis, tetragonal structure, monoclinic structure, catalysts, luminescence.