



**VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
TAIKOMIOS CHEMIJOS KATEDRA**

Lukas Šerpytis
Nanomedžiagų chemija
Magistro baigiamasis darbas

**NaYF₄ nano/mikrodalelių sintezė mikrobangų solvoterminiu
metodu**

Darbo vadovas
prof. dr. Simas Šakirzanovas

(leidimas ginti, data, parašas)

Darbo įteikimo data _____
Registracijos Nr. _____

Vilnius 2020

TURINYS

1. Literatūros apžvalga	4
1.1 Mikrobangų dielektrinis kaitinimas.....	4
1.1.1 Dielektrinės konstantos ir medžiagų dielektrinės savybės	4
1.1.2 Dielektrinių savybių priklausomybė nuo temperatūros ir elektrinio lauko dažnio	6
1.1.3 Dielektrinių savybių priklausomybė nuo elektrolitų koncentracijos tirpale.....	6
1.2 Mikrobangų sintezės metodas	8
1.2.1 Mikrobangų kaitinimo įtaka dalelių formavimuisi.....	8
1.3 NaYF ₄ kristalinė struktūra.....	9
1.4 Mikrobangų solvoterminė NaYF ₄ sintezė	11
2. Eksperimento metodika.....	12
2.1 NaYF ₄ nano/mikrodalelių sintezė	12
2.1.1 Cheminiai reagentai.....	12
2.1.2 Cheminiai indai ir aparatūra	12
2.1.3 Mikrobangų reaktorius	12
2.1.4 NaYF ₄ sintezės metodika	13
2.2 Medžiagų charakterizavimas ir aparatūra.....	16
2.2.1 Praktiniai pastebėjimai dirbant mikrobangų sintezių platforma flexiWAVE	16
2.2.2 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD)	18
2.2.3 Morfologijos analizė skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM)	18
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	19
3.1 α -NaYF ₄ dalelių sintezė	19
3.1.1 Sinezės trukmės įtaka α -NaYF ₄ nanodalelių morfologijai.....	19
3.1.2 Sintetinių dalelių koncentracijos ir stabilizatoriaus kiekio įtaka α -NaYF ₄ nanodalelių morfologijai.....	20
3.1.3 Tirpiklio įtaka α -NaYF ₄ nanodalelių morfologijai	23
3.1.4 Reakcijos mišinio pH įtaka α -NaYF ₄ nanodalelių morfologijai.....	26
3.2 β -NaYF ₄ dalelių sintezė	29
3.2.1 Na ⁺ ir Y ³⁺ jonų santykio reakcijos mišinyje įtaka β -NaYF ₄ fazės nano/mikrodalelių formavimuisi.	29
3.2.2 Stabilizatoriaus ir NaYF ₄ molinio santykio reakcijos mišinyje įtaka β -NaYF ₄ fazės nano/mikrodalelių formavimuisi.	32
3.2.3 Sinezės trukmės įtaka β -NaYF ₄ fazės nanodalelių formavimuisi.	34
3.2.4 Sinezės temperatūros įtaka β -NaYF ₄ fazės nanodalelių formavimuisi.	36
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	40
SANTRAUKA	42
SUMMARY	43

ĮVADAS

Apkonvertuojančių medžiagų sintezė ir tyrimai yra vis dar aktualūs, kadangi šių medžiagų savybės ir taikymas apima labai plačias tarpdisciplininių mokslo ir taikomosios pramonės sritis. Retaisiais žemės elementais legiruotos apkonvertuojančios nanodalelės turi didžiulį potencialą taikymui plačiame sričių spektre, ypač biovaizdinimui ir medicininei terapijai (teranostikoje). Šios medžiagos pasižymi siauromis emisijos juostomis, plačiu anti-Stokso poslinkiu, ilga fluorescencijos gesimo trukme, aukštu fotocheminiu stabilumu. Taip pat, reikia paminėti, kad apkonvertuojančios dalelės turi didžiulį potencialą taikymui įvairiose pramoninės srityse: naujos kartos vaizduokliai, LED šviestukai, kieto kūno lazeriai, biologiniai žymekliai ir saugos pigmentai [1,2].

Tinkamos legiravimui matricos parinkimas yra svarbus žingsnis kuriant efektyvią lantanoidais legiruotą fotoluminescencinę medžiagą su tiksliai numatyta paskirtimi. Fluoridai yra viena iš labiausiai tinkamų matricų legiravimui retaisiais žemės elementais, dėl sintezės paprastumo, žemo fononų dažnio ir gerų terminių savybių.

Lantanoidais (Ln^{3+}) legiruoto NaYF_4 sintezei taikomi įvairūs sintezės metodai tarp kurių yra: hidroterminis, terminio skilimo, cheminio išsodinimo ir mikrobangų solvoterminis metodai. Terminio skilimo metodas yra laikomas pačiu tinkamiausiu metodu paruošti monodispersines, vienodos morfologijos NaYF_4 nanodaleles. Šis metodas nėra tobulas ir turi keletą trūkumų: sudėtingas eksperimento atkartojamumas, naudojami aplinkai ir sveikatai žalingi reagentai ir susintetintos dalelės gali būti tik hidrofobinės [3]. Hidroterminės sintezės metodas leidžia efektyviai kontroliuoti produkto morfologiją ir pagerinti medžiagos grynumą, tačiau sintezės trukmė labai ilga ir sudėtinga tokį metodą taikyti pramoniniu mastu [4]. Tuo tarpu mikrobangų solvoterminė sintezė yra nesudėtingas metodas, kuriam nereikia brangių reagentų, sintezės trukmė trumpa (iki valandos), o dalelės gali būti tiek hidrofobinės, tiek hidrofiliinės.

Šiame darbe mikrobangų solvoterminiu metodu sintetinės NaYF_4 nano/mikrodalelės. Analizuojama šių dalelių morfologijos, dydžio, grynumo priklausomybė nuo skirtingų sintezės mikrobangomis sąlygų.

Darbo tikslas – keičiant įvairius mikrobangų solvoterminės sintezės parametrus, susintetinti α ir β fazės NaYF_4 nano/mikrodaleles ir ištirti jų morfologiją, dydį ir fazinį grynumą, nustatyti nano/mikrodalelių morfologijos pokyčių dėsninumus.

Darbo tikslui pasiekti, iškelti uždaviniai:

- parenkant skirtingus sintezės parametrus susintetinti α ir β kristalinės struktūros nano/mikrodaleles;
- įvertinti susintetintų dalelių fazinį grynumą rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu (XRD);
- skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) atlikti nano/mikrodalelių morfologijos tyrimus;
- ištirti α ir β kristalinės struktūros NaYF_4 nano/mikrodalelių morfologijos ir fazinio grynumo kitimo tendencijas keičiant skirtingus sintezės parametrus.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Mikrobangų dielektrinis kaitinimas

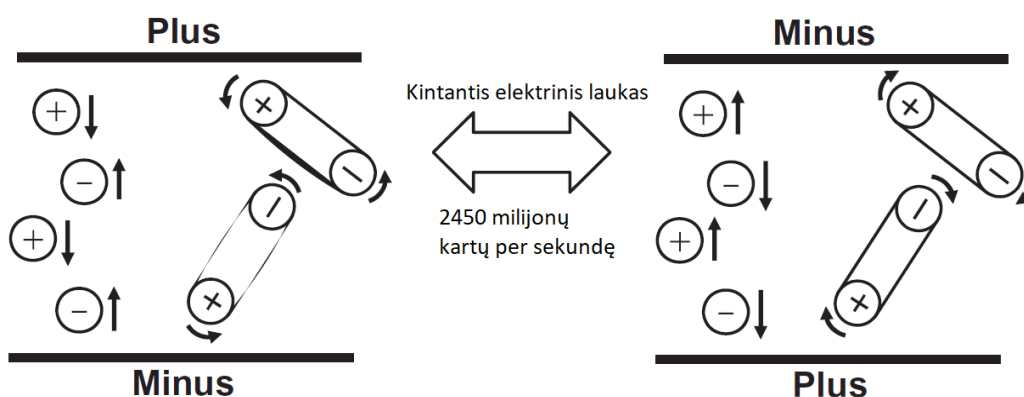
Mikrobangų elektromagnetinio spektro sritis yra tarp IR ir radijo bangų sričių ir atitinka bangos ilgį nuo 1 cm iki 1 m (dažniai nuo 30 GHz iki 300 MHz). Bangos ilgis nuo 1 cm iki 25 cm yra naudojamas įvairaus tipo radaruose, o likusi sritis naudojama telekomunikacijoje. Tam, kad išvengtų trikdžių yra reikalavimas, kad mikrobangų įtaisai naudotų 12,2 cm (2,45 GHz) arba 33,3 cm (900 MHz) bangos ilgio spinduliuotę. Įtaisai naudojantys kitokio bangos ilgio spinduliuotę turi užtikrinti visišką spinduliuotės taršos izoliaciją. Mikrobangų ilgis λ_0 yra susietas su bangos dažniu f lygtimi. Dažnis nurodo elektrinio arba magnetinio lauko osciliacijų skaičių per sekundę.

$$\lambda_0 = \frac{c}{f} \quad (1)$$

Dielektrikas – tai medžiaga, nelaidi elektros srovei, bet paveikus elektriniu lauku geba poliarizuotis. Patalpinus tokią medžiagą tarp dviejų elektrodų, medžiaga paviršiuje kaupia krūvį ir nepraleidžia elektros srovės.

Polinės molekulės patalpintos nekintančiame elektriniame lauke yra poliarizuojamos, teigiamas molekulės polius orientuojasi elektrinio lauko kryptimi, o neigiamas nuo jo. Patalpinus dielektriką kintančiame elektriniame lauke, dipolių orientacija keičiasi priklausomai nuo elektrinio lauko stiprumo ir krypties. Molekulės ima sukintis apie dipolio centrą – osciliuoja. Molekulės osciliacija yra svarbus aspektas analizuojant mikrobangų dielektrinio kaitinimo mechanizmą.

Skysto vandens molekulės turi dipolio momentą, dėl skirtingo deguonies ir vandenilio atomų elektroneigiamumo ir ryšio išsidėstymo erdvėje. Elektriniame lauke vandens molekulės yra poliarizuojamos ir sukasi aplink dipolio centrą. Supaprastinta dielektrinio kaitinimo schema pateikta 1 paveiksle.



1 pav. Jonų ir polinių molekulių orientacija kintančiame elektriniame lauke [5].

1.1.1 Dielektrinės konstantos ir medžiagų dielektrinės savybės

ϵ_r' ir ϵ_r'' tai du svarbūs parametrai aprašantys medžiagų elgesį elektriniame lauke. Pirmasis – ϵ_r' dielektrinė konstanta, aprašanti molekulės gebėjimą poliarizuotis elektriniame lauke. Antroji – ϵ_r'' dielektriniai nuostoliai. Ši konstanta aprašo, kaip efektyviai medžiaga elektromagnetinę spinduliuotę paverčia šiluma. Vienodomis sąlygomis (temperatūra ir elektrinio lauko dažnis) polinės medžiagos pasižymi didesnėmis dielektrinės skvarbos konstantomis (vanduo $\epsilon_r' = 80,1$ (temp. 20°C;

2,45 GHz)) nei nepolinės (n-heksanas $\epsilon_r' = 1,89$ (temp. 20°C; 2,45 GHz)). Dielektrikų poliarizavimas priklauso nuo jų terpės klampos, molekulių masės ir dipolinio momento. Kuo molekulė labiau suvaržyta, tuo ilgesnis laiko tarpas reikalingas, kad sugrįžtų į nepoliarizuotą būseną, t.y. relaksacijos trukmė ilgėja.

Kompleksinė dielektrinė skvarba ϵ_r^* susideda iš realiosios dalies (dielektrinės skvarbos) ϵ_r' ir menamosios dalies (dielektrinių nuostolių) $i\epsilon_r''$ (3 lygtis).

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' + i\epsilon_r'' \text{ , kur } i^2 = -1. \quad (2)$$

Dielektrinių nuostolių faktorius ϵ_r'' gaunamas lyginant skleidžiamą mikrobangų spinduliuotės energiją su medžiagos sugerta spinduliuotės energija. ϵ_r'' priklauso nuo dielektrinės medžiagos laidumo σ ir spinduliuotės dažnio f pagal 4 lygtį.

$$\epsilon_r'' = \frac{\sigma}{2\pi f} \quad (3)$$

Santykis tarp dielektrinių nuostolių (ϵ_r'') ir dielektrinės konstantos (ϵ_r') yra lygus dielektrinių nuostolių tangento kampui D (4 lygtis).

$$D = \tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (4)$$

$\tan \delta$ aprašo medžiagos savybę sugerti žinomo dažnio spinduliuotės energiją tam tikroje temperatūroje ir paversti ją šilumine energija. Šis dydis yra atvirkščiai proporcingas įsiskverbimo gyliui x (pagal 5 lygtį).

$$\tan \delta \sim \frac{1}{x} \quad (5)$$

Įsiskverbimo gylis yra taškas tūryje, kuriame yra sugerama bent 37% ($1/e$) spinduliuotės energijos lyginant su paviršiumi. Įsiskverbimo gylis ir dielektrinių nuostolių kampo tangentas yra priklausomi nuo temperatūros dydžiai. Šis faktas riboja mikrobangų šildymo pritaikymą industrijoje. Tam, kad pasiekti homogeninio kaitinimo efektą, medžiagos turi efektyviai kaisti iki sintezėje naudojamos temperatūros, o įsiskverbimo gylis turėtų būti nemažesnis už naudojamo reaktoriaus spindulį.

Literatūroje pateikiamos tokių medžiagų dielektrinės konstantos kaip: organiniai ir neorganiniai junginiai, maisto produktai, stiklas, keramika, plastikai ir vašakai. Dažnai sintezėms naudojamiems organiniams tirpikliams galima rasti dielektrinių konstantų priklausomybes nuo temperatūros ir elektrinio lauko dažnio, tačiau trūksta eksperimentinių rezultatų apie tirpiklių mišinius, elektrolitų tirpalus bei mažiau naudojamus tirpiklius[6,7].

Metalai pasižymi aukštu elektriniu laidumu ir negeba kaupti krūvio, todėl mikrobangų spinduliuotė nuo metalo paviršiaus atsispindi. Naudojantis šiuo principu, mikrobangų prietaisai iš vidaus yra apsaugomi metaliniu paviršiumi (Faradėjaus narvas). Mikrobangų spinduliuotė atsispindi nuo metalinių paviršių prietaiso viduje ir yra išsklaidoma. Taip išvengiama taršos mikrobangomis prietaiso išorėje.

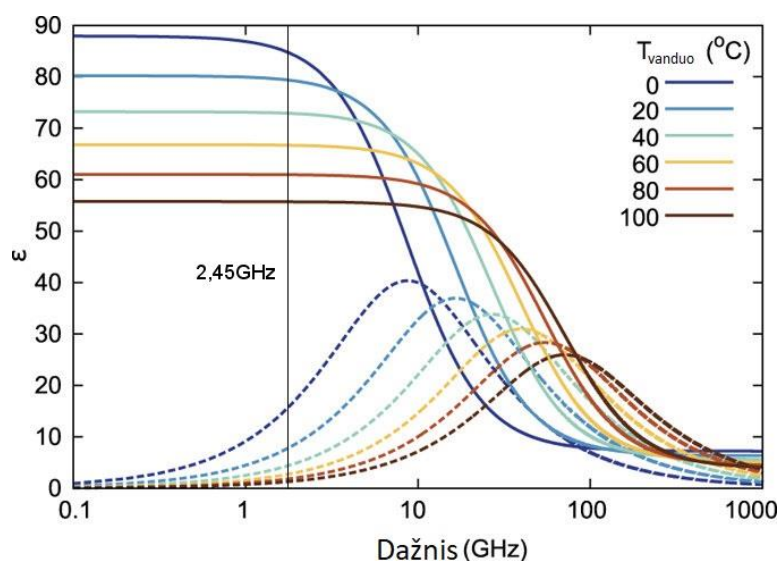
Nepolinės medžiagos pasižymi tik nežymia sąveika su mikrobangų spinduliuote ir yra dažnai naudojamos mikrobangų reaktorių ar indų gamybai. Dažniausiai šiai paskirčiai naudojama: kvarcas, grynas aliuminio oksidas (korundas), specialaus tipo stiklas ir plastikai. Polietilenas ir polipropilenas pasižymi žema minkštėjimo temperatūra, todėl naudojami tik išorinių reaktoriaus dalių gamybai. Mikrobangų sintezės indai gaminami iš fluoro turinčių polimerų (pvz. teflono), kurie pasižymi temperatūrinio ir cheminio atsparumu.

1.1.2 Dielektrinių savybių priklausomybė nuo temperatūros ir elektrinio lauko dažnio

Molekules patalpinus žemesnio dažnio elektriniame lauke (kHz, MHz), polinių molekulių relaksacijos trukmė yra trumpesnė nei elektrinio lauko osciliacijos. Molekulės geba visą laiką išlikti poliarizuotos pagal kintantį elektrinį lauką. Žemo dažnio elektriniame lauke (kHz, MHz), ϵ_r' dielektrinės skvarbos konstanta pasiekia maksimalią vertę (2 pav.). Jeigu dipolis patalpinamas į elektrinį lauką, kuris osciliuoja greičiau nei molekulės spėja relaksuoti, dipolis nėra poliarizuojamas ir elgiasi, kaip nepolinė molekulė. Aukšto dažnio elektriniame lauke (THz) molekulės nėra poliarizuojamos, todėl ϵ_r' dielektrinės skvarbos konstanta pasiekia minimalią vertę (2 pav.).

Mikrobangų srityje (10^9 Hz) elektrinio lauko osciliacijų trukmė yra artima dielektrikų relaksacijos trukmei, todėl ši sritis yra naudojama dielektriniam kaitinimui. Tokio dažnio lauke didelė dalis dielektrikų yra poliarizuoti, tačiau egzistuoja kita dalis molekulių, kurios dėl tarpusavio sąveikų nespėja poliarizuotis pagal elektrinį lauką. Dipoliai, orientuoti priešinga kryptimi laukui yra priverstinai orientuojami ir taip jie sugeria elektrinio lauko energiją ir įkaista. 2 paveiksle matoma, kad didžiausia ϵ_r'' dielektrinių nuostolių vertė yra, kai molekulių ϵ_r' poliarizuojamumo vertės mažėjimas yra greičiausias [8,9].

Fiksuoiant elektrinio lauko dažnį, ties dažniausiai naudojamu 2,45 GHz, matoma (2 pav.), kad didėjant temperatūrai vandens dielektrinių konstantų santykis ϵ_r''/ϵ_r' sumažėja nuo 0,223 iki 0,035. Tai parodo, kad kintant temperatūrai nuo 0°C iki 100°C vandens gebėjimas sugerti 2,45 GHz spinduliuotę ir paversti ją šiluma sumažėja beveik 10 kartų.



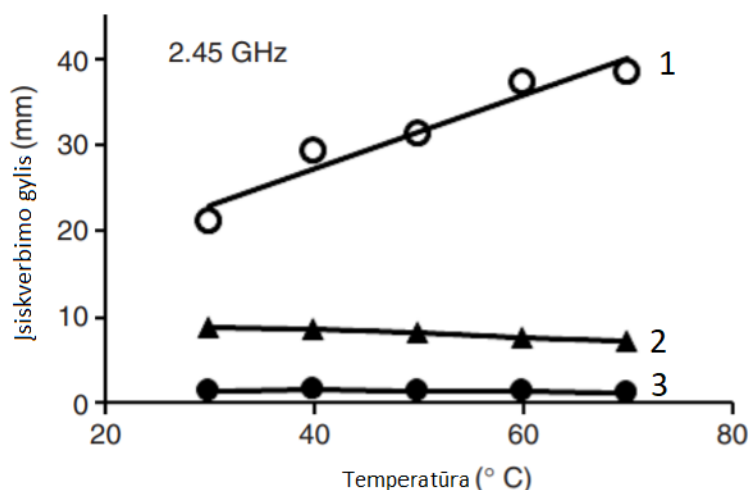
2 pav. Vandens dielektrinės konstantos, kaip funkcija nuo spinduliuotės dažnio, temperatūrų ruože nuo 0°C iki 100°C. Pilnos linijos atitinka dielektrinę skvarbą, o punktyrinės linijos dielektrinius nuostolius [10].

1.1.3 Dielektrinių savybių priklausomybė nuo elektrolitų koncentracijos tirpale

Elektrolitai, tai medžiagos poliniame tirpiklyje disocijuojančios į dviejų rūšių jonus: katijonus ir anijonus. Krūvį turintys jonai tirpale yra apsupti, pagal jų krūvį orientuotų, polinio tirpiklio molekulių. Solvacinio tirpiklio molekulių sluoksnio storis priklauso nuo jono krūvio ir dydžio, o tirpiklio molekulės solvaciniam apvalkale, netenka gebėjimo poliarizuotis elektriniame lauke. Elektrolitų tirpalo dielektrinės savybės kinta priklausomai nuo jonų dydžio, krūvio ir koncentracijos.

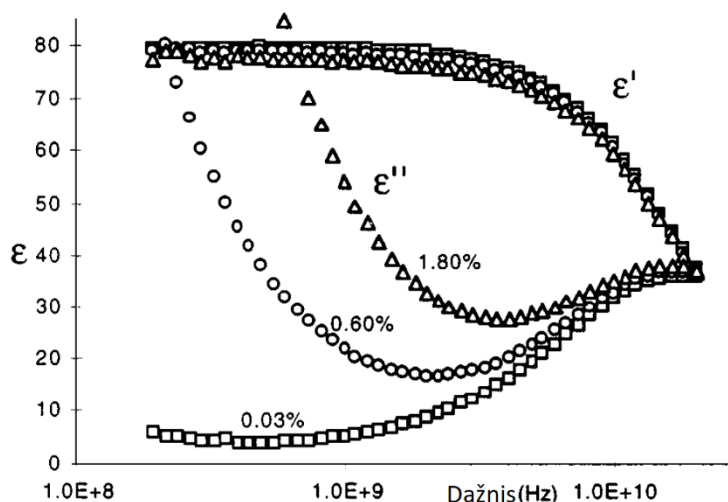
Kuo daugiau polinio tirpiklio molekulių panaudojama jono solvatacijai, tuo labiau sutrumpėja tirpiklio molekulių relaksacijos trukmė ir išauga dielektriniai nuostoliai [11]. Jonui poliarizuojant tirpiklio pvz. vandens molekules, vandeniliniai ryšiai nutrūksta ir padidėja dalis vandens molekulių, kurios sudaro tik vieną arba du vandenilinius ryšius. Tokios molekulės yra mažiau suvaržytos ir joms energetiškai naudingiau poliarizuotis elektriniame lauke ir nutraukti ryšius nei priešintis laukui [12].

Dielektrinis kaitinimas joniniuose tirpaluose yra aprašomas dvejais procesais. Pirmasis procesas - jonų judėjimas tirpale veikiant elektriniam laukui. Šio proceso metu padidėja sąveikų tarp molekulių skaičius ir dalis kinetinės energijos yra paverčiama šiluma. Antrasis procesas – dipolio poliarizavimas, kuris aprašytas 1.1.2 skyrelyje. Jonų koncentracijai didėjant jonų laidumo įnašas į dielektrinį kaitinimą didėja. Tai atsispindi 3 ir 4 paveiksluose pateiktose priklausomybėse.



3 pav. Įsiskverbimo gylis priklausomybė nuo temperatūros. Tiesės žymi skirtingos koncentracijos NaCl tirpalus: **1** – dejonizuotas vanduo; **2** – 0,125 M, **3** – 2,0 M [13].

Didinant NaCl koncentraciją vandenyje (3 pav.) nuo 0 M iki 2 M įsiskverbimo gylis atitinkamai mažėja nuo 2,8 cm iki 2 mm (40°C temperatūroje)[13]. Pagal 5 lygtį mikrobangų kaitinimo efektyvumas ($\tan \delta$) yra atvirkščiai proporcingas įsiskverbimo gyliui (x). Iš to seka, kad didinant elektrolito koncentraciją tirpalo gebėjimas elektrinio lauko energiją paversti šiluma auga dešimtimis kartų.



4 pav. Dielektrinės skvarbos (ϵ_r') ir dielektrinių nuostolių (ϵ_r'') vertės skirtingos koncentracijos KCl tirpaluose[8].

KCl tirpalo koncentraciją padidinus nuo 0,03% iki 1,80% dielektrinės skvarbos konstanta mažėja nežymiai (nuo ~80 iki ~75), tačiau dielektrinių nuostolių vertė padidėja nuo 5 iki 55 (2,45 GHz dažnis). $\tan \delta$ padidėja ~10 kartų.

Aukštose temperatūrose, kur natūraliai tirpiklių $\tan \delta$ yra per žemas efektyviam kaitinimui, joninio laidumo procesas dominuoja. Joninio laidumo efektyvumas labiausiai išauga mažesnio dažnio elektriniame (4 pav.) lauke. Kylant temperatūrai medžiagos dielektrinių nuostolių maksimumas slenkasi į didesnio dažnio sritį (2 pav.) ir dielektrinio kaitinimo efektyvumas sumažėja. Tačiau jonų laidumo nuostoliai taip pat slenkasi į didesnio dažnio sritį ir ima dominuoti dielektrinio kaitinimo procese aukštose temperatūrose.

1.2 Mikrobangų sintezės metodas

Mikrobangų kaitinimas tampa vis populiariesnis įrankis reakcijos mišinio kaitinimui. Šis kaitinimo metodas populiarėja, dėl jo universalumo pritaikant jį įvairiose tarpdisciplininėse srityse kaip: polimerų chemijoje, biomedicinoje, medžiagų moksle ir nanotechnologijoje [1]. Nestandartinis kaitinimo būdas leidžia greitai ir tiesiogiai kaitinti tik reakcijos mišinį. Dauguma atvejų tai sutrumpina reakcijos laiką nuo valandų iki minučių, padidina reakcijos išeigą ir pagerina produkto savybes [14]. Šiuo kaitinimo metodu susintetinamos monodispersinės nanodalelės ir sintezei būdingas patikimas atsikartojamumas. [15]. Mikrobangų sintezės privalumai ir trūkumai apibendrinami 1 lentelėje.

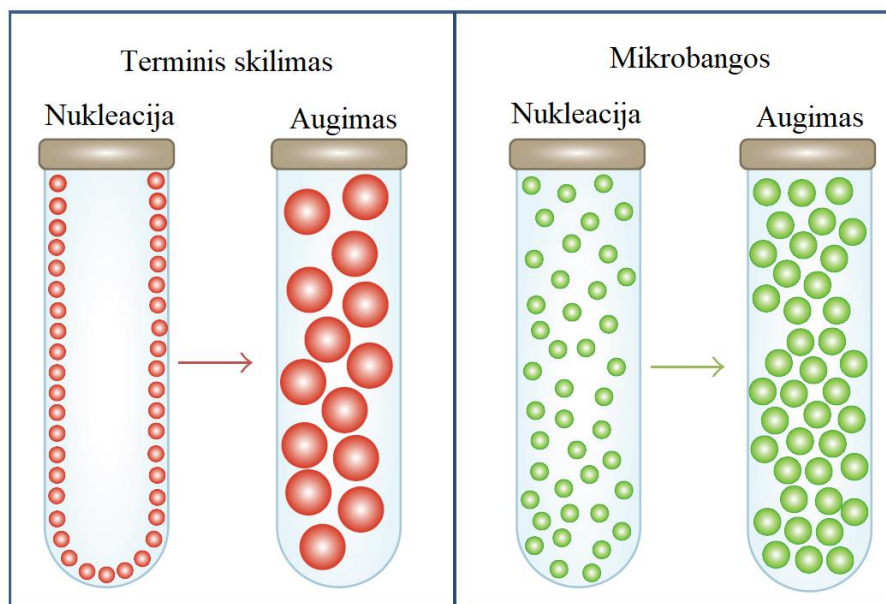
1 lentelė. Mikrobangų kaitinimo privalumai ir trūkumai.

Privalumai	Trūkumai
<ul style="list-style-type: none"> • Keičiant spinduliuotės dažnį galima koreguoti medžiagos kaitinimo efektyvumą • Homogeninis reakcijos mišinio kaitinamas • Nėra atviros ugnies ir išvengiama medžiagų užsiliepsnojimo • Kaitinimo greitis nuo 10 iki 1000 kartų didesnis nei tradicinio kaitinimo • Medžiagos temperatūra gali būti pakeliama aukščiau jos virimo temperatūros • Galimas selektyvus atskirų reakcijos mišinio dalių kaitinimas • Kaitinimas sustoja iškart nutraukus spinduliuotę 	<ul style="list-style-type: none"> • Ne visos medžiagos gali būti kaitinamos • Brangi įranga ir naudojami indai • Esant nešvarumų ant indo gali susidaryti karštieji taškai ir apgadinti reaktoriaus konstrukciją

1.2.1 Mikrobangų kaitinimo įtaka dalelių formavimuisi

2017 m. mokslininkų komanda iš Madrido [16] atliko bandymus su mikrobangų ir terminio skilimo sintezių metodais sintetinant magnetito nanodaleles. Tyrimo rezultatai parodė, kad kaitinimo metodas turi didelę įtaką galutinių dalelių dydžiui ir monodispersiškumui. Eksperimentui naudotas vienodas reakcijos mišinys, kurio skilimas buvo inicijuotas mikrobangų arba terminiu kaitinimu. Pirmoji tyrimo išvada: didžiausios nanodalelės susintetinamos naudojant aukštesnės virimo temperatūros tirpiklius. Eksperimento metu buvo naudoti: dibenzilo eteris = 160°C, benzilo

alkoholis = 205°C ir oktadecenas = 315°C. Antroji tyrimo išvada – terminio skilimo metodu susintetintos nanodalelės buvo didesnės ir labiau polidispersinės nei mikrobangomis susintetintos nanodalelės.



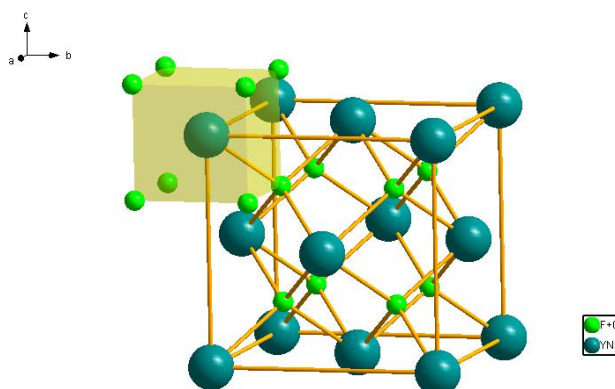
5 pav. Palyginimas tarp tradicinio ir mikrobangų kaitinimo daromos įtakos nanodalelių formavimuisi. [16].

Susintetintų dalelių dydžių skirtumas tarp šių kaitinimo metodų yra aiškinamas skirtingu dalelių nukleacijos ir augimo procesu (5 pav.). Terminio šildymo metu pirmiausia įkaista reakcijos indo paviršius ir ten prasideda nanodalelių nukleacija. Kai reakcijos mišinys yra kaitinamas veikiant mikrobangų spinduliuote kaitinimas vyksta visame reakcijos mišinio tūryje. Susiformuoja daugybė nukleacijos centrų, kurie auga vienu metu. Dėl šios priežasties mikrobangų sintezės našumas išauga, o dėl išaugusio nukleacijos centrų skaičiaus, jos užauga mažesnės.

1.3 NaYF₄ kristalinė struktūra

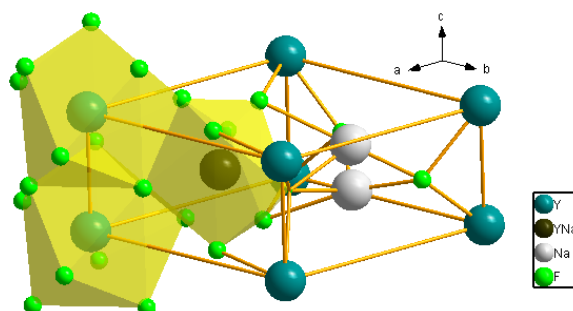
Kuriant apkonvertuojančias medžiagas svarbu parinkti tinkamą matricą legiravimui retaisiais žemės elementais. Tinkama apkonvertuojančių dalelių matrica turi pasižymėti žema gardelės fononų energija. Taip sumažinama nespindulinės relaksacijos tikimybė ir padidinama spindulinės emisijos tikimybė. Dėl sintezės paprastumo, žemo fononų dažnio ir gerų terminių savybių, fluoridai yra viena iš labiausiai tinkamų matricų legiravimui retaisiais žemės elementais. Bromidai ir jodidai pasižymi dar žemesne fononų energija, kuri siekia 300 cm⁻¹ tačiau yra higroskopiški ir pasižymi žemu cheminiu stabilumu. Atliekant šį darbą buvo pasirinkta sintetinti NaYF₄, kuris turi dvi stabilias kristalines struktūras: kubinę (α fazę) ir heksagoninę (β fazę)[17,18].

α-NaYF₄ yra kubinė fluorito struktūra (Fm3m), kur Na⁺ ir Y³⁺ jonai atsitiktine tvarka išsidėstę katijoninėse pozicijose (6 pav. mėlyna spalva). Kubinės gardelės parametrai: a = b = c = 5.4606 Å; α = β = γ = 90°. Metalų jonų, esančių katijoninėse pozicijose, koordinacijos skaičius yra 8 ir su fluoro jonais sudaro kubą, kuriame atstumai tarp metalo ir fluoro jonų (Me – F) 2.385 Å.



6 pav. α -NaYF₄ kristalinė gardelė su koordinaciniu poliedru aplink Y³⁺/Na⁺.

β -NaYF₄ heksagoninė fazė ($P\bar{6}$) turi tris skirtingas katijonines pozicijas. Vieną yra užėmę Y³⁺ jonai (7 pav. mėlyna spalva), kitoje atsitiktinai pasiskirsto Na⁺ ir Y³⁺ jonai (7 pav. juoda spalva), o trečioji yra užpildyta Na⁺ jonais (7 pav. balta spalva). Heksagoninei gardelei būdingi parametrai: $a = b = 5.9148 \text{ \AA}$, $c = 3.4960 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Gardelėje katijonų koordinacijos skaičius yra 9, ir su F⁻ jonais sudaro netaisyklingą deltaedrą – tetrakaidekadedra.



7 pav. β -NaYF₄ kristalinė gardelė ir koordinaciniai poliedrai aplink Y³⁺/Na⁺ ir Y³⁺ jonus.

2 lentelė. Atstumai tarp atomų NaYF₃ α ir β gardelėse.

β-NaYF₃ gardelė		
1 Atomas	2 Atomas	d 1,2 [\AA]
Y ³⁺	F ⁻	2.4544
Y ³⁺	Y ³⁺	3.4960
Y ³⁺	F ⁻	3.5082
Y ³⁺	Na ⁺	3.5806
Y ³⁺	Y ³⁺ Na ⁺	3.8333
Y ³⁺ Na ⁺	F ⁻	2.1019
Y ³⁺ Na ⁺	Na ⁺	3.4749
α-NaYF₃ gardelė		
1 Atomas	2 Atomas	d 1,2 [\AA]
Y ³⁺ Na ⁺	F ⁻	2.385
Y ³⁺ Na ⁺	Y ³⁺ Na ⁺	3.8947

NaYF₄ – baltos spalvos vandenyje netirpi druska. Tankis priklauso nuo fazės: α fazės tankis yra 3,95877 g/cm³, o β fazės – 4,41809 g/cm³[19]. Atstumai tarp artimiausių jonų gardelėje pateikti 2 lentelėje.

1.4 Mikrobangų solvoterminė NaYF₄ sintezė

Solvoterminis sintezės metodas yra analogiškas hidroterminiam metodui, skiriasi tik naudojamo tirpiklio prigimtimi. Solvoterminėje sintezėje naudojami organiniai tirpikliai, hidroterminėje – vanduo. Metodai, kur naudojami alkoholiai vadinama alkotermine sinteze, kai naudojamas glicerolis – glikotermine sinteze. Šie sintezės metodai yra svarbūs sintetinant nanodaleles pasižyminčias aukštu kristališkumu[20].

Solvoterminės sintezės metu cheminė reakcija vyksta temperatūroje aukštesnėje nei naudojamo tirpiklio virimo temperatūra. Sintezė atliekama uždareme inde („bomba“ arba autoklavas), kuris atlaiko aukštą slėgį. Pasiekus virimo temperatūrą tirpiklio garų slėgis inde ima didėti. Aukštame slėgyje medžiagų tirpumas ir cheminių reakcijų greitis padidėja.

Mikrobangų solvoterminės sintezės atveju reakcijos mišinys uždareme inde yra šildomas veikiant mikrobangomis. Kaitinant įprastiniu būdu sintezė gali trukti nuo kelių valandų iki kelių parų, kaitinant mikrobangomis reakcijos laikas gali kisti nuo kelių minučių iki kelių valandų[21,22].

Mikrobangų solvoterminė sintezė tai paprastas ir efektyvus sintezės kelias gauti tiek hidrofilines, tiek hidrofobines NaYF₄ nanodaleles. Šiame darbe atliekama vieno indo solvoterminė sintezė etilenglikolyje (EG) su EDTA-2Na druska, kaip morfologijos kontrolės agentu. Pasirinktas polinis EG tirpiklis atlieka ne tik tirpiklio, bet ir paviršiaus aktyviosios medžiagos funkciją ir sulėtina dalelių augimą [2].

2. EKSPERIMENTO METODIKA

2.1 NaYF₄ nano/mikrodalelių sintezė

Darbo metu NaYF₄ nano/mikrodalelės buvo sintetamos mikrobangų solvoterminės sintezės metodu keičiant įvairius sintezės parametrus.

2.1.1 Cheminiai reagentai

Darbe naudotos medžiagos: amoniakas (NH₄OH, 24% „Eurochemicals“), druskos rūgštis (HCl, 35-38% „Chempur“), dejonizuotas vanduo (H₂O), itrio oksidas (Y₂O₃, 99,99% „Tailorlux“), natrio hidroksidas (NaOH, „Eurochemicals“), amonio fluoridas (NH₄F, 98% „Sigma-Aldrich“), dinatrio etilendiamino-tetraacetatas (EDTA-2Na, 99% „Chempur“), etilenglikolis (C₂H₆O₂, 99,5% „Honeywell“), dietilenglikolis ((HOCH₂CH₂)₂O, 98,5% „Chempur“), benzilo alkoholis (C₇H₈O₂, 99% „Chempur“), propilenglikolis (CH₃CH(OH)CH₂OH, 98,5% „Chempur“), acetonas (C₃H₆O 99.8% „Reachem“).

2.1.2 Cheminiai indai ir aparatūra

Nanodalelių sintezei naudotos cheminės stiklinės, magnetinės maišyklės, ultragarso vonelė, pH metras „Schott Instruments Lab 860“, mikrobangų sintezių platforma „Milestone flexiWAVE“, specialus aukštą slėgį atlaikantis tefloninis reakcijos indas „SK-15S“. Produkto plovimui naudota centrifuga „Heraeus Megafuge 16R Centrifuge“.

2.1.3 Mikrobangų reaktorius

Milestone flexiWAVE mikrobangų sintezės platforma yra universalus mikrobangų sintezės įrenginys. Naudojant atitinkamus priedus jame galima vykdyti įvairaus tipo sintezes. Mikrobangų sintezės įrenginio kameros tūris yra 70,5 litrų, todėl joje galima sumontuoti skirtingoms sintezėms reikalingą įrangą. Tai suteikia galimybę vykdyti kietafazę ir solvoterminę sintezes, polimerizacijos, organines ir biochemines reakcijas.

Mikrobangų reaktoriuje įrengti du 900 W magnetronai, kurių maksimali bendra galia siekia 1800 W. Reaktorius yra multimodalinis – mikrobangų spinduliuotė yra ne koncentruota viename taške, o išsklaidoma visame tūryje. Šiam tikslui pasiekti prie magnetronų yra įrengtas besisukantis maišytuvas, kuris išsklaido mikrobangų srautą. Užtikrinti tolygų reakcijos mišinio šildymą yra įrengta magnetinė maišyklė, kuri veikia ant viso reaktoriaus pagrindo.

Įdiegti pažangūs jutikliai, kurie naudotojui leidžia realiu laiku stebėti reakcijos temperatūrą ir slėgį. Infraraudonųjų spindulių šaltinis (termometras) leidžia be kontakto stebėti kelių reakcijos indų temperatūrą. Reakcijos mišinio temperatūros matavimui naudojamas šviesolaidinis (angl. Fiber glass – FG) temperatūros jutiklis. Slėgio jutiklis leidžia realiu laiku stebėti slėgį reakcijos inde. Maksimalios rekomenduojamos ribos įrenginyje yra 100 bar slėgis ir 300°C temperatūra. Sintezės trukmė 250°C temperatūroje neturėtų viršyti 30 min. Sintezės metu visi duomenys yra pateikiami valdymo skyde.

Platformos valdymo skydas leidžia lengvai programuoti kaitinimo režimą. Sintezės metu vaizdą iš reaktoriaus vidaus galima saugiai stebėti viduje įrengtos kameros pagalba. Reaktoriuje įrengta

vėdinimo sistema, kuri vienu metu neleidžia reaktoriuje kauptis lakioms medžiagoms ir vėsina reaktorių. Prietaiso durys darbo metu yra užrakinamos, atidaromos tik reakcijos mišiniui atvėsus iki 70°C.

2.1.4 NaYF₄ sintezės metodika

Prieš pradėdant sintezę, buvo paruošiama itrio chlorido druska. Atsveriamas atitinkamas itrio oksido kiekis, suberiama į cheminę stiklinę, užpilama koncentruotos druskos rūgšties pertekliumi ir praskiedžiama 2-3 mililitrais dejonizuoto vandens. Tirpalas maišomas 80°C temperatūroje tol, kol tirpalas tampa skaidrus. Tada temperatūra pakeliama iki 110°C ir išgarinamas druskos rūgšties perteklius ir vanduo. Atvėsinta itrio chlorido druska ištirpinama 2-6 ml dejonizuoto vandens. Tada temperatūra vėl pakeliama iki 110°C ir išgarinamas vanduo. Gauta druska džiovinama per naktį džiovinimo spintoje (60°C).

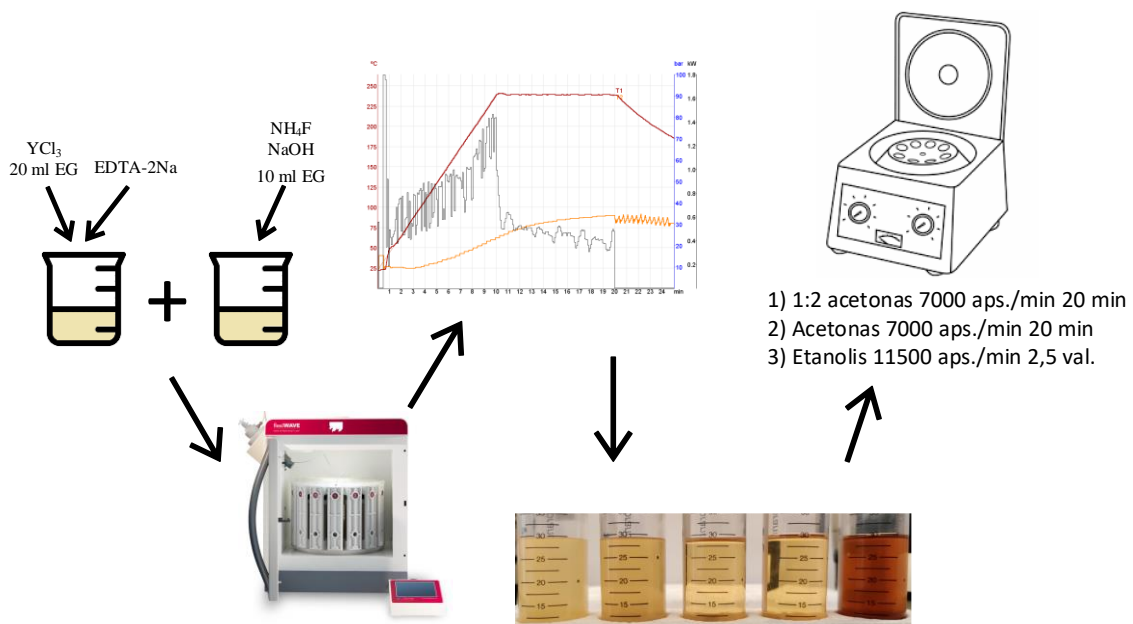
Viename inde YCl₃ ištirpinamas 20 ml etilenglikolio. Pridedama EDTA-2Na druskos ir ištirpinama. Antroje stiklinėje NH₄F ir NaOH ištirpinami 10 ml etilenglikolio. Maišoma, kol tirpalas tampa drumstas ir baltas. Abu tirpalai sumaišomi tefloniniame inde ir magnetine maišykle toliau maišomi dar 10 min [2]. Vėliau reakcijos mišinys yra užsandarinamas aukštą slėgį atlaikančiame inde ir patalpinamas į mikrobangų reaktorių. Reakcijos mišinys mikrobangomis įkaitinamas iki numatytos sintezės temperatūros T₁ per 10 minučių. T₁ žymi sintezės temperatūrą, t₁ temperatūros pakėlimo trukmę nuo kambario iki sintezės temperatūros, t₂ sintezės trukmę.

Darbo metu buvo naudojami darbo schemoje (9 pav.) pateikti pradiniai sintezės parametrai ir kiekvieno etapo metu buvo keičiamas vienas iš parametrų. Šio darbo metu keičiami sintezės parametrai buvo:

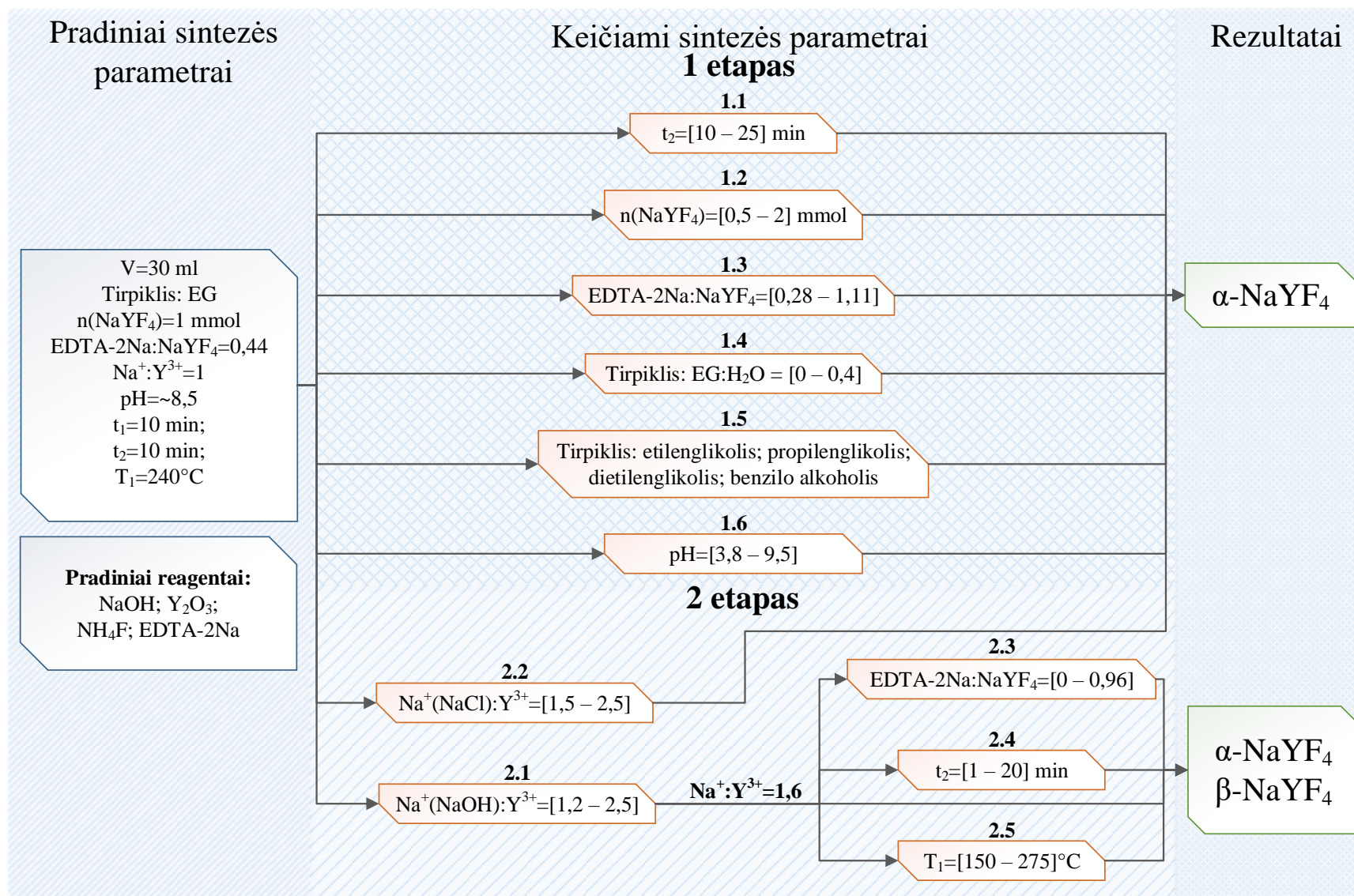
- sintezės trukmė t₂ nuo 1 min iki 25min;
- sintetamos medžiagos koncentracija nuo 0,5 mmol/ 30 ml iki 2 mmol/ 30 ml;
- EDTA-2Na/NaYF₄ molinis santykis nuo 0 iki 1,11;
- EG: H₂O tūrinis santykis nuo 0 iki 0,4;
- tirpiklis etilenglikolis, propilenglikolis, dietilenglikolis, benzilo alkoholis;
- pH vertė nuo 3,8 iki 9,5;
- Na⁺:Y³⁺ molinis santykis nuo 1,5 iki 2,5;
- sintezės temperatūra T₁ nuo 150°C iki 275°C.

Pradiniai sintezės parametrai buvo pasirinkti remiantis 2017 m. straipsniu [2], tačiau sąlygos modifikuotos pagal atliktus bandymus ir mikrobangų reaktoriaus galimybes.

Po reakcijos indui leidžiama natūraliai atvėsti iki kambario temperatūros. Susintetintos dalelės išsodinamos reakcijos mišinį skiedžiant acetonu santykiu 1:2 ir centrifuguojama 7000 aps./min 20 min. Gautos nuosėdos dar kartą plaunamos acetonu, 15 min veikiama ultragarsu ir centrifuguojamos 7000 aps./min 20 min. Tada nuosėdos plaunamos etanoliu, 30 min veikiama ultragarsu ir centrifuguojama 11500 aps./min 2,5 val. Išplautos nano/mikrodalelės džiovinamos džiovinimo spintoje per naktį. Mikrobangų solvoterminės sintezės schema pateikiama 8 paveiksle.



8 pav. Mikrobangų solvoterminės sintezės schema.



9 pav. Darbo metu atliktų sintezių serijų schema.

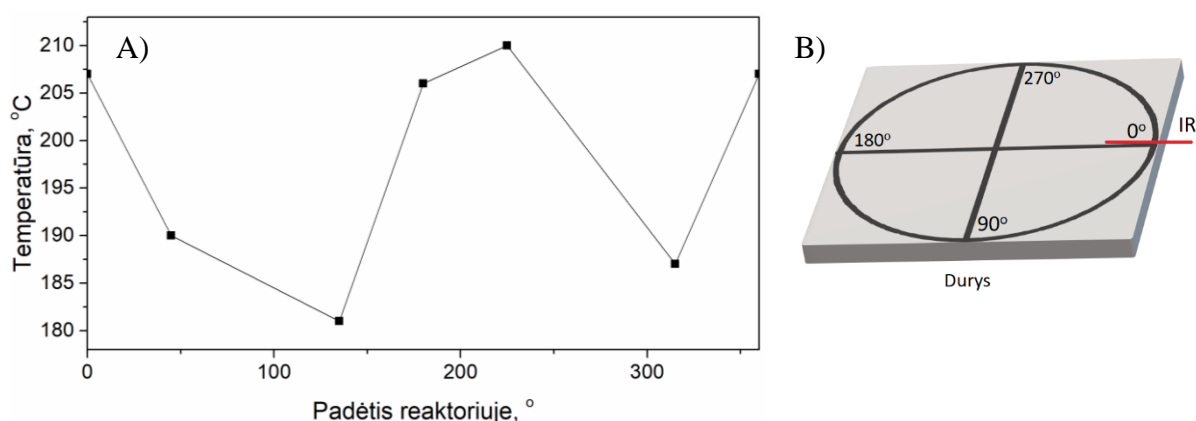
2.2 Medžiagų charakterizavimas ir aparatūra

2.2.1 Praktiniai pastebėjimai dirbant mikrobangų sintezių platforma flexiWAVE

Mikrobangų reaktorių pagal gamintojo specifikacijas yra universalus įrankis homogeniniam medžiagų kaitinimui, tačiau praktikoje kyla abejonų, dėl kaitinimo homogeniškumo.

Atliekant sintezę aukštame slėgyje yra galimybė vienu metu atlikti iki 16 sintezių vienu metu. Indai yra tvirtinami ant specialios platformos, kuri kaitinimo metu sukasi 360° prieš laikrodžio rodyklę ir grįžta atgal. Reaktoriuje vienos sintezės metu šviesolaidžiu jutikliu gali būti stebima tik vieno reakcijos mišinio temperatūra, o visi kiti IR termometru. Taip gamintojas užtikrina, kad vyktų tolygus visų reakcijos mišinių kaitinimas. Tačiau tuo pačiu metu skirtingos reaktoriaus vietos yra veikiamos skirtingos galios spinduliuote, o IR termometro jautrumas nepakankamas, kad užfiksuotų šį skirtumą.

Tai įrodo atliktas bandymas, kaitinant benzilo alkoholį skirtingose mikrobangų kameros vietose. Pasirinktas kaitinimo režimas: per 5 minutes pasiekti 300°C ir baigti kaitinimą. Eksperimentui naudota 20 ml benzilo alkoholio. Maksimali kaitinimo galia fiksuota ties 900 W. Po kiekvieno bandymo buvo fiksuojama maksimali pasiekta tirpiklio temperatūra.

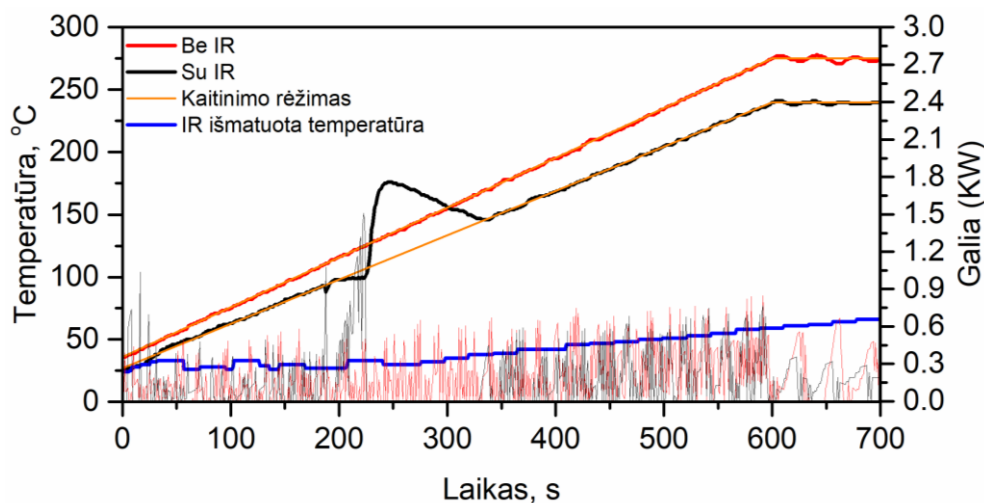


10 pav. A) Maksimalios benzilo alkoholio temperatūros priklausomybė nuo pozicijos reaktoriuje. Fiksuota po 5 min kaitinimo 900 W galios mikrobangų spinduliuote. B) Reaktoriaus vidaus pagrindo planas su pažymėta kaitinimo pozicijos keitimo eiga.

10 paveiksle pateiktame grafike matoma, kad minėtu kaitinimo režimu maksimali pasiekta temperatūra – 210°C , o minimali – 181°C . Žemiausios temperatūros gautos pozicijoje ties 135° (prie reaktoriaus durelių) ir 315° (ties galine reaktoriaus siena). Pastebėtas maksimalių temperatūrų skirtumas parodo, kad skirtingos reaktoriaus vietos gauna skirtingą spinduliuotės kiekį ir ne visus reakcijos indus vienu metu šildo tolygiai. Tokį netikslumą turėtų kompensuoti padėklo su indais sukimasis, ir indų temperatūros stebėjimas IR termometru.

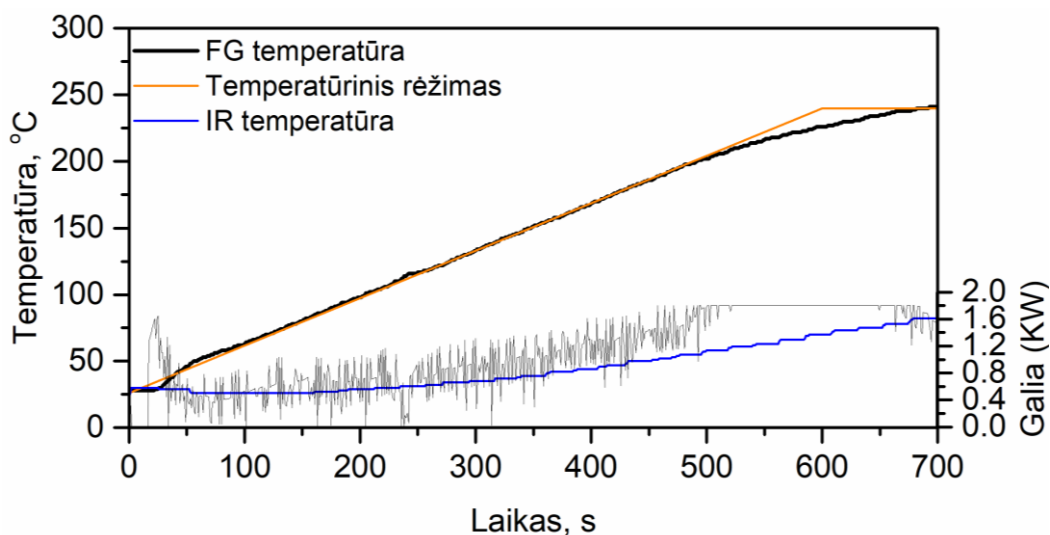
Sintezės metu su daugiau nei vienu reakcijos mišiniu, šviesolaidine termopora galima matuoti tik vieno reakcijos mišinio temperatūrą, kiti stebimi IR termometru. IR termometru išmatuota temperatūra atitinka indo temperatūrą, kuri ženkliai skiriasi nuo mišinio temperatūros (11 pav.). Tačiau vienu metu naudojant abu temperatūros matavimo prietaisus, temperatūros kėlimo kreivėje matomi nukrypimai nuo normos (11 ir 12 pav.). Prieš nukrypimą nėra naudojama mikrobangų spinduliuotė ir po kelių sekundžių programai užfiksavus, kad atsilieka nuo užduotos kaitinimo kreivės, ji panaudoja maksimalią leidžiamą galią ir temperatūra staigiai pakyla viršydama programoje

nurodytą. Toks reiškinys vyksta tik temperatūros kėlimo metu naudojant abu temperatūros jutiklius. Išjungus IR termometrą tokie trikdžiai nepasikartoja, tačiau nelieka galimybės stebėti visų indų vienu metu.



11 pav. Sintezės eigos palyginimas tarp dviejų skirtingų kaitinimo režimų naudojant ir nenaudojant IR termometro. Abu kaitinimai atlikti atskirai. Grafiko apatinėje dalyje pateikiama kaip sintezės metu kito atitinkamo (tos pačios spalvos) kaitinimo mikrobangų galia.

Darbo metu su prietaisu, buvo pastebėtas, kitas reiškinys. Vienu metu atliekant sintezę su 9 reakcijos indais 1800 W galios nepakako (12 pav.), kad pakelti reakcijos mišinių temperatūrą iki 240°C per 10 min. Siekiant padidinti temperatūros kėlimo greitį būtina sintezę atlikti tik su 1-3 sintezės mišiniais. Šiame bandyme taip pat pastebėtas kaitinimo režimo nukrypimas ties 0 – 80 s, dėl IR ir FG temperatūros jutiklių naudojimo.



12 pav. Temperatūros pakėlimo grafikas naudojant 9 sintezės indus. Grafiko apatinėje dalyje pateikiama kaip kito mikrobangų galia.

Jeigu tokios sintezės metu ant indo išorinio paviršiaus būtų nešvarumų, kurie sugeria mikrobangų spinduliuotę, toje vietoje susidarytų karštasis taškas, kurio temperatūra gali pažeisti reakcijos indo išorinę konstrukciją. Pažeista reakcijos indo konstrukcija gali neatlaikyti slėgio viduje ir sukelti sproginimą.

2.2.2 Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD)

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD) buvo naudojama susintetintų junginių fazinio grynumo patvirtinimui bei susidariusių fazių identifikavimui. Šiam matavimui atlikti naudotas „Rigaku MiniFlex II“ difraktometras. Jame naudojama $\theta/2\theta$ (Bragg-Brentano) geometrija. Matavimams naudota Cu anodo $K\alpha_1$ spinduliuotė ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Difraktogramos buvo fiksuojamos $10^\circ/\text{min}$ greičiu, $10^\circ - 80^\circ$ ruože.

Susintetintamų medžiagų kiekis po nanodalelių atplovimo buvo nedidelis, todėl mėginiai XRD analizei ruošti ant stiklo plokštelės užlašinant lakaus tirpiklio lašą ir užberiant tiriamos medžiagos. Užregistruotos difraktogramos nėra aukštos raiškos, tačiau susidariusios medžiagos fazės gali būti analizuojamos.

Iš duomenų gautų analizuojant difraktogramas pagal Debye-Scherrer (6) lygtį buvo apskaičiuotas susintetintų kristalinių dydis.

$$D = \frac{0,89\lambda}{B\cos(\theta)} \quad (6)$$

D – kristalito dydis, λ – Rentgeno spindulių bangos ilgis, B – difraktogramos smailės pusplotis ir θ – analizuojamos smailės padėtis (kampas).

2.2.3 Morfologijos analizė skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM)

Dalelių morfologijos analizei, buvo ruošiami $0,5 \text{ mg/ml}$ koncentracijos nano/mikrodalelių tirpalai etanolyje ir 30 min veikiama ultragarsu. Nedidelis lašas paruoštos dispersijos buvo uždedamas ant švaraus silicio padėklo ir tirpikliui leidžiama nugaruoti. Mėginio nuotraukoms fiksuotos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu „Hitachi SU 70“. Įrenginyje naudojamas Šotki tipo lauko emisijos elektronų šaltinis. Nuotraukos atliktos naudojant 10 kV elektronų greitinimo įtampą. Nano/mikrodalelių nuotraukos buvo analizuojamos „ImageJ“ programa. Vidutinis dalelių diametras buvo skaičiuojamas, kaip vidurkis ne mažiau 70 dalelių diametro verčių.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

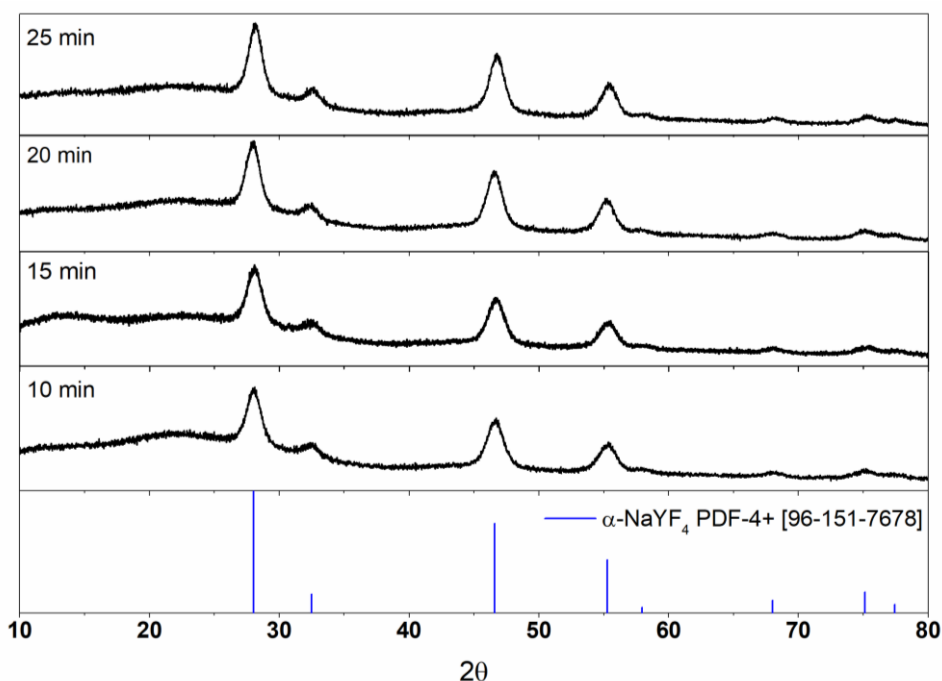
3.1 α -NaYF₄ dalelių sintezė

1 etapo metu (9 pav.) siekiama susintetinti α -NaYF₄ nanodaleles ir nustatyti nanodalelių morfologijos pokyčių dėsningumus. Šio etapo metu buvo išlaikomi darbo schemeje (9 pav.) pateikti pradiniai sintezės parametrai ir kiekvieno etapo metu buvo keičiamas vienas iš pradinių parametru. 1 etapo metu keičiami sintezės parametrai buvo:

- sintezės trukmė t_2 nuo 10 min iki 25min;
- sintetamos medžiagos koncentracija nuo 0,5 mmol/ 30 ml iki 2 mmol/ 30 ml;
- EDTA-2Na/NaYF₄ molinis santykis nuo 0,28 iki 1,11;
- EG: H₂O tūrinis santykis nuo 0 iki 0,4;
- tirpiklis etilenglikolis, propilenglikolis, dietilenglikolis, benzilo alkoholis;
- pH vertė nuo 3,8 iki 9,5;

3.1.1 Sinezės trukmės įtaka α -NaYF₄ nanodalelių morfologijai

1.1 etape (9 pav.) α -NaYF₄ nanodalelės buvo sintetamos 10 min, 15 min, 20 min, ir 25 min. Mikrobangų reaktoriaus gamintojai nerekomenduoja kaitinti ilgiau nei 30 min 250°C temperatūroje, todėl maksimali sintezės trukmė buvo pasirinkta 25 min. 8 paveiksle pateikiamos susintetintų medžiagų difraktogramos.



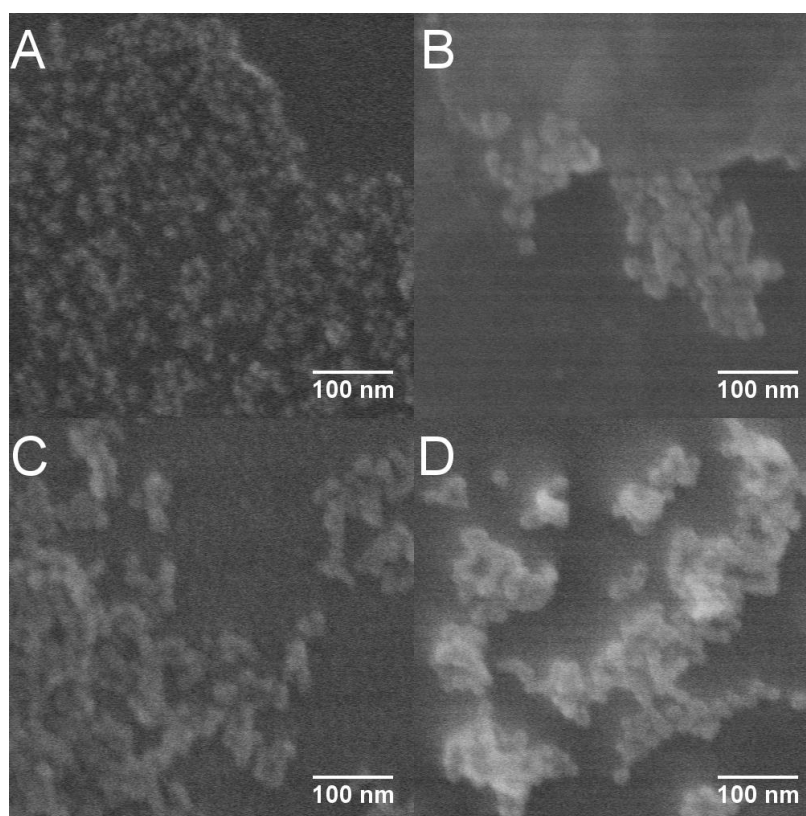
13 pav. Susintetintų α -NaYF₄ nanodalelių difraktogramos po sintezės naudojant skirtingą kaitinimo trukmę.

Difraktogramose matoma, kad ilgėjant sintezės trukmei nuo 10 iki 25 minučių, formuojasi vienfazės α -NaYF₄ dalelės. Išmatavus šių difraktogramų intensyviausios smailės pusplotį, ties 28,03 2θ kampu, pastebima, kad pusplotis mažėja nuo 2,70 iki 2,00. Smailių pusplotio dydžiai pateikiami 3 lentelėje.

3 lentelė. Susintetintų α -NaYF₄ skirtingomis sintezės trukmėmis dalelių dydis, difraktogramų smailės, ties 28,03 2 θ laipsnių, pusplotis ir pagal 7 lygtį apskaičiuotas kristalitų dydis.

Sintezės trukmė, min	Smailės puspločio vertė	Išmatuotas vidutinis dalelių dydis, nm	Apskaičiuotas kristalitų dydis, nm
10	2,70	12,4±1,5	3,00
15	2,49	17,1±1,7	3,25
20	2,29	16,8±2,1	3,54
25	2,00	20,8±4,2	4,05

SEM nuotraukose matomos sferinių α -NaYF₄ dalelių atvaizdai. Pagal 7 lygtį didėjant kristalitų dydžiui, smailių puspločio dydis mažėja. SEM nuotraukose (13 pav.) pastebima ši priklausomybė. Vidutinis nanodalelių diametras kinta nuo 12,4±1,5 nm iki 20,8±4,2 nm, kai sintezės trukmė kinta nuo 10 min iki 25 min. Apskaičiavus kristalitų dydžius pastebima, kad tiek dalelių, tiek kristalitų dydis auga ilgėjant sintezės trukmei. Lyginant nanodalelių standartinį nuokrypį, matoma, kad didesnės dalelės yra labiau polidispersinės.



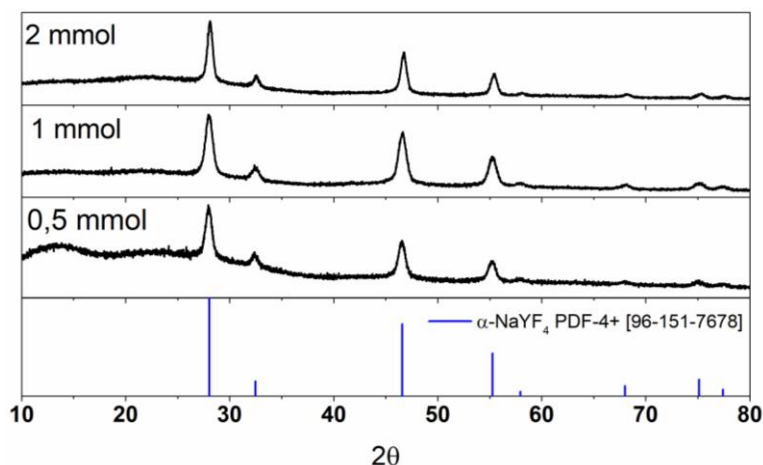
14 pav. Nanodalelių susintetintų naudojant skirtingą sintezės trukmę SEM nuotraukos. A – 10 min, B – 15 min, C – 20 min, D – 25 min.

Apibendrinant šiuos rezultatus galima teigti, kad ilgiant sintezės trukmę nuo 10 min iki 25 min, vidutinis dalelių dydis auga nuo 12,4±1,5 nm iki beveik 20,8±4,2 nm. Ilginant sintezę dalelių brendimo trukmė ilgėja, todėl sferos formos vienfazės α -NaYF₄ dalelės užauga didesnės.

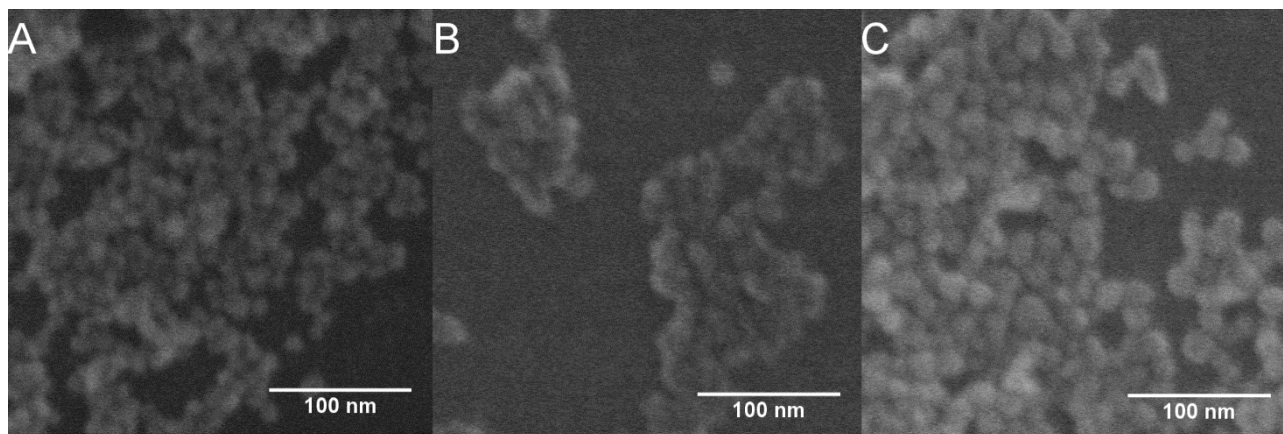
3.1.2 Sintetintamų dalelių koncentracijos ir stabilizatoriaus kiekio įtaka α -NaYF₄ nanodalelių morfologijai.

1.2 ir 1.3 etapuose keičiant stabilizatoriaus kiekį ir dalelių koncentraciją buvo tikimasi atrasti α -NaYF₄ dalelių dydžio ir jų morfologijos kitimo tendenciją keičiant NaYF₄ ir stabilizatoriaus koncentraciją reakcijos mišinyje.

1.2 etapo metu buvo keičiama tik sintetinamų nanodalelių koncentracija nuo 0,5 mmol / 30 ml iki 2 mmol/ 30 ml. Susintetintų medžiagų difraktogramos pateikiamos 15 paveiksle, o SEM nuotraukos 16 paveiksle.



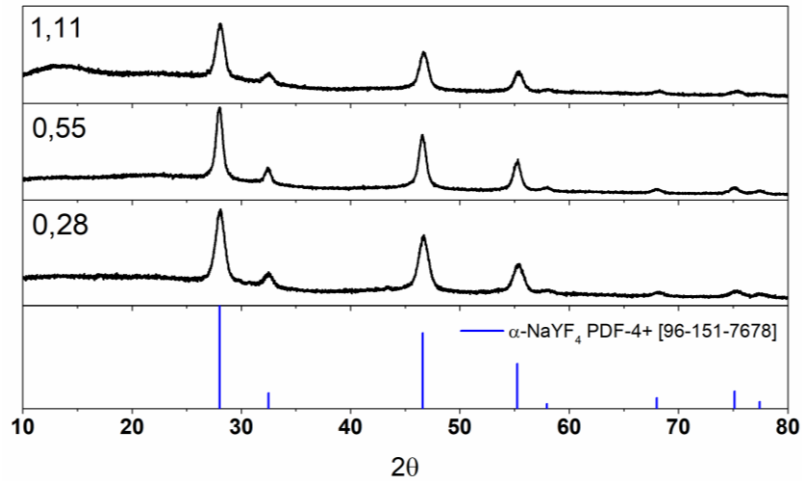
15 pav. Susintetintų α -NaYF₄ nanodalelių difraktogramos po skirtingos koncentracijos reakcijos mišinių sintezės.



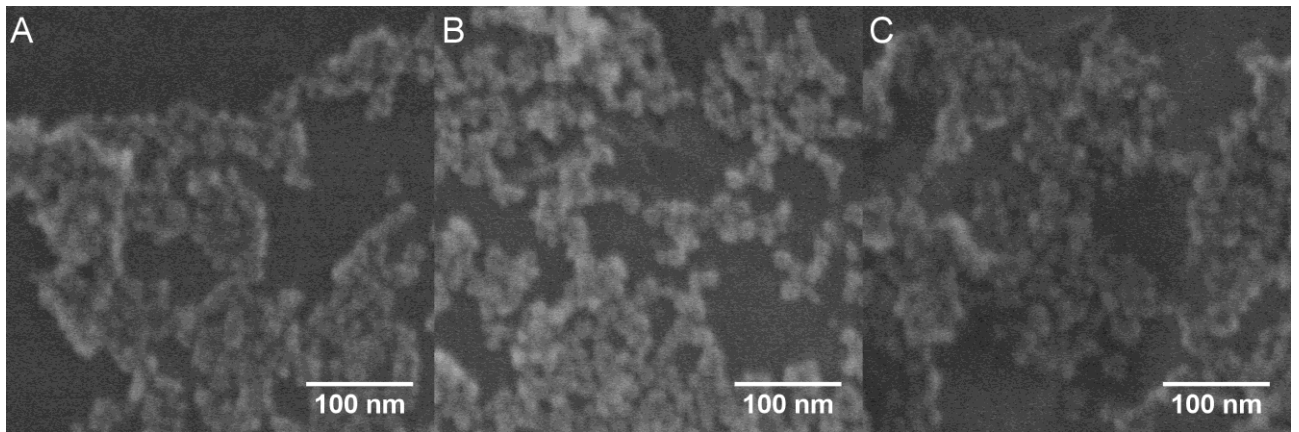
16 pav. Nanodalelių susintetintų naudojant skirtingos koncentracijos reakcijos mišinius SEM nuotraukos: A – 0,5 mmol, B – 1 mmol, C – 2 mmol.

Difraktogramose matoma, kad sintezės metu gaunama tik α -NaYF₄ fazės nanodalelės. Taip pat galima pastebėti, kad intensyviausios smailės, ties 28,03 2θ kampu, pusplotis mažėja nuo 1,4 iki 0,8 didėjant mišinio koncentracijai nuo 0,5 mmol/ 30 ml iki 2 mmol/ 30 ml. Analizuojant SEM nuotraukas galima matyti, jog susintetintos nanodalelės yra sferos formos ir didinant koncentraciją, dalelių forma darosi netaisyklingesnė. Didinant reakcijos mišinio koncentraciją susintetintų dalelių skersmuo didėja nuo $12\pm 1,6$ nm iki $16\pm 2,1$ nm. Būtina pastebėti, kad visų sintezių metu buvo išlaikomas stabilizatoriaus ir sintetinos medžiagos santykis, kuris lygus 0,44:1 (mmol/mmol).

Kito darbo etapo (Schemas 1.3 dalis) metu buvo keičiamas stabilizatoriaus (EDTA-2Na) ir NaYF₄ molinis santykis reakcijos mišinyje nuo 0,28:1 iki 1,11:1 (mmol/mmol). Šio etapo metu buvo keičiamas tik stabilizatoriaus kiekis ir išlaikomas sintetinas 1 mmol NaYF₄ kiekis. Susintetintų medžiagų difraktogramos ir SEM nuotraukos pateikiamos atitinkamai 17 ir 18 paveiksluose.

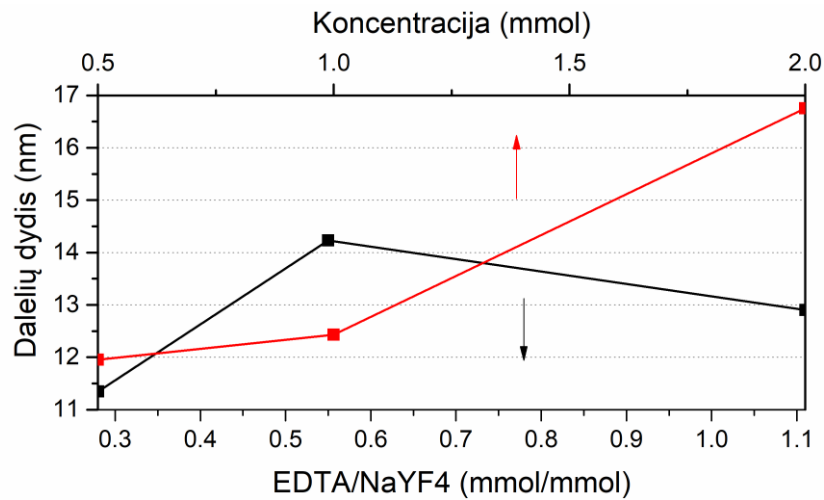


17 pav. Susintetintų α -NaYF₄ nanodalelių difraktogramos po sintezės skirtingais stabilizatoriaus ir NaYF₄ moliniais santykiais.



18 pav. Susintetintų α -NaYF₄ nanodalelių SEM nuotraukos po sintezės skirtingais stabilizatoriaus ir NaYF₄ moliniais santykiais: A – 0,28, B – 0,55, C – 1,11.

Analizuojant 17 paveiksle pateiktas difraktogramas, matoma, kad visais EDTA-2Na/NaYF₄ santykiais gaunamos vienfazės α -NaYF₄ dalelės. Taip pat galima pastebėti intensyviausios smailės puspločio sumažėjimą ties 0,55:1 santykiu. Pažvelgus į SEM nuotrauką B dalyje pateiktos dalelės yra didesnės ($14,2 \pm 1,2$ nm) ir labiau monodispersinės, nei A ($11,4 \pm 1,7$ nm) ir C ($12,9 \pm 2,0$ nm $\pm\pm$) paveikslo dalyse. 1.2 ir 1.3 darbo etapuose susintetintų nanodalelių dydžiai palyginami 19 pav. pateiktame grafike.

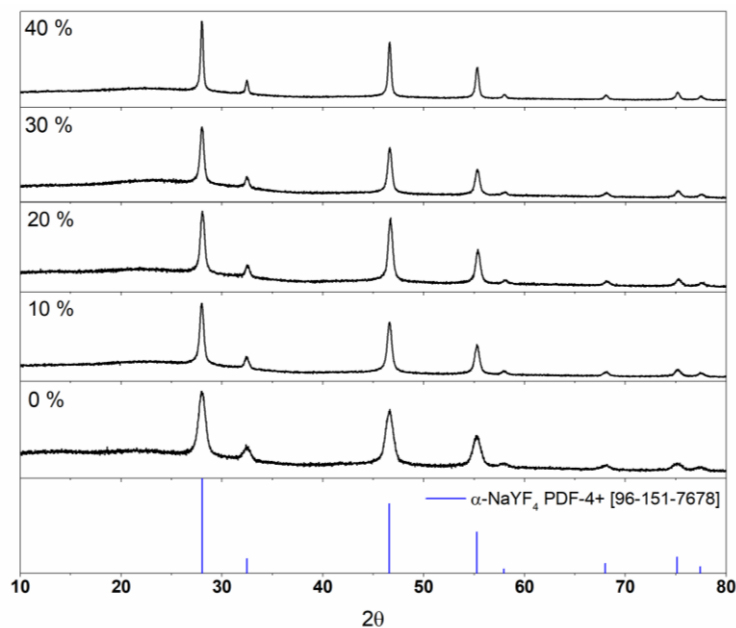


19 pav. Susintetintų α -NaYF₄ nanodalelių dydžio priklausomybė nuo sintetinės NaYF₄ koncentracijos (raudona linija) ir EDTA-2Na/NaYF₄ (juoda linija) pradiniam mišinyje.

Aptariant gautus rezultatus būtina pastebėti, kad didinant sintetinės medžiagos koncentraciją nuo 0,5 mmol iki 2 mmol, vidutinis dalelių dydis išauga nuo $12 \pm 1,6$ nm iki $16 \pm 2,1$ nm. Keičiant stabilizatoriaus santykį pastebima, kad ties EDTA-2Na/NaYF₄ santykiu 0,55 dalelės gaunamos labiau monodispersinės ir didesnės.

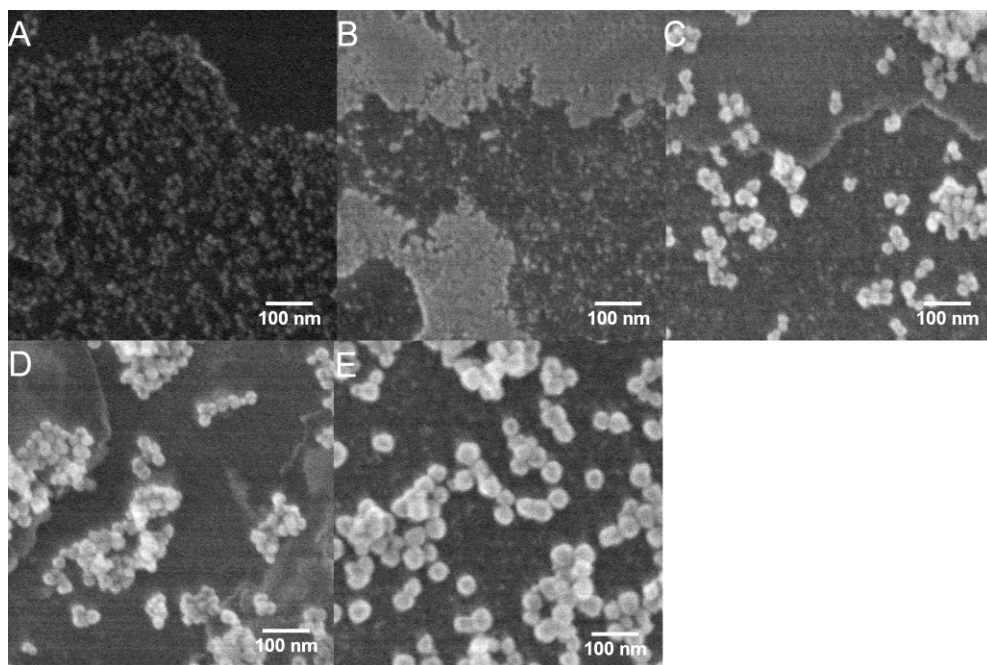
3.1.3 Tirpiklio įtaka α -NaYF₄ nanodalelių morfologijai.

1.4 etapo metu (9 pav.) buvo siekiama įvertinti ar etilenglikolis veikia, kaip paviršių stabilizuojantis agentas, ar tik kaip tirpiklis. Šio tyrimo metu buvo atliekamos sintezės naudojant skirtingo santykio (tūrio) etilenglikolio ir vandens mišinius. Vandens dalis mišinyje kito nuo 0 % iki 40 %. Sintezės produktas buvo ištirtas XRD, o susidariusių dalelių morfologija užfiksuota skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Gauti rezultatai pateikiami 20 ir 21 paveiksluose.



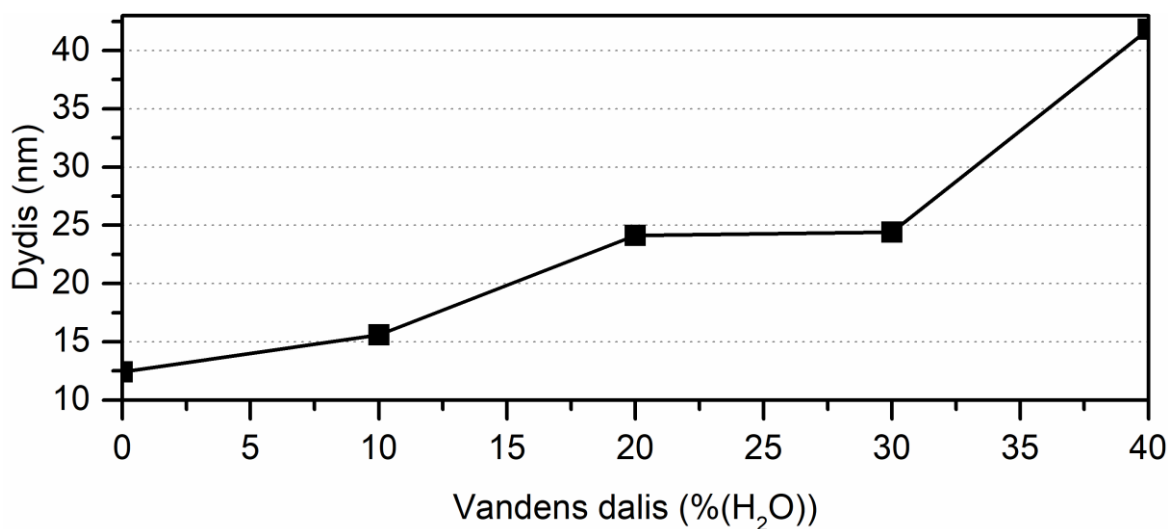
20 pav. Susintetintų α -NaYF₄ nanodalelių difraktogramos po sintezės naudojant skirtingą vandens ir etilenglikolio santykį reakcijos mišinyje. Paveiksle prie difraktogramų pateikiama vandens tūrio dalis mišinyje.

Mėginių difraktogramose matoma, kad gautos α -NaYF₄ nanodalelės yra vienfazės, o didėjant vandens kiekiui mišinyje nuo 0 % iki 40 %, jų intensyviausios smailės, ties 28,03 2 θ laipsnių, pusplotis mažėja nuo 1,12 iki 0,37. Tai parodo, kad didėjant vandens daliai mišinyje kristalitų dydis didėja.



21 pav. Susintetintų α -NaYF₄ nanodalelių SEM nuotraukos po sintezės naudojant skirtingą vandens ir etilenglikolio santykį reakcijos mišinyje: A – 0:1, B – 1:9, C – 2:8, D – 3:7, E – 4:6.

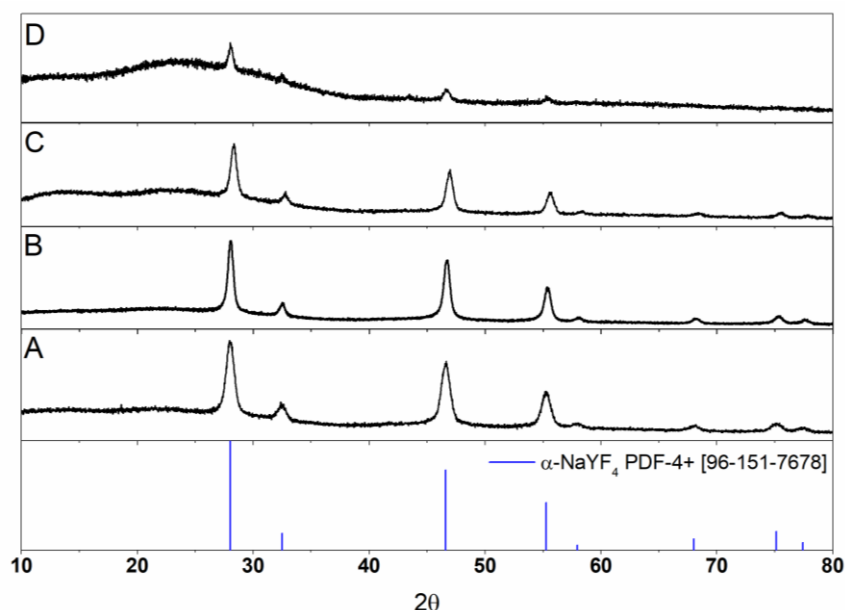
Analizuojant SEM nuotraukas (21 pav.) pastebimas žymus dalelių augimas didinant vandens dalį mišinyje. Vidutinis dalelių diametras auga, (23 pav.) nuo $12,5 \pm 1,5$ nm iki $41,8 \pm 4,9$ nm. Susidariusių dalelių forma visais atvejais primena sferą, bet dalis dalelių yra deformuotos.



22 pav. Susintetintų α -NaYF₄ nanodalelių vidutinio dydžio priklausomybė nuo skirtingo vandens ir etilenglikolio santykio pradiniam reakcijos mišinyje.

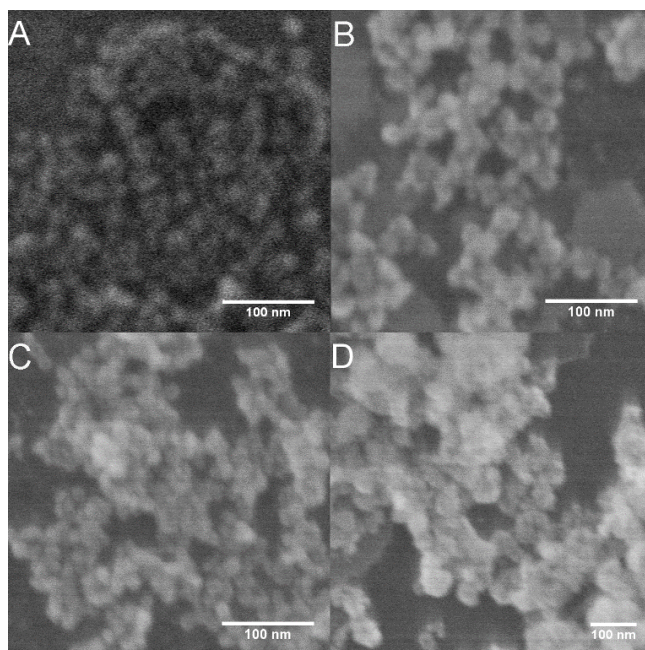
Apžvelgiant rezultatus matoma, kad etilenglikolis turi didelę įtaką dalelių dydžio stabilizavimui. Jį praskiedus vandeniu nuo 0% iki 40%, dalelių brendimo greitis padidėja beveik 4 kartus.

Tęsiant tirpiklio įtakos tyrimą (1.5 etapas 9 pav.), buvo atliekamos sintezės naudojant keturis skirtingus tirpiklius: etilenglikolį (62,07 g/mol; T_{vir} 197°C), propilenglikolį (76,09 g/mol; T_{vir} 188,2°C), dietilenglikolį (106,12 g/mol; T_{vir} 240 - 245°C) ir benzilo alkoholį (108,14 g/mol; T_{vir} 205,3°C). Gautos dalelės ištirtos XRD ir SEM metodais, o rezultatai pateikiami 22 ir 23 paveiksluose.



23 pav. Susintetintų α - NaYF_4 nanodalelių difraktogramos po sintezės naudojant skirtingus po sintezės naudojant skirtingus tirpiklius: A – etilenglikolis, B – dietilenglikolis, C – propilenglikolis, D – benzilo alkoholis.

Sintezės metu su benzilo alkoholiu buvo gauta tik medžiagos pėdsakai. Medžiagos vos pakako tyrimams. Dėl šios priežasties XRD difraktogramos (23 pav. D) triukšmas yra labai aukštas. Nepaisant to mėginio fazinį grynumą identifikuoti pavyko. 23 paveiksle matoma, kad su visais naudotais tirpikliais gautos vienfazės α - NaYF_4 nanodalelės.



24 pav. Susintetintų α -NaYF₄ nanodalelių SEM nuotraukos po sintezės naudojant skirtingus tirpiklius: A – etilenglikolis, B – dietilenglikolis, C – propilenglikolis, D – benzilo alkoholis.

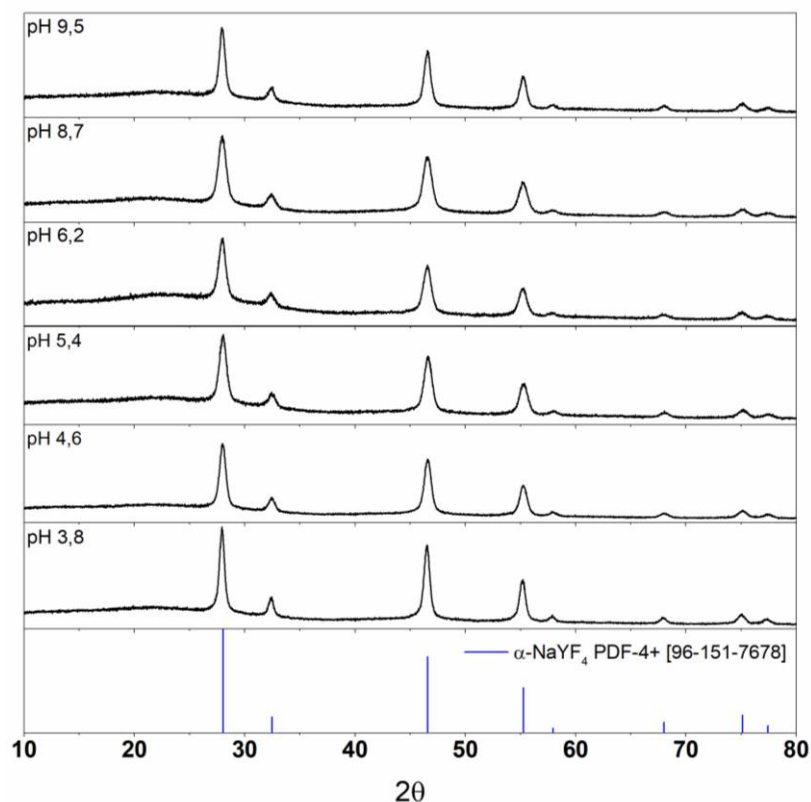
Nanodalelių SEM nuotraukose dietilenglikolio ir benzilo alkoholio (24 pav. B ir D) atveju matomos didesnės ir labiau polidispersinės nanodalelės (atitinkamai $19,5 \pm 5,0$ nm ir $20,7 \pm 11,5$ nm) nei etilenglikolio ir propilenglikolio (24 pav. A ir C) atveju (atitinkamai $12,5 \pm 1,5$ nm ir $15,70 \pm 1,9$ nm). Taip pat pastebėta, kad benzilo alkoholio atveju dalelės stipriai agregavo ir tik maža dalis nanodalelių pasižymėjo sferine forma. Su likusiais tirpikliais susintetintos dalelės išlaiko savo sferinę formą.

Išmatavus vidutinį dalelių dydį gauta priklausomybė sutampa su ankščiau straipsnyje aprašyta dalelių dydžio priklausomybe nuo tirpiklių virimo temperatūros [16]: mažesnės molekulinės masės ir virimo temperatūros tirpikliuose tokiomis pačiomis sąlygomis susintetinamos mažesnės nanodalelės.

Tirpiklių mišiniai, kaip pastebėta etilenglikolio ir vandens atveju elgiasi, priešingai. Pridėjus žemesnės virimo temperatūros tirpiklio, dalelių dydis išauga.

3.1.4 Reakcijos mišinio pH įtaka α -NaYF₄ nanodalelių morfologijai.

1.6 etapo metu buvo atliekamos NaYF₄ sintezės keičiant reakcijos mišinio pH. Tam buvo naudojami NH₄OH vandeninis tirpalas ir HCl rūgšties tirpalas. Šie reagentai buvo pasirinkti, taip kad į reakcijos mišinį neįvesti priemaišinių jonų. Tyrimui atlikti buvo pasirinktas pH ruožas nuo 3,8 iki 9,5. Susintetintų dalelių XRD difraktogramos ir SEM nuotraukos pateikiamos 25 ir 26 paveiksluose.



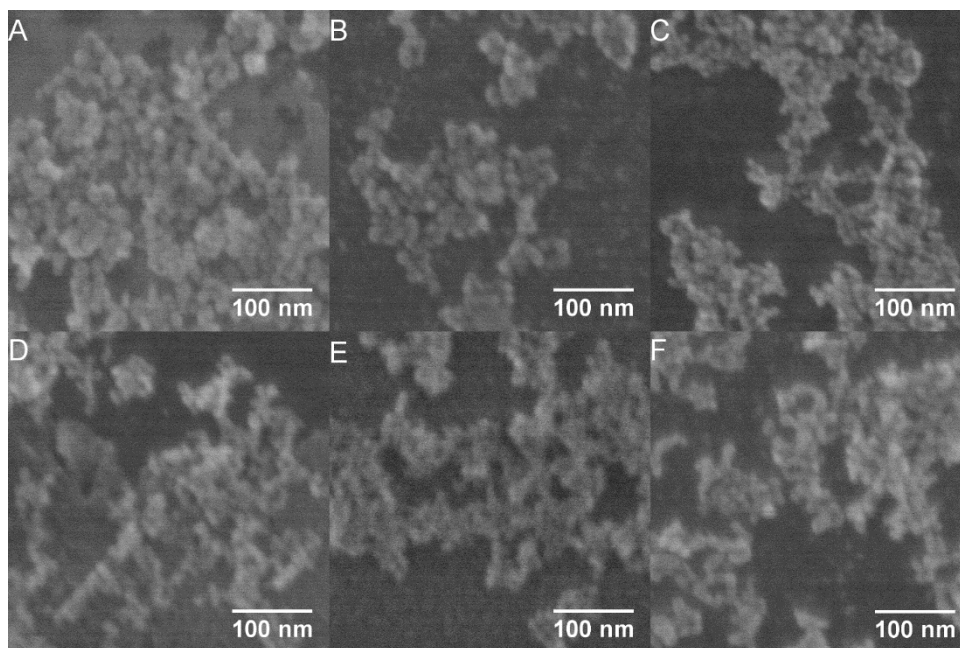
25 pav. Susintetintų α -NaYF₄ nanodalelių difraktogramos po sintezės skirtinguose pH.

Difraktogramose matoma, kad visame pH ruože gaunamos vienfazės α -NaYF₄ nanodalelės. SEM nuotraukose galima pastebėti, kad susintetintos dalelės yra sferos formos ir monodispersinės. Visos susintetintos dalelės yra sukibusios, dėl galimai likusių organinių priemaišų, kurios nepašalinamos po jų plovimo proceso. Vidutinis susintetintų nanodalelių dydis (4 lentelė) svyruoja nuo $10,6 \pm 1,5$ iki $14,3 \pm 2,9$ nm visame pH ruože išskyrus mėginį ties 3,4 pH. Šio mėginio vidutinis dalelių dydis viršija $18,6 \pm 2,2$ nm.

EDTA protonizuojasi žemuose pH vertėse ir praranda gebėjimą, veikti kaip koordinuojantis agentas. Literatūroje [23] pateikiamos EDTA pK_a vertės: 1,99; 2,67; 6,16; 10,26. Pagal literatūrą nuo pH 2,67 iki 6,16 dominuoja dviejų H⁺ netekusi EDTA²⁻ forma, kuri veikia, kaip ligandas ir sudaro kompleksą su Y³⁺ jonu.

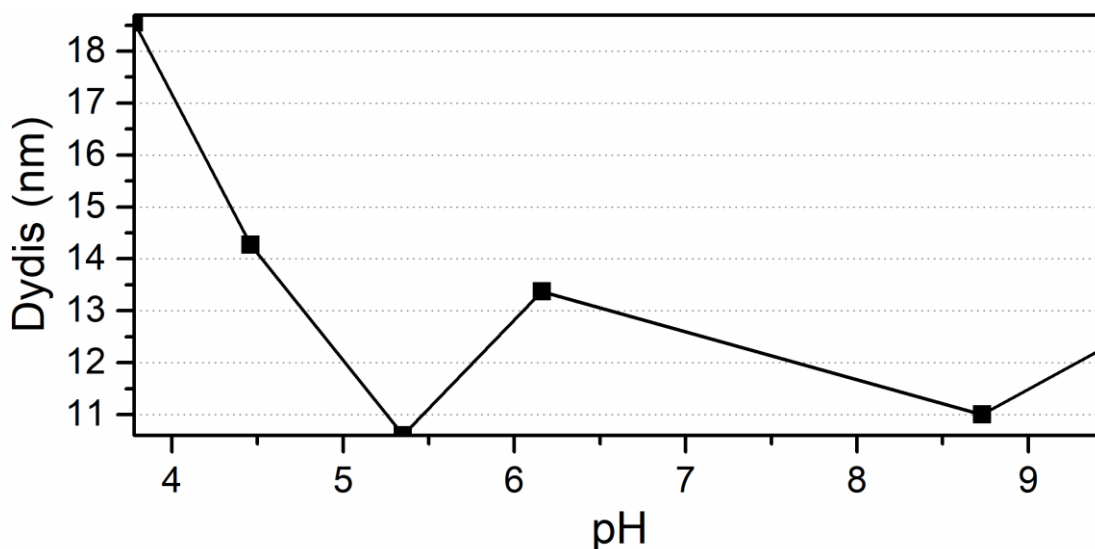
4 lentelė. Susintetintų α -NaYF₄ nanodalelių vidutinio skersmens vertės po sintezės skirtinguose pH.

pH	3,8	4,5	5,4	6,2	8,7	9,5
Dalelių diametras, nm	$18,6 \pm 2,2$	$14,3 \pm 2,9$	$10,6 \pm 1,5$	$13,4 \pm 2,0$	$11,0 \pm 1,3$	$12,3 \pm 1,7$



26 pav. Susintetintų α -NaYF₄ nanodalelių SEM nuotraukos po sintezės esant skirtingam reakcijos mišinio pH: A – pH 3,8; B – pH 4,6; C – pH 5,4; D – pH 6,2; E – pH 8,7; F – pH 9,5.

Didesnės ($18,6 \pm 2,2$ nm) dalelės ties žemiausia pH verte galėjo būti, dėl papildomo vandens kiekio, kuris buvo įvestas kartu su rūgštimi. Pasiėkti 3,8 pH buvo naudojamas HCl vandeninis tirpalas, kurio prirėikė pridėti arti 2 ml. Tai sudaro 6,6 % tirpalo tūrio dalies, o kaip pastebėta 1.4 etape gautuose rezultatuose, papildomas vandens kiekis reakcijos mišinyje lemia didesnių dalelių formavimąsi.



27 pav. Susintetintų α -NaYF₄ nanodalelių vidutinio dydžio priklausomybė pH pradiniame reakcijos mišinyje

Remiantis šiaime etape aptartais rezultatais, galima teigti, kad reakcijos pH neturi aiškios įtakos sintetintamų dalelių morfologijai.

3.2 β -NaYF₄ dalelių sintezė

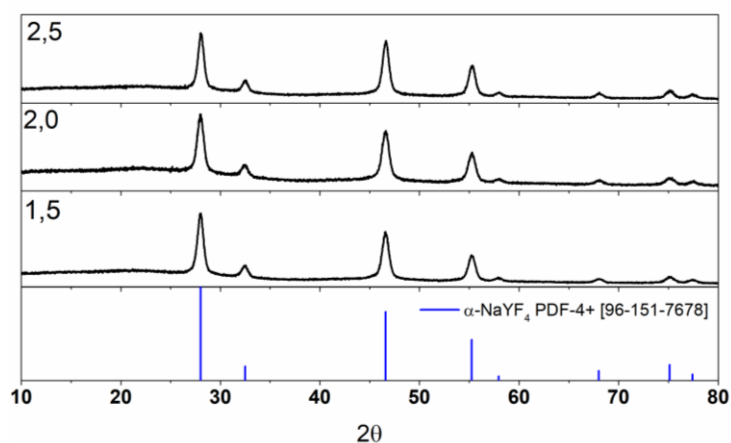
2 etapo metu, buvo siekiama susintetinti β -NaYF₄ nano/mikrodalelės ir nustatyti nano/mikrodalelių morfologijos pokyčių dėsningumus. Šio etapo metu buvo išlaikomi darbo schemoje (9 pav.) pateikti pradiniai sintezės parametrai ir kiekvieno etapo metu buvo keičiamas vienas iš pradinių parametru. 1 etapo metu keičiami sintezės parametrai buvo:

- Na⁺:Y³⁺ molinis santykis nuo 1,2 iki 2,5;
- EDTA-2Na/NaYF₄ molinis santykis nuo 0 iki 0,96;
- sintezės trukmė t_2 nuo 1 min iki 20 min;
- sintezės temperatūra T_1 nuo 150°C iki 275°C.

Priklausomai nuo Na⁺ ir Y³⁺ santykio reakcijos mišinyje bei kitų sintezės parametru galima stebėti fazinį virsmą, tarp α -NaYF₄ ir β -NaYF₄ kristalinių struktūru[24]. Šiame darbo etape yra siekiama atrasti parametrus, kurie būtų palankūs β -NaYF₄ fazės nano/mikrodalelių formavimuisi.

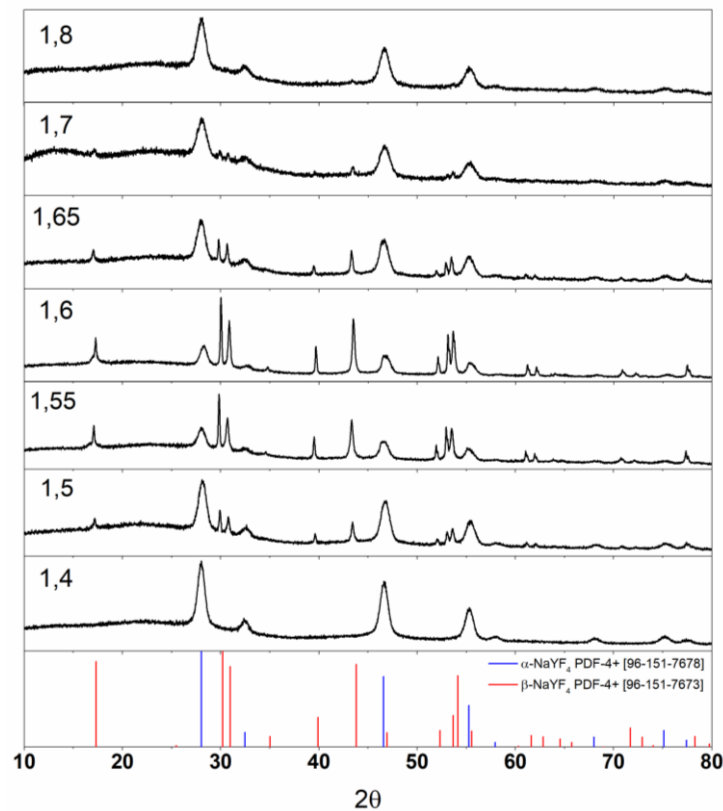
3.2.1 Na⁺ ir Y³⁺ jonų santykio reakcijos mišinyje įtaka β -NaYF₄ fazės nano/mikrodalelių formavimuisi.

2.1 ir 2.2 etapų (9 pav.) metu buvo keičiamas Na⁺/Y³⁺ jonų santykis reakcijos mišinyje. Pirmuoju atveju buvo pridedamas papildomas NaOH, o antruoju NaCl kiekis. Pirmą buvo susintetintos nanodalelės naudojant 1,5; 2 ir 2,5 Na⁺/Y³⁺ jonų molinius santykius. 2.2 etape, kai Na⁺ jonų šaltinis buvo NaCl, fazinis virsmas neįvyko (28 pav.) ir visais atvejais formavosi tik α -NaYF₄ nanodalelės, todėl šis tyrimas toliau nebuvo tęsiamas.



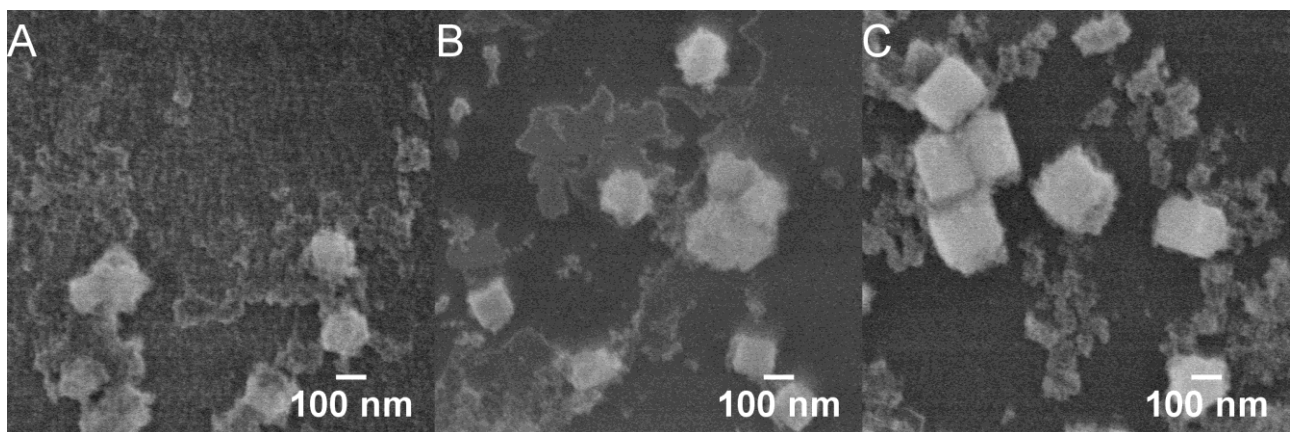
28 pav. Susintetintų NaYF₄ dalelių difraktogramos po sintezės naudojant skirtingą Na⁺/Y³⁺ jonų santykį reakcijos mišinyje. Grafikuose pateikiamas Na⁺ jonų santykis Y³⁺ jonų atžvilgiu.

NaOH atveju buvo pastebėtas fazinis virsmas vykdant sintezę su 1,5 Na⁺/Y³⁺ jonų santykiu. Užfiksavus šį reiškinį analizuojamas Na⁺/Y³⁺ molinio santykio ruožas buvo išplėstas nuo 1,2 iki 2,5. Susintetintų mėginių fazinis grynumas ištirtas rentgeno spindulių difrakciniu metodu (29 pav.), o dalelių morfologija užfiksuota skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (30 pav.).



29 pav. Susintetintų NaYF₄ nanodalelių difraktogramos po sintezės naudojant skirtingą Na⁺/Y³⁺ jonų santykį reakcijos mišinyje. Grafikuose pateikiamas Na⁺ jonų santykis Y³⁺ jonų atžvilgiu.

Difraktogramos pateikiamos nuo 1,4 iki 1,8 Na⁺/Y³⁺ jonų santykio, nes būtent šiame intervale buvo pastebėtas $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -NaYF₄ fazinis virsmas. Molinių santykių intervale nuo 1,4 iki 1,6 β fazės dalis mišinyje didėja ir nuo 1,6 iki 1,8 mažėja, kol nelieka. Tyrimui naudotame molinių santykių intervale nepavyko susintetinti vienfazių β -NaYF₄ dalelių. Difraktogramose matoma, kad visais atvejais kartu formuojasi ir α -NaYF₄. Likusiame intervale (1,2-1,6 ir 1,8 – 2,5) susidarė tik α -NaYF₄ fazės nanodalelės, todėl jis plačiau nenagrinėjamas. Analizuojant difraktogramas, matoma, kad β fazės smailių pusplotis yra ženkliai (nuo 2 iki 6 kartų) mažesnis už α fazės ir 6 lygtimi apskaičiuotus kristalitų dydžius, galima teigti, jog β fazės dalelės yra kur kas didesnės už α -NaYF₄. Iš difraktogramų duomenų apskaičiuoti kristalitų dydžiai pateikiami 5 lentelėje, o iš SEM nuotraukų apskaičiuotas vidutinis dalelių dydis pateikiamas ir 31 paveiksle.

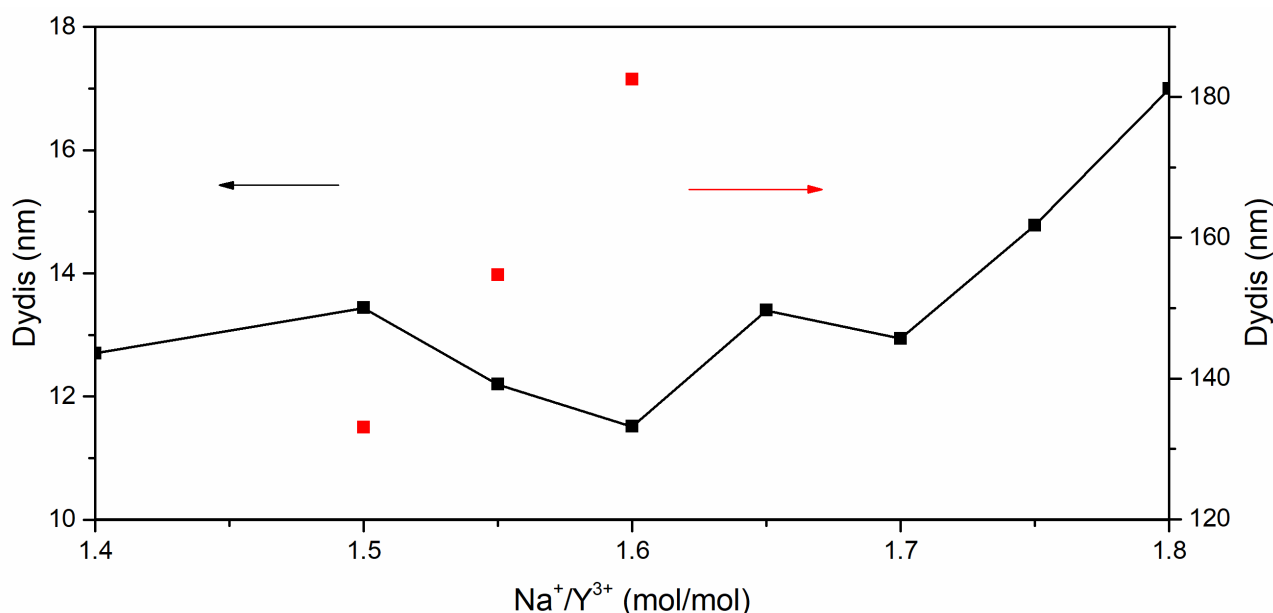


30 pav. Susintetintų NaYF₄ nanodalelių SEM nuotraukos po sintezės naudojant skirtingą Na⁺/Y³⁺ jonų santykį reakcijos mišinyje: A – 1,5; B – 1,55; C – 1,6.

Skenuojančio elektroninio mikroskopo nuotraukose (30 pav.) matoma, kad sintezių metu formuojasi 10 – 20 nm sferinės nanodalelės ir dešimtimi kartų didesnės, turinčios aiškias briaunas, tačiau neapibrėžtą formą nano/mikrodalelės. Remiantis XRD analize susidariusios nano/mikrodalelės, kurių dydis yra apie 100 nm ir primena šešiakampes prizmes yra priskiriamos β - NaYF_4 , kristalinei fazei. Kartu formuojasi sferinės maždaug $12,2 \pm 1,0$ nm – $17,0 \pm 2,0$ nm dydžio nanodalelės, kurios yra priskiriamos α - NaYF_4 fazės nanodalelėms.

5 lentelė. Skirtingais $\text{Na}^+/\text{Y}^{3+}$ santykiais susintetintų NaYF_4 dalelių dydis. Kristalitų dydis apskaičiuotas pagal 6 lygtį; vidutinis dalelių dydis išmatuotas iš SEM nuotraukų.

$\text{Na}^+/\text{Y}^{3+}$ jonų santykis	Smailės padėtis 2θ	Smailės puspločio vertė	Išmatuotas vidutinis dalelių dydis, nm	Apskaičiuotas kristalitų dydis, nm
1,4	28,03	1,13	$12,7 \pm 1,1$	7,17
1,5	28,03	1,44	$13,4 \pm 1,7$	5,62
1,5	29,93	0,46	$133,0 \pm 4,0$	17,68
1,55	28,03	1,64	$12,2 \pm 1,0$	4,94
1,55	29,93	0,23	$154,7 \pm 9,0$	35,36
1,6	28,03	1,72	$11,5 \pm 1,5$	4,71
1,6	29,93	0,21	$182,5 \pm 13,6$	38,72
1,65	28,03	1,73	$13,4 \pm 1,9$	4,68
1,65	29,93	0,49	-	16,60
1,7	28,03	2,15	$12,9 \pm 1,0$	3,77
1,8	28,03	1,8	$17,0 \pm 2,0$	4,50



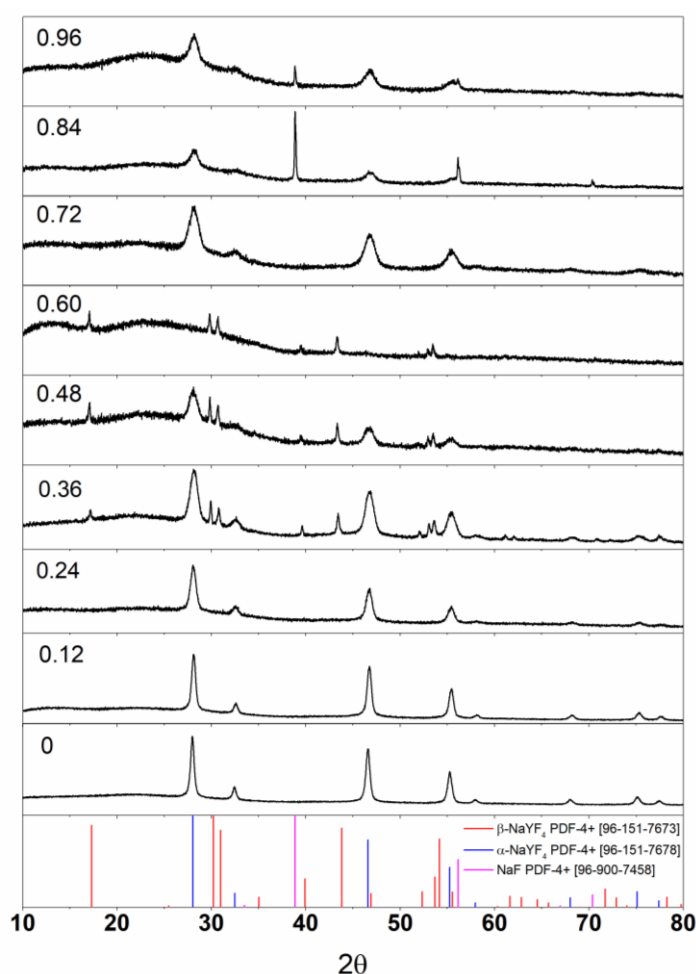
31 pav. Susintetintų NaYF_4 nanodalelių vidutinio dydžio priklausomybė nuo $\text{Na}^+/\text{Y}^{3+}$ jonų santykio pradiniam reakcijos mišinyje.

Išanalizavus dalelių dydžio pasiskirstymą matoma, kad pradėjus formuotis β - NaYF_4 dalelėms, α - NaYF_4 nanodalelių dydis sumažėja nuo $13,4 \pm 1,7$ nm iki $11,5 \pm 1,5$ nm, o perėjus fazinio virsmo intervalą, α - NaYF_4 nanodalelių dydis išauga nuo $11,5 \pm 1,5$ nm iki $17,0 \pm 2,0$ nm. Sintezės su 1,6 santykiu metu susintetintų β - NaYF_4 dalelių plotis yra apie 160 nm, o aukštis apie 200 nm. Nustatius,

kad 1,6 $\text{Na}^+/\text{Y}^{3+}$ santykis yra palankiausias $\beta\text{-NaYF}_4$ kristalinės struktūros formavimuisi, jis buvo naudojamas tolimesniems tyrimams.

3.2.2 Stabilizatoriaus ir NaYF_4 molinio santykio reakcijos mišinyje įtaka $\beta\text{-NaYF}_4$ fazės nano/mikrodalelių formavimuisi.

2.3 darbo etapo metu buvo atliekamos NaYF_4 sintezės keičiant pridedamą dalelių stabilizatoriaus EDTA-2Na kiekį. Šis etapas yra analogiškas 1.2 etapui, skiriasi tik fiksuojamas $\text{Na}^+/\text{Y}^{3+}$ santykis. Šio etapo metu santykis fiksuojamas ties 1,6. Eksperimento metu EDTA-2Na/ NaYF_4 molinio santykio intervalas kito nuo 0 iki 0,96. Susintetintų dalelių fazinis grynumas ištirtas XRD analizės metodu, o dalelių morfologija užfiksuota SEM. Tyrimų rezultatai pateikiami 32 ir 33 paveiksluose. Vidutinio dalelių dydžio, apskaičiuoto iš SEM nuotraukų, priklausomybė nuo stabilizatoriaus kiekio mišinyje pateikiama 34 paveiksle.



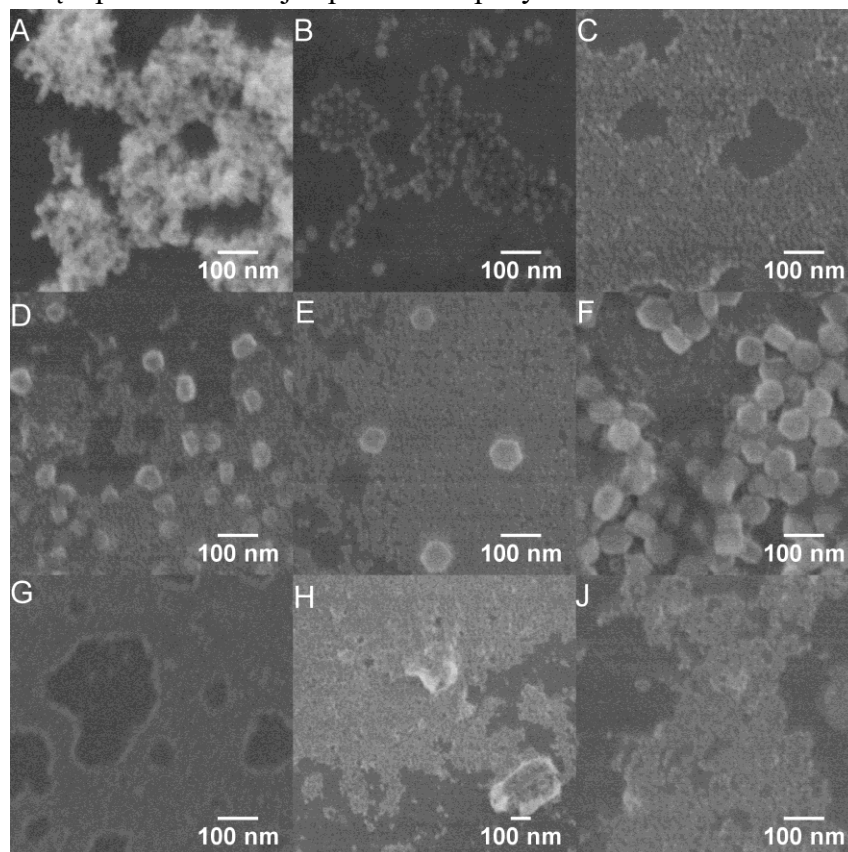
32 pav. Susintetintų NaYF_4 nanodalelių difraktogramos po sintezės naudojant skirtingą EDTA-2Na: NaYF_4 molinį santykį reakcijos mišinyje. Grafikuose pateikiamas EDTA-2Na molinis santykis NaYF_4 atžvilgiu.

Analizuojant susintetintų mėginių difraktogramas matoma, kad visais atvejais formuojasi $\alpha\text{-NaYF}_4$ fazė išskyrus 0,6 santykį. Tačiau pažvelgus į SEM nuotrauką (33 pav. F), pastebima, kad net ir šiuo atveju formuojasi $11,4 \pm 1,0$ nm diametro $\alpha\text{-NaYF}_4$ nanodalelės. Ties 0,6 santykiu $\alpha\text{-NaYF}_4$ fazės dalis mišinyje yra ženkliai mažesnė nei $\beta\text{-NaYF}_4$ fazės, todėl dėl aukštos fono linijos

difraktogramoje matomos tik β -NaYF₄ fazės smailės. Difraktogramų serijoje, taip pat pastebimas smailės, ties 28,03 2 θ laipsnių, puspločio didėjimas didėjant EDTA-2Na kiekiui mišinyje. Šis pokytis aiškiausias difraktogramų santykių intervale nuo 0 iki 0,48, kai pusplotis kinta nuo 0,5 iki 2,2. Tai siejama su vidutinio α -NaYF₄ nanodalelių dydžio mažėjimu šiame intervale, kuris stebimas SEM nuotraukose.

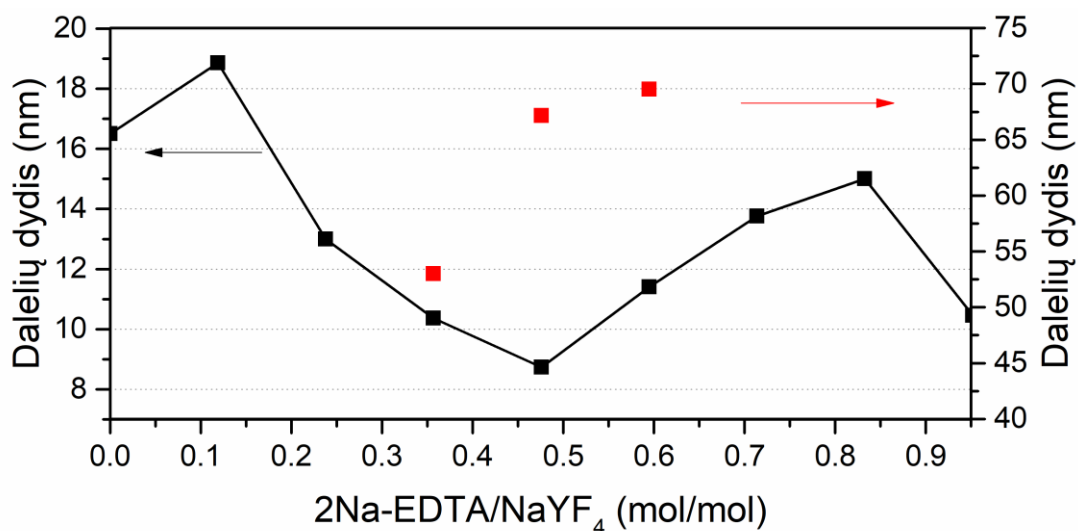
Intervale nuo 0,36 iki 0,60 matomas aiškus β -NaYF₄ fazės dalies augimas mišinyje. Šio intervalo SEM nuotraukose (33 pav. D; E; F) matomas β -NaYF₄ heksagoninių prizmių formos dalelių diametro (nuo 53,3±9,2 nm iki 69,5±6,9 nm) ir dalelių formos taisyklingumo augimas.

Intervale nuo 0,84 iki 0,96 išauga pašalinės NaF fazės dalis mišinyje. NaF yra vandenyje tirpi druska, tačiau dalelių atplovimo metu jos pašalinti nepavyko.



33 pav. Susintetintų NaYF₄ nanodalelių SEM nuotraukos po sintezės naudojant skirtingą EDTA-2Na:NaYF₄ molinį santykį reakcijos mišinyje: A – 0; B – 0,12; C – 0,24; D – 0,36; E – 0,48; F – 0,60; G – 0,72; H – 0,84; J – 0,96.

Mėginyje, kurio sintezės metu nebuvo naudojamas stabilizatorius SEM nuotraukoje (33 pav. A) matoma, kad dalelės yra 16,5±2,0 nm dydžio ir agregavusios tarpusavyje. Padidinus EDTA-2Na:NaYF₄ molinį santykį iki 0,12 sferinėmis nanodalelėmis neagreguoja, tačiau dalelių dydis išauga iki 18,9±2,9 nm. Didinant EDTA-2Na kiekį iki 0,6 susiformuoja taisyklingos šešiakampės prizmės formos dalelės kur: atstumas tarp šešiakampio artimiausių kampų yra 38,5±3,0 nm, aukštis 47,5±3,5 nm, o atstumas tarp priešingų šešiakampio sienų 70,3±4,3 nm. Toliau didinant santykį iki 0,84 formuojasi NaF kristalitai, kurie yra matomi tiek XRD difraktogramose, tiek SEM nuotraukoje (33 pav. H).



34 pav. Susintetintų NaYF₄ nanodalelių vidutinio dalelių dydžio priklausomybė nuo EDTA-2Na:NaYF₄ molinio santykio reakcijos mišinyje.

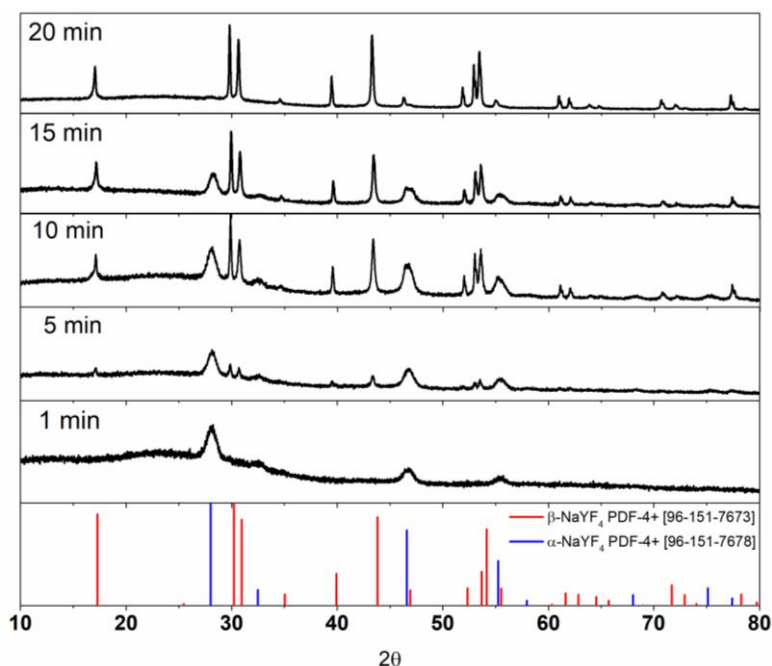
Analizuojant dalelių dydžio priklausomybę nuo stabilizatoriaus kiekio, matoma, kad formuojantis β -NaYF₄ fazės šešiakampės prizmės formos dalelėms α -NaYF₄ fazės nanodalelių dydis mažėja, o kai β -NaYF₄ fazė nesiformuoja, α -NaYF₄ fazės dalelių dydis vėl nežymiai išauga.

Formuojantis β -NaYF₄ dalelėms EDTA-2Na:NaYF₄ santykiuose nuo 0,36 iki 0,6, matoma, kad dalelių dydis auga nuo 53,3±9,2 nm iki 69,5±6,9 nm. Kai EDTA-2Na:NaYF₄ santykis lygus 0,36 dalelių forma yra netaisyklinga ir didėjant EDTA-2Na:NaYF₄ iki 0,60 virsta taisyklingos šešiakampės prizmės formos dalelėmis.

Apžvelgiant šio etapo rezultatus verta išskirti šiuos dėsningumus: EDTA-2Na stabilizatorius yra būtina priemonė užtikrinti, kad susintetintos dalelės neagreguotų; β -NaYF₄ dalelių formavimuisi reikalingas EDTA-2Na:NaYF₄ santykis yra tarp 0,36 ir 0,6; susintetintų β -NaYF₄ dalelių forma yra šešiakampės prizmės ir jų vidutinis dydis yra apie 69,5±6,9 nm.

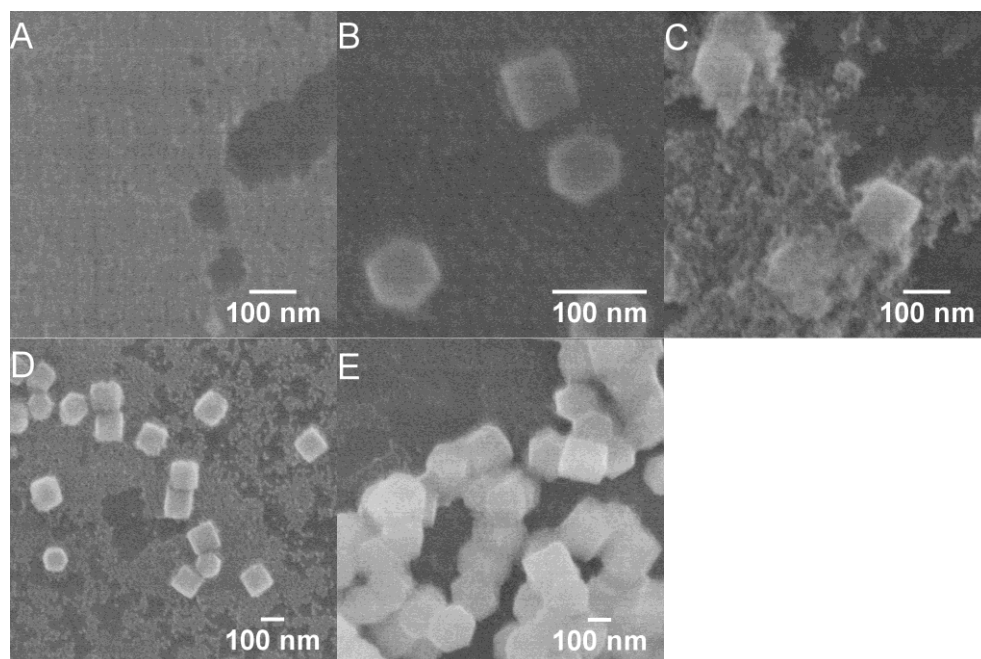
3.2.3 Sintezės trukmės įtaka β -NaYF₄ fazės nanodalelių formavimuisi.

2.4 etape (9 pav.) yra stebimas sintezės trukmė įtaka sintezės produktui. Sintezės buvo atliekamos 240°C temperatūroje. β -NaYF₄ fazės dalelės buvo sintetamos 1 min, 5 min, 10 min, 15 min ir 20 min. Susintetinti mėginiai buvo tiriami XRD ir SEM metodais. Gauti rezultatai pateikiami 35 ir 36 paveiksluose.



35 pav. Susintetintų NaYF₄ nanodalelių difraktogramos po skirtingos sintezės trukmės. Dalelės buvo tiriamos, po: 1 min; 4 min; 10 min; 15 min ir 20 min.

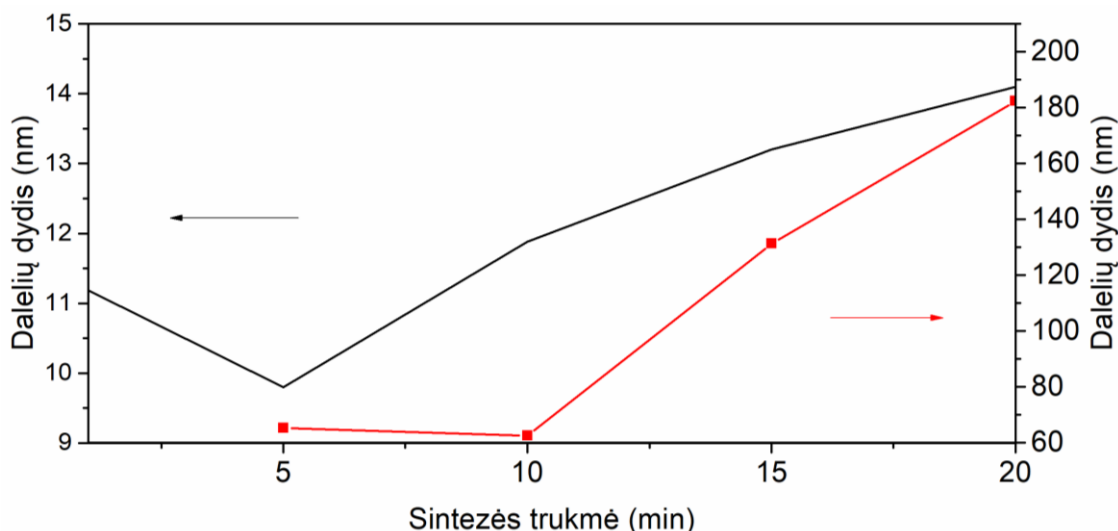
Išanalizavus susintetintų mėginių difraktogramas (35 pav.) matomas aiškus β-NaYF₄ fazės formavimasis nuo 5 min iki pat 20 min. Difraktogramose matoma, kad pirmiausia formuojasi α-NaYF₄ fazė ir tik nuo 5 min formuojasi β-NaYF₄ kristalinė fazė, kuri iki 20 min dominuoja sintezės produkte.



36 pav. Susintetintų NaYF₄ nanodalelių SEM nuotraukos po sintezės naudojant skirtingą sintezės trukmę. Pateikiamos dalelių nuotraukos po: A – 1 min; B – 5 min; C – 10 min; D – 15 min; E – 20 min.

Analizuojant susintetintų dalelių SEM nuotraukas, matoma, jog visais atvejais formuojasi α-NaYF₄ fazės sferinės nanodalelės (iki 15 nm dydžio). Po 20 min trukmės sintezės difraktogramoje

nematoma α -NaYF₄ kristalinės fazės smailių, tačiau SEM nuotraukoje šalia didelių (~180 nm dydžio) β -NaYF₄ fazės heksagoninių prizmių matomos sferinės α -NaYF₄ nanodalelės.



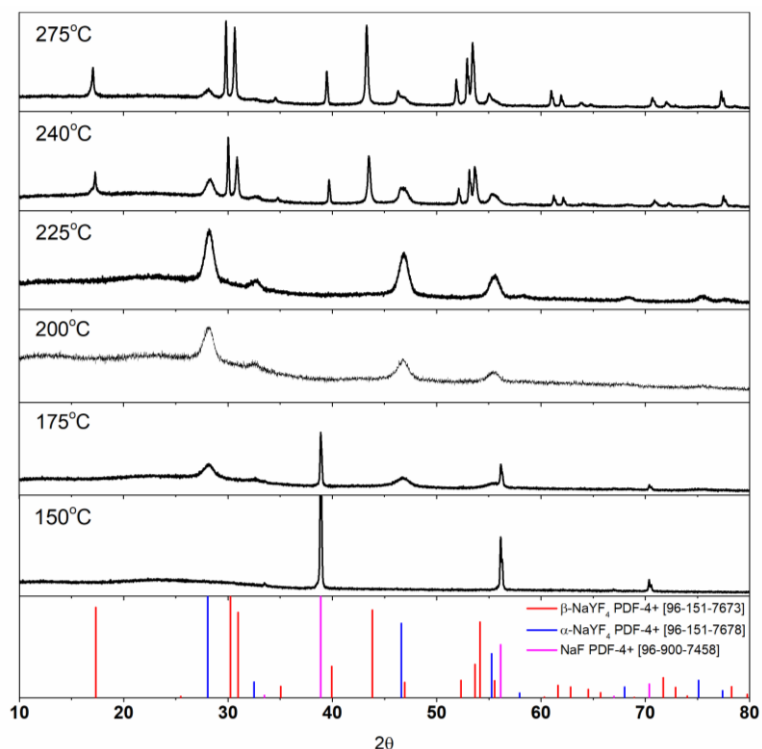
37 pav. Susintetintų NaYF₄ nanodalelių vidutinio dalelių dydžio priklausomybė nuo sintezės trukmės. Juoda linija žymi α -NaYF₄ fazės sferines nanodaleles; raudona linija žymi β -NaYF₄ fazės šešiakampės prizmės formos nano/mikrodaleles.

Analizuojant vidutinio dalelių dydžio pasiskirstymą stebimas nuoseklus α -NaYF₄ fazės sferinių nanodalelių dydžio augimas nuo 9,8±1,2 nm iki 14,1±1,7 nm, tuo metu, kai formuojasi β -NaYF₄ fazės nano/mikrodalelės. Sintezės trukmės intervale nuo 10 min iki 20 min stebimas staigus β -NaYF₄ nano/mikrodalelių augimas (nuo 65,3±1,2 nm iki 182,3±17,0 nm), kurio metu jų diametras padidėja ~3 kartus.

Apžvelgiant rezultatus verta paminėti, kad sintezės pradžioje, formuojasi α -NaYF₄ fazės nanodalelės ir tik tarp 1 min ir 5 min pradeda formuotis apie nuo 65,3±1,2 nm diametro β -NaYF₄ fazės heksagoninės prizmės formos nanodalelės, kurios iki 20 min išauga iki 182,3±17,0 nm mikrodalelių. Siekiant susintetinti β -NaYF₄ nanodaleles rekomenduojama neviršyti 10 min sintezės trukmės.

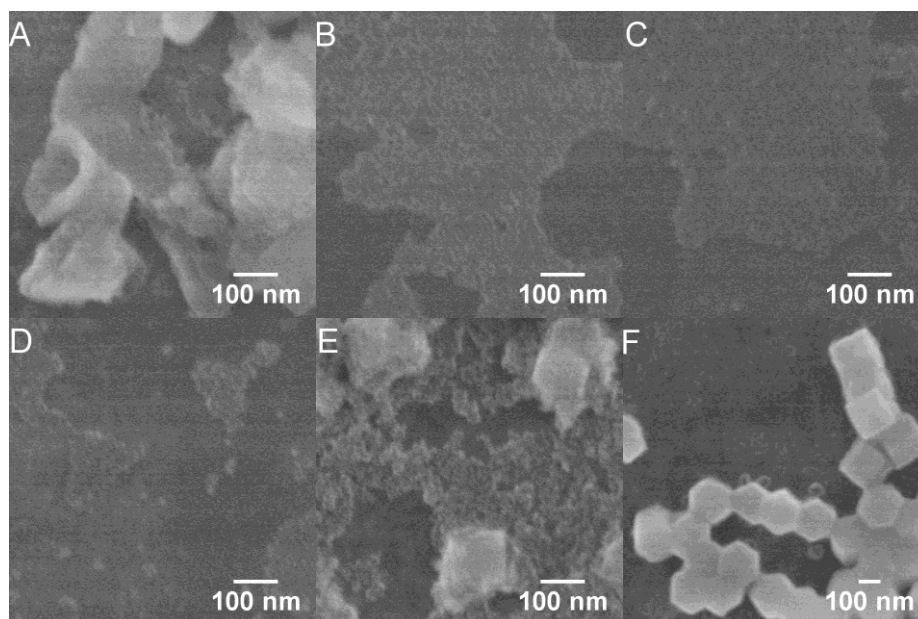
3.2.4 Sintezės temperatūros įtaka β -NaYF₄ fazės nanodalelių formavimuisi.

Paskutinio 2.5 etapo metu (9 pav.) buvo tiriama sintetintų dalelių morfologija ir mėginių fazinis grynumas atliekant sintezę skirtingoje temperatūroje. Maksimali sintezių serijos metu temperatūra kito nuo 150°C iki 275°C. Susintetintų mėginių fazinis grynumas buvo tiriamas XRD metodu, o morfologija fiksuojama skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Gauti rezultatai pateikiami 38 ir 39 paveiksluose.



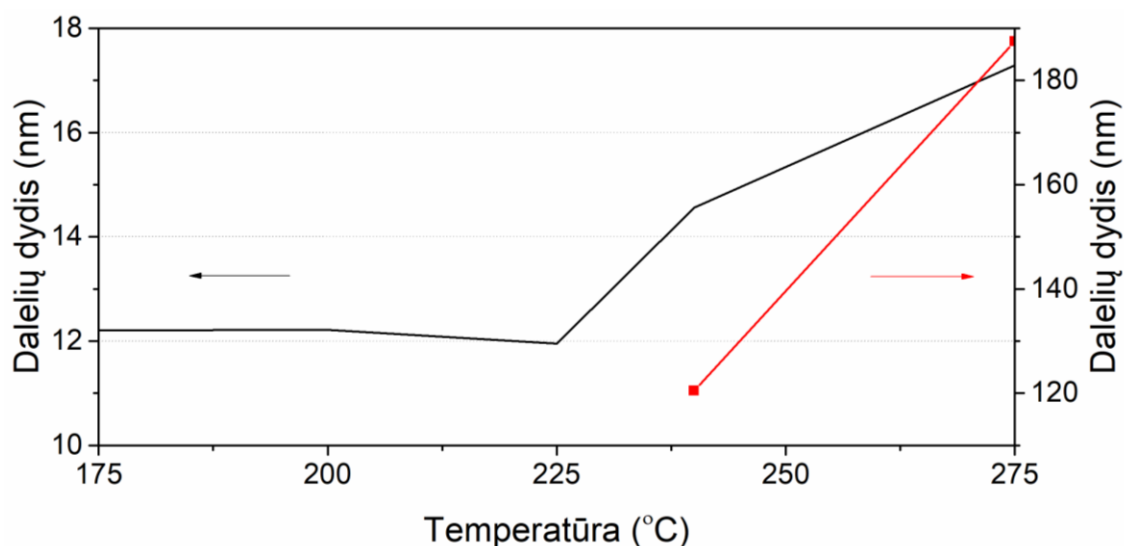
38 pav. Susintetintų NaYF₄ nanodalelių difraktogramos po sintezės skirtingoje temperatūroje.

Analizuojant 38 paveiksle pateikiamas difraktogramas, pastebima, kad 150°C temperatūra yra per žema NaYF₄ fazės dalelių formavimuisi. Po sintezės 150°C ir 175°C laipsnių temperatūroje lieka daug nesureagavusių Na⁺ ir F⁻ jonų, kurie formuoja NaF kristalitus SEM nuotraukose (39 pav. A). 175°C temperatūroje pradeda formuotis α-NaYF₄ kristalinė fazė, o intervale nuo 200°C iki 225°C formuojasi vienfazės α-NaYF₄ dalelės. Sintezės temperatūrai pasiekus 240°C formuojasi β-NaYF₄ kristalinė fazė ir didinant temperatūrą iki 275°C, šios fazės dalis mišinyje didėja α-NaYF₄ kristalinės fazės atžvilgiu.



39 pav. Susintetintų NaYF₄ nanodalelių SEM nuotraukos po sintezės skirtingoje temperatūroje. Pateikiamos dalelių nuotraukos: A – 150°C; B – 175°C; C – 200°C; D – 225°C; E – 240°C; F – 275°C.

39 paveiksle pateikiamos šios serijos SEM nuotraukos. A nuotraukoje matomi NaF priemaišinės fazės kristalitai. Panašūs kristalitai susidarė ir sintezės 175°C metu, tačiau nuotraukoje (39 pav. B) pateikiamos tik sferinės α -NaYF₄ fazės nanodalelės. Temperatūros ruože nuo 175°C iki 225°C (39 pav. B, C, D) formuojasi sferinės α -NaYF₄ fazės nanodalelės, kurių vidutinis diametras svyruoja nuo 12,0±1,7 nm iki 12,2±2,8 nm. Pasiekus 240°C temperatūrą pradeda formuotis β -NaYF₄ fazės šešiakampės prizmės formos mikrodalelės, kurių diametras yra 120,5±23,7 nm. Po sintezės 275°C temperatūroje susintetinamos taisyklingos β -NaYF₄ fazės šešiakampės prizmės formos mikrodalelės, kurių atstumas tarp šešiakampio artimiausių kampų yra 102±5,5 nm, aukštis 175,2±6,8 nm, o atstumas tarp priešingų šešiakampio sienų 180±13,5 nm. 40 paveiksle pateiktame grafike pateikiami susintetintų dalelių vidutinių dydžių priklausomybė nuo sintezės temperatūros. Jame matoma, jog pradėjus formuotis β -NaYF₄ fazės mikrodalelėms α -NaYF₄ fazės nanodalelių diametras taip pat ima augti nuo 12,0±1,7 nm iki 17,3±1,6 nm. Temperatūrų intervale nuo 225°C iki 275°C tiek α -NaYF₄, tiek β -NaYF₄ fazės dalelių vidutinis diametras išauga ~1,5 karto.



40 pav. Susintetintų NaYF₄ nanodalelių vidutinio dalelių dydžio priklausomybė nuo sintezės temperatūros.

Apibendrinant šiame etape pateiktus rezultatus galima teigti, kad: minimali temperatūra reikalinga α -NaYF₄ fazės formavimuisi yra tarp 150°C ir 175°C, o β -NaYF₄ fazės tarp – 225°C ir 240°C; didinant sintezės temperatūrą nuo 225°C iki 275°C dalelių augimo greitis išauga ~1,5 karto. Tiriamame temperatūros intervale pavyko susintetinti vienfazį α -NaYF₄ mėginį, tačiau vienfazės β -NaYF₄ dalelės gautos nebuvo. Pagal matomą β -NaYF₄ fazės formavimosi dėsningumą, didinant sintezės temperatūrą turėtų būti gaunamos vienfazės β -NaYF₄ mikrodalelės.

IŠVADOS

1. Nustatytas mikrobangų kaitinimo netolygumas reaktoriaus kameroje.
2. Ilgėjant sintezės trukmei pastebėta vidutinio dalelių dydžio augimo tendencija. Visais atvejais, sintezės pradžioje, formuojasi α -NaYF₄ fazės nanodalelės ir tik tarp 1 min ir 5 min pradeda formotis β -NaYF₄ fazės heksagoninės prizmės formos nano/mikrodalelės, kurių skersmuo iki 20 min gali išaugti iki 3 kartų. Siekiant susintetinti β -NaYF₄ nanodaleles rekomenduojama neviršyti 10 min sintezės trukmės.
3. Didinant sintetintamos medžiagos koncentraciją nuo 0,5 mmol iki 2 mmol, vidutinis α -NaYF₄ dalelių dydis išauga tik nežymiai.
4. Mažesnės molekulinės masės ir virimo temperatūros tirpikliuose tokiomis pačiomis sąlygomis gaunamos mažesnės dalelės.
5. Didinant vandens dalį mišinyje nuo 0 % iki 40 % vidutinis α -NaYF₄ dalelių diametras išauga beveik 4 kartus.
6. Išbandytuose reakcijos pH vertėse, jokių dėsningumų nepastebėta.
7. Na⁺/Y³⁺ jonų santykiuose nuo 1,4 iki 1,8 stebimas $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -NaYF₄ fazinis virsmas. Pradėjus formotis β -NaYF₄ dalelėms, α -NaYF₄ nanodalelių dydis sumažėja, o perėjus fazinio virsmo intervalą, α -NaYF₄ nanodalelių dydis išauga beveik 2 kartus.
8. Nustatyta, kad 1,6 Na⁺/Y³⁺ santykis yra palankiausias β -NaYF₄ kristalinės struktūros formavimuisi.
9. EDTA-2Na stabilizatorius yra būtina priemonė užtikrinti, kad susintetintos dalelės neagreguotų ir optimalus jo santykis šioje sintezėje yra tarp 0,36 ir 0,6.
10. Susintetintų β -NaYF₄ dalelių forma yra šešiakampės prizmės, o α -NaYF₄ fazės – sfera.
11. Minimali temperatūra reikalinga α -NaYF₄ fazės formavimuisi yra tarp 150°C ir 175°C, o β -NaYF₄ fazės tarp – 225°C ir 240°C.
12. Didinant sintezės temperatūrą nuo 225°C iki 275°C dalelių augimo greitis išauga ~1,5 karto.

LITERATŪROS ŠARAŠAS

- [1] M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P.D. Cozzoli, C.O. Kappe, Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50 (2011) 11312–11359. <https://doi.org/10.1002/anie.201101274>.
- [2] Z. Wang, R. Cao, L. Meng, Microwave-Assisted Synthesis of Small Doped NaGdF Nanocrystals for PL / CT / MR Multimodal Imaging, *SM Gr up SM J. Clin. Med. Imaging.* 3 (2017) 1–6.
- [3] S. Liu, G. De, Y. Xu, X. Wang, Y. Liu, C. Cheng, J. Wang, Size, phase-controlled synthesis, the nucleation and growth mechanisms of NaYF₄:Yb/Er nanocrystals, *J. Rare Earths.* 36 (2018) 1060–1066. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.01.025>.
- [4] Y. Jiao, Y. Pu, J.X. Wang, D. Wang, J.F. Chen, Process Intensified Synthesis of Rare-Earth Doped β -NaYF₄ Nanorods toward Gram-Scale Production, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 22306–22314. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05412>.
- [5] S. Horikoshi and N. Serpone, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, WILEY-VCH, Weinheim, 2013.
- [6] T. Konaka, M. Sato, H. Asano, S. Kubo, Relative permittivity and dielectric loss tangent of substrate materials for high-T_c superconducting film, *J. Supercond.* 4 (1991) 283–288. <https://doi.org/10.1007/BF00618150>.
- [7] J.C.R. Reis, T.P. Iglesias, G. Douhéret, M.I. Davis, The permittivity of thermodynamically ideal liquid mixtures and the excess relative permittivity of binary dielectrics, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 3977–3986. <https://doi.org/10.1039/b820613a>.
- [8] C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, S.J. Halstead, D.P. Michael, E.H. Grant, B.S.J. Halstead, Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 213–223.
- [9] D.M.P. Mingos, D.R. Baghurst, TILDEN LECTURE * Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to, *Chem. Soc. Rev.* 20 (1991) 1–47.
- [10] A. Andryieuski, S.M. Kuznetsova, S. V. Zhukovsky, Y.S. Kivshar, A. V. Lavrinenko, Water: Promising Opportunities for Tunable All-dielectric Electromagnetic Metamaterials, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep13535>.
- [11] D.Q.M. Craig, *Dielectric Analysis of Pharmaceutical Systems*, Taylor&Francis, London, 1995.
- [12] G.H. Haggis, J.B. Hasted, T.J. Buchanan, The Dielectric Properties of Water in Solutions, *J. Chem. Phys.* 20 (1952). <https://doi.org/10.1063/1.1700780>.
- [13] S. Horikoshi, N. Serpone, Microwave Frequency Effects in Organic Synthesis, *Microwaves Org. Synth. Third Ed.* 1 (2013) 377–423. <https://doi.org/10.1002/9783527651313.ch9>.
- [14] K.K.R. and S. Rana, Microwave Reactors : A Brief Review on Its Fundamental Aspects and Applications, *Open Access Libr. J.* 1 (2014) 1–20. <https://doi.org/10.4236/oalib.1100686>.
- [15] P.S.W. P. Mulvaney, W. J. Parak, F. Caruso, Standardizing Nanomaterials, *ACS Nano.* 10 (2016) 9763–9764. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07629>.
- [16] M. Eugênia, F. Brollo, S. Veintemillas-verdaguer, C.M. Salván, P. Morales, Key Parameters on the Microwave Assisted Synthesis of Magnetic Nanoparticles for MRI Contrast Agents, *Contrast Media Mol. Imaging.* 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/8902424>.
- [17] Z.L. and F.L. Jing Zhou, Upconversion nanophosphors for small-animal imaging, *R. Soc. Chem.* 41 (2012) 1323–1349. <https://doi.org/10.1039/c1cs15187h>.
- [18] F. Zhang, Upconversion Nanoparticles for Light-Activated Therapy, (2015) 285–341. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-45597-5>.
- [19] D.T. Klier, M.U. Kumke, Analysing the effect of the crystal structure on upconversion luminescence in Yb³⁺,Er³⁺-co-doped NaYF₄ nanomaterials, *J. Mater. Chem. C.* 3 (2015) 11228–11238. <https://doi.org/10.1039/c5tc02218e>.
- [20] H. Zhong, T. Mirkovic, G.D. Scholes, Nanocrystal Synthesis, *Compr. Nanosci. Technol.* 1–5 (2011) 153–201. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374396-1.00051-9>.
- [21] Y. Li, H. Liao, Y. Ding, Y. Fan, Y. Zhang, Y. Qian, Solvothermal elemental direct reaction to

- CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanorod, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 1382–1387. <https://doi.org/10.1021/ic980878f>.
- [22] S.H. Yu, J. Yang, Z.H. Han, Y. Zhou, R.Y. Yang, Y.T. Qian, Y.H. Zhang, Controllable synthesis of nanocrystalline CdS with different morphologies and particle sizes by a novel solvothermal process, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1283–1287. <https://doi.org/10.1039/a809779h>.
- [23] N.T. Hau, S.S. Chen, N.C. Nguyen, K.Z. Huang, H.H. Ngo, W. Guo, Exploration of EDTA sodium salt as novel draw solution in forward osmosis process for dewatering of high nutrient sludge, *J. Memb. Sci.* 455 (2014) 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.068>.
- [24] H.X. Mai, Y.W. Zhang, R. Si, Z.G. Yan, L.D. Sun, L.P. You, C.H. Yan, High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: Controlled synthesis and optical properties, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 6426–6436. <https://doi.org/10.1021/ja060212h>.

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

Lukas Šerpytis

NaYF₄ nano/mikrodalelių sintezė mikrobangų solvoterminiu metodu

Apkonvertuojančių medžiagų sintezė ir tyrimai yra vis dar aktualūs, kadangi šių medžiagų savybės ir taikymas apima labai platų tarpdisciplininių mokslo ir taikomosios pramonės sričių. Šios medžiagos pasižymi siauromis emisijos juostomis, plačiu anti-Stokso poslinkiu, ilga fluorescencijos gesimo trukme, aukštu atsparumo fotoblukimu ir fotocheminei degradacijai.

Mikrobangų solvoterminė NaYF₄ matricos nanodalelių sintezė yra daug žadantis modernus sintezės metodas, kuris nereikalauja brangių reagentų, sintezės trukmė santykinai trumpa (iki valandos), aukštas atsikartojamumas bei leidžia griežtai kontroliuoti sintezės sąlygas.

Šiame darbe mikrobangų solvoterminiu metodu buvo sėkmingai susintetintos NaYF₄ nano/mikrodalelės. α -NaYF₄ fazės – nano sferos ir β -NaYF₄ fazės nano/mikro heksagoninės prizmės buvo susintetintos keičiant skirtingus sintezės parametrus. Darbo metu buvo išanalizuota dalelių dydžio ir morfologijos dėsningumai keičiant: stabilizatoriaus koncentraciją, sintezės temperatūrą, trukmę, pH, Na⁺/Y³⁺ santykį ir reakcijos mišinio koncentraciją. Susintetinti mėginiai buvo tiriami Rentgeno spindulių difrakciniu (XRD) metodu ir skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM).

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

Lukas Šerpytis

Synthesis of NaYF₄ Nano/micro Particles by Microwave-assisted Solvothermal Method

In the recent time, lanthanide (Ln³⁺) doped upconverting nanoparticles gets more and more attention for their excellent optical properties which leads to their wide range of applications in industry and medicine. These materials own fascinating optical properties such as sharp emission bands, wide anti-Stokes shift, long fluorescence lifetimes and high resistance to photochemical degradation and photobleaching.

Microwave-assisted solvothermal synthesis of NaYF₄ host lattice is a promising modern synthesis method which does not require expensive precursors, has a relatively short synthesis time (up to an hour), high reproducibility and allows strict control of the synthesis conditions.

In this thesis, NaYF₄ nano/micro particles were successfully synthesized *via* microwave-assisted solvothermal method. α -NaYF₄ phases - nanospheres and β -NaYF₄ phase nano / micro hexagonal prisms were synthesized by altering different synthesis parameters. In this thesis, the regularities of particle size and morphology were analyzed for these synthesis parameters: capping agent concentration, temperature, synthesis time, pH, Na⁺/Y³⁺ ion ratio, and reaction mixture concentration. Synthesis products were examined using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).