



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

Anastasija Losenkova

Chemija

Magistro baigiamasis darbas

**EUROPIO IR TERBIO JONAIŠ LEGIRUOTŲ
GADOLINIO FOSFATO AEROGELIŲ SINTEZĖ
HIDROTERMINIU METODU**

Darbo vadovas:
prof. dr. Simas Šakirzanovas

Darbo konsultantas:
doc. dr. Vaidas Klimkevičius

Vilnius 2025



**VILNIAUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
INSTITUTE OF CHEMISTRY
DEPARTMENT OF APPLIED CHEMISTRY**

Anastasija Losenkova

Chemistry
Master thesis

**SYNTHESIS OF EUROPIUM AND THERBIUM DOPED
GADOLINIUM PHOSPHATE AEROGELS VIA
HYDROTHERMAL METHOD**

Scientific adviser:
prof. dr. Simas Šakirzanovas

Scientific consultant:
doc. dr. Vaidas Klimkevičius

Vilnius 2025

TURINYS

IVADAS.....	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	5
1.1 Aerogeliai	5
1.2 Lantanoidų fosfatai	7
1.3 Kaitinimo temperatūros įtaka lantanoidų fosfatų struktūrai	10
1.4 Liuminescencija.....	11
1.5 Hidroterminės sintezės metodas	12
1.6 Hidroterminės sintezės parametrų įtaka lantanoidų fosfatų morfologijai	14
2. EKSPERIMENTO METODIKA	17
2.1 Naudoti prietaisai.....	17
2.2 Reagentai	18
2.3 Aerogelio sintezės metodika	18
2.4 Reakcijos.....	20
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	21
3.1 Reagentų molinio santykio įtaka gadolinio fosfato nanodalelėms.....	21
3.2 Gelio tūrio įtaka sintetinamo aerogelio savybėms	23
3.3 Kaitinimo temperatūros įtaka sintetinamo aerogelio struktūrai.....	24
3.4 Europio/terbio jonais legiruoti gadolinio fosfato aerogeliai	25
3.5 Europio ir terbio jonais legiruoti gadolinio fosfato aerogeliai	32
IŠVADOS	40
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	41
SANTRAUKA	46
SUMMARY	47

IVADAS

Aerogeliai – tai medžiagų klasė, pasižyminti itin dideliu porėtumu. Poros lemia aerogelių mažą tankį, didelį paviršiaus plotą bei mažą šilumos laidumą. Dėl šių savybių aerogeliai yra plačiai taikomi baterijose, aeronautikoje, biojutikliuose, katalizėje. Jų struktūrą palaiko tarpusavyje susipynusios dalelės [1, 2]. Dėl šios priežasties aerogeliai pranašesni už medžiagas, kurias sudaro pavienės dalelės, kadangi iškaitinus aerogelius aukštoje temperatūroje, jų struktūrą palaikančios dalelės išlieka tokio paties dydžio. Tuo metu pavienės dalelės yra linkusios aglomeruotis ir formuoti dideles daleles aukštoje temperatūroje [3]. Aerogeliai dažnai gaminami iš silicio dioksido arba anglies, tačiau aktualu yra sintetinti ir lantanoidų, pavyzdžiui, gadolinio, fosfatų aerogelius [4, 5].

Hidroterminė sintezė – tai metodas, kurio metu dalelių formavimas vykdomas uždarame inde palaikant aukštą temperatūrą ir slėgį. Šis metodas dažnai taikomas sintetinant nanodaleles, kadangi metodas lengvai atkartojamas ir nesunkiai gaunamos monodispersinės dalelės. Priklausomai nuo sintezės parametrų, galima sintetinti įvairios morfologijos daleles. Dalelių dydžiui ir formai įtaką daro sintezės trukmė, terpės pH, reagentų kiekis bei reagentų prigimtis. Nanodalelių morfologija gali kisti nuo sferų iki nanosiūlių. Nuo dalelių formos priklauso jų panaudojimas, pavyzdžiui, susipynę tarpusavyje nanosiūlai sudaro tinklinę struktūrą iš kurios gali būti gaminamas aerogelis [1, 4, 6].

Gadolinio fosfatas yra termiškai stabilus, netoksiškas. Šį junginį sudarantis gadolinis turi paramagnetinių savybių, kurios taikomos magnetinio rezonanso vaizdinime. Kadangi fosfato struktūroje yra lantanoidas, šis junginys gali būti lengvai legiruojamas kitais lantanoidų jonais, pavyzdžiui, europiu arba terbiu. Tokiu būdu yra apjungiamos magnetinės ir optinės medžiagos savybės, kadangi emituojantis europis regimajame spektre šviečia raudonai, o terbis – žaliai. Abu šie lantanoidai dėl savo optinių savybių yra taikomi fluorescencinėse lempose bei šviesos dioduose [7, 8, 9].

Lantanoidų fosfatų liuminescencijos intensyvumui didelę įtaką daro jų kristalinė struktūra. Lantanoidų fosfatams būdingos šios struktūros – trigoninė rabdofano, monoklininė monazito bei tetragoninė ksenotimo. Žinoma, jog trigoninėje rabdofano struktūroje yra kristalizacinio vandens, kuris slopina liuminescenciją. Dėl šios priežasties fosfatai yra kaitinimi aukštoje temperatūroje, kad būtų pašalintas kristalizacinis vanduo, šio proceso metu kristalinė struktūra pakinta į monoklininę monazito [4, 10, 11].

Šio darbo metu hidroterminiu metodu buvo sintetinami europiu ir terbiu legiruoti gadolinio fosfato aerogeliai. Toks aerogelių sintezės metodas nesudėtingas, draugiškas aplinkai bei nereikalauja agresyvių reagentų. Magistrinio darbo pagrindinis tikslas yra nustatyti įterpiamų lantanoidų koncentracijos įtaką aerogelių savybėms. Siekis yra atrasti optimaliausią būdą apjungti lantanoidų magnetines ir optines savybes.

Darbo tikslas – susintetinti europiu ir terbiu legiruotų gadolinio fosfato aerogelių seriją, keičiant lantanoidų koncentraciją.

Darbo uždaviniai:

1. Atrinkti optimaliausias sąlygas gadolinio fosfato nanoplaušto sintezei.
2. Ištirti gelio tūrio įtaką sintetinamų aerogelių savybėms.
3. Rasti optimalias aerogelių kaitinimo sąlygas.
4. Susintetinti europiu ir terbiu legiruotus gadolinio fosfato aerogelius.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Aerogeliai

Aerogeliai yra porėtos medžiagos. Juose poros sudaro didžiąją medžiagos tūrio dalį, o porų dydis svyruoja nuo nanometrų iki mikrometrų. Daugumos medžiagų, vadinamų aerogeliais, porėtumas yra didesnis nei 50% visos medžiagos tūrio. Dėl šios priežasties aerogeliams būdingas itin mažas tankis. Gineso rekordų knygoje buvo oficialiai pripažinta, jog silicio dioksido aerogelis, kurio tankis siekia $0,0019 \text{ g/cm}^3$ yra lengviausia kieta medžiaga pasaulyje. Vis dėlto, pradėjus sintetinti grafeno aerogelius, buvo pagamintas aerogelis, kurio tankis siekė net 0.00016 g/cm^3 . Medžiagos porėtumas taip pat lemia jų didelį paviršiaus plotą, pavyzdžiui, yra susintetinti elektros srovei laidūs amorfiniai anglies aerogeliai, kurių paviršiaus plotas viršija $3000 \text{ m}^2/\text{g}$. Negana to, aerogeliai pasižymi mažu šilumos laidumu. Šią savybę lemia porėtą struktūrą užpildantis oras, kuris yra geras šilumos izoliatorius. Trimetilsililo grupėmis modifikuoto silicio aerogelio šilumos laidumas siekia vos $10 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$ – šis skaičius kelis kartus mažesnis už tradicinių termoizoliacinių medžiagų [1].

Aerogelių prigimtis gali būti tiek organinė, tiek neorganinė. Dažniausiai aerogeliai yra gaminami iš silicio dioksido [12]. Šie aerogeliai iš kitų išsiskiria tuo, kad jie yra skaidrūs ir pasižymi vienomis iš geriausių šilumos izoliacinėmis savybėmis [1, 13]. Tačiau aktualūs lieka ir angliniai, polimeriniai arba magnetiniai metalų oksidų aerogeliai. Iš anglies pagaminti aerogeliai turi labai mažą tankį. Tuo metu organiniai polimeriniai aerogeliai išsiskiria lankstumu, o iš metalų pagaminti aerogeliai pasižymi katalitinėmis savybėmis [5, 14]. Dėl šių savybių aerogeliai yra taikomi įvairiose srityse. Pavyzdžiui, dėl mažo aerogelių šilumos laidumo NASA aeronautikos programoje jie naudojami erdvėlaivių šilumos izoliacijai [2, 15]. Taip pat aerogeliai gali būti naudojami baterijose. Naudojant vanadžio (arba mangano, arba molibdeno) oksido aerogelį, kurio paviršiaus plotas siekia $450 \text{ m}^2/\text{g}$, į jį galima įterpti iki $5,8 \text{ Li}^+$ jonų vienai V_2O_5 molekulei. Tokiu būdu pagaminama galingesnė baterija, kadangi didelis paviršiaus plotas leidžia prijungti daugiau ličio jonų, o struktūros porėtumas lemia greitesnę jonų difuziją. Aerogeliai naudingi farmacijoje ir žemės ūkyje, kur veikliųjų medžiagų išskyrimas turi būti vykdomas palaipsniui. Šiose srityse aerogeliai veikia kaip nanoindeliai, kurie perneša tokias medžiagas kaip pesticidai ar herbicidai [16]. Negana to, suteikus porėtą struktūrą anizotropiškai struktūrizuotoms magnetinėms medžiagoms, jos puikiai tiktų magnetiniam atskyrimui biotechnologijoje. Aerogeliams būdinga tinklinė struktūra, susidedanti iš anizotropinių dalelių (stypelių, pluoštų arba siūlų), kurios yra chaotiškai susipynusios tarpusavyje įvairiomis kryptimis. Dėl tokio chaotiško magnetinių dalelių polių išsidėstymo, jų magnetiniai laukai vienas kitą kompensuoja ir magnetinės aerogelio savybės yra nuslopinamos. Vis dėlto, magnetinės savybės aerogeliams galima suteikti į juos įterpus magnetines nanodaleles, pavyzdžiui, retųjų žemių elementus [4, 17].

Sintetinant aerogelį iš pradžių gaminamas gelis, kuris gali būti ruošiamas keliais būdais: zolių-gelių, cheminio arba fizinio garų nusodinimo, hidroterminės sintezės metodais [1, 4]. Sintetintas gelis susideda iš porėto kietosios medžiagos tinklo, tačiau jo poros yra užpildytos tirpikliu, kurį reikia pašalinti. Įprasto džiovinimo metu kapiliarinės jėgos (paviršiaus įtempis) lemia gelio struktūros irimą. Tirpiklio paviršiaus įtempimo jėga atsiranda dėl to, kad skysčio viduje esančios traukos jėgos, kuriomis molekulės veikia greta esančią kitą molekulę, kompensuojasi. Kadangi išorėje nėra molekulių, kurios galėtų atsverti traukos jėgas, kiekviena paviršiaus molekulė yra traukiama skysčio viduje esančių molekulių. Dėl šios priežasties sistema visada sieks sumažinti savo paviršiaus plotą, o tai lemia gelio tankėjimą (susitraukimą), formuojama mažo porėtumo kietoji medžiaga - kserogelis.

Norint nepažeisti gelio pirminės struktūros, būtinas tirpiklio pašalinimas išvengiant paviršiaus įtempimo jėgų. Galimi du džiovinimo būdai: liofilizacija arba superkritinis džiovinimas [1].

Superkitinis džiovinimas – tai procesas, kurio metu skystis-dujos fazių riba yra aplenkama iš pradžių skystį paverčiant superkritiniu fluidu ir po to fluidas paverčiamas garais (dujomis) (**1 pav.**). Toks skysčio virtimas garais įvyksta pasiekus tam tirpikliui būdingą slėgį ir temperatūrą, kurioje išnyksta tirpiklio ir garų fazių riba. Šiuo atveju tirpiklis virsta superkritiniu skysčiu (fluidu). Kai dingsta riba tarp skystos ir dujinės fazės, kapiliarinių jėgų taip pat nebelieka, todėl tirpiklis pašalinamas nepažeidžiant gelio struktūros [1, 18]. Šio proceso privalumai [19]:

1. Padeda išlaikyti aerogelių porėtumą;
2. Gautų aerogelių savybės geresnės nei liofilizuotų mėginių;
3. Ekologiškas naudojant CO₂, kuris yra netoksiškas ir perdirbamas.

Trūkumai [19]:

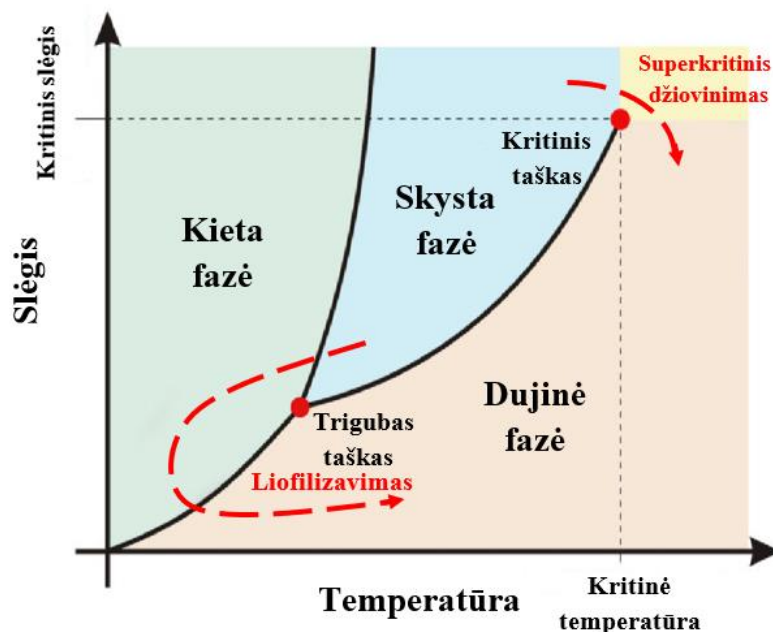
1. Didelės įrangos ir eksploatavimo išlaidos;
2. Sudėtinga kontroliuoti slėgį ir temperatūrą;
3. Ribotas pramoninis taikymas.

Alternatyvus gelių džiovinimo būdas – liofilizavimas (**1 pav.**). Iš pradžių tirpiklis yra užšaldomas – tokiu būdu skysčio-garų fazių riba apeinama per sublimaciją, o ne aplenkiant kritinį tašką. Užšaldytas gelis patalpinamas į liofilizatorių, kuris yra išvakuumuojamas. Šio proceso metu yra aplenkiamas trigubas taškas – tirpiklis iš skysčio paverčiamas kieta faze, o vėliau garais. Liofilizavimas yra dažniau taikomas moksle ir pramonėje nei superkritinis džiovinimas, kadangi liofilizavimui naudojama paprastesnė, laboratorijoms prieinamesnė įranga [1, 16, 18, 20, 21]. Šis džiovinimo metodas pasižymi keliomis teigiamomis savybėmis [1]:

1. Galima sintetinti įvairios prigimties aerogelius;
2. Nereikalauja didelio slėgio;
3. Technologija yra lengvai perprantama ir plačiai naudojama įvariose pramonės srityse;
4. Pigesnė nei superkritinio džiovinimo įranga.

Tačiau jis turi ir negiamų aspektų [1]:

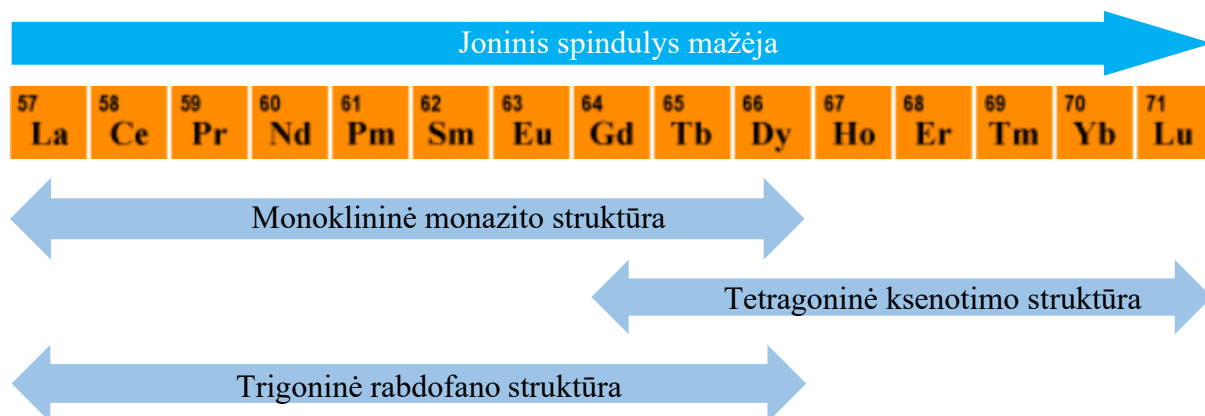
1. Gautų aerogelių savybės būna prastesnės nei superkritiniu metodu džiovintų analogų;
2. Netinka trapių medžiagų monolitų gamybai;
3. Neefektyvus ir brangus tirpiklio regeneravimas.



1 pav. Tipinė vieninės medžiagos fazinė diagrama [22]

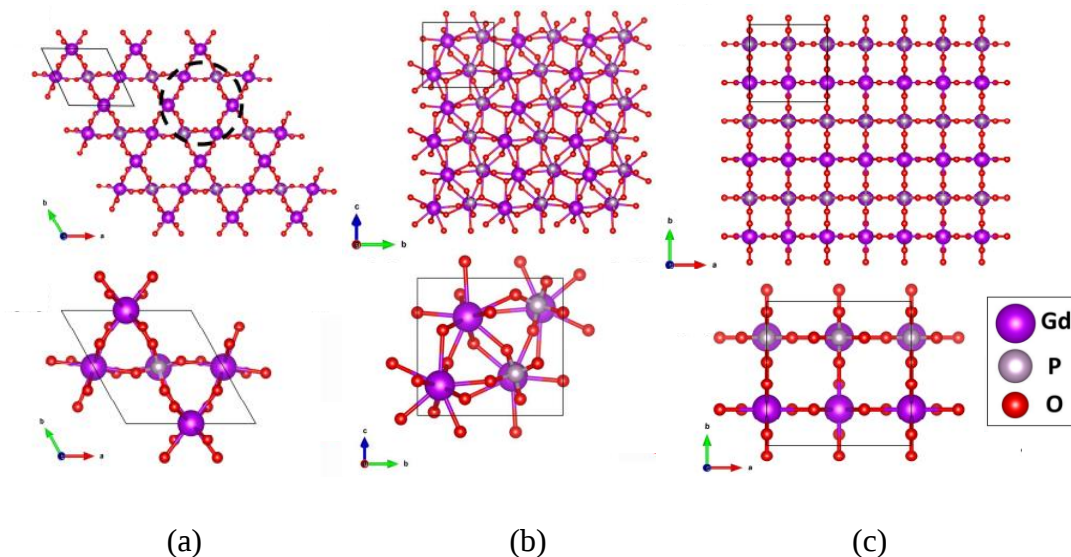
1.2 Lantanoidų fosfatai

Lantanoidų fosfatams yra būdingos skirtingos kristalinės struktūros, kurios daro didelę įtaką medžiagos fizikinėms ir cheminėms savybėms. Labiausiai gamtoje paplitusi yra monoklininė monazito struktūra, kuri būdinga La – Dy elementams (2 pav.). Taip pat dažnai sutinkama ir tetragoninė ksenotimo struktūra (nuo Gd iki Lu), kiek rečiau – trigoninė rabdofano struktūra (nuo La iki Dy). Šios struktūros yra aptinkamos Žemės plutoje – monazitas dažniausiai randamas Afrikoje, Azijoje bei Australijoje, didžiausias ksenotimo kiekis kasamas šiaurinėje Žemės dalyje, o rabdofanas randamas Azijoje bei Australijoje. Lantanoido fosfato struktūrai įtaką daro lantanoido joninis spindulys – monazito arba rabdofano struktūras sudaro lantanoidai, kuriems būdingas didesnis spindulys, o ksenotimo struktūrą sudaro mažesnio spindulio lantanoidų jonai. Vis dėlto gadolinis, terbis ir disprozis išsiskiria tuo, kad gali sudaryti visas šias struktūras. Šių lantanoidų struktūra priklauso nuo pasirinkto sintezės metodo. Vandeninėje fazėje atliekant sintezę hidroterminiu ar bendro nusodinimo metodu, gaunama trigoninio rabdofano struktūra [10, 11, 23, 24, 25].



2 pav. Lantanoidų fosfatams būdingos struktūros

Lantanoidų fosfatai, priklausomai nuo junginio struktūros, skiriasi atomų išdėstymu (**3 pav.**). Trigoninėje rabdofano struktūroje jonai sudaro trikampus - kiekvienam gadolinio jonui atitenka 8 deguonies anijonai iš fosfato grupės. GdO_8 poliedrai per deguonies jonus jungiasi su kitais GdO_8 poliedrais ir PO_4 tetraedrais. Ši struktūra priskiriama P3_121 erdvinei grupei. Monoklininėje monazito struktūroje ($\text{P2}_1/\text{n}$ erdvinė grupė) jonai išsidėsto sudarydami erdvinius rombus. Šioje fazėje kiekvienam gadolinio jonui atitenka 9 deguonies anijonai. Tokiu būdu suformuojami GdO_9 poliedrai, kurie jungiasi su kitais GdO_9 daugiakampiais ir PO_4 tetraedrais per deguonį. Tetragoninėje ksenotimo struktūroje atomai suformuoja taisyklingus kvadratus. Gadolinio jonai su fosforu jungiasi per deguonies atomus. Šiai struktūrai būdinga $\text{I4}_1/\text{amd}$ erdvinė grupė [4, 10].



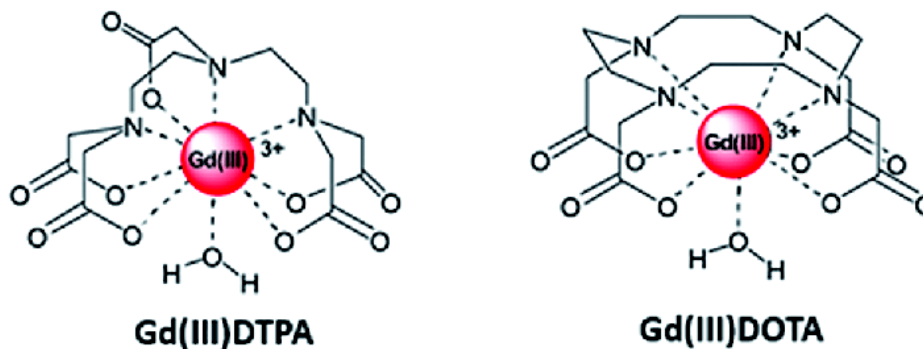
3 pav. Gadolinio fosfato struktūros: a) rabdofanas, b) monazitas, c) ksenotimas [26]

Lantanoidų fosfatų sintezė gali būti atliekama keliais metodais:

1. zolių-gelių metodu. Iš pradžių kaitinamas vandeninis tirpalas, kuris palaipsniui virsta koloidu, o vėliau įgauna gelio konsistenciją. Pagaminto koloidinio gelio poros yra pripildytos tirpiklio, dėl to skystis yra garinamas, kol sintetinama medžiaga išsikristalizuoja [27, 28].
2. bendro nusodinimo metodu. Šis metodas populiarus sintetinant daleles dėl to, kad yra labai paprastas ir pigus. Sintezės metu paruošiami vandenyje tirpių druskų tirpalai, kurie yra sumaišomi. Sumaišius tirpalus gaunama vandenyje netirpi druska [29, 30].
3. hidroterminės sintezės metodu. Šio metodo sintezė atliekama uždarame inde, kad būtų galima pasiekti aukštesnę nei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrą. Proceso metu vyksta dalelių kristalizacija aukštesnėje nei tirpiklio virimo normaliomis sąlygomis temperatūroje [31, 32].
4. hidroterminės sintezės metodu su mikrobangų pagalba. Mikrobangų dažnis leidžia greičiau pasiekti aukštą temperatūrą, tokiu būdu sutrumpinamas sintezės laikas. Vis dėlto šis metodas reikalauja specialios įrangos [32, 33].

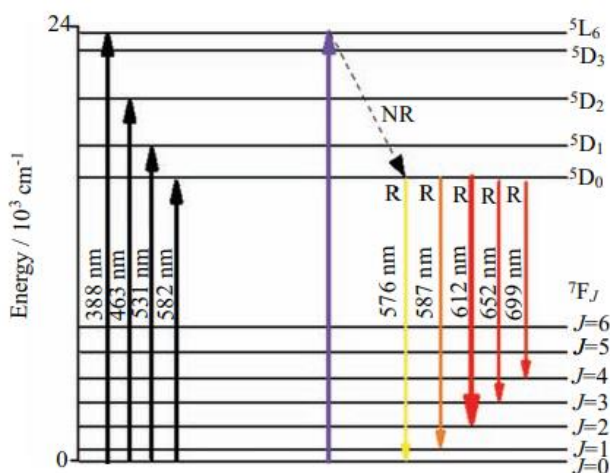
Gadolinio fosfatas, kaip ir daugelis kitų lantanoidų fosfatų, pasižymi mažu toksiškumu, terminiu ir cheminiu stabilumu. Šiame junginyje gadolinio oksidacijos laipsnis yra +3. Iš kitų trivalenčių lantanoidų jis išsiskiria tuo, kad turi 7 nesuporuotus elektronus $4f$ orbitalėje ($[\text{Xe}]4f^7$ elektronų konfigūracija). Toks nesuporuotų elektronų skaičius suteikia gadoliniui paramagnetinių savybių, kurios lemia jo taikymą medicinoje magnetinio rezonanso vaizdinime. Kontrastiniai agentai dažniausiai naudojami chelatinės formos, pavyzdžiui, Gd-DTPA (gadolinio dietilenetriamino pentaacto rūgštis) arba Gd-DOTA (gadolinio-1,4,7,10-tetraazaciklododekan-1,4,7,10-tetraacto

rūgštis) (**4 pav.**). Gadolinio junginiai dažnai legiruojami kitais optiškai aktyviais lantanoidais, pavyzdžiui, europiu arba terbiu. Sužadinti jie emituoja infraraudonajame ir regimajame spinduliuotės spektre [7, 8, 9, 34, 35, 36].



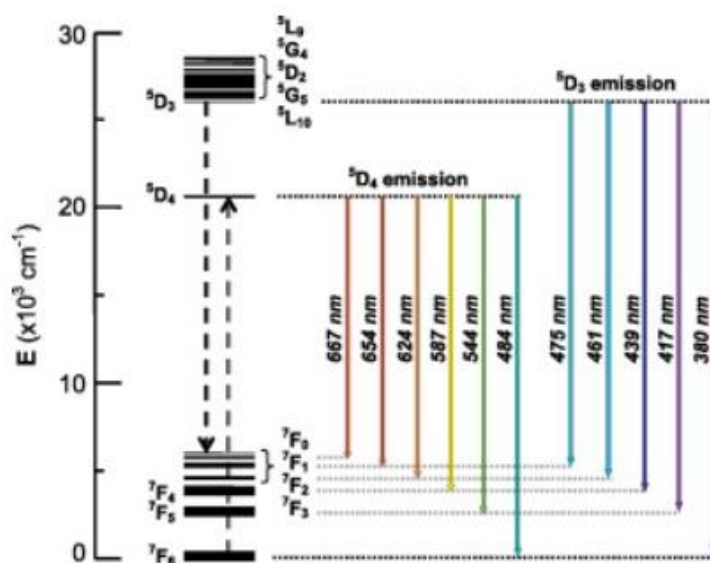
4 pav. Gd-DTPA ir Gd-DOTA struktūros [36]

Europio stabiliausias oksidacijos laipsnis yra +3. Šis elementas lengviausiai iš visų lantanoidų pereina į +2 oksidacijos būseną. Trivalentis europis turi 6 valentinius elektronus 4f orbitalėje ($[\text{Xe}]4f^6$ elektronų konfigūracija). Sužadintas jis šviečia raudona spalva dėl $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ elektronų šuolių [37]. Eu^{3+} sužadinimo spektre vyrauja 4 šuoliai: 388 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$), 463 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$), 531 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_1$) ir 582 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_0$) (**5 pav.**). Sužadinus jonus į didesnės energijos lygmenį nei 5D_0 , vyksta nespindulinė relaksacija (NR) į žemesnės energijos lygmenį, kurios metu energija atpalaiduojama ne šviesos, o šilumos pavidalu. Emisijos metu iš 5D_0 lygmens galimi 5 šuoliai – 576 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_6$), 587 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_5$), 612 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$), 652 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$) ir 699 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), iš kurių intensyviausias $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ [38]. Dėl europio galimybės luminescuoti, europiu legiruoti junginiai naudojami fluorescecinėse lempose, šviesos dioduose, biovaizdinime. Be to, šis elementas pasižymi ilga liuminescencijos gesimo trukme. Ši savybė naudinga norint išvengti nepageidaujamos baltymų autofluorescencijos. Žinoma, kad baltymai gali švytėti regimajame spektre, tačiau labai trumpai. Dėl to naudojamas europio fosfatas – ilgesnė liuminescencija leidžia aptikti fluorescuojančias nanodaleles. Taip pat europis gali būti legiruojamas į GdPO_4 struktūrą – tokiu būdu gaunama magnetinė medžiaga, kurios emisija stebima regimajame spektre [37].



5 pav. Eu^{3+} energijos lygmenų diagrama [38]

Terbio stabiliausias oksidacijos laipsnis taip pat yra +3. Trivalentis terbis 4f orbitalėje turi 8 elektronus, iš kurių du yra suporuoti ([Xe]4f⁸ elektronų konfigūracija). Sužadintas terbis šviečia žalia spalva, kurios metu vyksta elektronų perėjimai iš ⁵D₃ arba ⁵D₄ į ⁷F₀₋₆. Tb³⁺ sužadinimas galimas į du lygmenis: ⁷F₆ → ⁵D₄ ir ⁷F₆ → ⁵D₃ (**6 pav.**). Iš abiejų lygmenų galimi šuoliai į žemesnės energijos energetinius lygmenis. Iš sužadintos ⁵D₄ galimi 6 perėjimai: 667 nm (⁵D₄ → ⁷F₀), 654 nm (⁵D₄ → ⁷F₁), 624 nm (⁵D₄ → ⁷F₂), 587 nm (⁵D₄ → ⁷F₃), 544 nm (⁵D₄ → ⁷F₄) ir 484 nm (⁵D₄ → ⁷F₆). Iš ⁵D₃ lygmens galimi 5 perėjimai: 475 nm (⁵D₃ → ⁷F₁), 461 nm (⁵D₃ → ⁷F₂), 439 nm (⁵D₃ → ⁷F₃), 417 nm (⁵D₃ → ⁷F₄), 380 nm (⁵D₃ → ⁷F₆) [39]. Dėl šios priežasties terbiu, kaip ir europiu, legiruoti junginiai yra naudojami fluorescencinėse lempose, šviesos dioduose. Jis taip pat gali būti įterpiamas į GdPO₄ struktūrą - taip suteikiant galimybę magnetinei medžiagai emituoti regimajame spektre [39, 40].



6 pav. Tb³⁺ energijos lygmenų diagrama [39]

Retųjų žemių elementai ir jų junginiai yra plačiai taikomi įvairiose srityse – chemijoje, optikoje, medicinoje, puslaidininkiuose, lazeriuose, magnetuose ir šviesą skleidžiančiuose įrenginiuose. Ne mažiau svarbūs yra ir retųjų žemių elementų fosfatai, kurie naudojami plazminiuose ekranuose, energiją taupančiuose šviesos šaltiniuose, rentgeno ekranų dangose, optinėse medžiagose [41].

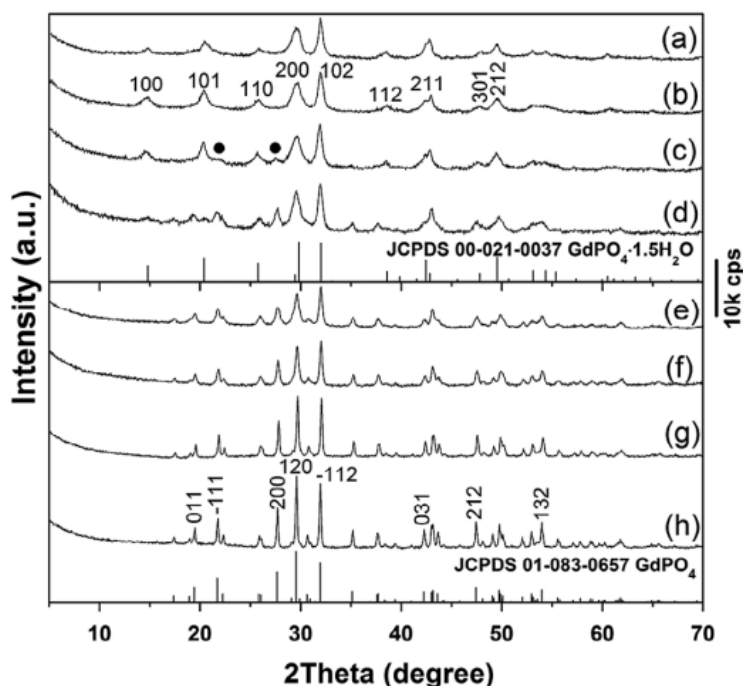
1.3 Kaitinimo temperatūros įtaka lantanoidų fosfatų struktūrai

Lantanoidų fosfatuose randamas dviejų tipų vanduo – kristalizacinis (struktūriškai surištas vanduo) ir iš aplinkos adsorbuotas vanduo. Vandens kiekis fosfatuose gali skirtis dėl kelių priežasčių – kristalinės fosfato struktūros, dalelių morfologijos, sintezės metodo [11, 31].

Struktūriškai surištas vanduo, būdingas rabdofano struktūrai (LnPO₄ · nH₂O), palaiko struktūros stabilumą. Nustatyta, kad rabdofano struktūros kristalinė gardelė gali talpinti 1,5 vandens molekules elementariajame narvelyje. Tačiau, kadangi gardelėje telpa trys lantanoido fosfato molekules, galima daryti išvadą, kad vienam lantanoido jonui atitenka po 0,5 vandens molekules. Tuo metu tetragoninė ksenotimo arba monoklininė monazito struktūra neturi kristalizacinio vandens, tačiau gali vandenį adsorbuoti iš aplinkos [42].

Trigoninė rabdofano fazė žemoje temperatūroje yra meta-stabili, tačiau, iškaitinus medžiagą, struktūra gali pasikeisti į monoklininę monazito arba tetragoninę ksenotimo [42, 43]. Tiriant

gadolinio fosfatą, struktūros pokytis stebimas medžiagą iškaitinus 600 °C temperatūroje (7 pav.). Juodi taškai difraktogramoje žymi monoklininės struktūros smailes. Didinant kaitinimo temperatūrą smailes intensyvėja. Iš to daroma išvada, kad kuo aukštesnė kaitinimo temperatūra, tuo daugiau kristalizacinio vandens yra išgarinama, tuo gaunama grynesnė monoklininė struktūra [44].



7 pav. GdPO₄ rentgeno spindulių difraktograma: a) nekaitinta medžiaga, b) kaitinta 500 °C, c) 600 °C, d) 800 °C, e) 900 °C, f) 1000 °C, g) 1100 °C, h) 1200 °C [44]

Rabdofano struktūra susiformuoja, kai sintezė atliekama vandeninėje terpėje. Šios struktūros susidarymas nereikalauja aukštos temperatūros ar slėgio. Dėl šios priežasties rabdofano struktūros lantanoidų fosfatai dažnai naudojami kaip pradinės medžiagos monoklininės fazės gavimui. Vis dėlto lantanoidų fosfatai gali turėti ir tetragoninę ksenotimo struktūrą. Ši struktūra yra termodinamiškai stabili, dėl to kaitinant mėginius aukštesnėse temperatūrose ji nekinta [45]. Atlikti tyrimai, kuriuose buvo tiriamas tetragoninės fazės masės praradimas aukštoje temperatūroje. Sintezę atlikus vandeninėje terpėje nustatyta, kad mėginių masė sumažėjo ne daugiau kaip 11%. Toks masės praradimas siejamas su vandeniu, adsorbuotu iš aplinkos [46, 47, 48].

Sintetinant lantanoidų fosfatus kietafazės sintezės metodu, lengvesni lantanoidai (nuo La iki Dy) suformuoja monoklininę struktūrą, tuo metu sunkesni lantanoidai (nuo Ho iki Lu) suformuoja tetragoninę struktūrą. Kai sintezė atliekama vandeninėje terpėje, nuo La iki Gd gaunami trigoninės rabdofano struktūros fosfatai, nuo Ho iki Lu – tetragoninės ksenotimo. Vienintelis Dy, priklausomai nuo sintezės sąlygų, gali suformuoti arba trigoninę, arba tetragoninę struktūrą [49, 50].

1.4 Liuminescencija

Liuminescencija – tai sužadintos medžiagos fotonų emisija. Liuminescencijos spinduliavimas atsiranda tada, kai medžiaga yra sužadinama. Sužadinimas galimas ultravioletine (UV) arba infraraudonąja (IR) spinduliuote, elektronų pluoštu. Energijos kvantas sužadina elektroną, esantį žemesniame energijos lygmenyje, į aukštesnį energijos lygmenį. Visgi sužadinta būseną yra

Elektronų perėjimus tarp energijos lygmenų galima apskaičiuoti pasinaudojus Dieke diagrama (**8 pav.**). Šioje diagramoje pavaizduoti trivalenčių lantanoidų jonų energetiniai lygmenys. Ji naudinga tuo, kad skirtingose kristalinėse struktūrose orbitalių J multiptetų vertės tarpusavyje skiriasi nežymiai ir dėl to galima lengvai patikrinti naujai sintetintos medžiagos energijos lygmenis. Ši diagrama dažnai taikoma fosforų ir lazerių pramonėje [53]. Energijos lygmenys apskaičiuojami pagal formulę:

kur n – valentinių elektronų skaičius [53].

$$E (cm^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda} \text{ arba } E (eV) = \frac{1239,8}{\lambda} \quad (2),$$

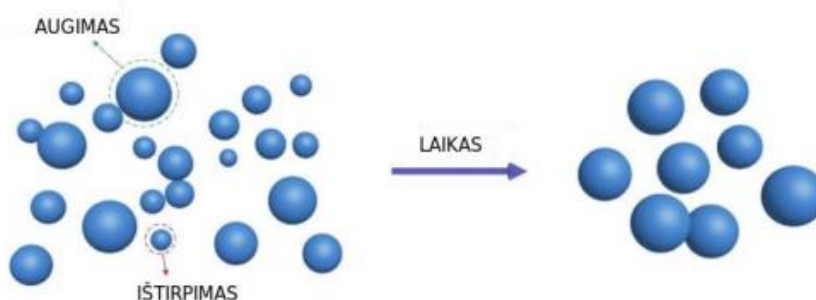
Energy level diagram for the lanthanide series (Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Er³⁺, Yb³⁺) showing energy in 10³ cm⁻¹. The diagram displays various electronic states and transitions, with some states highlighted in red and others in blue.

1.5 Hidroterminės sintezės metodas

12

tirpikliai. Pasirinkto tirpiklio savybės (elektrolitinė disociacija, tankis, kampa, šilumos laidumas, virimo temperatūra) gali lemti galutinio produkto savybes. Be to, tirpiklio savybės gali priklausyti nuo sintezės sąlygų. Pavyzdžiui, esant aukštai temperatūrai ir slėgiui, mažėja klampa, dėl kurios difuzija vyksta greičiau. Taip pat sintezės metu didėjant elektrolitinės disociacijos konstantai, susidaro daugiau H^+ ir OH^+ jonų, kurie lemia didesnę reakcijos greitį [56, 57].

Hidroterminės sintezės metu galima sintetinti skirtingų formų daleles: nanovamzdelius, nanosiūlus, nanostrypelius, nanoplokšteles bei nanoplauštus [58]. Dažnu atveju, pavyzdžiui sintetinant lantanoidų fosfatus, dalelių morfologija priklauso nuo lantanoido atomo spindulio – kuo jis didesnis, tuo labiau dalelės yra linkusios įgauti sferos formą [4, 59]. Iš esmės lantanoidų fosfatų sintezė hidroterminiu metodu yra komplikauta, kadangi jos metu vyksta dalelių branduolių susidarymas, dalelių augimas bei kiti papildomi procesai. Kiekvienas šių procesų daro įtaką dalelių dydžiui ir morfologijai. Branduolių susidarymo mechanizmas priklauso nuo sintezės parametrų, dėl kurių reagentai kristalizuojasi į tam tikras daleles. Dalelių formavimasi taip pat lemia Ostvaldo augimas bei orientuotas prisijungimas, kurie vienas nuo kito nepriklauso. Ostvaldo auginimas paremtas dalelių tirpimu ir persikristalizavimu, t.y. maži dalelių branduoliai dėl cheminio potencialo skirtumo ištirpsta ir jų jonai prisijungia prie didelių branduolių (**9 pav.**) [60]. Tuo metu orientuotas prisijungimas lemia dalelių formą, kadangi jonai prie didelių branduolių jungiasi konkrečia dalelės augimo kryptimi. Toks dalelių augimas būdingas rabdofano struktūros lantanoidų fosfatams, kurių augimas orientuotas c ašies kryptimi. Vėliau suformuoti strypeliai yra linkę aglomeruotis lygiagrečiai c ašiai, sudarydami platesnes daleles. Toks dalelių orientuotas prisijungimas dar vadinamas savaimine organizacija [61, 62, 63].



9 pav. Ostvaldo augimas [64]

Renkantis dalelių sintezės metodą, palyginus su kitais metodais, hidroterminė sintezė yra populiari dėl šių aspektų [11, 42, 45]:

- sintezės atsikartojamumas;
- monodispersiškumas;
- galimybė lengvai kontroliuoti dalelių morfologiją keičiant įvairius sintezės parametrus;
- koloidinis sistemos stabilumas;
- galimybė ruošti aukštos kokybės kristalines medžiagas.

Vis dėlto hidroterminė sintezė turi ir trūkumų [45, 65]:

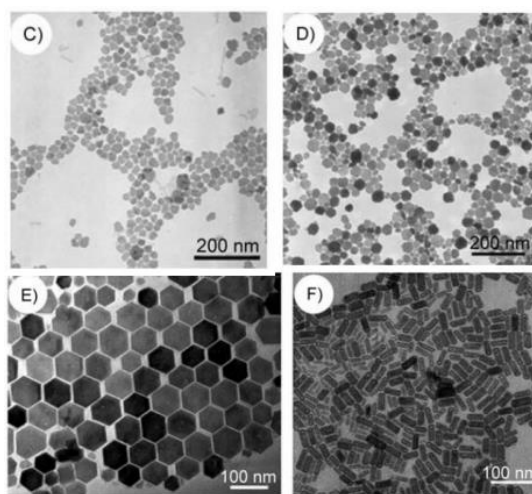
- didelė įrangos kaina;
- sintezei parinkus metalinės dangos autoklavą, neįmanoma stebėti proceso realiu laiku. Vis dėlto tokio trūkumo galima išvengti sintezei naudojant stiklinį autoklavą. Toks autoklavas yra atsparus 10 barų slėgiui ir gali būti kaitinamas iki 300 °C temperatūros.

Nors šis sintezės būdas turi daug privalumų, sintetinant daleles hidroterminės sintezės metodu reikia daug laiko. Šį laiką eikvoja lėtas temperatūros kilimas termostate, ilgas mėginių kaitinimas bei jų vėsimas. Siekiant sutrumpinti hidroterminės sintezės laiką sistema gali būti šildoma mikrobangomis. Mikrobangų pagalba sintetintos dalelės, kurių dydžio pasiskirstymas yra mažas. Be to, atlikti tyrimai rodo, kad šiuo metodu pagaminamos švaresnės dalelės, o pati sintezė reikalauja mažiau sąnaudų [56].

1.6 Hidroterminės sintezės parametrų įtaka lantanoidų fosfatų morfologijai

Keičiant hidroterminės sintezės parametrus galima sintetinti norimo dydžio ir morfologijos daleles. Dalelių formą lemia lantanoido joninis spindulys, lantanoido ir fosfato jonų molinis santykis, pH vertė ir sintezės trukmė [31, 59].

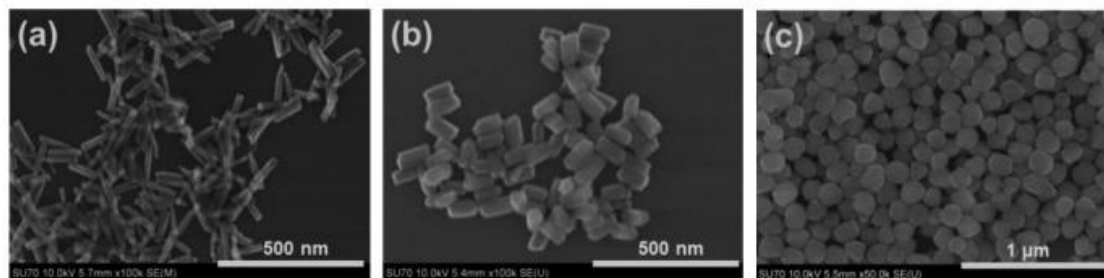
Atliktame tyrime sintetinti lantanoidų fosfatų hidratai, kuriuose buvo tiriamas lantanoido joninio spindulio įtaką dalelių morfologijai. Didesnį atomo spindulį turintys jonai – La, Ce, Pr ir Nd – yra linkę suformuoti netaisyklingą sferos formą (**10 pav.**). Susintetinus fosfatus su lantanoidais (Sm – Tb), kuriems būdingas mažesnis atomo spindulys, dalelės suformavo daugiakampio formą. Vis dėlto sintezei panaudojus lantanoidus su mažiausiu atomo spinduliu (Dy – Lu) nanodalelės išsidėsto tvarkingai ir suformuoja taisyklingo šešiakampio morfologiją. Taip pat sintetinant fosfatus su mažiausią atomo spindulį turinčiais lantanoidais – Ho, Tm, Lu – nustatyta, kad dalelės formuoja strypelio formą. Toks dalelių morfologijos pokytis įrodo, kad mažėjant lantanoido atomui, dalelės yra linkusios augti c ašies kryptimi [59].



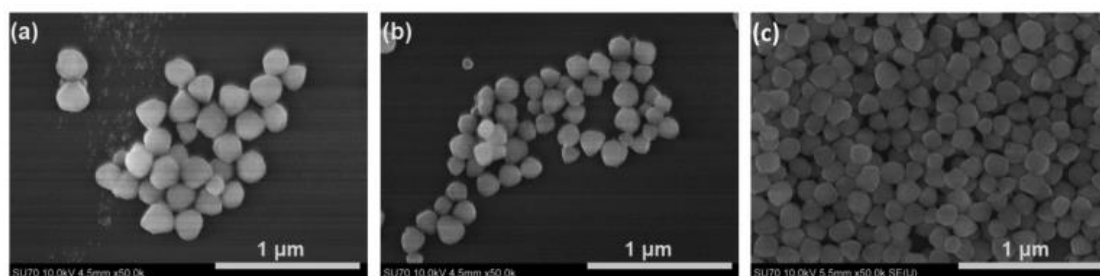
10 pav. $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanodalelių TEM nuotraukos, kai Ln: c) Pr, d) Tb, e) Yb, f) Lu [59]

Išsiaiškinta, kad įtaką dalelių morfologijai darė ir reagentų santykis. Iš pradžių buvo parinktas fiksuotas fosfato ir lantanoido santykis, bet padvigubinta oleino rūgšties ir natrio šarmo koncentracija. Nustatyta, kad, pakeitus reagentų santykį, dalelės pakeitė formą iš stačiakampės į šešiakampę. Taip pat dalelių dydį keitė ir fosfato jonų koncentracijos didinimas. Šis pokytis lėmė didesnių dalelių formavimąsi [59]. Toks morfologijos pokytis nustatytas ir kitame atliktame tyrime, kurio metu buvo didinama fosfato jonų koncentracija. Parinkti trys $\text{PO}_4^{3-}:\text{Gd}^{3+}$ moliniai santykiai: 10, 50 ir 100 (**11 pav.**). Iš gautų duomenų išsiaiškinta, kad didėjant reagentų santykiui kito dalelių morfologija. Esant mažiausiam santykiui – 10 – matomi nanostrypeliai. Šiek tiek padidinus PO_4^{3-} nustatyta, kad sumažėjo dalelių ilgis, tačiau padidėjo jų plotis. Tačiau parinkus didžiausią santykį, užfiksuota sferinė dalelių

morfologija. Visgi, jeigu fosfato jonų kiekis yra fiksuojamas ir keičiamas tik gadolinio jonų kiekis, morfologija nekinta. SEM nuotraukose (12 pav.) pavaizduotos GdPO_4 nanodalelės, kai Gd^{3+} koncentracija yra 0,1 mmol, 0,2 mmol ir 0,4 mmol. Visais atvejais dalelės išliko tos pačios formos. Stabilus gadolinio-vyno rūgšies kompleksas reguliuoja lėtą Gd^{3+} jonų išskyrimą, todėl nesvarbu, ar jonų koncentracija yra didelė, ar maža [31].

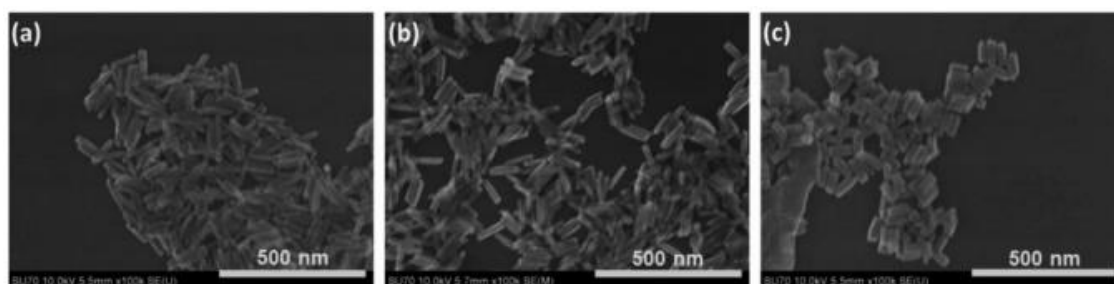


11 pav. $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanodalelių SEM nuotraukos, kai $\text{PO}_3^-:\text{Gd}^{3+}$ lygus: a) 10, b) 50, c) 100 [31]

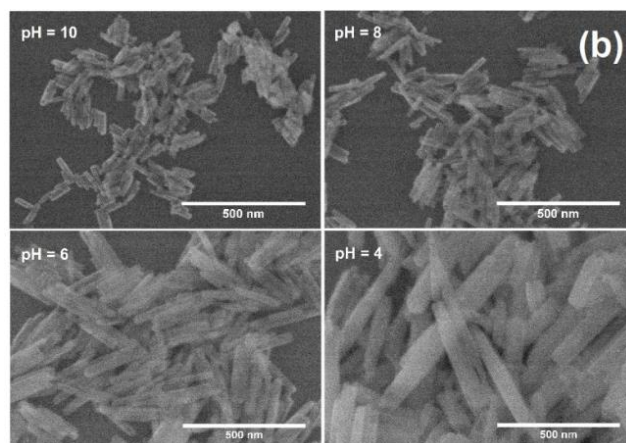


12 pav. $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanodalelių SEM nuotraukos, kai Gd^{3+} kiekis lygus: a) 0,1 mmol, b) 0,2 mmol, c) 0,4 mmol [31]

Šiame eksperimente taip pat buvo tiriama pH įtaką dalelių formai. Parinktos šios pH vertės: 9, 10 ir 10,5. Iš gautų duomenų nustatyta, kad didėjant pH vertei auga trumpesnės ir platesnės dalelės (13 pav.) [31]. Taip pat buvo atliekamas tyrimas, tiriant kitokių pH reikšmių įtaką GdPO_4 nanodalelėms. Dalelės sintetintos parinkus pH, kurie lygūs 10, 8, 6 ir 4. Čia taip pat nustatyta, kad šarminant terpę dalelės trumpėja (14 pav.) [37].



13 pav. $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanodalelių SEM nuotraukos, kai pH lygus: a) 9, b) 10, c) 10,5 [31]



14 pav. GdPO₄ nanodalelių SEM nuotraukos keičiant pH [37]

Morfologijai įtaką gali daryti ne tik reagentai ar terpės pH, bet ir sintezės trukmė. Atliktame tyrime, nustatyta, kad optimaliausias nanodalelių sintezės laikas yra 12 – 16 valandų. Sintetinant daleles, jos pradeda formuotis maždaug po 4 valandų. Vis dėlto kaitinant jas mažiau nei 12 valandų, dalelės nespėja suformuoti taisyklingos nanostrypelio formos. Tačiau daleles sintetinant ilgiau nei parą, jos pradeda aglomeruotis [31].

2. EKSPERIMENTO METODIKA

2.1 Naudoti prietaisai

- *pH matuoklis*

Naudotas SCHOTT Instruments 860 pH matuoklis. Prietaiso pH ribos siekia nuo - 2,000 iki 19,999. Elektrodas kalibruotas 3 buferiais, kurių pH 4, 7 ir 10. Atliekant sintezes, pH buvo koreguojamas iki 7.

- *Hidroterminė bomba*

Sintezių metu naudotas tefloninis autoklavas, kuris gali būti kaitinamas iki 240 °C, tačiau šio darbo metu temperatūra buvo keliama iki 160 °C. Visų pirma į tefloninį indelį pilamas mėginys, vėliau šis indelis įstatomas į autoklavą (**15 pav.**). Iš viršaus uždedamas dangtis ir tvirtai užsukamas sraigtas, kuris palaiko visą sistemos sandarumą. Uždarius autoklavą, jis pastatomas į įkaitintą termostatą. Nepaisant to, kad visas autoklavo surinkimas nereikalauja daug pastangų, nuo jo priklauso sintetinės medžiagos kokybė. Dėl šios priežasties autoklavams keliama šie reikalavimai [24]:

- jie turi būti atsparūs oksiduojančioms medžiagoms, rūgštims bei bazėms – ši savybė leidžia sintetinti įvairias medžiagas plačiame pH intervale;
- paprastas autoklavų surinkimas ir išardymas;
- sandarumas – galimybė pasiekti aukštą temperatūrą;
- autoklavai turi būti atsparūs aukštam slėgiui ir temperatūrai.



15 pav. Hidroterminės sintezės autoklavas [66]

- *Centrifuga*

Naudota centrifuga 5804, gamintojas – Eppendorf. Sukimo greitis – 10000 aps./min., sukimo laikas – 10 minučių.

- *Liofilizatorius*

Aerogelių džiovinimui naudotas Labconco FreeZone 2.5 liofilizatorius. Mėginiai džiovinti 48 valandas, 0,01 mbar slėgyje ir -82 °C temperatūroje.

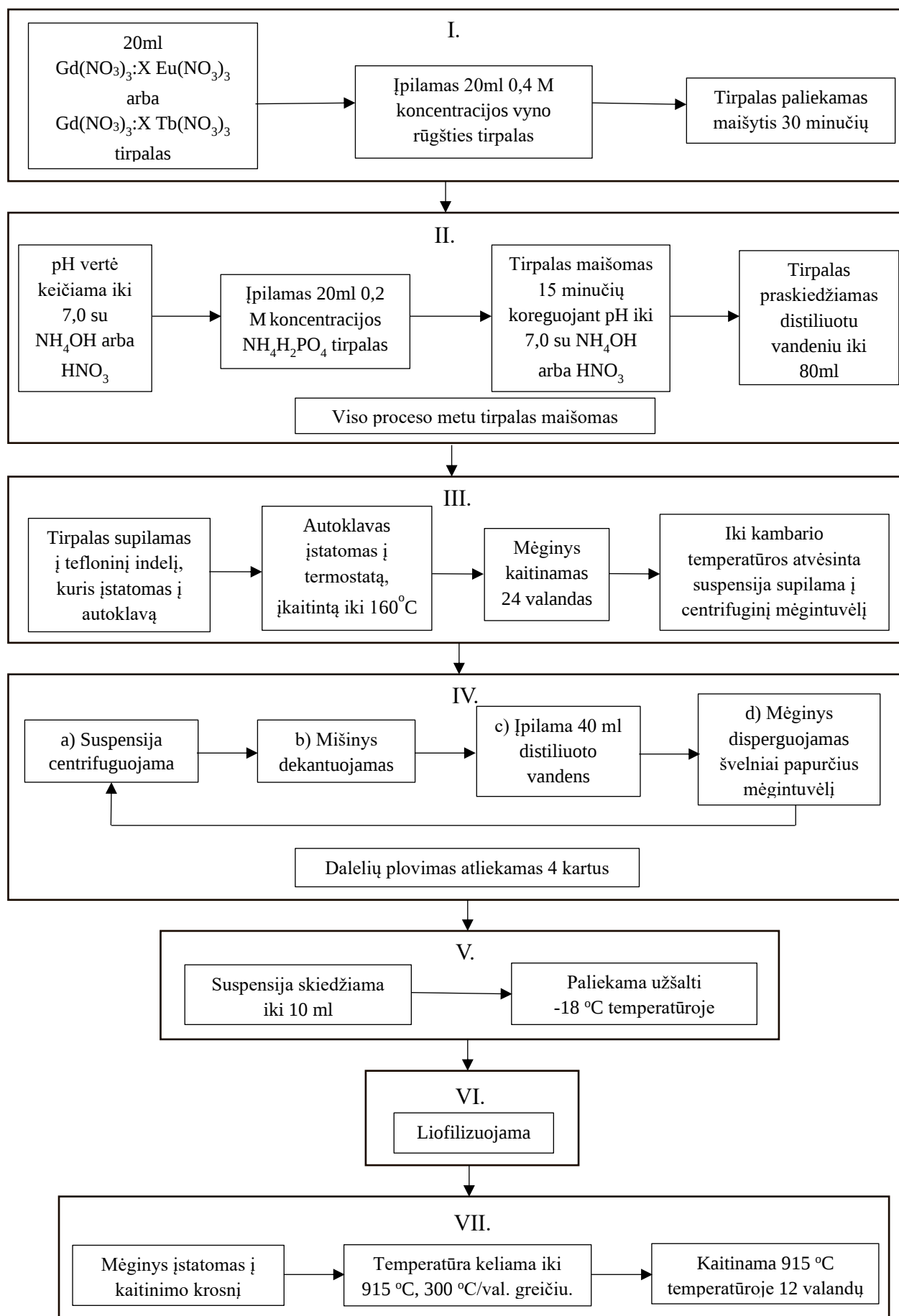
- *Skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM)*
Mėginiai fotografuoti didelės raiškos mikroskopu Hitachi SU-70. Prietaiso elektronų greitinimo įtampa 20 kV. Mėginio morfologijos vaizdai buvo fiksuojami ant anglinės plėvelės. Duomenys apdoroti „ImageJ“ programa.
- *Rentgeno spindulių difraktometras (XRD)*
Naudotas prietaisas – Miniflex II, Rigaku. Rentgeno spindulių šaltinis yra vario anodas (λ Cu $K\alpha$ = 1,5418 Å), I = 15 mA (fiksuota), U = 30 kV (fiksuota). Matavimo greitis – 8°/min. Mėginių tyrimams naudoti stikliniai padėkliukai. Duomenys apdoroti „Match! 3“ ir „OriginPro“ programomis.
- *Spektrofluorimetras*
Naudotas prietaisas – FLS980, Edinburgh Instruments. Sužadinimo spektrai išmatuoti 250 - 640 nm intervale, o emisijos spektrai 380 - 800 nm intervale. Matuojant tiek sužadinimą, tiek emisiją, parinktas plyšių plotas buvo lygus 0,5 nm. Šiuo prietaisu taip matuotos gesimo trukmės ir kvantiniai našumai. Matuojant kvantinę išeigą naudojamas BaSO₄, kuris yra standartinė medžiaga, pasižyminti beveik 100 % difuziniu atspindžiu visame UV–Vis spektre. Jis dažnai naudojamas kaip etalonas atliekant atspindžio matavimus arba fotoluminescencijos kvantinio našumo eksperimentus.

2.2 Reagentai

- Gadolinio oksidas (Gd₂O₃, 99,99%, *Tailorlux*);
- Europio oksidas (Eu₂O₃, 99,99%, *Tailorlux*);
- Terbio oksidas (Tb₄O₇, 99,99%, *Alfa Aesar*);
- Azoto rūgštis (HNO₃, 67% vandeninis tirpalas, *Eurochemicals*);
- Vyno rūgštis (C₄H₆O₆, 99,5%, *Eurochemicals*);
- Amonio dihidrofosfatas (NH₄H₂PO₄, 99,5%, *Chempur*);
- Amonio hidroksidas (NH₄OH, 25% vandeninis tirpalas, *Eurochemicals*).

2.3 Aerogelio sintezės metodika

Lantanoido (gadolinio, europio arba terbio) nitratas buvo paruoštas lantanoido oksidą ištirpinus azoto rūgštyje. Ištirpus lantanoido oksidui, tirpalas buvo nugarintas. Gauta sausa medžiaga ištirpinta vandenyje ir tirpalas nufiltruotas per polietersulfono (PES) filtrą. Pagaminto lantanoido nitrato tirpalo koncentracija lygi 0,4 mol/l. Tolimesni sintezės žingsniai aprašyti **16 paveiksle**.

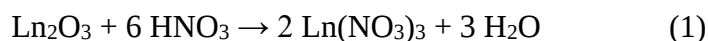


16 pav. Aerogelio sintezės schema

2.4 Reakcijos

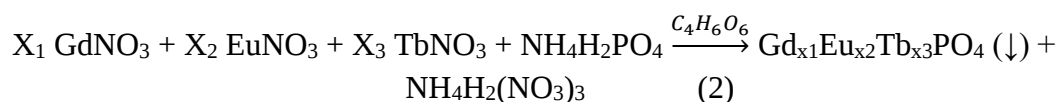
Atliekant lantanoidų fosfatų aerogelių sintezę, panaudoti šie reagentai: gadolinio oksidas, europio oksidas, terbio oksidas, azoto rūgštis, vyno rūgštis ir amonio dihidrofosfatas. Nors ir nepavyko rasti tikslių duomenų, kokios reakcijos vyko sintezės metu, tačiau galima prognozuoti naudotų medžiagų reakcijas:

1. Lantanoido nitratui gauti, reakcija vyko tarp lantanoido oksido ir azoto rūgšties pertekliaus (1). Naudotas vandenyje netirpus oksidas, kuris tirpsta rūgštyse, tuo metu HNO_3 yra stipri rūgštis. Reaguodamas oksidas ištirpsta azoto rūgštyje. Įvyksta jonų mainų reakcija – lantanoido oksido katijonas sudaro junginį su azoto rūgšties anijonu.



kur $\text{Ln} - \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$.

2. Susidarant galutiniam produktui tarpusavy reagavo lantanoidų nitratai ir amonio dihidrofosfatas. Tačiau, prieš įdedant $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, sumaišius lantanoidų nitratų ir vyno rūgšties tirpalus, susidarė kompleksas. Įpylus fosfato tirpalą į reagentų mišinį, kompleksas skilo ir susidarė lantanoidų fosfatas.



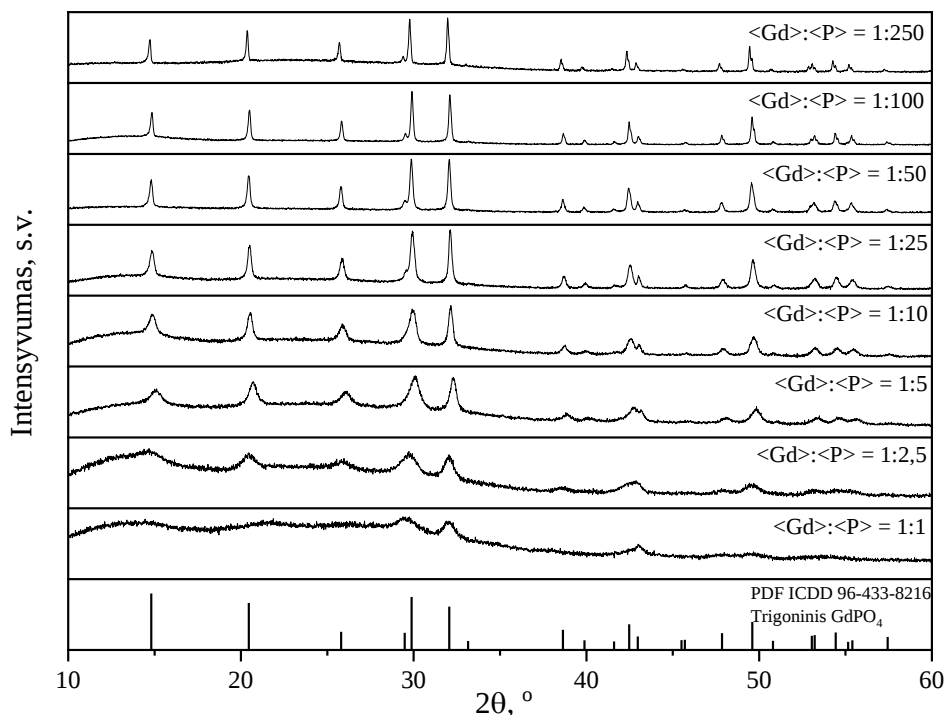
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Reagentų molinio santykio įtaka gadolinio fosfato nanodalelėms

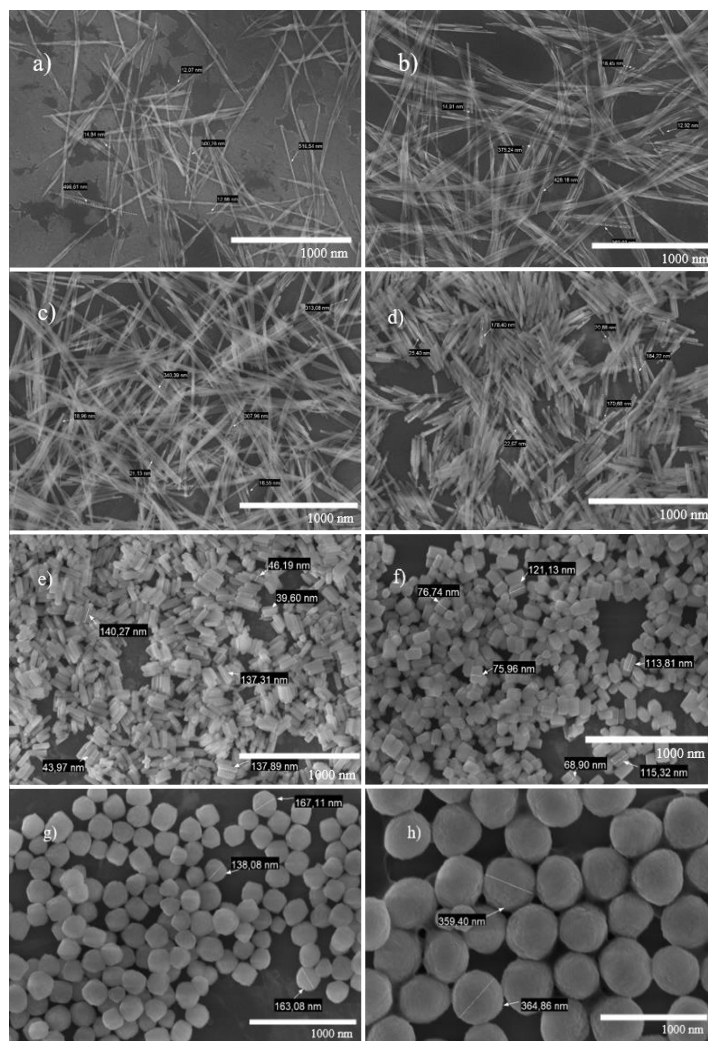
Sintetinant gadolinio fosfato nanodaleles, sintezės metu buvo keičiamas gadolinio ir fosfato jonų molinis santykis. Tirti mėginiai, kuriuose $\langle \text{Gd} \rangle : \langle \text{P} \rangle$ lygus: 1:1, 1:2,5, 1:5, 1:10, 1:25, 1:50, 1:100, 1:250. Parenkant tinkamiausią reagentų molinį santykį buvo svarbu gauti kuo ilgesnes daleles tam, kad gautame aerogelyje strypeliai būtų susipynę – gautųsi stabilesnė struktūra.

Visos sintezės atliktos 160 laipsnių temperatūroje, sintezės laikas – 24 valandos, pH lygus 7. Visuose mėginiuose tūris buvo fiksuotas (80 ml).

Iš rentgeno analizės duomenų nustatyta, kad visais atvejais sintezės metu buvo pagaminamas trigoninis GdPO_4 (**17 pav.**). Tuo metu SEM nuotraukose matoma aiški dalelių forma, pagal kurią buvo nustatytas optimalus reagentų molinis santykis aerogelio sintezei. Nustatyta, kad didėjant fosforo koncentracijai, dalelės platėja ir trumpėja, kol įgauna sferinę formą. Ilgiausi ir labiausiai aerogelio sintezei tinkami strypeliai buvo gauti esant 1:1 (ilgis – 448 ± 82 nm, plotis – 15 ± 3 nm) ir 1:2,5 (ilgis – 392 ± 47 nm, plotis – 15 ± 3 nm) moliniams santykiams (**18 pav.**). Dalelių, sintetintų 1:5 moliniu santykiu, plotis buvo didesnis (ilgis – 338 ± 31 nm, plotis – 19 ± 4 nm). Strypelių morfologija pradėjo labai aiškiai kisti, kai fosfato jonų kiekis viršijo gadolinio 10 kartų: 1:10 (ilgis – 172 ± 14 nm, plotis – 23 ± 4 nm), 1:25 (ilgis – 140 ± 9 nm, plotis – 43 ± 5 nm), 1:50 (ilgis – 110 ± 12 nm, plotis – 71 ± 8 nm). Sferinę formą įgijo dalelės, kurių reagentų molinis santykis buvo lygus 1:100 (skersmuo – 150 ± 20 nm) ir 1:250 (skersmuo – 360 ± 25 nm).



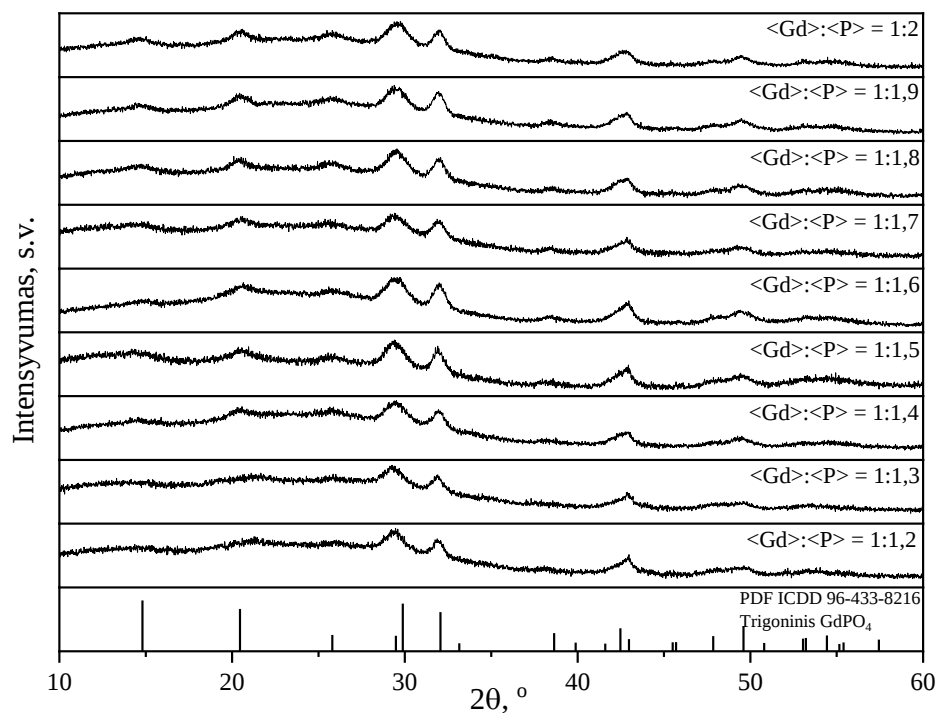
17 pav. Rentgeno spindulių difraktograma esant skirtingiems Gd^{3+} ir $(\text{PO}_4)^{3-}$ moliniams santykiams



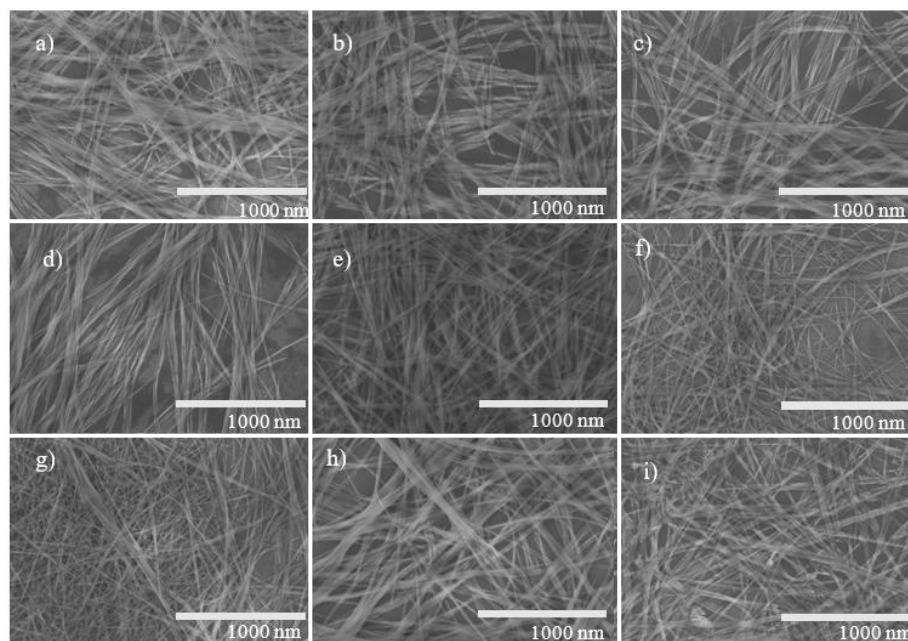
18 pav. Gadolinio fosfato dalelių SEM nuotraukos, kai $\langle \text{Gd} \rangle : \langle \text{P} \rangle$ lygus a) 1:1, b) 1:2,5, c) 1:5, d) 1:10, e) 1:25, f) 1:50, g) 1:100, h) 1:250

Siekiant išsiaiškinti optimaliausią reagentų santykį ilgų strypelių sintezei, buvo parinktas 1:1 – 1:2 koncentracijos intervalas; $\langle \text{Gd} \rangle : \langle \text{P} \rangle = 1:1,2, 1:1,3, 1:1,4, 1:1,5, 1:1,6, 1:1,7, 1:1,8, 1:1,9, 1:2$. Sintezės sąlygos išliko tos pačios.

Atlikus XRD analizę, nustatyta, kad visais atvejais gauta ta pati struktūra – trigoninis GdPO_4 (**19 pav.**). Iš SEM duomenų išsiaiškinta, kad didėjant fosforo koncentracijai dalelių ilgis sumažėja, tačiau plotis išlieka nepakitęs (**21 pav.**). Kiekvienam reagentų moliniam santykiui buvo išmatuotas dalelių ilgis ir plotis, gauti šie rezultatai: 1:1,2 (ilgis – 487 ± 80 nm, plotis – 13 ± 3 nm), 1:1,3 (ilgis – 420 ± 38 nm, plotis – 13 ± 3 nm), 1:1,4 (ilgis – 408 ± 40 nm, plotis – 14 ± 4 nm), 1:1,5 (ilgis – 405 ± 33 nm, plotis – 14 ± 3 nm), 1:1,6 (ilgis – 405 ± 45 nm, plotis – 13 ± 3 nm), 1:1,7 (ilgis – 400 ± 43 nm, plotis – 13 ± 3 nm), 1:1,8 (ilgis – 403 ± 61 nm, plotis – 14 ± 3 nm), 1:1,9 (ilgis – 401 ± 39 nm, plotis – 14 ± 3 nm), 1:2 (ilgis – 391 ± 50 nm, plotis – 13 ± 3 nm). Kadangi esant 1:1,2 moliniam santykiui gautos ilgiausios dalelės, nuspręsta tolimesniems tyrimams naudoti reagentų molinį santykį, kuris yra lygus 1:1,15.



19 pav. Rentgeno spindulių difraktograma esant skirtingiems Gd^{3+} ir $(\text{PO}_4)^{3-}$ moliniams santykiams

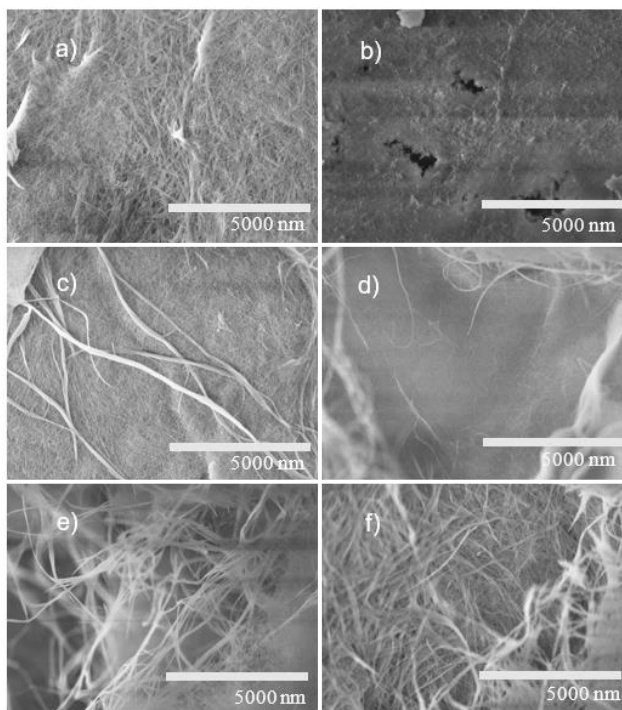


21 pav. Gadolinio fosfato dalelių nuotraukos, kai $\langle \text{Gd} \rangle : \langle \text{P} \rangle$ lygus a) 1:1,2, b) 1:1,3, c) 1:1,4, d) 1:1,5, e) 1:1,6 f) 1:1,7, g) 1:1,8, h) 1:1,9, i) 1:2

3.2 Gelio tūrio įtaka sintetinamo aerogelio savybėms

Vėliau buvo susintetinta serija mėginių, tiriant gelio tūrio įtaką aerogelio savybėms. Parinkti tūriai: 5 ml, 7,5 ml, 10 ml, 12,5 ml, 15 ml, 20 ml. Šiems mėginiams pagaminti buvo taikomos tos pačios sintezės sąlygos, tačiau jie buvo papildomai liofilizuoti.

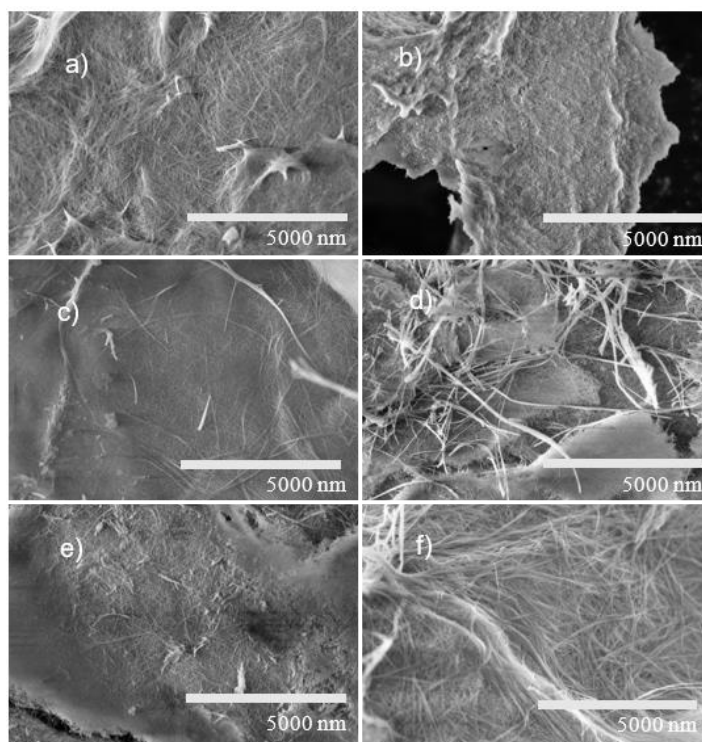
Norint parinkti optimaliausią mėginio tūrį buvo atlikta SEM analizė. Išsiaiškinta, kad tankiausia sistema gauta parinkus 10 ml tūrį, o jam didėjant nuotraukose matomi netolygiai pasiskirstę siūlai. Esant mažiems tūriams (5 ir 7,5 ml), sistema yra tanki, tačiau kai kuriose vietose matomos skylės, tuo metu 10 ml tūryje dalelės išsidėsčiusios tolygiai (**22 pav.**).



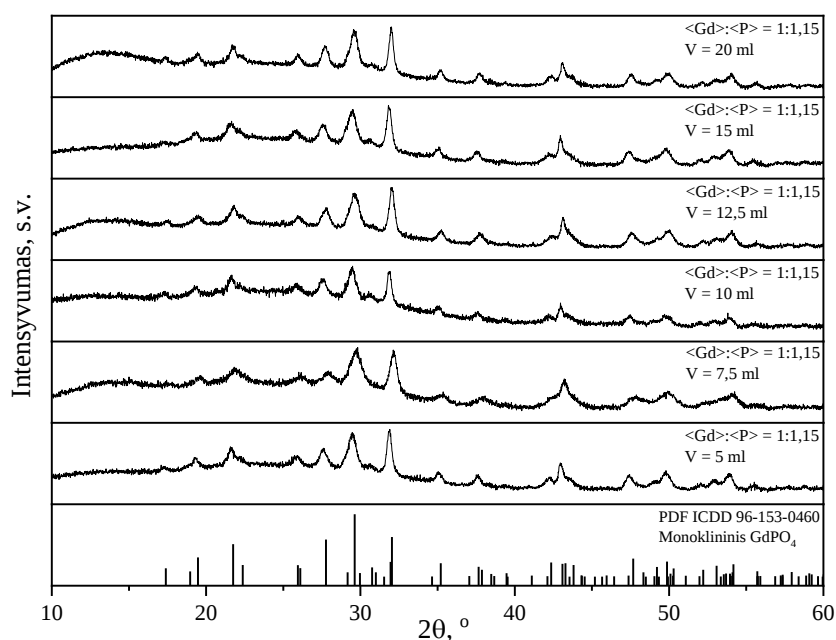
22 pav. Gadolinio fosfato SEM nuotraukos, kai tūris lygus
a) 5 ml, b) 7,5 ml, c) 10 ml, d) 12,5 ml, e) 15 ml, f) 20 ml

3.3 Kaitinimo temperatūros įtaka sintetinamo aerogelio struktūrai

Išsiaiškinus optimaliausią aerogelių sintezės tūrį, mėginiai buvo kaitinami 915 °C temperatūroje 12 valandų. Iš gautų duomenų nustatyta, kad tankiausias mėginys išliko su 10 ml aerogelio (**23 pav.**), tačiau temperatūra padarė įtaką produkto struktūrai – gautas monoklininis gadolinio fosfatas (**24 pav.**). Toks struktūros pokytis yra naudingas dėl to, kad trigoninėje fazėje yra sukaupta daug kristalizacinio vandens, kuris slopina sužadintų lantanoidų emisiją, dėl to kaitinimo metu tas vanduo buvo išgarintas.



23 pav. Gadolinio fosfato aerogelio, iškaitinto 915 °C temperatūroje, SEM nuotraukos, kai tūris lygus a) 5 ml, b) 7,5 ml, c) 10 ml, d) 12,5 ml, e) 15 ml, f) 20 ml



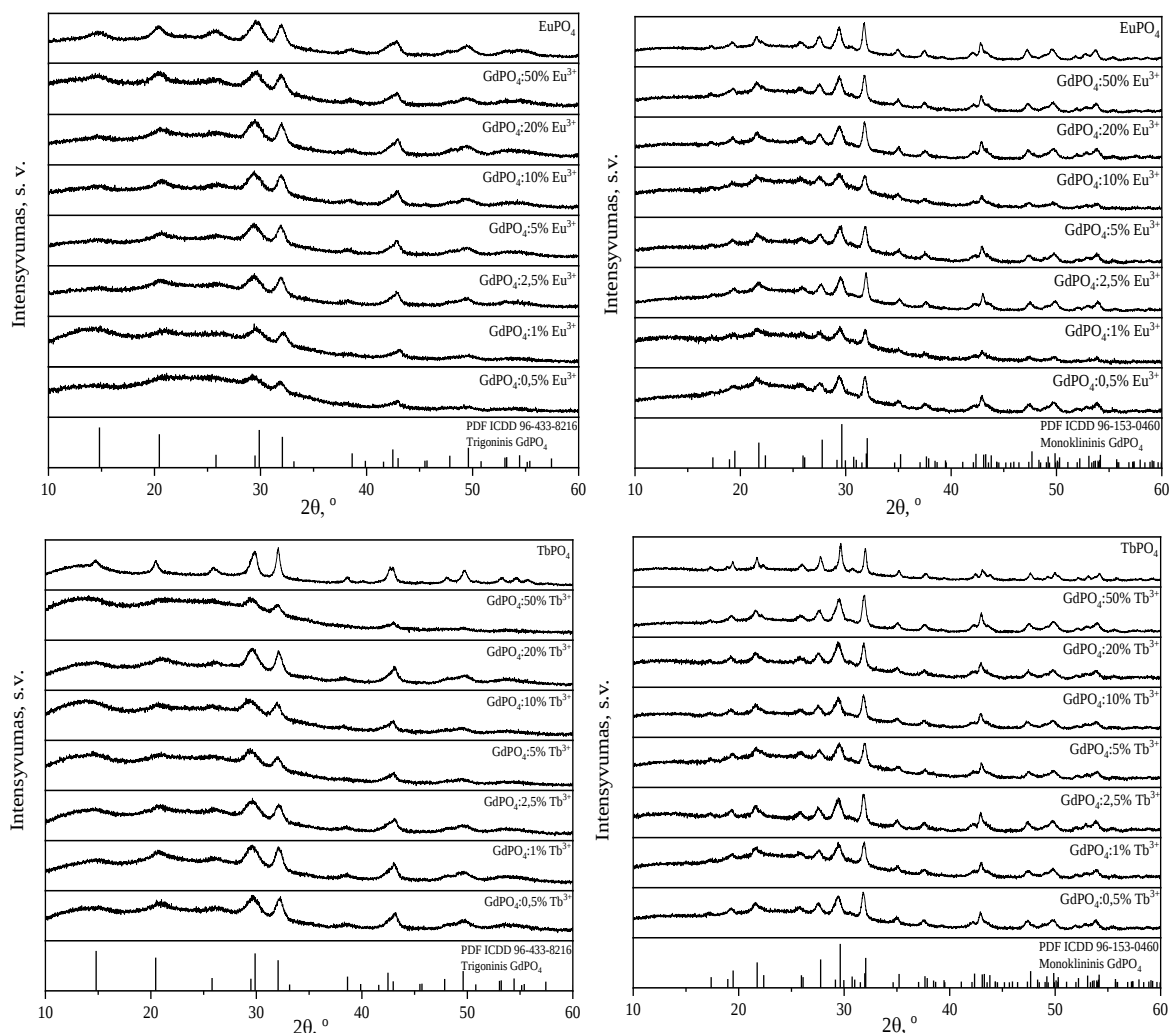
24 pav. Rentgeno spindulių difraktograma, kai tūris lygus a) 20 ml, b) 15 ml, c) 12,5 ml, d) 10 ml, e) 7,5 ml, f) 5 ml

3.4 Europio/terbio jonais legiruoti gadolinio fosfato aerogeliai

Sekančiame žingsnyje sintetinti mėginiai, kuriuose gadolinio fosfato aerogeliai buvo legiruojami europio (Eu^{3+}) arba terbio (Tb^{3+}) jonais. Tiek europis, tiek terbis buvo įterpiami parinkus šias koncentracijas: 0,5%, 1%, 2,5%, 5%, 10%, 20%, 50% ir 100%. Visos sintezės atliktos 160

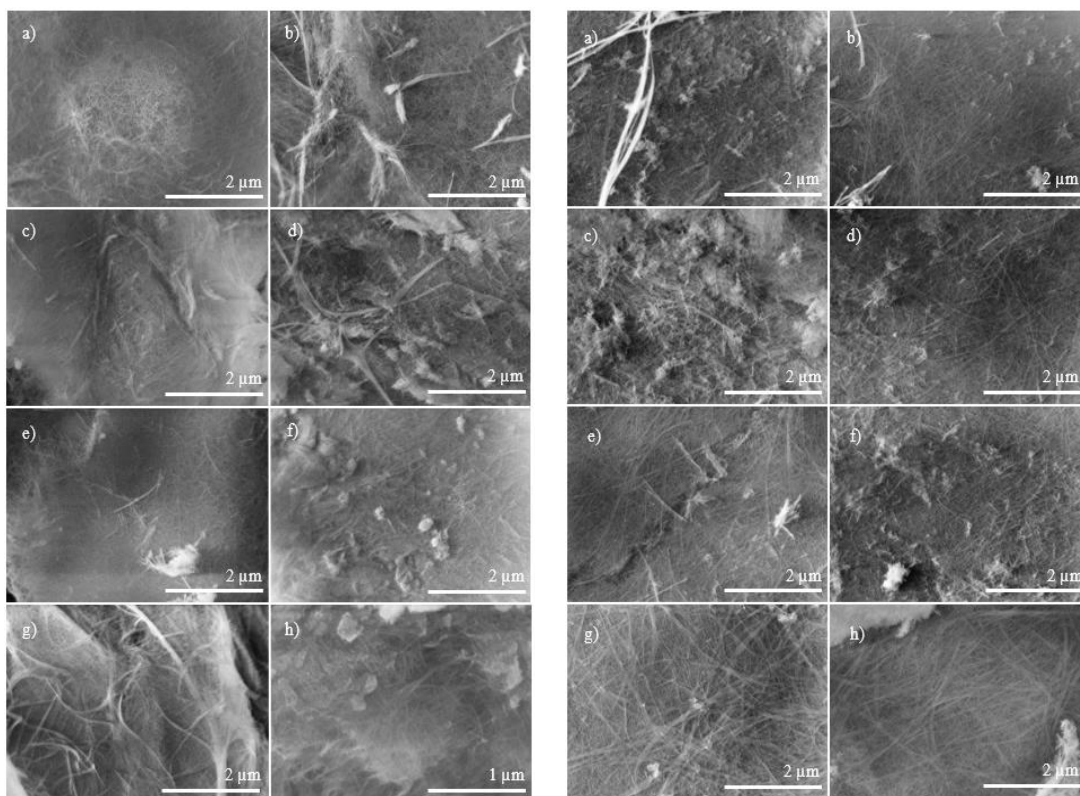
laipsnių temperatūroje, sintezės laikas – 24 valandos, pH lygus 7. Visuose mėginiuose tūris buvo fiksuotas (80 ml). Po liofilizavimo mėginiai buvo kaitinami 915 °C temperatūroje – lyginti rezultatai tarp trigoninės ir monoklininės fazių.

Visų pirma, atlikta rentgeno spindulių analizė europiu ir terbiu legiruotiems aerogeliams. Nustatyta, kad nekaitintų aerogelių struktūra atitiko atitinka trigoninio GdPO_4 kristalinę struktūrą, o kaitinti mėginiai atitiko monoklininio GdPO_4 kristalinę struktūrą (25 pav.).

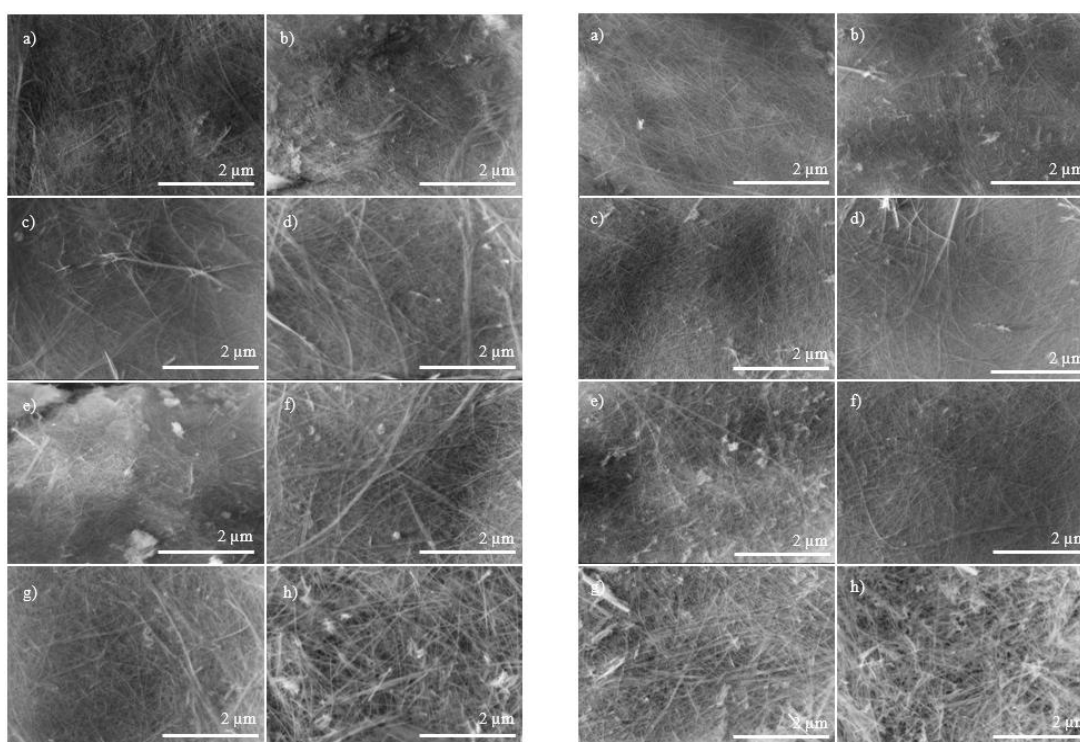


25 pav. GdPO_4 mėginių, legiruočių skirtingomis Eu^{3+} ir Tb^{3+} jonų koncentracijomis (0,5%, 1%, 2,5%, 5%, 10%, 20%, 50%, 100%), difraktogramos

Atlikus SEM mėginių analizę, nustatyta, kad esant skirtingoms legiruočių lantanoidų koncentracijoms, dalelių morfologija nekito (26 ir 27 pav.). Mėginių kaitinimas taip pat nedarė įtakos dalelių formai. Visais atvejais gautos strypelių formos dalelės.



26 pav. GdPO₄ aerogelių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruotų skirtingomis Eu³⁺ jonų koncentracijomis a) 0,5%, b) 1%, c) 2,5%, d) 5%, e) 10%, f) 20%, g) 50%, h) 100%, SEM nuotraukos

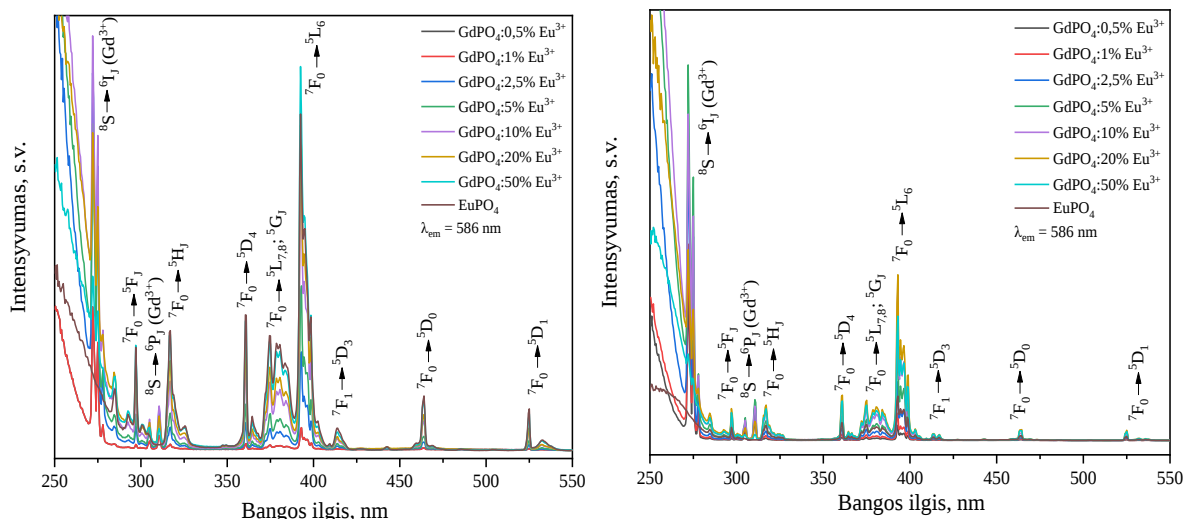


27 pav. GdPO₄ aerogelių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruotų skirtingomis Tb³⁺ jonų koncentracijomis a) 0,5%, b) 1%, c) 2,5%, d) 5%, e) 10%, f) 20%, g) 50%, h) 100%, SEM nuotraukos

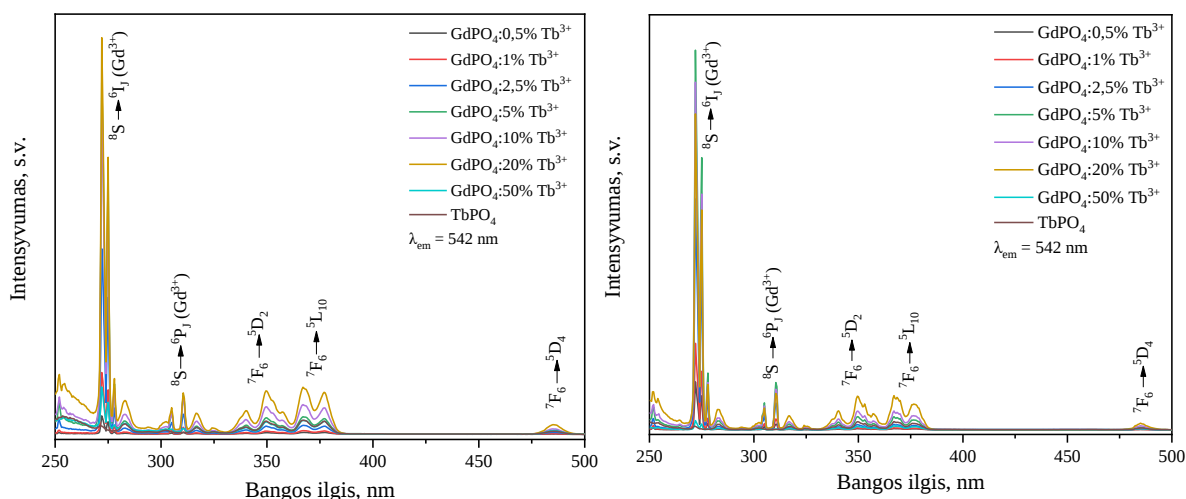
Aerogelių, legiruotų europiu, sužadinimo grafikuose nustatyta plati juosta (~ 250-275 nm) atitinkanti O²⁻ → Eu³⁺ krūvio pernašą (**28 pav.**). Intensyviausia sužadinimo smailė tiek kaitintuose,

ties nekaitintuose mėginiuose atitinka ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ elektronų šuolį, kuris matomas ~ 390 nm. Vis dėlto skiriasi įterpto europio koncentracija, kuriai esant ši smailė yra intensyviausia. Trigoninės fazės sužadinimo spektre matoma, kad didžiausias intensyvumas pasiektas, kai legiruota 50% europio, o monoklininėje fazėje 20%. Taip yra todėl, kad trigoninė struktūra yra simetriška, joje f-f šuoliai yra draudžiami. Tuo metu monoklininė struktūra turi mažesnę simetriją, f-f šuoliai yra tik dalinai draudžiami ir dėl šios priežasties smailės yra intensyvesnės.

Mėginių, legiruotų terbiu, sužadinimo spektruose (29 pav.) galima matyti terbio jonams būdingus šuolius – ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$. Tiek monoklininėje, tiek trigoninėje fazėje intensyviausios smailės užfiksuotos, kai legiruoto terbio koncentracija siekia 20%.



28 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruotų skirtingomis Eu³⁺ jonų koncentracijomis, sužadinimo ($\lambda_{em} = 586$ nm) spektrai



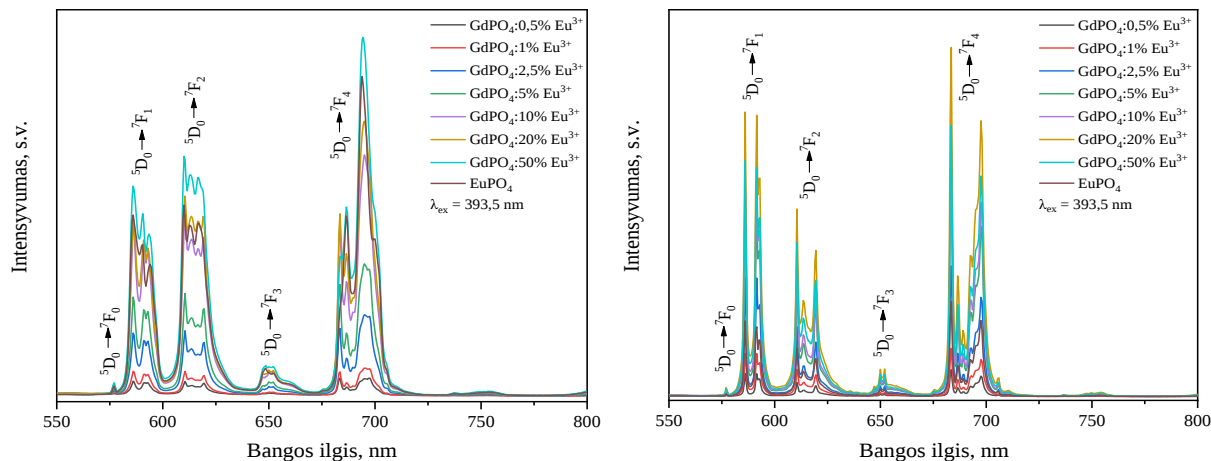
29 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruotų skirtingomis Tb³⁺ jonų koncentracijomis, sužadinimo ($\lambda_{em} = 542$ nm) spektrai

Išmatavus mėginių, legiruotų europiu, emisiją užfiksuotos penkios smailės: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, kurioms būdinga raudonos spalvos emisija (30 pav.). Kaip ir sužadinimo spektruose, nustatyta, kad trigoninėje fazėje intensyviausiai emituoja mėginys, kuriame

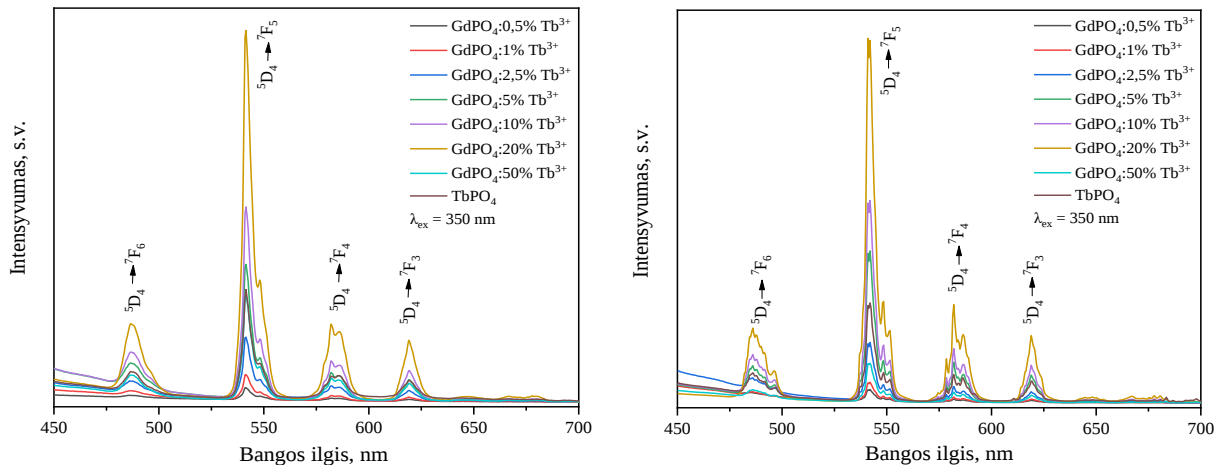
europio koncentracija siekia 50%, o monoklininėje – 20%. Kaip jau minėta anksčiau, tai gali būti susiję su struktūros simetrija.

Tuo metu terbiu legiruotų mėginių emisijos spektrus sudaro keturios smailės: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, kurioms būdinga žalios spalvos emisija (**31 pav.**). Intensyviausia smailė tiek trigoninės, tiek monoklininės fazės mėginiams stebima įterpus 20% terbio.

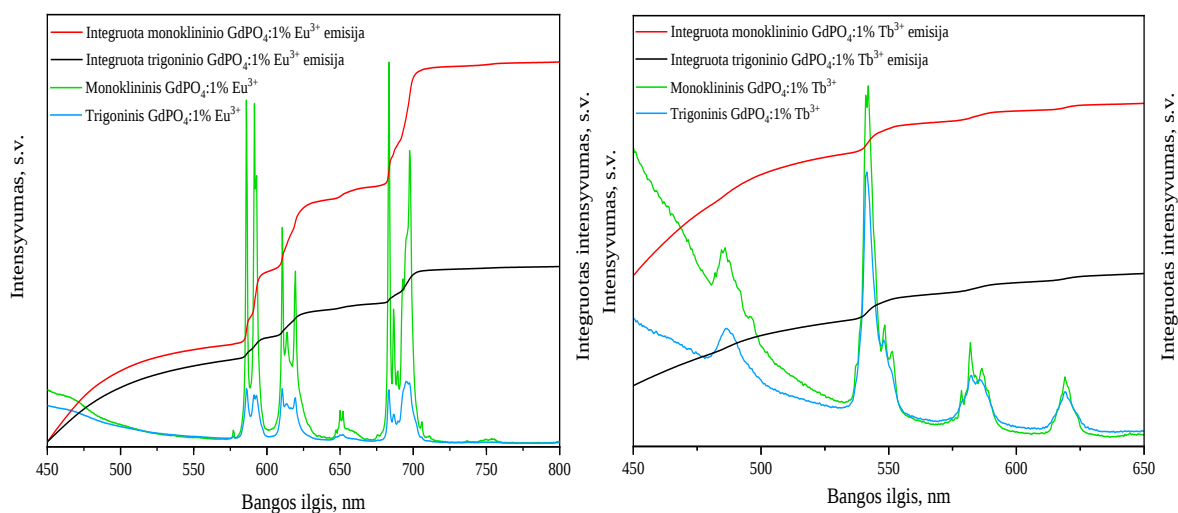
Lyginant smailių intensyvumą tarp trigoninės ir monoklininės struktūrų, emisijos spektruose didesniu intensyvumu pasižymi monoklininės fazės mėginiai (**32 pav.**). Taip nutinka dėl to, kad trigoninėje fazėje yra kristalizacinio vandens, kuris slopina liuminescenciją.



30 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruotų skirtingomis Eu³⁺ jonų koncentracijomis, emisijos ($\lambda_{em} = 393,5$ nm) spektrai



31 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruotų skirtingomis Tb³⁺ jonų koncentracijomis, emisijos ($\lambda_{em} = 350$ nm) spektrai

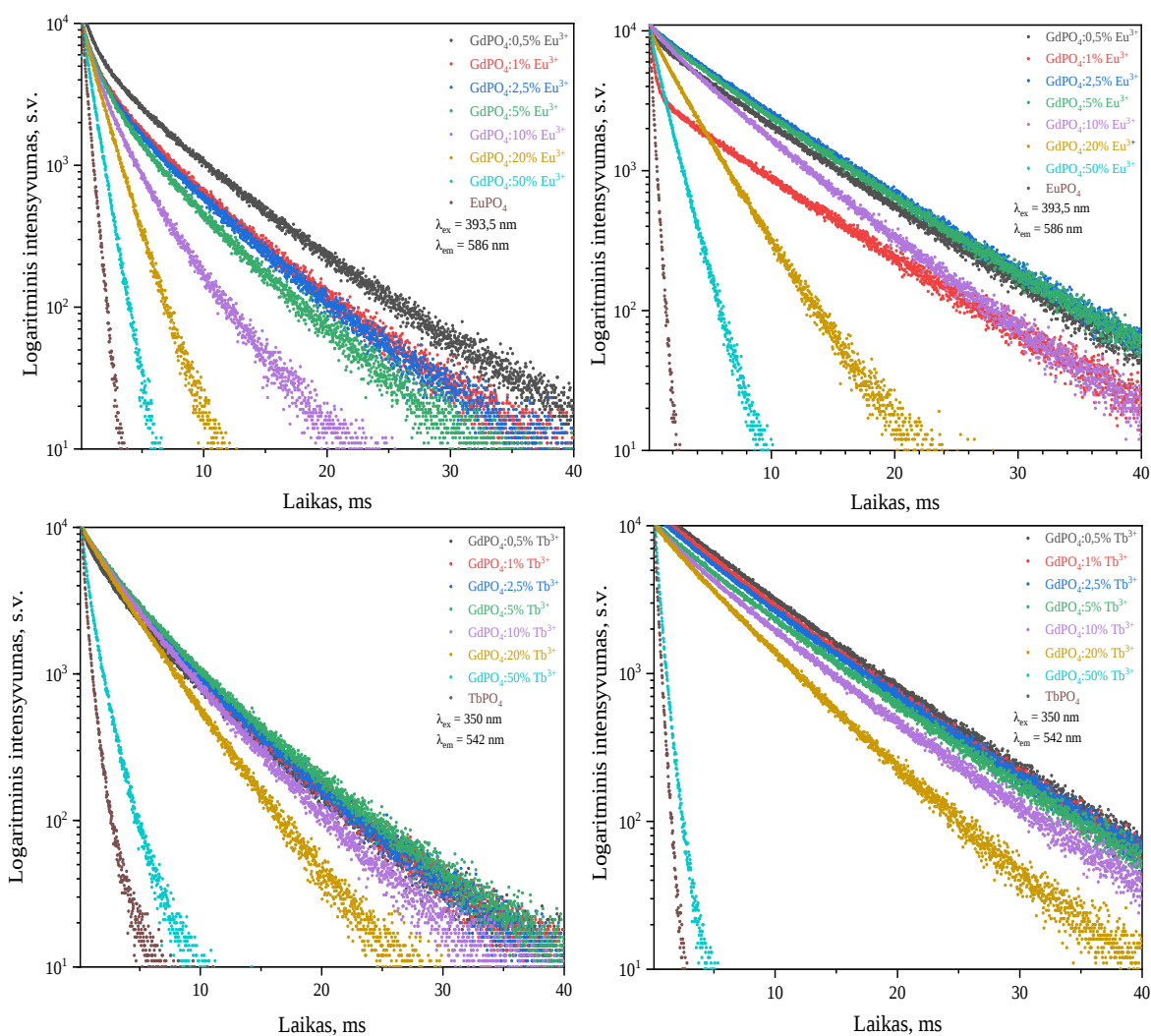


32 pav. GdPO₄ mėginių, legirėtų Eu³⁺ ir Tb³⁺ jonais, emisijos spektrai

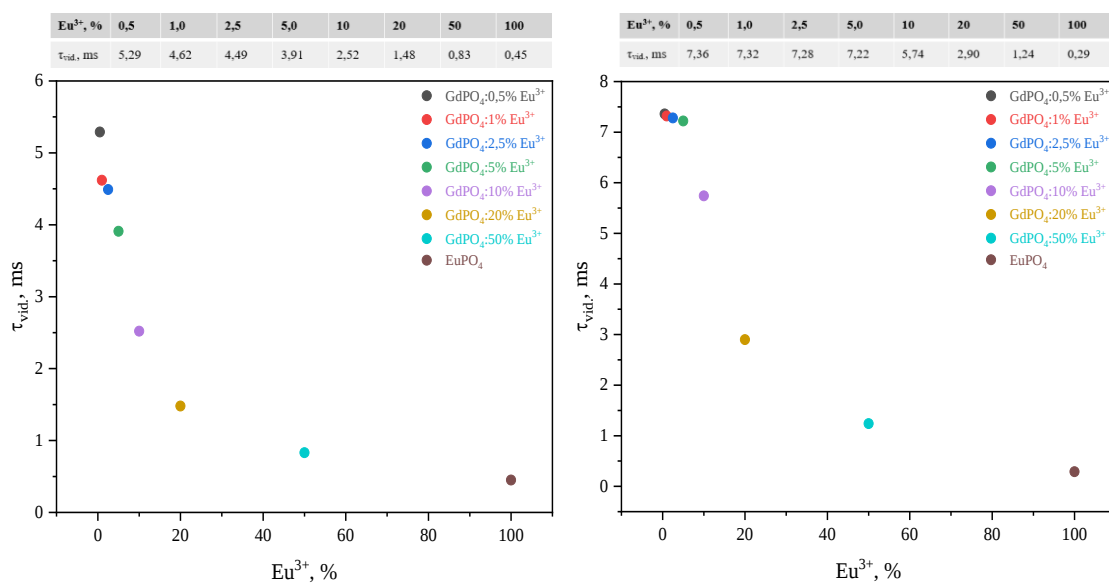
Gesimo kinetikos tyrimo grafikai pateikiami **33 paveiksle**. Juose matoma, kad, didėjant europio arba terbio koncentracijai, smailės leidžiasi mažesniu kampu. Vidutinės gesimo trukmės buvo apskaičiuotos taikant šią lygtį:

$$\tau_{vid.} = \frac{(\tau_1 f_1 + \tau_2 f_2)}{100 \%} \quad (3)$$

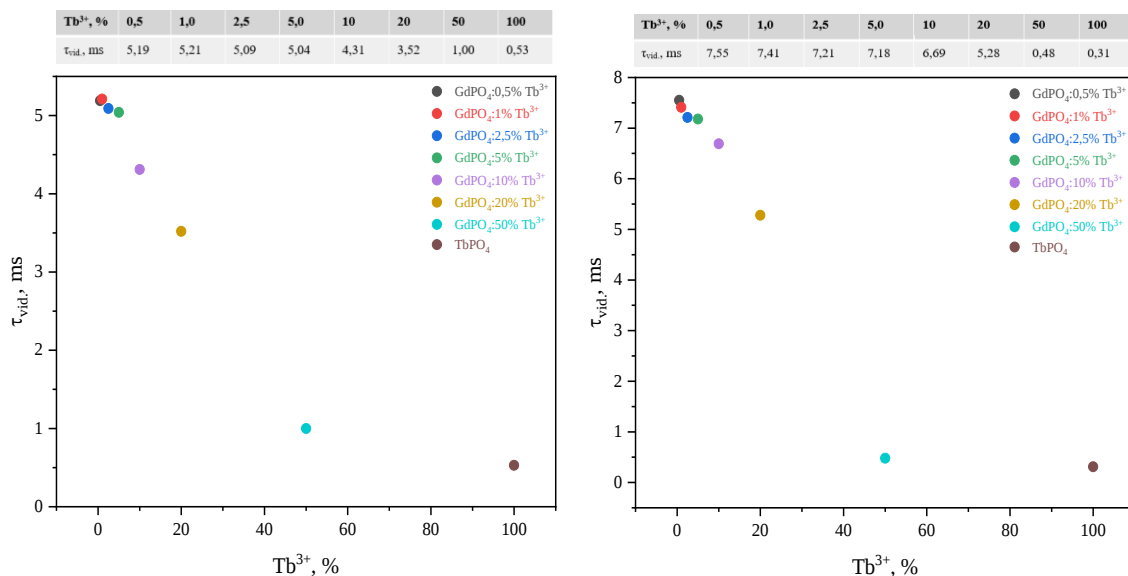
kur τ – fotoluminescencijos gesimo trukmė, o f – gesimo trukmės svartinis koeficientas. Skaičiavimų rezultatai pateikti **34-35 paveiksluose**. Iš gautų duomenų nustatyta, kad didėjant legiruoto lantanoido koncentracijai, dalelių gesimo trukmės trumpėja.



33 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruotų skirtingomis Eu³⁺ ir Tb³⁺ jonų koncentracijomis, gesimo trukmės



34 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruotų skirtingomis Eu³⁺ jonų koncentracijomis, vidutinės gesimo trukmės

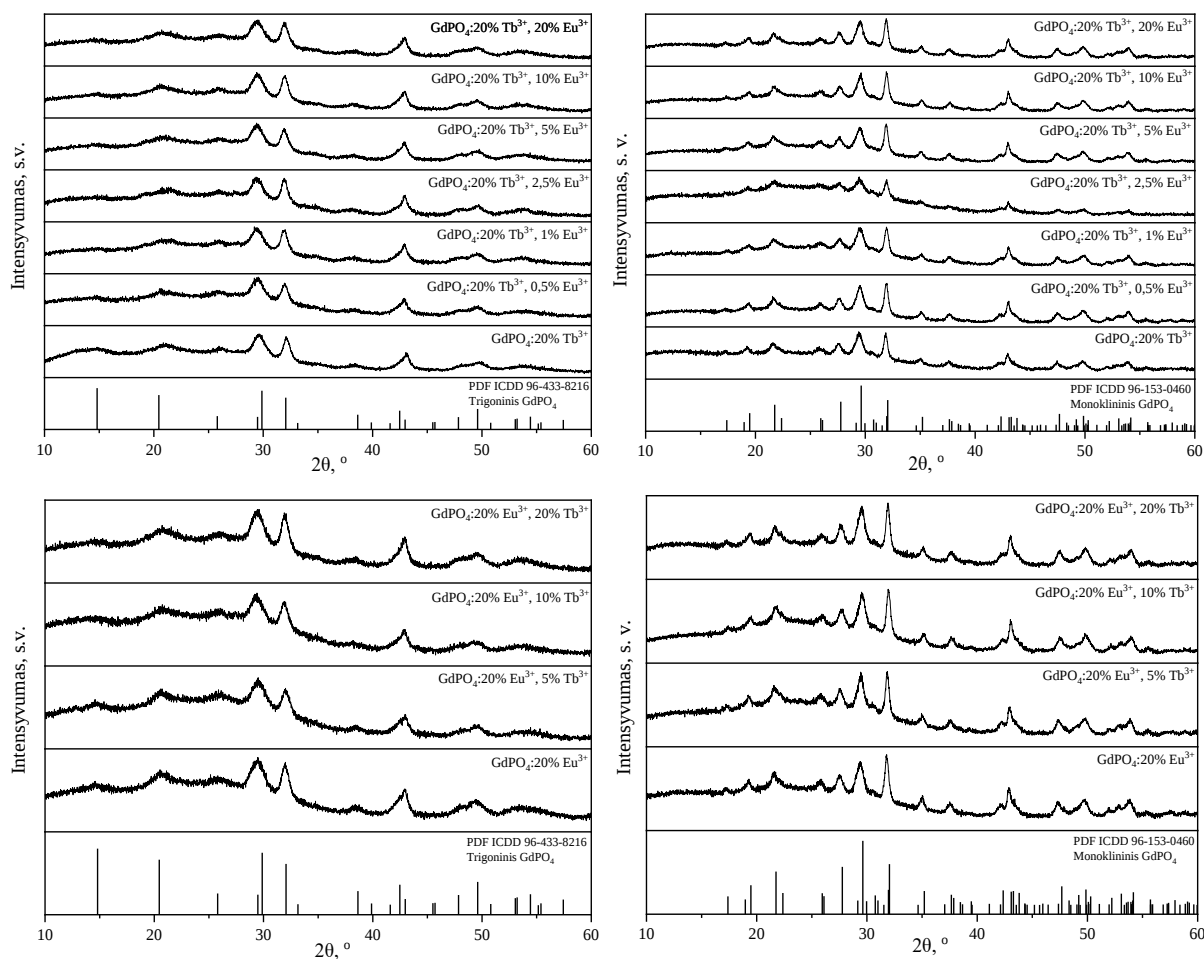


35 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruotų skirtingomis Tb³⁺ jonų koncentracijomis, vidutinės gesimo trukmės

3.5 Europio ir terbio jonais legiruoti gadolinio fosfato aerogeliai

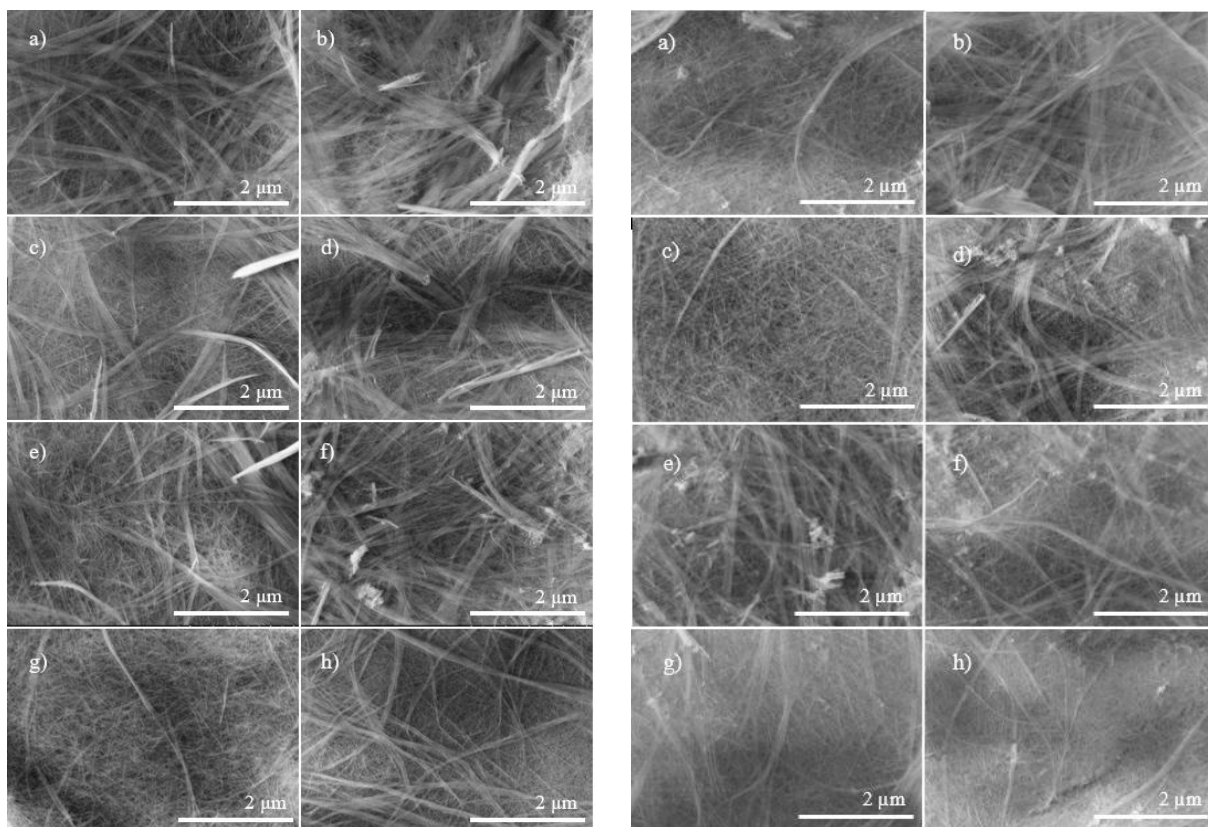
Sekantis žingsnis – susintetinti mėginius, kuriuose gadolinio fosfato aerogeliai legiruoti Eu³⁺ ir Tb³⁺ jonais, fiksuojant vieno iš įterpiamų lantanoidų kiekį. Atsižvelgus į aukščiau pateiktus rezultatus, nustatyta, kad intensyviausia liuminescencija stebima, kai įterpto lantanoido koncentracija medžiagoje lygi 20%. Dėl to daliai mėginių buvo fiksuota 20% Tb³⁺ jonų, o Eu³⁺ parinktos šios koncentracijos: 0,5%, 1%, 2,5%, 5%, 10% ir 20%. Kita dalis aerogelių buvo ruošiama fiksuojant 20% europio jonų, o terbio koncentracijos buvo lygios: 5%, 10% ir 20%. Sintezės atliktos tomis pačiomis sąlygomis, kaip ir prieš tai – 160 laipsnių temperatūroje, sintezės laikas – 24 valandos, pH lygus 7. Visuose mėginiuose tūris buvo fiksuotas (80 ml). Po liofilizavimo mėginiai buvo kaitinami 915 °C temperatūroje.

Iš rentgeno spindulių analizės duomenų išsiaiškinta, kad aerogelį legiravus abiem lantanoidais vienu metu, jo struktūra atitinka trigoninio GdPO₄ kristalinę struktūrą, tačiau iškaitintas mėginys pereina į monoklininio GdPO₄ kristalinę struktūrą (**36 pav.**).



36 pav. GdPO₄ mėginių, legiruotų skirtingomis Eu³⁺ ir Tb³⁺ jonų koncentracijomis, difraktogramos

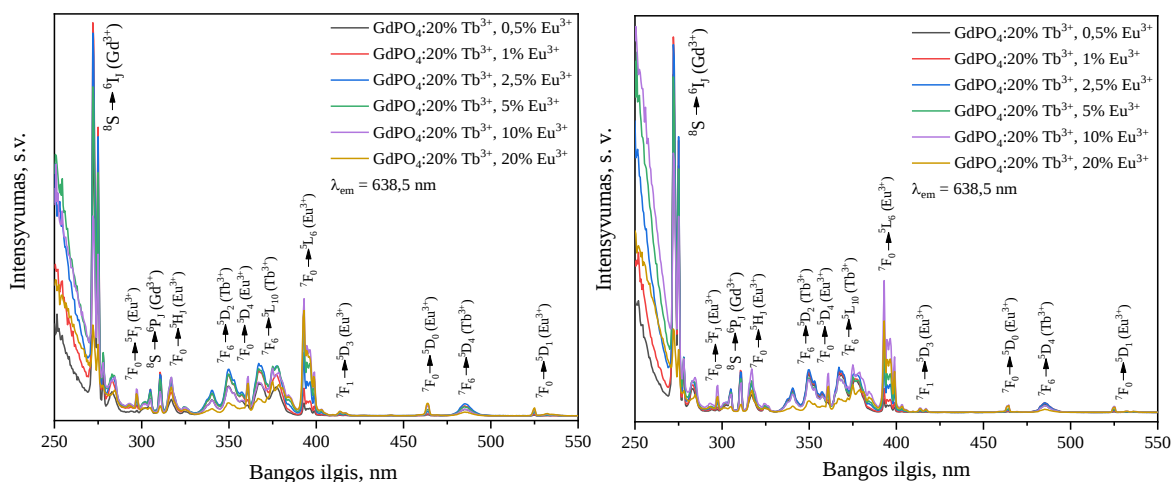
Mėginiams taip pat buvo atlikta SEM analizė (**37 pav.**). Tiek europio jonų koncentracijos pokytis užfiksavus terbį (a-f nuotraukos), tiek terbio jonų koncentracijos pokytis užfiksavus europį (f-h nuotraukos) nepadarė įtakos dalelių morfologijai. Mėginių kaitinimas taip pat nedarė įtakos dalelių formai. Visais atvejais gautos strypelių formos dalelės.



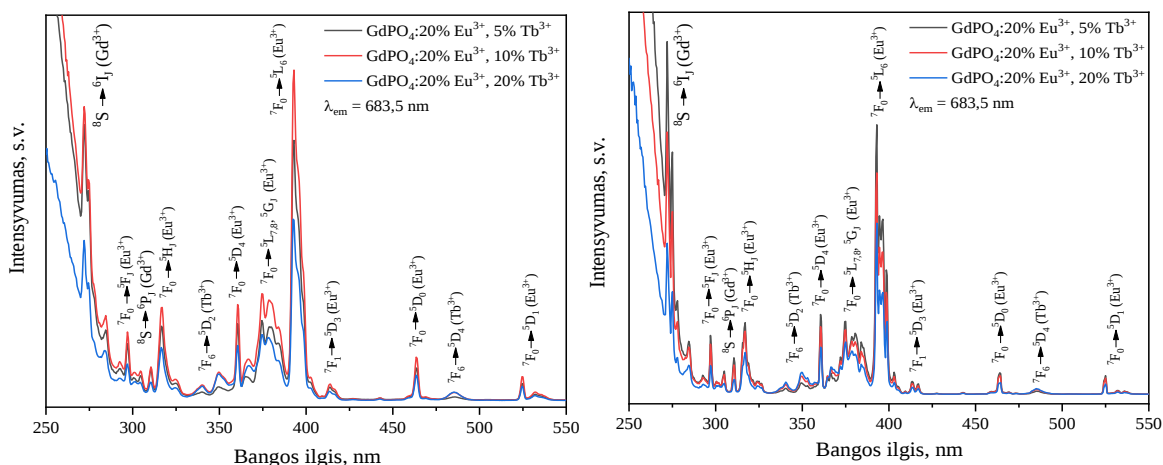
37 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruotų skirtingomis Eu³⁺ jonų koncentracijomis a) 0,5%, b) 1%, c) 2,5%, d) 5%, e) 10%, f) 20% ir skirtingomis Tb³⁺ jonų koncentracijomis g) 10%, h) 5%, SEM nuotraukos

Atlikus mėginių analizę spektrofluorimetru, nustatyta, kad intensyviausia sužadinimo smailė tiek kaitintuose, tiek nekaitintuose mėginiuose, kai buvo keičiama europio koncentracija, atitinka ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ perėjimą, kuris matomas ~390 nm (**38 pav.**). Iš grafiko duomenų išsiaiškinta, kad didinant Eu³⁺ kiekį, ši smailė intensyvėja. Vis dėlto pasiekus koncentraciją, kai europio ir terbio kiekis yra vienodas, smailės intensyvumas sumažėjo. Taip galėjo atsitikti dėl to, kad esant didelei europio koncentracijai europio jonai yra pasiskirstę labai arti ir dėl to įvyksta energijos gesimas. Tuo metu, kai europio koncentracija lygi 10%, Eu³⁺ jonų yra mažiau ir jie struktūroje yra pasiskirstę toliau vienas nuo kito. Dėl šios priežasties tiek trigoninėje, tiek monoklininėje struktūroje intensyviausia smailė užfiksuota, kai legiruoto europio koncentracija siekia 10%.

Mėginių, legiruotų skirtinga terbio koncentracija, sužadinimo spektruose (**39 pav.**) galima matyti, kad intensyviausia smailė taip pat atitinka ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ perėjimą. Vis dėlto nustatyta, kad trigoninėje fazėje intensyviausia smailė stebima įterpus 10% terbio, o monoklininėje – 5%. Tai gali būti susiję su jonų išsidėstymu monoklininėje struktūroje, kai esant dideliame kiekiui Tb³⁺ jonų, prasideda energijos spinduliavimo slopinimas.



38 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), kuriuose keista Eu³⁺ jonų koncentracija, sužadavimo ($\lambda_{em} = 638,5$ nm) spektrai

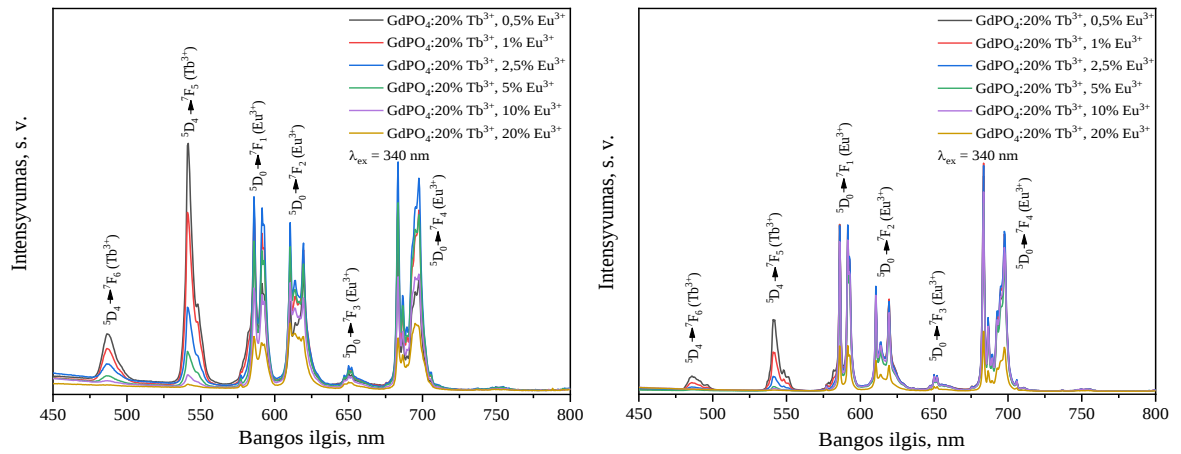


39 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), kuriuose keista Eu³⁺ jonų koncentracija, sužadavimo ($\lambda_{em} = 683,5$ nm) spektrai

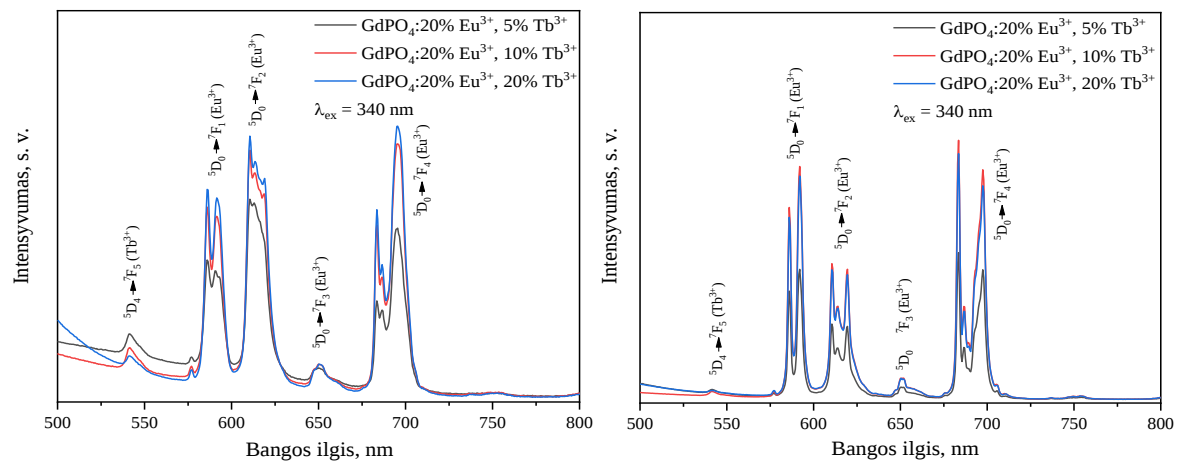
Išmatavus mėginių, legiruočių skirtinga europio koncentracija, emisiją užfiksuoti trys intensyvūs Eu³⁺ būdingi perėjimai: $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~ 575-600 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~ 600-625 nm) ir $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (~ 675-700 nm) (**40 pav.**). Nustatyta, kad abeiose struktūrose intensyviausiai emituoja mėginys, kuriame europio koncentracija siekia 2,5%.

Spektuose, kur mėginiai legiruoti skirtinga terbio koncentracija, taip pat užfiksuotos trys intensyvios smailės: ~ 575-600 nm, ~ 600-625 nm ir ~ 675-700 nm (**41 pav.**). Intensyviausia smailė trigoninėje struktūroje stebima įterpus 20% terbio, o monoklininėje – 10%. Kaip jau minėta anksčiau, tai gali būti susiję su jonų išsidėstymu monoklininėje struktūroje.

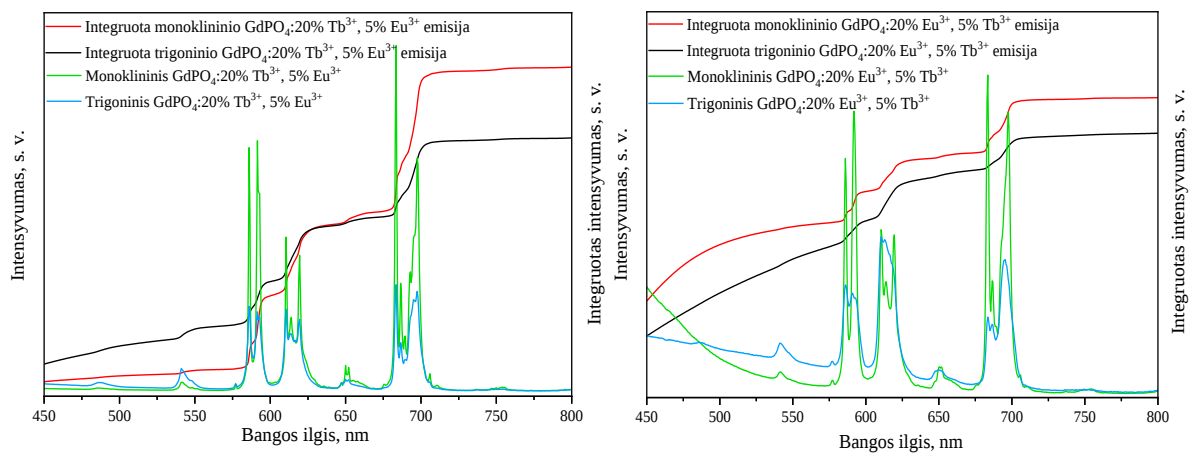
Lyginant smailių intensyvumą tarp trigoninės ir monoklininės struktūrų, emisijos spektuose didesniu intensyvumu pasižymi monoklininės fazės mėginiai (**42 pav.**). Taip nutinka dėl to, kad monoklininėje fazėje nėra kristalizacinio vandens, kuris slopina medžiagų luminescenciją.



40 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruočių skirtingomis Eu³⁺ jonų koncentracijomis, emisijos ($\lambda_{em} = 340$ nm) spektrai



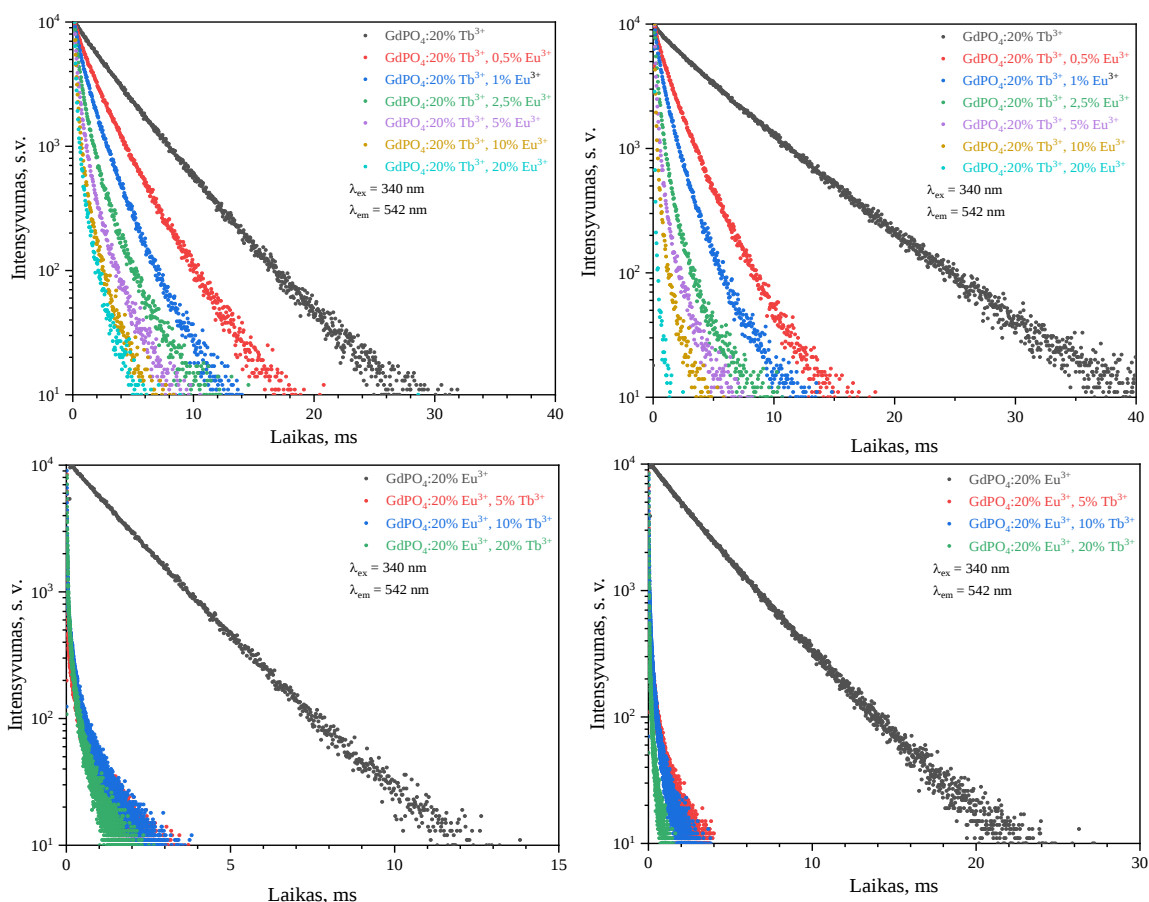
41 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruočių skirtingomis Tb³⁺ jonų koncentracijomis, emisijos ($\lambda_{em} = 340$ nm) spektrai



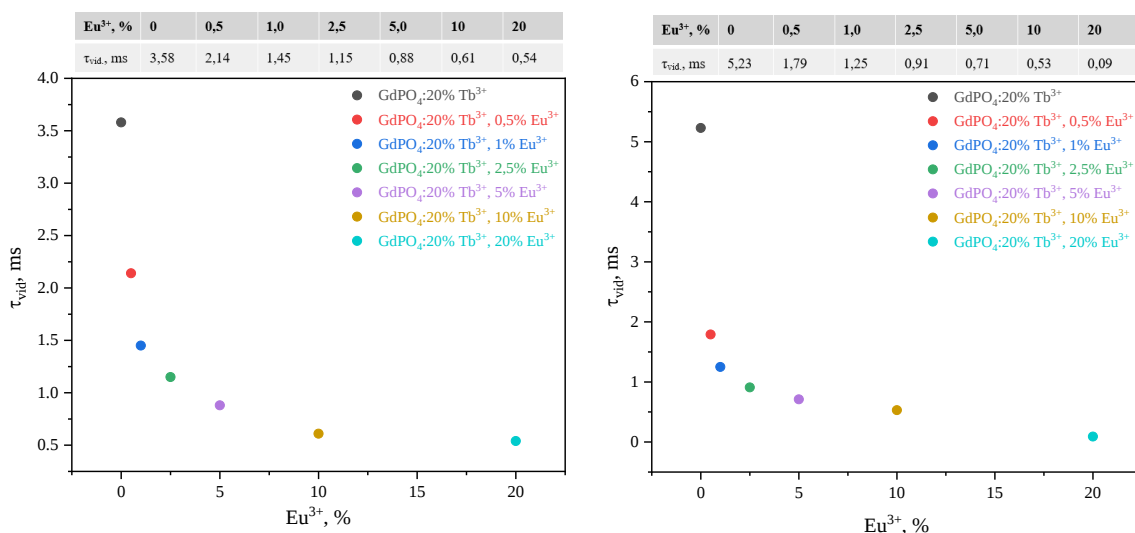
42 pav. GdPO₄ mėginių, legiruočių Eu³⁺ ir Tb³⁺ jonais, emisijos spektrai

Gesimo kinetikos tyrimo grafikai pateikiami **43 paveiksle**. Juose matoma, kad didėjant europio arba terbio koncentracijai dalelių gesimo laikas trumpėja. Taip pat apskaičiuotos mėginių vidutinės

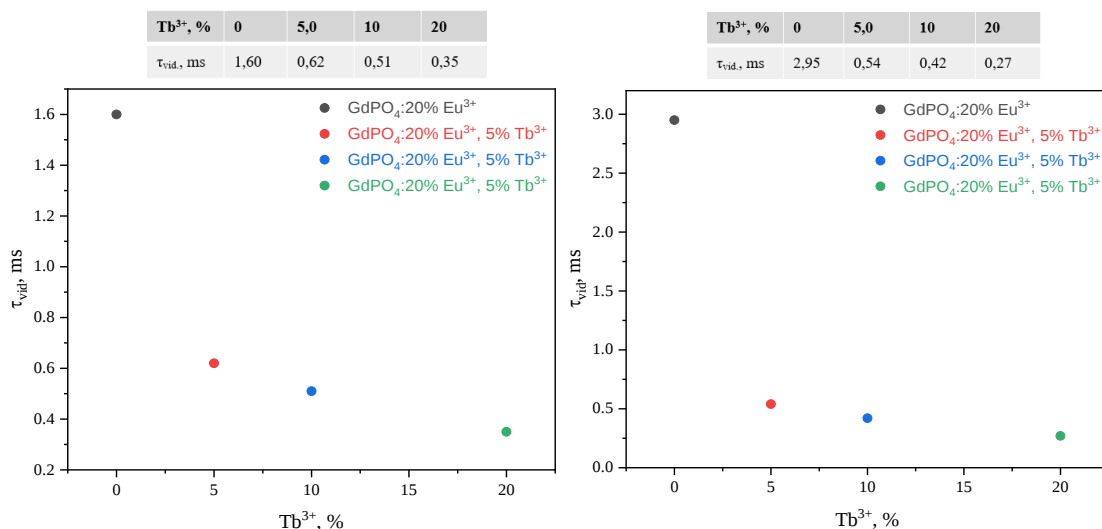
gesimo trukmės, kurios pateiktos **44-45 paveiksluose**. Iš gautų duomenų nustatyta, kad didėjant įterpto lantanoido koncentracijai, dalelių vidutinės gesimo trukmės taip pat mažėja.



43 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruotų skirtingomis Eu³⁺ ir Tb³⁺ jonų koncentracijomis, gesimo trukmės



44 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruotų skirtingomis Eu³⁺ jonų koncentracijomis, vidutinės gesimo trukmės

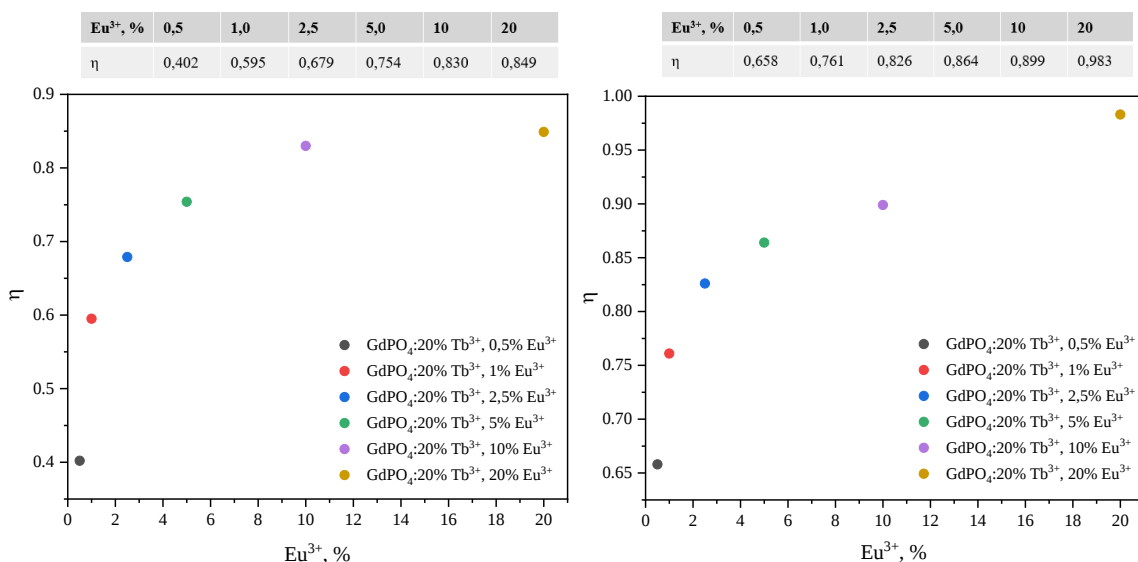


45 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruotų skirtingomis Tb³⁺ jonų koncentracijomis, vidutinės gesimo trukmės

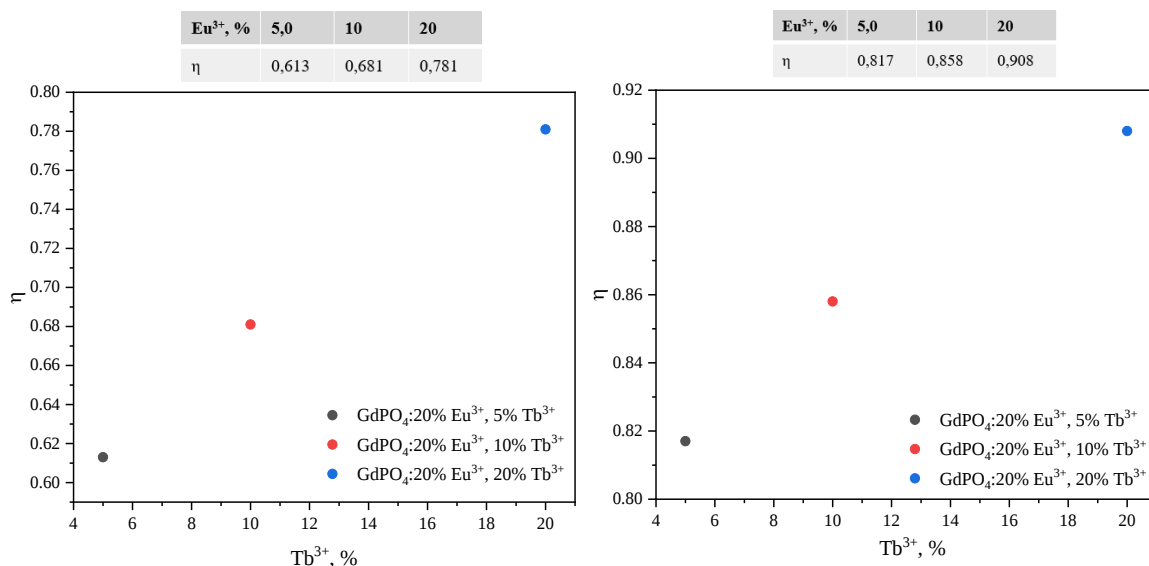
Iš gautų vidutinių gesimo trukmių buvo apskaičiuoti energijos pernašos efektyvumai pagal formulę:

$$\eta = \frac{\tau_{Tb,Eu}}{\tau_{Tb}} \text{ arba } \eta = \frac{\tau_{Tb,Eu}}{\tau_{Eu}} \quad (4),$$

kur τ – vidutinė gesimo trukmė. Apskaičiuoti rezultatai parodė, kad didėjant tiek europio, tiek terbio koncentracijai energijos efektyvumas didėja (**46 ir 47 pav.**). Taip pat nustatyta, kad monoklininėje struktūroje energijos pernaša yra efektyvesnė. Tokį rezultatą galėjo lemti atomų išsidėstymas monoklininėje fazėje, kadangi, palyginus su trigonine struktūra, monoklininėje vyrauja asimetrija.



46 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruotų skirtingomis Eu³⁺ jonų koncentracijomis, energijos pernašos efektyvumai



47 pav. GdPO₄ mėginių (kairėje nekaitintų, dešinėje – kaitintų 915 °C temperatūroje), legiruotų skirtingomis Tb³⁺ jonų koncentracijomis, energijos pernašos efektyvumai

Taip pat buvo išmatuoti mėginių kvantiniai našumai (**1 lentelė**). Visų junginių kvantinė išeiga buvo gana maža – ne daugiau ~ 4,6 %. Nustatyta, kad mėginių, kuriuose terbio kiekis buvo fiksuotas, kvantinis našumas mažėja didėjant europio koncentracijai. Tokia priklausomybė stebima trigoninėje struktūroje. Monoklininėje struktūroje kvantinis našumas didėjant europio kiekiui iš pradžių mažėja, tačiau kai Eu³⁺ pasiekia 10% koncentraciją, mėginio kvantinė išeiga staigiai išauga. Mėginių, kuriuose fiksuota europio koncentracija, kvantinė išeiga išliko maža, nepriklausomai nuo terbio koncentracijos.

1 lentelė. Mėginių kvantiniai našumai.

Mėginys	Kvantinis našumas, %	
	Trigoninė struktūra	Monoklininė struktūra
GdPO ₄ :20% Tb ³⁺	1,62	2,95
GdPO ₄ :20% Tb ³⁺ , 0,5% Eu ³⁺	2,72	2,60
GdPO ₄ :20% Tb ³⁺ , 1% Eu ³⁺	2,12	2,42
GdPO ₄ :20% Tb ³⁺ , 2,5% Eu ³⁺	1,13	1,58
GdPO ₄ :20% Tb ³⁺ , 5% Eu ³⁺	1,16	1,11
GdPO ₄ :20% Tb ³⁺ , 10% Eu ³⁺	0,94	4,58
GdPO ₄ :20% Tb ³⁺ , 20% Eu ³⁺	0,11	1,48
GdPO ₄ :20% Eu ³⁺	0,23	0,63
GdPO ₄ :20% Eu ³⁺ , 5% Tb ³⁺	0,06	0,12
GdPO ₄ :20% Eu ³⁺ , 10% Tb ³⁺	0,11	0,66

IŠVADOS

Baigiamojo darbo metu hidroterminės sintezės metodu buvo sintetinami gadolinio fosfato aerogeliai, kurie buvo legiruojami europio ir terbio jonais. Tiklas – susintetinti europiu ir terbiu legiruočių gadolinio fosfato aerogelių seriją, keičiant lantanoidų koncentraciją. Mėginiams atliktos XRD, SEM analizės, taip pat išmatuota aerogelių liuminescencija, gesimo kinetika bei kvantinis našumas. Sintezėms parinktos sąlygos: kaitinimo temperatūra lygi 160 °C, pH vertė lygi 7, sintezės trukmė – 24 valandos.

Iš pradžių buvo nustatinėjamas optimaliausias gadolinio ir fosfato jonų molinis santykis. Tam buvo parinkti šie santykiai – 1:1, 1:2,5, 1:5, 1:10, 1:25, 1:50, 1:100 ir 1:250. Iš SEM duomenų nustatyta, kad didėjant fosfato jonų kiekiui, dalelės platėja ir trumpėja. Ilgiausi ir labiausiai aerogelio sintezei tinkami strypeliai buvo gauti esant 1:1 (448 ± 82 nm) ir 1:2,5 (391 ± 47 nm) moliniams santykiams. Dėl šios priežasties, parinktas smulkesnis molinio santykio intervalas, iš kurio nustatyta, kad ilgiausios dalelės gautos, kai $\langle \text{Gd} \rangle : \langle \text{P} \rangle = 1:1,2$.

Sekančiame žingsnyje tiriant gelio tūrio įtaką aerogelio savybėms buvo parinkti šie tūriai: 5 ml, 7,5 ml, 10 ml, 12,5 ml, 15 ml ir 20 ml. Nustatyta, kad optimaliausias gelio tūris aerogelio sintezei yra 10 ml, kadangi gauta vientisa struktūra. Taip pat renkama optimaliausia aerogelio kaitinimo temperatūra. Remiantis kitų mokslininkų atliktais tyrimais, mėginiai buvo kaitinami 915 °C temperatūroje – nepriklausomai nuo gelio tūrio, visų mėginių struktūra po kaitinimo pasikeitė iš trigoninės į monoklininę, kadangi buvo iškaitintas kristalizacinis vanduo.

Kitas etapas – gadolinio fosfato aerogelių legiravimas europio/terbio jonais. Įterpiamų jonų koncentracijos buvo lygios 0,5%, 1%, 2,5%, 5%, 10%, 20%, 50% ir 100%. Paskutinis žingsnis – į aerogelius legiruoti europį ir terbį. Fiksavus terbio kiekį ties 20%, europio koncentracija kito: 0,5%, 1%, 2,5%, 5%, 10%, 20%. Esant 20% Eu^{3+} , terbis kito – 5%, 10%, 20%. Įterpti jonai nepadarė įtakos dalelių struktūrai ir morfologijai.

Sužadinimo ir emisijos spektrai parodė, kad didėjant įterpto lantanoido koncentracijai smailių intensyvumas didėja iki tam tikros koncentracijos. Nustatyta, kad esant didesnėms koncentracijoms smailių intensyvumas sumažėja – tokį rezultatą lemia dalelių tarpusavio gesinimas, kai energijos pernaša tarp jonų lemia energijos spinduliavimą ne šviesos pavidalu. Iš gesimo kinetikos rezultatų nustatyta, kad didėjant įterpto jono koncentracijai gesimo trukmės mažėjo – tai lėmė nespindulinė relaksacija. Taip kaip jau minėta, esant dideliame lantanoido kiekiui, dalis energijos yra prarandama dėl energijos pernašos tarp jonų, dėl to gesimas vyksta greičiau. Taip pat apskaičiuotas energijos pernašos našumas, kuris patvirtino gesimo kinetikos rezultatus – didėjant lantanoido koncentracijai, energijos pernašos efektyvumas didėja. Iš kvantinio našumo duomenų nustatyta, kad didėjant įterpto lantanoido kiekiui, kvantinis našumas mažėja – energija prarandama dėl nespindulinės relaksacijos.

Apibendrinant, šio tiriamojo darbo metu buvo susintetinti europiu ir terbiu legiruoti gadolinio fosfato aerogeliai. Didžiausią įtaką aerogelių optinėms savybėms darė įterptų lantanoidų koncentracija – kuo lantanoidų jonų daugiau, tuo intensyvesnė tarp jų vykstanti energijos pernaša, tuo trumpiau emituojama sužadintų lantanoidų šviesa.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] S. A. Steiner III and A. C. Pierre, "The Story of Aerogel," *Springer Handbook of Aerogels*, **2023**, 1-50.
- [2] NASA, „Aerogels: Thinner, Lighter, Stronger“, **2011**.
- [3] E. Babaei, A. Bazyari, B. Shojaei and L. T. Thompson, „Nanostructured iron and nickel oxide aerogels revolutionizing asphaltene removal in hydrocarbon processing“, *Nature*, **2025**.
- [4] M. Janulevicius, V. Klimkevičius L. Mikoliunaite, B. Vengalis, R. Vargalis, S. Sakirzanovas, V. Plausinaitiene, A. Zilinskas, A. Katelnikovas, "Ultralight Magnetic Nanofibrous GdPO₄ Aerogel," *ACS Omega*, **2020**, 5 (23).
- [5] N. R. Khan, T. Sharmin, A. B. Rashid, "Exploring the Versatility of Aerogels: Broad Applications in Biomedical Engineering, Astronautics, Energy Storage, Biosensing, and Current Progress," *Heliyon*, **2024**, 10 (1).
- [6] Y. X. Gan, A. H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen and M. Li, "Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials," *Journal of Nanomaterials*, **2020**.
- [7] D. Budrevičius, N. Kajimoto, A. Pakalniškis, K. Tsuru, A. Kareiva ir R. Skaudžius, „Improvement of luminescent properties of GdPO₄ doped with optimal europium concentration by Co-doping with lanthanum“, *Ceramics International*, **2023**, 49 (2), 2373-2379.
- [8] A. I. Becerro, S. Rodriguez-Liviano, A. J. Fernandez-Carrion ir M. Ocana, „A Novel 3D Architecture of GdPO₄ Nanophosphors: Multicolores and White Light Emission“, *Crystal Growth and Design*, **2013**, 526-535.
- [9] J. Sahoo, C. Krishnaraj, J. Sun, B. B. Panda, P. S. Subramanian ir H. S. Jena, „Lanthanide based inorganic phosphates and biological nucleotides sensor“, *Coordination Chemistry Reviews*, **2022**, 466.
- [10] N. Clavier, A. Mesbah, S. Szenknect, N. Dacheux, „Monazite, rhabdophane, xenotime & churchite: Vibrational spectroscopy of gadolinium phosphate polymorphs“, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2018**, 205, 85-94.
- [11] A. Ochiai and S. Utsunomiya, "Crystal Chemistry and Stability of Hydrated Rare-Earth Phosphates Formed at Room Temperature," *Minerals*, **2017**, 7 (5).
- [12] I. Smirnova, P. Gurikov, „Aerogels in Chemical Engineering: Strategies“, *Annual Review of Chemical and Biomolecular*, **2017**, 8 (1), 307-334.
- [13] H. Maleki, L. Duraes, C. A. Garcia-Gonzalez, P. del Gaudio, A. Portugal, M. Mahmoudi, „Synthesis and biomedical applications of aerogels: Possibilities and challenges“, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2016**, 236, 1-27.
- [14] N. Shah, T. Rehanc, X. Liad, H. Tetika, G. Yanga, K. Zhaoa and D. Lin, „Magnetic aerogel: an advanced material of high importance“, *Royal Society of Chemistry*, **2021**, 11, 7187-7204.
- [15] J. P. Randall, M. A. B. Meador, S. C. Jana, „Tailoring Mechanical Properties of Aerogels for Aerospace Applications“, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2011**, 3 (3).

- [16] A. C. Pierre, G. M. Pajonk, „Chemistry of Aerogels and Their Applications,“ *Chemical Reviews*, **2002**, 102 (11) 4243-4265.
- [17] Y. Li, Q. Liu, A. J. Hess, S. Mi, X. Liu, Z. Chen, Y. Xie, I. I. Smalyukh, "Programmable Ultralight Magnets via Orientational Arrangement of Ferromagnetic Nanoparticles within Aerogel Hosts," *ACS Nano*, **2019**, 13 (12).
- [18] K. J. De France, T. Hoare and E. D. Cranston, „Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose,“ *Chemistry of Materials*, **2017**, 29 (11), 1-23.
- [19] K. Pravallika, S. Chakraborty, R. S. Singhal, „Supercritical drying of food products: An insightful review,“ *Journal of Food Engineering*, **2023**, 343.
- [20] J. Šubrt, E. Plížingrová, M. Palkovská, J. Boháček, M. Klementová, J. Kupčík, P. Bezdička and H. Sovová, „Titania aerogels with tailored nano and microstructure: comparison of lyophilization and supercritical drying,“ *Pure and Applied Chemistry*, **2017**, 89 (4), 501-509.
- [21] E. Barrios, D. Fox, Y. Y. L. Sip, R. Catarata, J. E. Calderon, N. Azim, A. Afrin, Z. Zhang, L. Zhai, „Nanomaterials in Advanced, High-Performance Aerogel Composites: A Review,“ *Polymers*, **2019**, 11 (4).
- [22] „Useful information about refrigeration,“ *frigotehcnie.ro*, **2018**.
- [23] R. Kijkowska and R. Z. LeGeros, „Preparation and Properties of Lanthanide,“ *Bioceramics*, **2005**, 17 (79).
- [24] A. Garrido-Hernandez, „Synthesis by hydrothermal process of lanthanide,“ *HAL open science*, **2015**, 15.
- [25] T. Subramani, M. R. Rafiuddin, A. Shelyug, S. Ushakov, A. Mesbah, N. Clavier, D. Qin, S. Szenknect, E. Elkaim, N. Dacheux and A. Navrotsky, „Synthesis, Crystal Structure, and Enthalpies of Formation of Churchite-type $\text{REPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (RE = Gd to Lu) Materials,“ *Crystal Growth & Design*, **2019**, 4641.
- [26] M. Janulevičius, *Engineering of Lanthanide Orthophosphate Functional Nanomaterials*, Vilnius: Vilniaus universitetas, **2020**.
- [27] A. Rosas Camacho, F. d. J. Carrillo Romo, A. Garcia Murillo, J. Oliva and C. R. Garcia, „Sol-gel synthesis and up-conversion luminescence of $\text{GdPO}_4\text{-Gd}_3\text{PO}_7\text{: Yb}^{3+}$, Ln^{3+} (Ln = Er, Ho, Tm) phosphor,“ *Materials Letters*, **2018**, 226 (34).
- [28] M. J. Burger, B. J. Robinson and L. F. Pease III, „Sol-Gel-Derived Nanoscale Materials,“ *Handbook of Nanoparticles*, **2016**, 1 (691).
- [29] V. Kumar, S. Singh, R. K. Kotnala and S. Chawla, „ $\text{GdPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ nanoparticles with intense orange red emission suitable for solar spectrum conversion and their multifunctionality,“ *Journal of Luminescence*, **2014**, 146 (486).
- [30] F. Wang and X. Liu, „Rare-Earth Doped Upconversion Nanophosphors,“ *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology (Second Edition)*, **2011**, 1 (359).
- [31] M. Janulevičius, V. Klimkevičius, A. Vanetsev, V. Plaušinitienė, S. Šakirzanovas and A. Katelnikovas, „Controlled hydrothermal synthesis, morphological design and colloidal stability of $\text{GdPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ particles,“ *Materials Today Communications*, **2020**.
- [32] G. Yang, S.-J. Park, „Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review,“ *Materials*, **2019**, 12 (7).

- [33] M. T. Colomer, I. Delgado, A. L. Ortiz and J. C. Farinas, „Microwave-assisted Hydrothermal Synthesis of Single-crystal Nanorods of Rhabdophane-type Sr-doped $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,“ *Journal of the American Ceramic Society*, **2014**, 97 (3).
- [34] P. A. Lessing and A. W. Erickson, „Synthesis and characterization of gadolinium phosphate neutron absorber,“ *Journal of the European Ceramic Society*, **2003**, 23.
- [35] Y. Hikichi and T. Nomura, „Melting Temperatures of Monazite and Xenotime,“ *Communications of the American Ceramic Society*, **1987**, 70 (10).
- [36] S. Mignani, J. Rodrigues, H. Tomas, A. M. Caminade, R. Laurent, X. Shi, J. P. Majoral, „Recent therapeutic applications of the theranostic principle with dendrimers in oncology,“ *Science China Materials*, **2018**, 61 (11), 1-20.
- [37] E. Ezerskyte, V. Klimkevicius, A. Katelnikovas, „Synthesis of well-defined red-emitting Eu-doped GdPO_4 nanophosphors via hydrothermal route. Study of morphology and optical properties,“ *Crystals*, **2023**, 13 (2).
- [38] N.A. Razak, S. Hashim, M.H.A. Mhareb, Y.S.M. Alajerami, S.A. Azizan, N. Tamchek, „Impact of Eu^{3+} Ions on Physical and Optical Properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ Glass,“ *Chinese Journal of Chemical Physics*, **2016**, 29, 395-400.
- [39] Z. Boruc, B. Fetlinski, M. Kaczkan, S. Turczynski, D. Pawlak, M. Malinowski, „Temperature and concentration quenching of Tb^{3+} emissions in $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ crystals,“ *Journal of Alloys and Compounds*, **2012**, 532, 92-97.
- [40] J. López-Solano¹, P. Rodríguez-Hernández¹, A. Muñoz, O. Gomis, D. Santamaría-Perez, D. Errandonea, F. J. Manjón, R. S. Kumar, E. Stavrou, „Theoretical and experimental study of the structural stability of TbPO_4 at high pressures,“ *Physical Review B*, **2010**, 81 (14).
- [41] N. I. Steblevskaya, M. V. Belobeletskaya, A. Yu. Ustinov and M. A. Medkov, „Synthesis and Luminescent Properties of Europium(III, II) Phosphates,“ *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2019**, 64, 179-184.
- [42] A. Shelyug, A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, N. Dacheux, A. Navrotsky, „Thermodynamics and Stability of Rhabdophanes, Hydrated Rare Earth Phosphates $\text{REPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,“ *Frontiers in Chemistry*, **2018**, 6.
- [43] Y. P. Fang, A. W. Xu, R. Q. Song, H. X. Zhang, L. P. You, J. C. Yu, H. Q. Liu, „Systematic Synthesis and Characterization of Single-Crystal Lanthanide Orthophosphate Nanowires,“ *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125 (51), 16025-16034.
- [44] Z. Wang, J.-G. Li, Q. Zhu, Z. Ai, X. Li, X. Sun, B.-N. Kim, Y. Sakka, „EDTA-assisted phase conversion synthesis of $\text{Gd}_{0.95}\text{RE}_{0.05}\text{PO}_4$ nanowires (RE= Eu, Tb) and investigation of photoluminescence,“ *Science and Technology of Advanced Materials*, **2017**, 18 (1), 447-457.
- [45] R. Kijkowska, E. Cholewka, B. Duszak, „X-ray diffraction and Ir-absorption characteristics of lanthanide orthophosphates obtained by crystallisation from phosphoric acid solution,“ *Journal of Materials Science*, **2003**, 38 (2), 223-228.
- [46] S. Rodriguez-Liviano, A. I. Becerro, D. Alcántara, V. Grazú, J. M. de la Fuente, M. Ocaña, „Synthesis and Properties of Multifunctional Tetragonal Eu: GdPO_4 Nanocubes

- for Optical and Magnetic Resonance Imaging Applications,” *Inorganic Chemistry*, **2013**, 52 (2), 647-654.
- [47] A. Garrido Hernández, A. García Murillo, F. d. J. Carrillo Romo, D. Boyer, A. Potdevin, G. Chadeyron, J. R. Miranda, „Photoluminescence behavior of $\text{YPO}_4\text{:Tb}^{3+}$ crystallized in monoclinic, hexagonal or tetragonal phase obtained by hydrothermal process,” *Materials Research Bulletin*, **2016**, 84, 225-231.
- [48] A. I. Becerro, M. Ocaña, „Quick synthesis, functionalization and properties of uniform, luminescent LuPO_4 -based nanoparticles,” *RSC Advances*, **2015**, 5 (44).
- [49] Y. Ni, J. M. Hughes, A. N. Mariano, „Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures,” *American Mineralogist*, **1995**, 80, 21-26.
- [50] H. Lai, Y. Du, M. Zhao, K. Sun, L. Yang, „Controlled synthesis and luminescent properties of $\text{DyPO}_4\text{:Eu}$ nanostructures,” *RSC Advances*, **2014**, (92).
- [51] A. Dalal, K. Nehra, A. Hooda, D. Singh, P. Kumar, S. Kumar, R. S. Malik, B. Rathi, „Luminous lanthanide diketonates: Review on synthesis and optoelectronic characterizations,” *Inorganica Chimica Acta*, **2023**, 550.
- [52] X. Zhou, Z. Xia, „Fundamentals of ceramics for photonics applications,” *Advanced Ceramics for Energy Storage, Thermoelectrics and Photonics*, **2023**, 365-394.
- [53] P.S. Peijzel, A. Meijerink, R.T. Wegh, M. F. Reid, G. W. Burdick, „A complete $4f^n$ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions,” *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178 (2), 448-453.
- [54] Z. Chen, T. F. Jaramillo, „The Use of UV-visible Spectroscopy to Measure the Band Gap of a Semiconductor,” *Stanford University, Stanford*, **2017**.
- [55] F. Artizzu, „Near-Infrared Luminescent Lanthanide Complexes of Quinolinol Ligands: Structure/Properties Relationship,” *Research Gate*, **2008**.
- [56] G. Yang, S. J. Park, „Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review,” *Materials*, **2019**, 12 (7).
- [57] K. Byrappa, N. Keerthiraj, S. M. Byrappa, „Hydrothermal Growth of Crystals—Design and Processing,” *Handbook of Crystal Growth (Second Edition)*, **2015**, 535-575.
- [58] W. Lv, W. He, X. Wang, Y. Niu, H. Cao, J. H. Dickerson, Z. Wang, „Understanding the oriented-attachment growth of nanocrystals from an energy point of view: a review,” *Nanoscale*, **2014**, 6 (5), 2531-2547.
- [59] Z. Huo, C. Chen, D. Chu, H. Li ir Y. Li, „Systematic Synthesis of Lanthanide Phosphate Nanocrystals,” *Chemistry – A European Journal*, **2007**, 13 (27).
- [60] B. Gilbert, H. Zhang, F. Huang, M. P. Finnegan, G. A. Waychunas, J. F. Banfield, „Special phase transformation and crystal growth pathways observed in nanoparticles,” *Geochemical Transactions*, **2003**, 4 (1).
- [61] Z. Wang, X. Shi, X. Wang, Q. Zhu, B.-N. Kim, X. Sun, J.-G. Li, „Breaking the strong 1D growth habit to yield quasi-equiaxed REPO_4 nanocrystals (RE = La–Dy) via solvothermal reaction and investigation of photoluminescence,” *Royal society of chemistry*, **2018**, 20, 796-806.

- [62] B. Abécassis, F. Lerouge, F. Bouquet, S. Kachbi, M. Monteil, P. Davidson, „Aqueous Suspensions of GdPO₄ Nanorods: A Paramagnetic Mineral Liquid Crystal,” *The Journal of Physical Chemistry B*, **2012**, 116 (25), 7590-7595.
- [63] W. Ren, G. Tian, L. Zhou, W. Yin, L. Yan, S. Jin, Y. Zu, S. Li, Z. Gu, Y. Zhao, „Lanthanide ion-doped GdPO₄ nanorods with dual-modal bio-optical and magnetic resonance imaging properties,” *Nanoscale*, **2012**, 4 (12), 3754-3760.
- [64] S. Vyčaitė, „Sidabro nanodarinių, susintetintų poliolių terpėje, optinės savybės ir taikymai,” Kaunas, **2020**.
- [65] G. H. Sonawane, S. P. Patil, S. H. Sonawane, „Nanocomposites and Its Applications,” *Applications of Nanomaterials*, **2018**, 1-22.
- [66] Hydrothermal Synthesis Reactor [interaktyvus], Shilpa enterprises, [žiūrėta 2025 gegužės 17 d.]. Prieiga internete: <https://shilpent.com/hydrothermal-autoclave-reactor/30-hydrothermal-synthesis-reactor.html>.

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

ANASTASIJA LOSENKOVA

Europio ir terbio jonais legiruotų gadolinio fosfato aerogelių sintezė hidroterminiu metodu

Aerogeliai sulaukia vis daugiau mokslininkų dėmesio dėl jų struktūros. Aerogelių poros suteikia jiems daug unikalių savybių – mažą tankį, didelį paviršiaus plotą, mažą šilumos laidumą. Šios savybės pritaikomos daugelyje sričių, pavyzdžiui, aeronautikoje, farmacijoje ar žemės ūkyje. Daug dėmesio sulaukia gadolinio fosfatų aerogeliai, kurie yra stabilūs, netoksiški, turi magnetinių savybių, todėl yra naudojami medicinoje. Pastaruoju metu siekiama apjungti gadolinio magnetines savybes su kitų lantanoidų optinėmis savybėmis, dėl to gadolinio fosfatas legiruojamas optiškai aktyviais lantanoidais.

Šio darbo metu hidroterminiu metodu buvo sintetinami europiu ir terbiu legiruoti gadolinio fosfato aerogeliai. Iš pradžių atrinktas optimaliausias reagentų molinis santykis – $\langle \text{Gd} \rangle : \langle \text{P} \rangle = 1:1,2$, kadangi aerogelio sintezei reikalingi kuo ilgesni siūlai. Vėliau nustatytas optimaliausias gelio tūris – 10 ml ir kaitinimo temperatūra (915 °C). Iš pradžių europis ir terbis buvo įterpiami atskira, o vėliau kartu, fiksuojant vieno iš šių lantanoidų koncentraciją. Didinant Eu^{3+} ir Tb^{3+} koncentraciją aerogelyje nustatyta, kad liuminescencijos smailių intensyvumas didėjo iki tam tikros koncentracijos. Esant dideliems Eu^{3+} ir Tb^{3+} kiekiams pradeda reikštis nespindulinė relaksacija, kurios metu energija neskleidžiama šviesos pavidalu. Tai parodo didėjantis energijos pernašos efektyvumas, kuris didėja didėjant įterpto lantanoido jonų kiekiui. Nespindulinė relaksacija lemia silpnesnę aerogelių emisiją, greitesnį sužadintų dalelių gesimo laiką bei mažesnę kvantinę našumą.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

ANASTASIJA LOSENKOVA

Synthesis of Europium and Terbium Doped Gadolinium Phosphate Aerogels via Hydrothermal Method

Aerogels are attracting increasing attention from scientists due to their structure. The pores give aerogels unique properties – low density, large surface area, low thermal conductivity. Due to these properties aerogels are applicable in many fields, for example, in aeronautics, pharmacy or agriculture. Gadolinium phosphate aerogels are receiving much attention in medicine, because they are stable, non-toxic, have magnetic properties. Recently, there have been attempts to combine the magnetic properties of gadolinium with the optical properties of other lanthanides, which is why gadolinium phosphate is doped with optically active lanthanides.

In this work, europium and terbium doped gadolinium phosphate aerogels were synthesized via hydrothermal method. Initially, the optimal molar ratio of reagents was selected – $\langle \text{Gd} \rangle : \langle \text{P} \rangle = 1:1.2$, since long nanowires are required for aerogel synthesis. Later, the optimal gel volume – 10 ml and the heating temperature (915 °C) were determined. Initially, europium and terbium were introduced separately, and later together, keeping constant the concentration of one of these lanthanides. By increasing the concentration of Eu^{3+} and Tb^{3+} in the aerogel, it was found that the intensity of the luminescence peaks increased up to a certain concentration. With large amounts of Eu^{3+} and Tb^{3+} , non-radiative relaxation begins to occur, during which energy is not emitted in the form of light. This is shown by the increasing efficiency of energy transfer, which increases with increasing amount of introduced lanthanide ions. Non-radiative relaxation leads to weaker emission of aerogels, faster decay time and lower quantum efficiency.