

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

OLGA OPUCHOVIČ

DARNIOSIOS CHEMIJOS VYSTYMAS DAUGIAFUNKCINIAMS GELEŽIES
NEORGANINIAMS JUNGINIAMS GAUTI

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, Chemija (03 P)

Vilnius, 2018

Disertacija rengta 2014–2018 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija 03P).

Disertacija ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje:

Pirmininkas:

prof. habil. dr. Albertas Malinauskas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Nariai:

prof. dr. Ingrida Ancutienė (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. dr. Anja-Verena Mudring (Stokholmo universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. dr. Rasa Pauliukaitė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. habil. dr. Gintaras Valušis (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija bus ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2018 m. rugsėjo 14 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto Neorganinės chemijos auditorijoje.

Adresas: Naugarduko g. 24, LT-03225 Vilnius, Lietuva. Tel. (8 5) 219 3108. Faksas (8 5) 233 0987.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2018 m. liepos ... d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir FTMC bibliotekose bei VU interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

OLGA OPUCHOVIČ

SUSTAINABLE CHEMISTRY APPROACH TO OBTAIN
MULTIFUNCTIONAL IRON-BASED INORGANIC COMPOUNDS

Summary of doctoral dissertation
Physical Sciences, Chemistry (03 P)

Vilnius, 2018

The dissertation was carried out from 2014 to 2018 at Vilnius University.

Scientific supervisor:

Prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry 03P).

The official discussion will be held at the public meeting of the Evaluation Board:

Chairman:

Prof. Habil. Dr. Albertas Malinauskas (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Members:

Prof. Dr. Ingrida Ancutienė (Kaunas University of Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Prof. Dr. Anja-Verena Mudring (Stockholm University, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Prof. Dr. Rasa Pauliukaitė (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Chemistry - 03 P).

Prof. Habil. Dr. Gintaras Valušis (Center for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Physics - 02 P).

The official discussion will be held on 14 September 2018 at 2 p.m. at the public meeting of the Evaluation Board at the Auditorium of Inorganic Chemistry of Faculty of Chemistry and Geosciences of Vilnius University.

Address: Naugarduko 24, LT-032258, Vilnius, Lithuania. Tel. 2193108. Fax: 2330987

The summary of doctoral dissertation was distributed on the ... of July 2018.

The dissertation is available at the Library of Vilnius University and Center for Physical Sciences and Technology and online at www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

IVADAS

Įvairūs geležies oksidų pigmentai buvo naudojami nuo antikos laikų ir yra naudojami iki dabar. Pavyzdžiui, hematitas yra seniausias geležies oksido mineralas bei labai svarbus pigmentas. Geležies neorganiniai junginiai yra svarbūs ne tik dailėje, bet ir užima svarbią vietą moderniaame pasaulyje. Jie yra naudojami optikoje, magnetoptikoje, mikrobangų prietaisuose. Pigmento spalvą lemia jo sudėtyje esantys chromoforai, kurie neorganiniuose junginiuose dažniausiai būna kintamo oksidacijos laipsnio metalų jonai. Nepaisant didelės neorganinių dažančių medžiagų įvairovės, naujų savybių turinčių pigmentų kūrimas nuolatos domina gamintojus. Keraminiai pigmentai ypač svarbūs dėl naujų technologinių galimybių kuriant įvairesnius pigmentų atspalvius. Naujų, netoksiškų, didelio terminio stabilumo keraminių pigmentų gavimas susijęs su naujų struktūrų, naujų cheminių sudėčių ir sintezės metodų, kur būtų naudojamos mažiau toksiškos bei ekonomiškios medžiagos, paieška. Geležies oksidiniai pigmentai dėl jų netoksiškumo, gero cheminio stabilumo, terminio patvarumo, plačios spalvinės paletės ir nedidelės kainos yra labai svarbūs šiuolaikinėje pigmentų pramonėje ir technologijose. Dauguma neorganinių pigmentų, skirtų stiklui, glazūroms bei keramikai, savo sudėtyje turi tokių toksiškų elementų kaip kadmio, kobalto, švino ir chromo. Pastaraisiais metais, siekiant išvengti šių elementų, naudojami lantanoidų oksidai, tokie kaip LaFeO_3 , $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (čia Ln = Gd, La, Yb, Tm, Lu), HoFeO_3 , ErFeO_3 , NdFeO_3 ir SmFeO_3 . Lantanoidų geležies granatai nebuvo panaudoti kaip keraminiai pigmentai. Pigmento spalva, dalelių dydis, atsparumas rūgštims, šarmams ar abrazyvinėms medžiagoms priklauso ne tik nuo struktūros, bet ir nuo sintezės metodo. Galutinio junginio kristališkumas, kristalų forma, dydis, dydžio pasiskirstymas ir fazinis grynumas taip pat priklauso nuo junginio sintezės sąlygų. Dėl nedidelės kainos ir paprasto medžiagų paruošimo mišriems geležies oksidams sintetinti vis dar taikomas kietafazių reakcijų metodas. Tačiau norint gauti vienfazius junginius šiuo metodu sintezės temperatūra turi būti didesnė nei 1 000 °C. Darniosios chemijos metodai, tokie kaip zolių-gelių metodas, gali būti naudojamas siekiant išvengti šių kietafazių reakcijų trūkumų.

Magnetinės medžiagos tapo neatsiejama mūsų šiuolaikinio modernaus gyvenimo dalimi. Pagrindinės garso ir vaizdo įrangos, telefonų, virtuvės prietaisų, mikrobangų krosnelių dalys yra magnetinės. Magnetiniai diskai yra naudojami informacijai įrašyti ir nuskaityti, standieji diskai yra naudojami informacijai saugoti.

Ferimagnetiniai retųjų žemių elementų geležies granatai tyrinėjami dėl savo unikalių magnetinių ir magnetooptinių savybių. Pastarosios savybės lėmė šių junginių platų taikymą. Norint gauti norimos sudėties junginį ir valdyti jo tokias magnetines savybes kaip koercinis lauko stipris, soties įmagnetėjimas bei kt., būtina valdyti ir patį sintezės procesą.

Pagrindinis šio darbo tikslas buvo sukurti darniosios chemijos metodus įvairiems daugiafunkciniams geležies neorganiniams junginiams sintetinti ir ištirti jų tinkamumą keraminių pigmentų bei magnetinių medžiagų panaudojimui. Šiam tikslui įgyvendinti buvo suformuluoti tokie disertacijos uždaviniai:

1. Susintetinti ir apibūdinti istorinį hematito pigmentą ir keramines glazūras.
2. Susintetinti ir apibūdinti naujus pigmentus $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ir LnFeO_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$) ir keramines glazūras.
3. Susintetinti ir apibūdinti $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Sm-Lu}$) granatus, ištirti jų magnetines savybes.
4. Susintetinti ir apibūdinti $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ granatų miltelius ir dangas.

1. EKSPERIMENTO METODIKA

Visi junginiai buvo susintetinti vandeniniu zolių-gelių metodu. Dangos paruoštos pamerkimo būdu. Naudoti tyrimo metodai: terminė analizė, Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD), dinaminė šviesos sklaida (DLS), skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM), ultravioletinės / regimosios spinduliuotės spektroskopija, spalvinių koordinačių nustatymas, infraraudonoji spektroskopija, Mesbauerio spektroskopija, magnetinės histerezės matavimai.

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

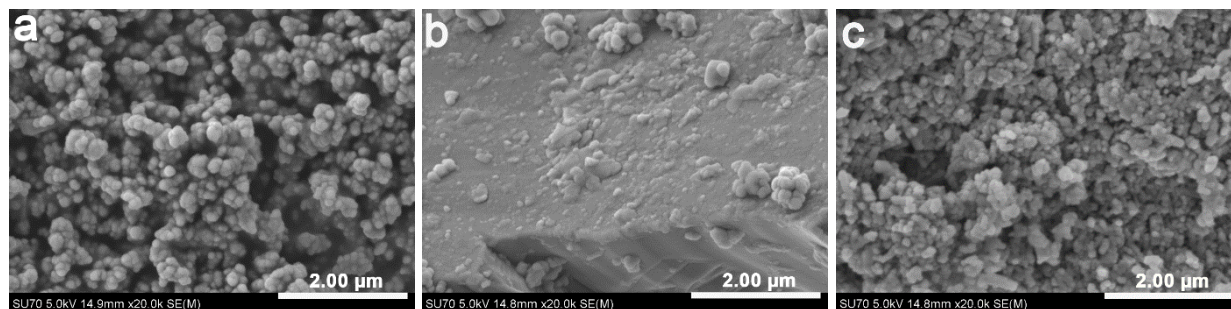
2.1. Komercinių ir susintetintų raudonojo geležies (III) oksido pigmentų sintezė, apibūdinimas, glazūrų gamyba

Šiame skyriuje apibūdinami trys komerciniai ir zolių-gelių metodu susintetinti geležies (III) oksido pigmentai.

2.1.1. Komercinių raudonojo geležies (III) oksido pigmentų apibūdinimas

Ištyrus tris komercinius pigmentus (šviesesnį, tamsesnį ir degtą geležies (III) oksidus) Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu (disertacijoje 6.1 paveikslas)

paaikškėjo, kad dviejų pigmentų fazinė sudėtis atitinka standartinę sintetinio hematito difraktogramą, tačiau pigmentas, apibūdinamas kaip tamsesnis geležies (III) oksidas, savo sudėtyje turėjo nedidelį kiekį heksagoninio kvarco bei nenustatytos sudėties junginio. Trečiojo pigmento, apibūdinto kaip degtas geležies (III) oksidas, Rentgeno spindulių difraktograma parodė, kad vyraujanti fazė yra heksagoninis kvarcas SiO_2 , o tai galėjo nulemti kitokį šio pigmento atspalvį. Pigmentų dalelių dydis nustatytas SEM ir DLS metodais. SEM nuotraukos pateiktos 1 pav.



1 pav. Šviesesnio (a), tamsesnio (b) ir degtojo (c) geležies (III) oksidų SEM nuotraukos.

Iš 1 pav. pateiktų SEM nuotraukų matyti, kad šviesesnis geležies (III) oksidas sudarytas iš sferinių apie $0,1 \mu\text{m}$ dydžio dalelių, o tamsesnis geležies (III) oksidas – iš plokštuminių dalelių, kurių paviršius padengtas $0,3 \mu\text{m}$ dydžio dalelėmis (1b pav.). Degtas geležies (III) oksidas sudarytas iš $20\text{--}50 \mu\text{m}$ dydžio dalelių, kurios yra sudarytos iš mažesnių $0,05\text{--}0,1 \mu\text{m}$ dydžio dalelių, matomų 1c pav.

DLS metodu gautas dalelių pasiskirstymas (disertacijoje 6.3 paveikslas) taip pat atskleidė mažėjantį pigmentų dalelių dydį tamsesnio, šviesesnio bei degto geležies (III) oksido eilėje. Skirtingą šviesesnio bei tamsesnio geležies (III) oksido atspalvį galėjo nulemti skirtingas pigmentų dalelių dydis ir nedidelis kitų fazių kiekis. O degtas geležies (III) oksidas nuo kitų dviejų pigmentų labai skiriasi tiek savo fazine sudėtimi, tiek dalelių dydžiu, todėl pigmentas pasižymi kiek kitokiu atspalviu.

2.1.2. Glazūrų paruošimas ir gamybos parametrų optimizavimas su komerciniu raudonojo geležies (III) oksido pigmentu

Šviesesnis geležies (III) oksidas buvo pasirinktas keraminių glazūrų gamybos parametrų optimizuoti. Glazūros buvo lydamos $800, 900$ bei $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrose 30 arba 60 min, keliant temperatūrą $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ greičiu, džiovinant arba nedžiovinant prieš

lydymą. Glazūrų gamybos sąlygos pateiktos 1 lentelėje, o jų skaitmeninė nuotrauka disertacijos 6.4 paveiksle.

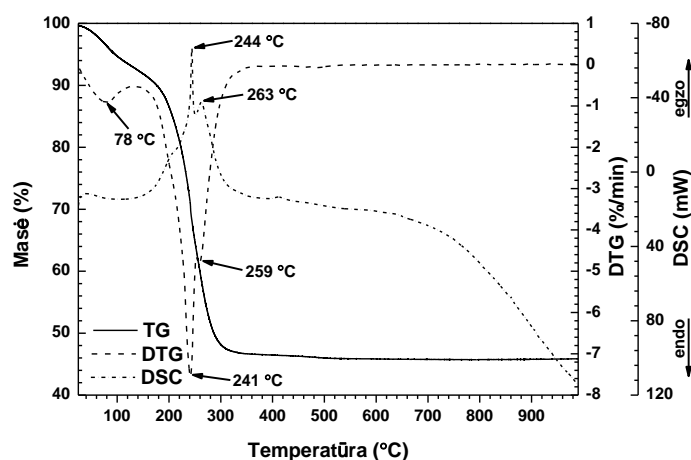
1 lentelė. Glazūrų su šviesesniu geležies (III) oksidu gaminimo sąlygos.

Glazūros žymėjimas	Temperatūra, °C	Išlaikymo trukmė, min	Pigmento kiekis, %	Džiovinata/nedžiovinata
a	800	60	5	džiovinata
b	800	60	10	džiovinata
c	800	60	5	nedžiovinata
d	800	60	10	nedžiovinata
e	900	60	5	nedžiovinata
f	900	30	5	džiovinata
g	900	30	5	nedžiovinata
h	900	30	5	džiovinata
i	1000	60	5	džiovinata
j	1000	60	10	džiovinata
k	1000	60	5	nedžiovinata
l	1000	60 <td 10	nedžiovinata	

Buvo nustatyta, kad svarbiausi veiksniai, lemiantys glazūrų kokybę, buvo jų išlydimo temperatūra ir pigmento kiekis. Geriausios kokybės glazūros buvo gautos 1 000 °C temperatūroje su 5 % pigmento.

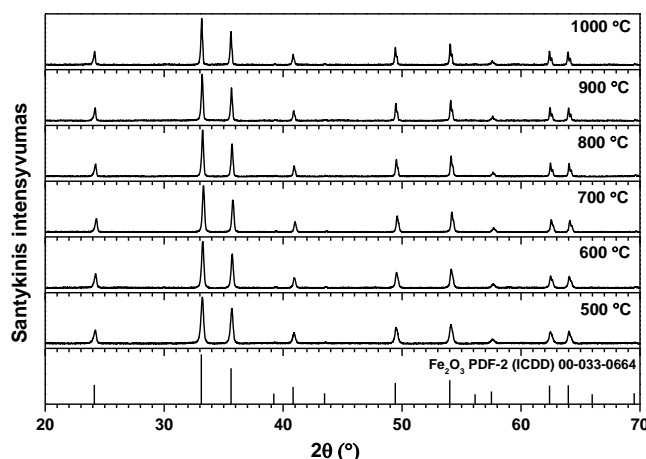
2.1.3. Istorinio hematito pigmento sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas

Fe₂O₃ pigmentai buvo sintetinti vandeniniu zolių-gelių metodu. Išdžiovintas Fe–O gelis buvo tiriamas termogravimetrija (TG), diferencine termogravimetrija (DTG) ir diferencine skenuojančia kalorimetrija (DSC). TG/DTG/DSC kreivės pateiktos 2 pav.



2 pav. Fe–O gelio TG/DTG/DSC kreivės.

Gautų junginių XRD duomenys pateikti 3 pav.



3 pav. Fe–O gelių, kaitintų skirtingose temperatūrose, Rentgeno spindulių difraktogramos.

Masės netekties kreivėje (2 pav.) matomi du pagrindiniai masės mažėjimo etapai. Pirmasis sumažėjimas yra stebimas iki 150 °C temperatūros ir yra susijęs su paviršinės drėgmės pašalinimu, o antrasis – 150–325 °C temperatūroje ir, kaip manoma, yra susijęs su susidariusių organinių kompleksų skilimu. DSC matavimai patvirtina gautus rezultatus. Toliau gauti geliai buvo iškaitinti 500, 600, 700, 800, 900 ir 1 000 °C temperatūrose. Neatsižvelgiant į kaitinimo temperatūrą, visų susintetintų pigmentų fazinė sudėtis atitiko standartinio hematito sudėtį (3 pav.).

SEM rezultatai (disertacijoje 6.7 paveikslas) atskleidė, kad keliant gelių kaitinimo temperatūrą, susintetintų Fe₂O₃ pigmentų dalelės didėja, o jų forma keičiasi iš sferinių į plokštumines. Difuzinio atspindžio spektruose (disertacijoje 6.8 paveikslas) 400–600 nm intervale buvo matoma plati absorbcijos juosta. Esant aukštesnei pigmento sintezės temperatūrai absorbcijos juosta slenkasi į ilgesnių bangų pusę. Fe³⁺ junginiai pasižymi tam tikromis spalvinėmis savybėmis, o jų absorbcijos spektruose stebima sugertis dėl trijų tipų elektronų šuolių: d-d šuolių, ligando-metalo šuolių su krūvio pernaša ir porų sužadavimo, kuris vyksta dėl vienalaikio magnetinių Fe³⁺ gretimų katijonų sužadavimo. Nustatytos pigmentų CIE L^* , a^* , b^* spalvinės koordinatės, kur L^* yra šviesumas ($L^* = 0$ juoda, $L^* = 100$ balta), a^* yra žalia(-)/raudona(+) ašis, o b^* mėlyna(-)/geltona(+) ašis, pateiktos 2 lentelėje.

2.1.4. Glazūrų gamyba su susintetintu istoriniu hematito pigmentu

Susintetinti skirtingi raudoni keraminiai pigmentai buvo panaudoti keraminių glazūrų gamybai. Glazūrų žymėjimas pateiktas 3 lentelėje.

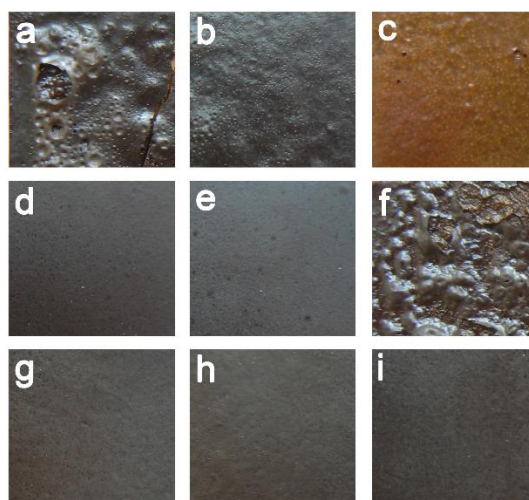
2 lentelė. Fe₂O₃ pigmentų, gautų skirtingose temperatūrose, CIE *L**, *a**, *b** spalvinės koordinatės.

Pigmento sintezės temperatūra	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>
500 °C	46,88	14,63	8,89
600 °C	47,78	15,85	9,51
700 °C	46,07	12,95	5,48
800 °C	46,10	13,87	5,53
900 °C	45,51	5,62	0,64
1000 °C	44,48	2,06	-1,10

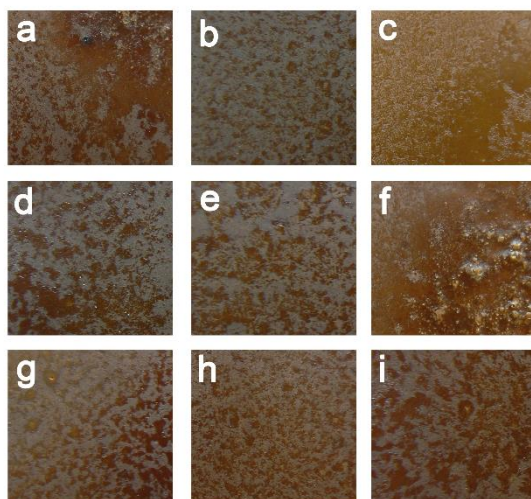
3 lentelė. Glazūrų gamyboje naudoti pigmentai.

Glazūros žymėjimas	Pigmentas
a	Šviesusis geležies (III) oksidas
b	Tamsusis geležies (III) oksidas
c	Degtas geležies (III) oksidas
d	Raudonoji ochra, iškaitinta 500 °C temperatūroje
e	Raudonoji ochra, iškaitinta 600 °C temperatūroje
f	Raudonoji ochra, iškaitinta 700 °C temperatūroje
g	Raudonoji ochra, iškaitinta 800 °C temperatūroje
h	Raudonoji ochra, iškaitinta 900 °C temperatūroje
i	Raudonoji ochra, iškaitinta 1 000 °C temperatūroje

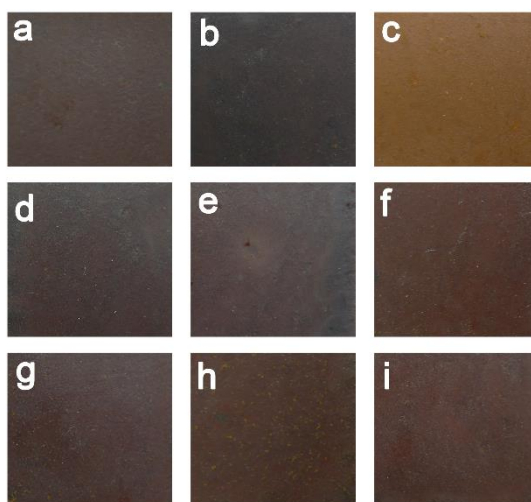
Skaitmeninės glazūrų nuotraukos pateiktos 4–6 paveiksluose.



4 pav. Glazūrų, išdegtų 800 °C temperatūroje ir pagamintų su skirtingais pigmentais, skaitmeninė nuotrauka.



5 pav. Glazūrų, išdegtų 900 °C temperatūroje ir pagamintų su skirtingais pigmentais, skaitmeninė nuotrauka.



6 pav. Glazūrų, išdegtų 1 000 °C temperatūroje ir pagamintų su skirtingais pigmentais, skaitmeninė nuotrauka.

Terakotos plokštelės, kuriose nebuvo naudotas pigmentas, nepasižymėjo raudonu atspalviu (disertacijoje 6.12 pav.). Todėl buvo padaryta išvada, kad pradinis pigmentas yra labai svarbus siekiant gauti aukštos kokybės keramines glazūras. Glazūrų kokybei taip pat labai svarbi išlydymo temperatūra.

1 000 °C temperatūroje išlydytų glazūrų spalvinės koordinatės pateiktos 4 lentelėje. Visi pigmentai, išskyrus degtąjį geležies (III) oksidą ir pavyzdžius be pigmento, pasižymėjo aukštesne parametro a^* verte nei b^* . Įdomu tai, kad neatsižvelgiant į panaudotą pigmentą, visi glazūruoti paviršiai pasižymėjo panašiomis L^* , a^* ir b^* vertėmis.

4 lentelė. 1 000 °C temperatūroje išlydytų glazūrų CIE L^* , a^* ir b^* spalvinės koordinatės.

Pigmentas, naudotas glazūrai	L^*	a^*	b^*
Šviesesnis geležies (III) oksidas	35,13	7,85	4,53
Tamsesnis geležies (III) oksidas	35,44	7,16	3,89
Degtas geležies (III) oksidas	45,16	13,87	17,82
Raudonoji ochra, iškaitinta 500 °C temperatūroje	35,56	7,73	4,10
Raudonoji ochra, iškaitinta 600 °C temperatūroje	36,38	8,94	4,99
Raudonoji ochra, iškaitinta 700 °C temperatūroje	35,40	8,46	4,93
Raudonoji ochra, iškaitinta 800 °C temperatūroje	35,02	8,30	4,78
Raudonoji ochra, iškaitinta 900 °C temperatūroje	33,37	7,50	4,78
Raudonoji ochra, iškaitinta 1000 °C temperatūroje	34,22	8,35	4,91
Be pigmento	45,60	13,42	22,08

2.2. $Ln_3Fe_5O_{12}$ ir $LnFeO_3$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Tb$) sintezė zolių-gelių metodu, jų apibūdinimas ir glazūrų gamyba

2.2.1. $Ln_3Fe_5O_{12}$ ir $LnFeO_3$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Tb$) sintezė zolių-gelių metodu ir jų apibūdinimas

Nd–Fe–O (P1), 3Nd–5Fe–O (P2), Tb–Fe–O (P3), 3Tb–5Fe–O (P4), Pr–Fe–O (P5), 3Pr–5Fe–O (P6), Ce–Fe–O (P7) ir 3Ce–5Fe–O (P8) gelių, kaitintų 10 val. 1000 °C temperatūroje ore, Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai atskleidė (disertacijoje 7.1 paveikslas), kad ne visi gauti junginiai buvo vienfaziai. Apibendrinti Rentgeno spindulių difrakcijos duomenys pateikti 5 lentelėje.

Norint gauti $Nd_3Fe_5O_{12}$ granato fazę, buvo pasirinktos ir kitos 3Nd–5Fe–O gelio kaitinimo temperatūros. XRD matavimai (disertacijoje 7.2 paveikslas) parodė, kad visais atvejais buvo gautas $NdFeO_3$ bei Fe_2O_3 fazių mišinys.

Gauti Nd–Fe pigmentai buvo sudaryti iš aglomeruotų, maždaug 0,5 μm dydžio darinių (disertacijoje 7.3 paveikslas). Vienfazis $Tb_3Fe_5O_{12}$ sudarytas iš sferinių apie 0,5 μm dydžio dalelių. Skirtingos kiekybinės sudėties Pr–Fe–O gelių, iškaitintų 1 000 °C temperatūroje, paviršiaus morfologija panaši į Nd–Fe pigmentų. Sintezės produktų paviršius sudarytas iš plokštuminių aglomeruotų dalelių. Cerio turintys pigmentai pasižymėjo visiškai kitokia paviršiaus morfologija. Abu pigmentai sudaryti iš smulkių apie 100–200 nm dydžio dalelių.

5 lentelė. Pigmentų fazinė sudėtis.

Bandinys	Norima fazė	Nustatytos fazės
P1	NdFeO ₃	NdFeO ₃ ir Fe ₂ O ₃
P2	Nd ₃ Fe ₅ O ₁₂	3NdFeO ₃ ir Fe ₂ O ₃
P3	TbFeO ₃	TbFeO ₃ ir Tb ₃ Fe ₅ O ₁₂
P4	Tb ₃ Fe ₅ O ₁₂	Tb ₃ Fe ₅ O ₁₂
P5	PrFeO ₃	PrFeO ₃
P6	Pr ₃ Fe ₅ O ₁₂	3PrFeO ₃ ir Fe ₂ O ₃
P7	CeFeO ₃	CeO ₂ ir Fe ₂ O ₃
P8	Ce ₃ Fe ₅ O ₁₂	CeO ₂ ir Fe ₂ O ₃

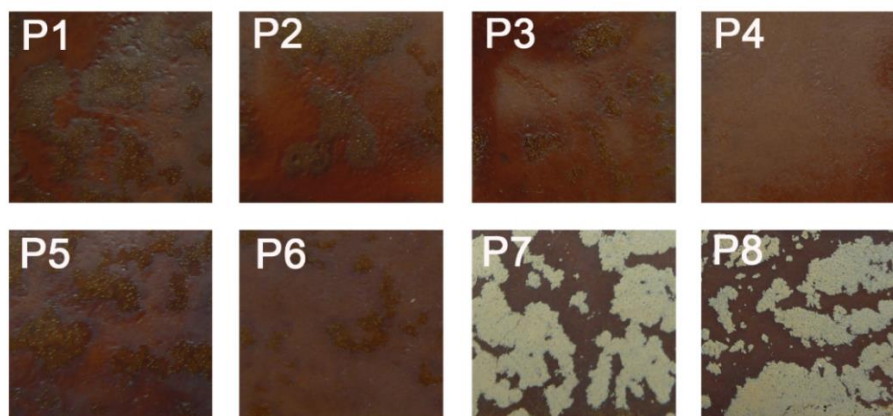
2.2.2. Glazūrų gamyba su Ln₃Fe₅O₁₂ ir LnFeO₃ (Ln = Ce, Pr, Nd, Tb) pigmentais

Visi susintetinti pigmentai buvo panaudoti keraminių glazūrų gamyboje. Pigmentų ir jų glazūrų CIE L^* , a^* , b^* spalvinės koordinatės pateiktos 6 lentelėje.

6 lentelė. Pigmentų bei glazūrų CIE L^* , a^* ir b^* spalvinės koordinatės.

Bandinys	Pigmentas			Glazūra		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
P1	50,12	15,56	12,37	38,35	7,94	6,03
P2	47,57	12,39	9,09	38,80	8,24	4,59
P3	50,90	10,40	11,76	40,90	11,54	8,94
P4	50,92	6,71	11,38	39,89	11,82	8,60
P5	50,85	15,66	14,58	39,77	10,85	9,19
P6	47,14	10,17	6,78	38,92	12,48	11,28
P7	45,90	10,95	3,56	58,35	4,22	17,47
P8	45,32	10,53	2,98	53,37	5,20	15,99
Be pigmento	-	-	-	45,60	13,42	22,08

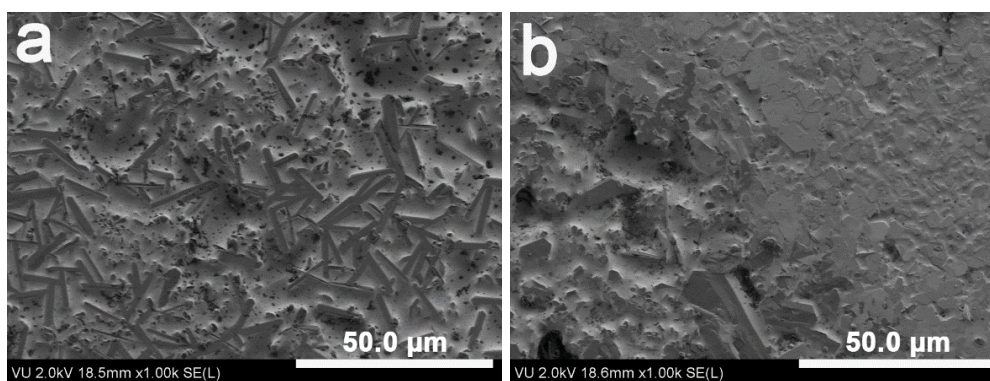
Visos pagamintos glazūros, išskyrus tas, kurių sudėtyje buvo cerio, pasižymėjo tamsesne spalva negu pats pigmentas. Didžiausias a^* ir b^* parametrų vertes turi P1 ir P5 pigmentai. Nepaisant to, kad P1 pigmentas turi nedidelį kiekį sintetinio hematito priemaišų, abu šie pigmentai yra perovskito struktūros junginiai. Vienfazis terbio geležies granatas (P4), pasižymi mažiausia parametro a^* verte. Glazūros su cerio pigmentu taip pat pasižymėjo mažiausia parametro a^* verte. Kitų glazūrų, išskyrus su neodimio pigmentu, parametro a^* vertė labai panaši ir nepriklauso nuo pigmento sudėties. 7 pav. pateikta glazūrų skaitmeninė nuotrauka.



7 pav. Skaitmeninė glazūrų, gautų su susintetintais geležies ir lantanoidų oksidiniai pigmentais P1–P8, nuotrauka.

Geriausios kokybės glazūra buvo gauta su vienfaziu $Tb_3Fe_5O_{12}$. Paviršius pasidengęs tolygiai, o glazūra pasižymi rausvu/rudu atspalviu (7 pav.). Blogiausios kokybės glazūros buvo gautos su cerio turinčiais pigmentais. Šių glazūrų paviršiuje matomos susidariusios atskiros gelsvos spalvos sritys (7 pav. P7 ir P8).

Dviejų skirtingos kokybės glazūrų SEM nuotraukos pateiktos 8 pav. P4 glazūros paviršiuje yra tolygiai pasiskirsčiusios adatos formos kristalinės dalelės. Glazūros, savo sudėtyje turinčios cerio pigmento, paviršius yra sudarytas iš skirtingo dydžio netaisyklingos formos dalelių.



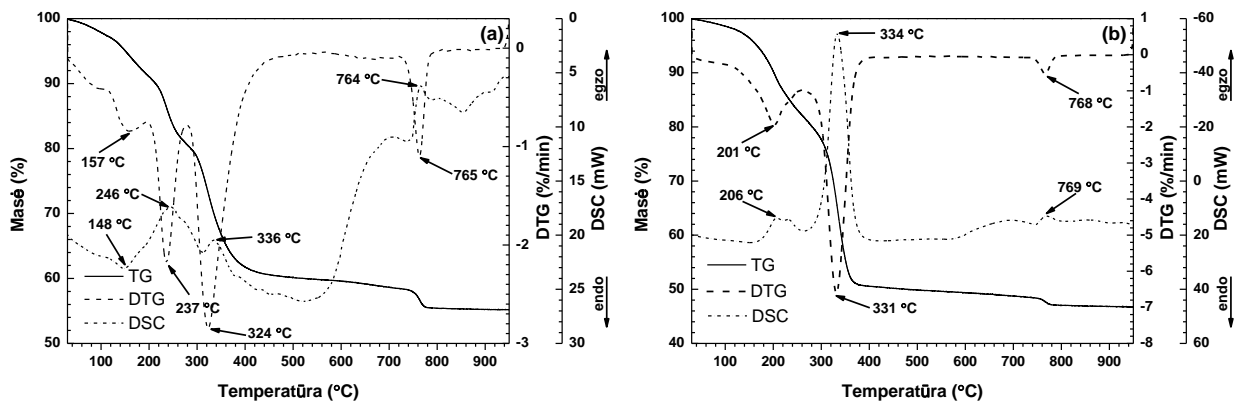
8 pav. Glazūrų su $Tb_3Fe_5O_{12}$ (a) ir CeO_2 bei Fe_2O_3 (b) pigmentais SEM nuotraukos.

2.3. Lantanoidų geležies granatų sintezės parametrų optimizavimas

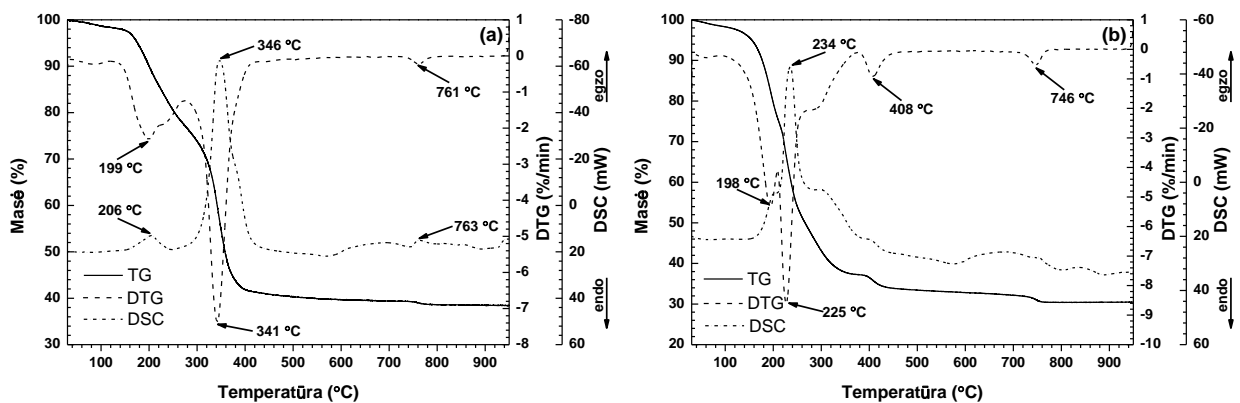
2.3.1. $Tb_3Fe_5O_{12}$ sintezė ir apibūdinimas

Lantanoidų geležies granatų sintezės parametrams optimizuoti buvo pasirinktas terbio geležies granatas. Mėginiai buvo sintetinami zolių-gelių metodu, naudojant du

skirtingus kompleksus sudarančius reagentus ir skirtingus jų kiekius. Tb–Fe–O gelių TG, DTG, DSC kreivės pateiktos 9 bei 10 paveiksluose.



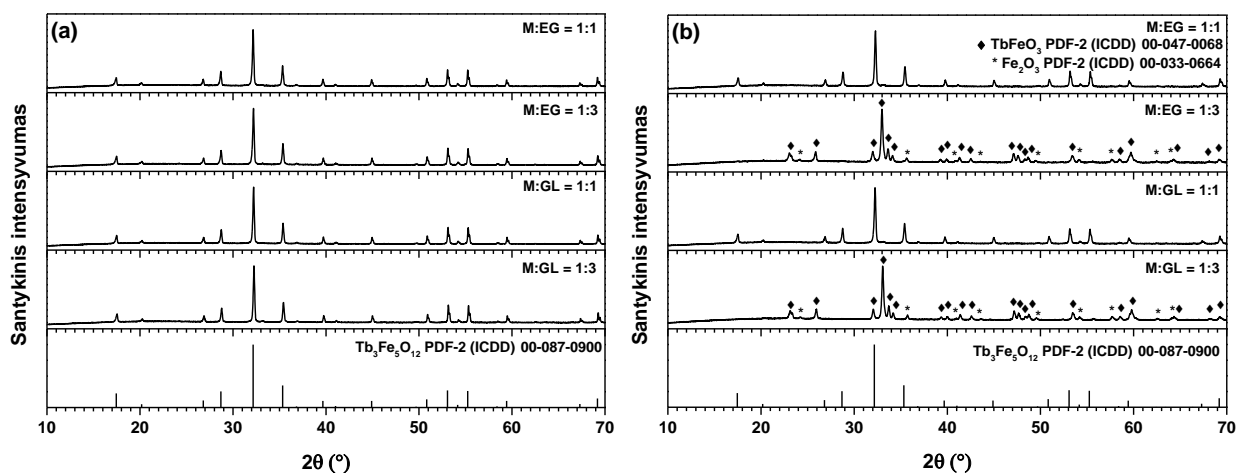
9 pav. Tb–Fe–O gelių, sintetintų su 1,2-etandiolu (EG) moliniu santykiu 1:1 (a) ir 3:1 (b) su visais metalo jonais, TG/DTG/DSC kreivės.



10 pav. Tb–Fe–O gelių, sintetintų su gliceroliu (GL) moliniu santykiu 1:1 (a) ir 3:1 (b) su visais metalo jonais, TG/DTG/DSC kreivės.

Kaip matyti iš 9 pav., abiem atvejais masė mažėja 200–400 °C temperatūrų intervale dėl vykstančio geliacijos proceso metu susidariusio komplekso terminio skilimo. Esant kompleksus sudarančio reagento ir metalo jonų moliniam santykiui 3:1, masė mažėja siauresniame intervale. Todėl manoma, kad gelis yra mažiau homogeniškas. Abiem atvejais paskutinis masės mažėjimo etapas gali būti susijęs su dekarbonizacijos ir mišrių metalų oksidų formavimosi procesais. Aukštesnė gelio skilimo temperatūra esant mažesniai glicerolio kiekiui parodo (10a pav.), kad šiuo atveju susiformavo patvaresnis kompleksas. Pagrindinis masės mažėjimas 225 °C temperatūroje, esant didesniai glicerolio kiekiui (10b pav.), gali būti susijęs su mėginyje likusiu nesureagavusiu gliceroliu.

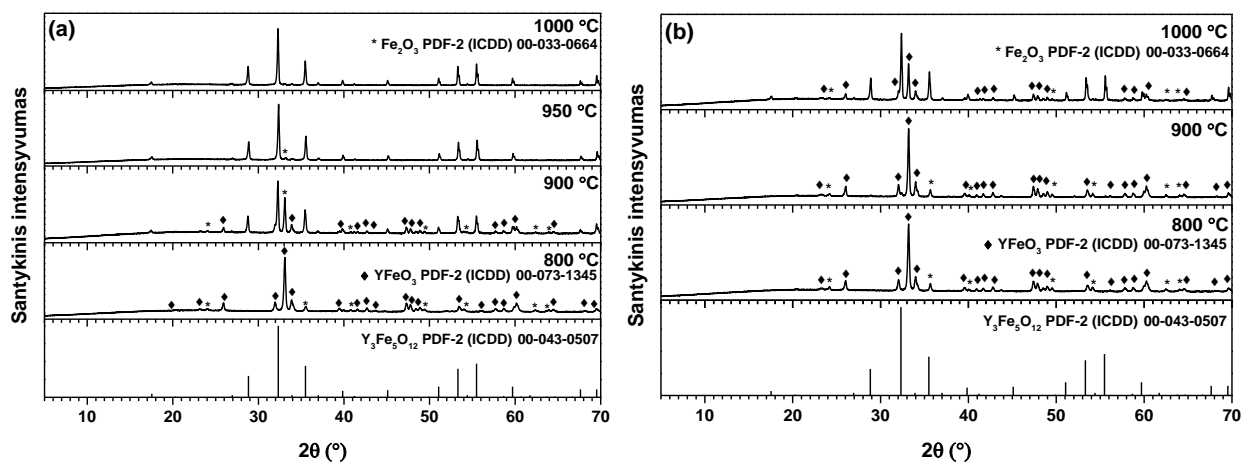
Tb–Fe–O gelių, kaitintų 1 000 °C bei 900 °C temperatūrose, Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 11 pav. Matyti, kad 1 000 °C temperatūroje vienfazis Tb₃Fe₅O₁₂ susiformavo visais atvejais, o 900 °C temperatūroje – tik esant moliniam santykiui 1:1. Todėl toks molinis santykis buvo pasirinktas geliams kaitinti 800 °C temperatūroje. Gauti rezultatai parodė (disertacijoje 8.5 paveikslas), kad šiuo atveju vyraujanti fazė taip pat buvo Tb₃Fe₅O₁₂, tačiau buvo matomas ir nedidelis kiekis TbFeO₃ pašalinės fazės.



11 pav. Tb–Fe–O gelių, susintetintų su gliceroliu ir 1,2-etandoliu moliniu santykiu 1:1 bei 3:1 su visais metalo jonais ir kaitintų 1 000 °C (a) ir 900 °C (b) temperatūrose 10 valandų, Rentgeno spindulių difraktogramos.

2.3.2. Y₃Fe₅O₁₂ sintezė ir apibūdinimas

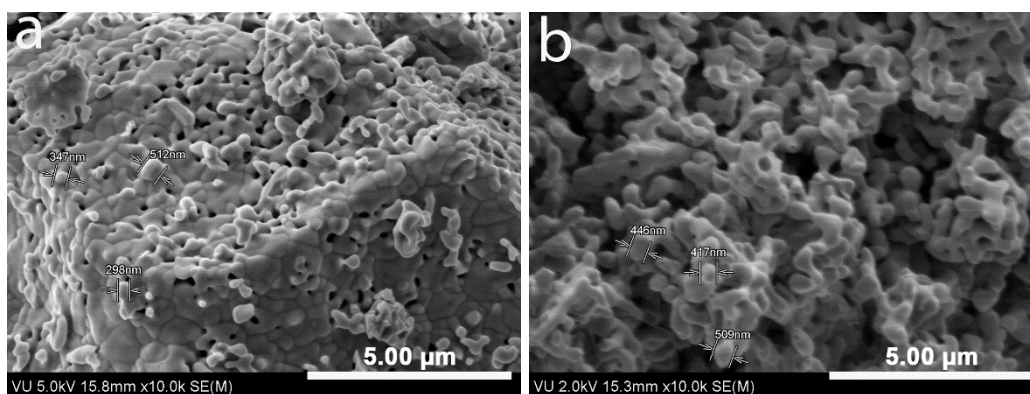
Itrio geležies granatas buvo sintetintas su gliceroliu ir 1,2-etandoliu moliniu santykiu 1:1 su visais metalo jonais. Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 12 pav.



12 pav. Y–Fe–O gelių, susintetintų su 1,2-etandoliu (a) ir gliceroliu (b) moliniu santykiu 1:1 su visais metalo jonais ir iškaitintų skirtingose temperatūrose 10 valandų, Rentgeno spindulių difraktogramos.

Vienfazis $Y_3Fe_5O_{12}$ granatas buvo gautas tik su 1,2-etandioliu 1 000 °C temperatūroje, o sintezę atliekant 950 °C temperatūroje susidarė nedidelės Fe_2O_3 priemaišos. Naudojant glicerolį vienfazio $Y_3Fe_5O_{12}$ granato gauti nepavyko.

YIG pavyzdžių, gautų su 1,2-etandioliu 950 °C bei 1 000 °C temperatūrose, SEM nuotraukos pateiktos 13 pav. Abu pavyzdžiai pasižymi panašia paviršiaus morfologija, dalelės yra aglomeruotos, maždaug 500 nm dydžio.

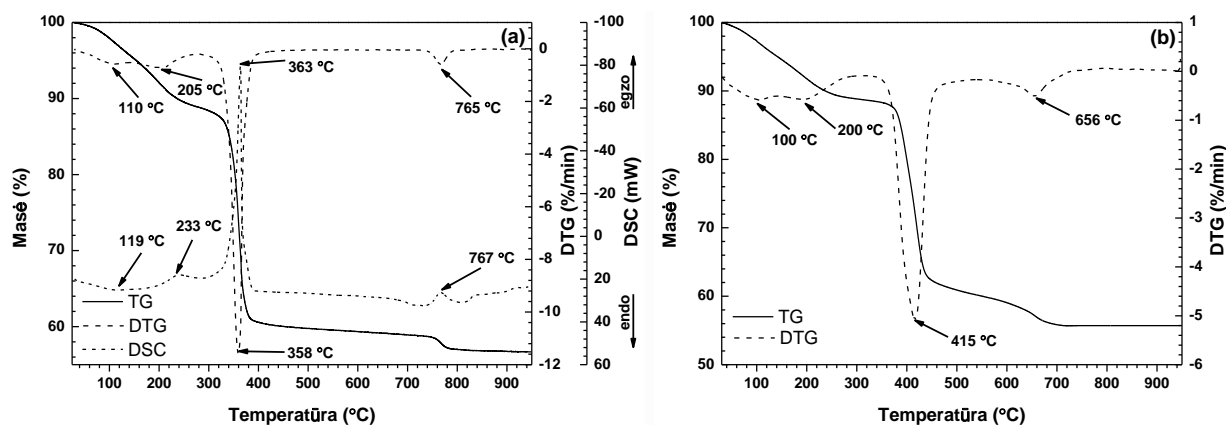


13 pav. YIG, gautų su 1,2-etandioliu 950 °C (a) ir 1 000 °C (b) temperatūrose, SEM nuotraukos.

2.4. $Ln_3Fe_5O_{12}$ ($Ln = Sm-Lu$) sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas

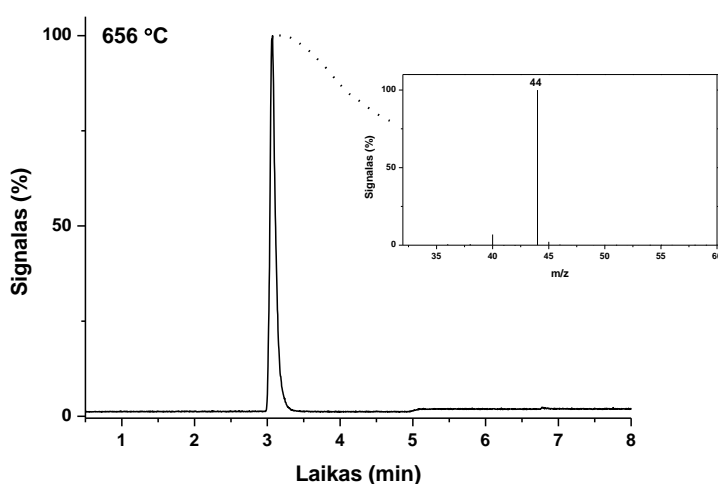
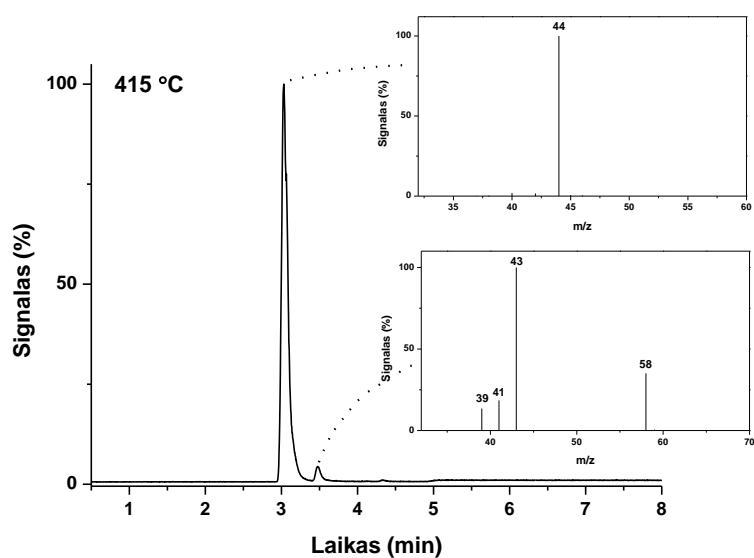
2.4.1. Apibūdinimas terminės analizės, XRD bei SEM metodais

Siekiant geriau suprasti galutinio produkto formavimąsi zolių-gelių proceso metu, Ho-Fe-O gelis buvo ištirtas terminės analizės metodu (14 pav.).



14 pav. Ho-Fe-O gelio TG, DTG, DSC kreivės oro (a) ir TG, DTG kreivės azoto (b) atmosferoje.

DTG kreivėje, gautoje oro atmosferoje, galima išskirti 4 pagrindinius masės mažėjimo etapus 110, 205, 358 ir 765 °C temperatūrose. Pirmasis yra susijęs su drėgmės pašalinimu iš gelio. 160–260 °C temperatūrų intervale stebimas egzoterminis signalas gali būti susijęs su organinių medžiagų skilimu ir tarpinių junginių formavimosi pradžia. Manoma, kad ryškus egzoterminis signalas 363 °C temperatūroje yra susijęs su geliacijos metu susiformavusių kompleksų skilimu, organinių grupių degimu ar koordinuoto etilenglikolio atskilimu. Panašios struktūros junginiuose 765 °C temperatūroje pradeda formuotis panašios struktūros mišrių metalų oksidai. Ho–Fe–O gelio TG, DTG kreivės azoto atmosferoje pateiktos 14b pav. 15 pav. pateiktos 415 ir 656 °C temperatūrose išsiskiriančių produktų dujų chromatogramos ir masių spektrai.



15 pav. Ho–Fe–O gelio kaitinimo azoto atmosferoje metu 415 ir 656 °C temperatūrose išsiskiriančių dujų, dujų chromatogramos ir masių spektrai.

Kaip matyti iš 15 pav., 415 °C temperatūroje išsiskiriantys produktai yra CO₂ (m/z signalas ties 44) ir acetonas CH₃COCH₃ (CH₃CO⁺ jono m/z signalas ties 43, CH₃COCH₃⁺ jono m/z signalas ties 58). O 656 °C temperatūroje matomas tik CO₂ išsiskyrimas (m/z signalas ties 44), susijęs su oksikarbonatų skilimu ir mišrių metalų oksidų susiformavimu. Pagrindiniai Ho–Fe–O gelio terminio skilimo produktai ore yra CO₂ ir labai nežymus acetono kiekis (disertacijoje 9.4 paveikslas).

Susintetintų lantanoidų geležies granatų Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai (disertacijoje 9.11 paveikslas) atskleidė, kad produktų fazinė sudėtis priklauso nuo sintezės temperatūros. Sm–Lu eilėje kraštinių lantanoidų geležies granatai buvo gauti skirtingose temperatūrose. Vienfazis Sm₃Fe₅O₁₂ buvo gautas 1 000 °C temperatūroje, o Lu₃Fe₅O₁₂ – 800 °C temperatūroje.

Naudojant *ImageJ* programą iš SEM nuotraukų buvo apskaičiuotas skirtingose temperatūrose gautų produktų dalelių dydis. Rezultatai pateikti 7 lentelėje.

7 lentelė. Vidutiniai dalelių dydžiai, apskaičiuoti iš SEM nuotraukų.

Gelis	Gelių, iškaitintų skirtingose temperatūrose, dalelių dydis (nm)		
	800 °C	900 °C	1000 °C
Sm–Fe–O	100	161	779
Eu–Fe–O	88	142	359
Gd–Fe–O	101	398	657
Tb–Fe–O	76	353	409
Dy–Fe–O	122	279	431
Ho–Fe–O	113	142	391
Er–Fe–O	121	299	484
Tm–Fe–O	121	290	517
Yb–Fe–O	129	190	305
Lu–Fe–O	115	125	267

2.4.2. Magnetinės savybės

2.4.2.1. Mesbauerio spektroskopijos duomenų analizė

Ln₃Fe₅O₁₂ granatai buvo ištirti Mesbauerio spektroskopijos metodu. Gauti duomenys susisteminti 8 lentelėje. Santykinis subspekto plotas *S* parodo santykinį tam tikros fazės kiekį, esantį junginyje. Skirtingos izomerinio poslinkio ir hipersmulkaus magnetinio lauko vertės skirtingose to paties granato vietose yra susijusios su nelygiavertėmis tetraedrinėmis ir oktaedrinėmis padėtimis. Fe³⁺ jonas, esantis oktaedrinėje

padėtyje, pasižymi mažesniu kvadrupolio suskaidymu ir didesniu izomeriniu poslinkiu. Retųjų žemių elementų geležies granatų Mesbauerio spektrai parodė junginių hipersmulkų magnetinį suskilimą. Nustatyta, kad magnetinis hipersmulkus laukas yra lygus apie 49 T *a* oktaedrinėje padėtyje ir 39 T *d* tetraedrinėje padėtyje.

8 lentelė. Kambario temperatūros Mesbauerio spektroskopijos duomenys: *S* santykinis subspekto plotas, *I*, δ , 2ϵ , *B* atitinkamai yra linijos plotis, izomerinis poslinkis, kvadrupolio suskilimas ir hipersmulkus laukas.

Gelis	T_{ann} , °C	<i>S</i> , %	<i>I</i> , mm/s	δ , mm/s	2ϵ , mm/s	<i>B</i> , T	Padėtis
Sm-Fe-O	1000	42,98	0,35	0,40	0,03	49,83	SmIG a padėtis
		57,02	0,51	0,17	0,07	40,47	SmIG d padėtis
Eu-Fe-O	1000	41,56	0,35	0,39	0,04	49,65	EuIG a padėtis
		58,44	0,52	0,17	0,07	40,32	EuIG d padėtis
Gd-Fe-O	1000	39,37	0,34	0,39	0,05	49,40	GdIG a padėtis
		60,63	0,44	0,16	0,02	40,26	GdIG d padėtis
Tb-Fe-O	1000	39,05	0,37	0,39	0,05	49,25	TbIG a padėtis
		60,95	0,49	0,16	0,03	39,99	TbIG d padėtis
Dy-Fe-O	800	38,85	0,40	0,38	0,02	48,92	DyIG a padėtis
		61,15	0,62	0,15	0,11	39,64	DyIG d padėtis
Ho-Fe-O	800	36,28	0,41	0,38	0,04	48,64	HoIG a padėtis
		63,72	0,62	0,15	0,08	39,38	HoIG d padėtis
Er-Fe-O	900	37,27	0,40	0,37	0,04	48,53	ErIG a padėtis
		62,73	0,56	0,14	0,07	39,30	ErIG d padėtis
Tm-Fe-O	800	38,18	0,42	0,37	0,05	48,48	TmIG a padėtis
		61,82	0,58	0,15	0,07	39,10	TmIG d padėtis
Yb-Fe-O	800	37,37	0,42	0,37	0,06	48,40	YbIG a padėtis
		62,63	0,59	0,14	0,09	39,03	YbIG d padėtis
Lu-Fe-O	800	38,31	0,44	0,37	0,05	48,31	LuIG a padėtis
		61,69	0,61	0,14	0,09	38,93	LuIG d padėtis

2.4.2.2. Magnetinės histerezės duomenų analizė

Buvo atlikti junginių įmagnetėjimo matavimai. Vienfazių ir mažiausiai priemaišų turinčių junginių magnetinių matavimų duomenys pateikti 9 lentelėje.

9 lentelė. Magnetinių matavimų duomenys, gauti kambario temperatūroje. H_c yra koercinio lauko stipris, M_r yra liekamasis įmagnetėjimas, M_s yra soties įmagnetėjimas, kai $H = 4,4$ kOe.

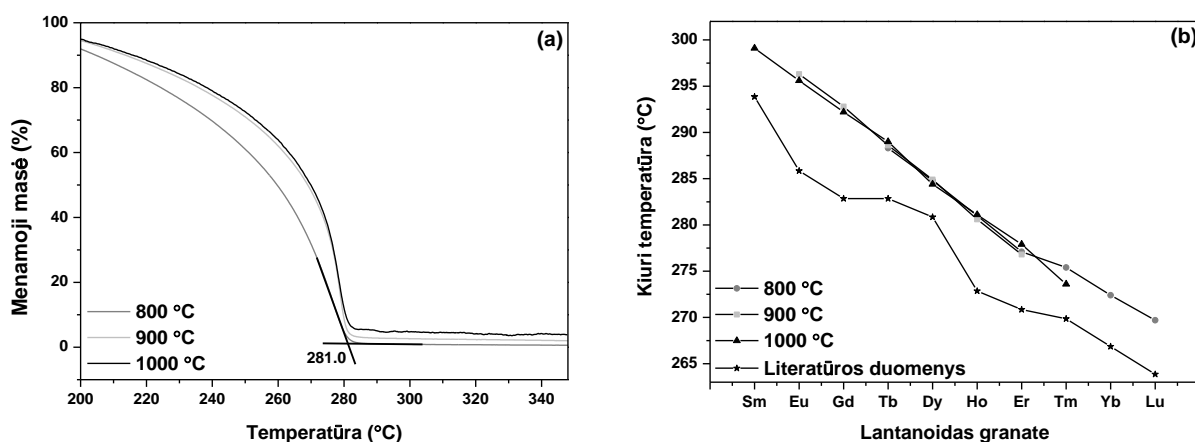
Bandinys	Iškaitinimo temperatūra, °C	Dalelių dydis, nm	H_c , Oe	M_r , emu/g	M_s , emu/g
$\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1000	779	43,25	3,51	20,4
$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	900	88	97,13	4,75	12,1
	1000	359	67,39	3,98	13,8
$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	900	398	401,38	0,32	0,7
	1000	657	350,08	0,47	1,0
$\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	900	353	363,37	1,19	3,5
	1000	409	162,16	1,77	3,6
$\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	800	122	401,37	2,79	4,8
	900	279	274,65	2,33	4,4
	1000	431	235,62	2,59	5,0
$\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	800	113	72,23	3,92	9,8
	1000	391	58,35	2,85	9,6
$\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	800	121	40,00	3,70	13,5
	900	299	34,00	2,40	13,7
	1000	484	35,00	2,40	14,2
$\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	800	121	41,56	3,19	15,4
	1000	517	22,93	1,64	14,9
$\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	800	129	33,25	2,99	17,0
$\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	800	115	32,86	3,03	18,1

190 nm dalelių dydis yra gana mažas, kad egzistotų vieno domeno struktūra. Šioms struktūroms galėtų būti priskirti 800 °C temperatūroje gauti granatai. Kai dalelės didesnės, egzistuoja daug domenų turinčios struktūros. Didelis koercinio lauko stipris atsiranda, kai dalelės yra gana mažos. Šiuo atveju koercinio lauko stipris mažėja, didėjant dalelių dydžiui, esant tam pačiam granatui, gautam skirtingose temperatūrose. Šie rezultatai taip pat gali būti susiję su gautų junginių faziniu grynumu. Didžiausias koercinio lauko stipris matomas $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ bei $\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ granatuose, o liekamasis įmagnetėjimas yra mažiausias $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ir $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ granatuose. Soties įmagnetėjimo vertės didėja

eilėje Gd, Tb, Dy, Ho, Eu, Er, Tm, Yb, Lu, Sm. Koercinio lauko stipris yra svarbus taikant magnetines medžiagas. Gautos koercinio lauko stiprio vertės leidžia teigti, kad $Gd_3Fe_5O_{12}$, $Tb_3Fe_5O_{12}$ bei $Dy_3Fe_5O_{12}$ granatai gali būti panaudojami magnetinio įrašymo prietaisuose, o kiti pasižymi savybėmis, būdingomis minkštamagnetėms medžiagoms.

2.4.2.3. Kiuri temperatūra

Retųjų žemių elementų geležies granatų Kiuri temperatūros buvo nustatytos naudojant termogravimetrą su nedideliu magnetu. Termomagnetinės kreivės leido nustatyti temperatūrą, kurioje medžiaga pereina iš ferimagnetinio į paramagnetinį būvį. 16a pav. pateiktos $Ho_3Fe_5O_{12}$, susintetinto skirtingose temperatūrose, Kiuri temperatūros. Akivaizdu, kad skirtingose temperatūrose susintetinto holmio geležies granato Kiuri temperatūros, nepaisant esančių nedidelių priemaišų, yra labai panašios. Tokiu pačiu būdu buvo gautos ir kitų lantanoidų geležies granatų Kiuri temperatūros, pateiktos 16b pav. Matome, kad lantanoidų eilėje nuo Sm^{3+} iki Lu^{3+} Kiuri temperatūra mažėja. Panašios tendencijos buvo matomos iš šiluminės talpos duomenų (16b pav. literatūros duomenys).

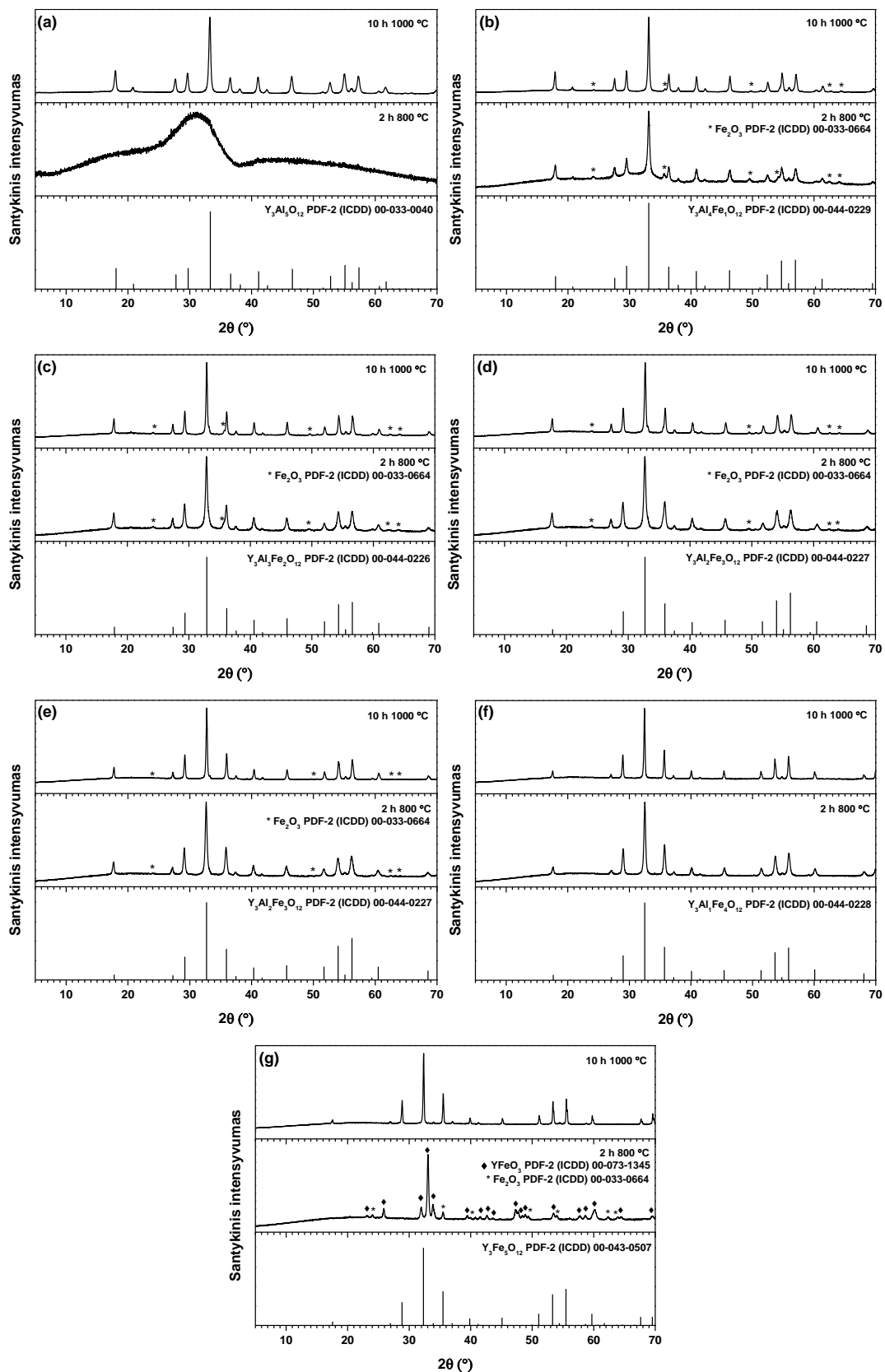


16 pav. $Ho_3Fe_5O_{12}$, susintetinto 800, 900 ir 1 000 °C temperatūrose, masės pokytis esant išoriniam magnetiniam laukui (a) ir lantanoidų geležies granatų Kiuri temperatūros (b).

2.5. $Y_3Al_{5-x}Fe_xO_{12}$ sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas

2.5.1. $Y_3Al_{5-x}Fe_xO_{12}$ keramikų sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas

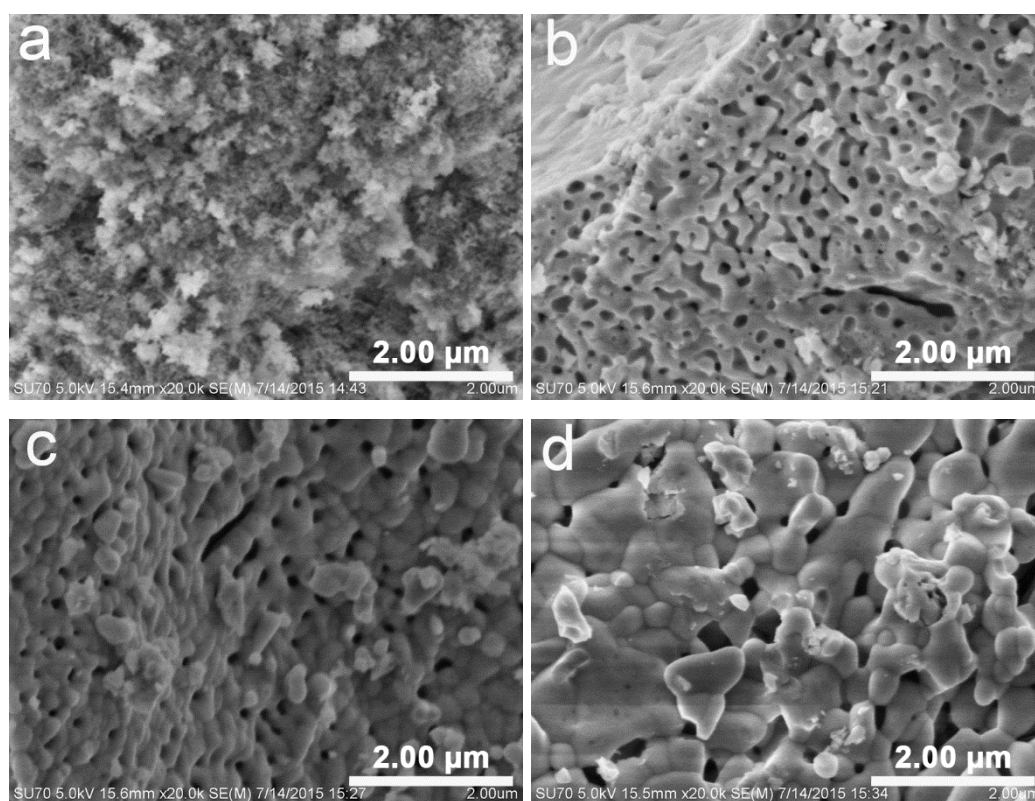
Y–Al–Fe–O gelių, kaitintų 2 val. 800 °C ir 10 val. 1 000 °C temperatūrose, Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 17 pav. Kaip matyti, mišrūs metalų $Y_3Al_{5-x}Fe_xO_{12}$ granatai susiformavo 800 °C temperatūroje jau po 2 val.



17 pav. $3Y-5Al-O$ (a), $3Y-4Al-1Fe-O$ (b), $3Y-3Al-2Fe-O$ (c), $3Y-2,5Al-2,5Fe-O$ (d), $3Y-2Al-3Fe-O$ (e), $3Y-1Al-4Fe-O$ (f) ir $3Y-5Fe-O$ (g) gelių, kaitintų skirtingose temperatūrose, Rentgeno spindulių difraktogramos.

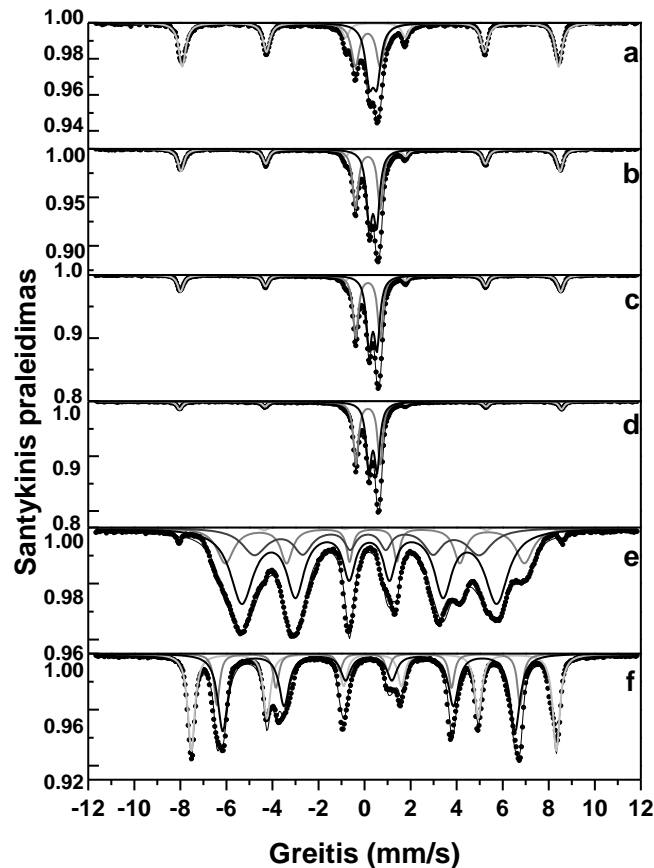
Po abiejų kaitinimų $Y_3Al_4FeO_{12}$, $Y_3Al_3Fe_2O_{12}$, $Y_3Al_{2,5}Fe_{2,5}O_{12}$ ir $Y_3Al_2Fe_3O_{12}$ matomi nedideli geležies (III) oksido priemaišų kiekiai. Vienfaziai $Y_3Al_5O_{12}$ ir $Y_3Fe_5O_{12}$ buvo gauti 1 000 °C temperatūroje (17a ir g pav.), o vienfazis mišrus $Y_3Al_1Fe_4O_{12}$ granatas susiformavo 800 °C temperatūroje.

18 pav. pateiktos $Y_3Al_{5-x}Fe_xO_{12}$ ($x = 0,0; 3,0; 4,0; 5,0$) bandinių SEM nuotraukos. Matome, kad esant didesniam geležies kiekiui granate susidaro didesnės dalelės. $Y_3Al_5O_{12}$ sudarytas iš labai smulkių dalelių, o $Y_3Fe_5O_{12}$ dalelės yra didesnės nei 1 μm (18d pav.). $Y_3Al_2Fe_3O_{12}$ bei $Y_3Al_1Fe_4O_{12}$ sudaryti iš pailgų, 100–200 nm dydžio dalelių.



18 pav. $Y_3Al_5O_{12}$ (a), $Y_3Al_2Fe_3O_{12}$ (b), $Y_3Al_1Fe_4O_{12}$ (c) bei $Y_3Fe_5O_{12}$ (d) granatų, susintetintų 1 000 °C temperatūroje, SEM nuotraukos.

Kambario temperatūros Mesbauerio spektrai pateikti 19 pav. Kaip matyti, $Y_3Al_{5-x}Fe_xO_{12}$, ($x = 1,0; 2,0; 2,5; 3,0$) granatų Mesbauerio spektrai yra labai panašūs, sudaryti iš 3 subspektrų. Spektuose matomi du dubletai, būdingi paramagnetinei geležies fazei, galėtų būti susiję su geležies jonais granato struktūroje. O sekstetas yra būdingas hematito ($\alpha-Fe_2O_3$) fazei. Likusių junginių spektuose stebimi sekstetai, būdingi granato struktūros junginiams.

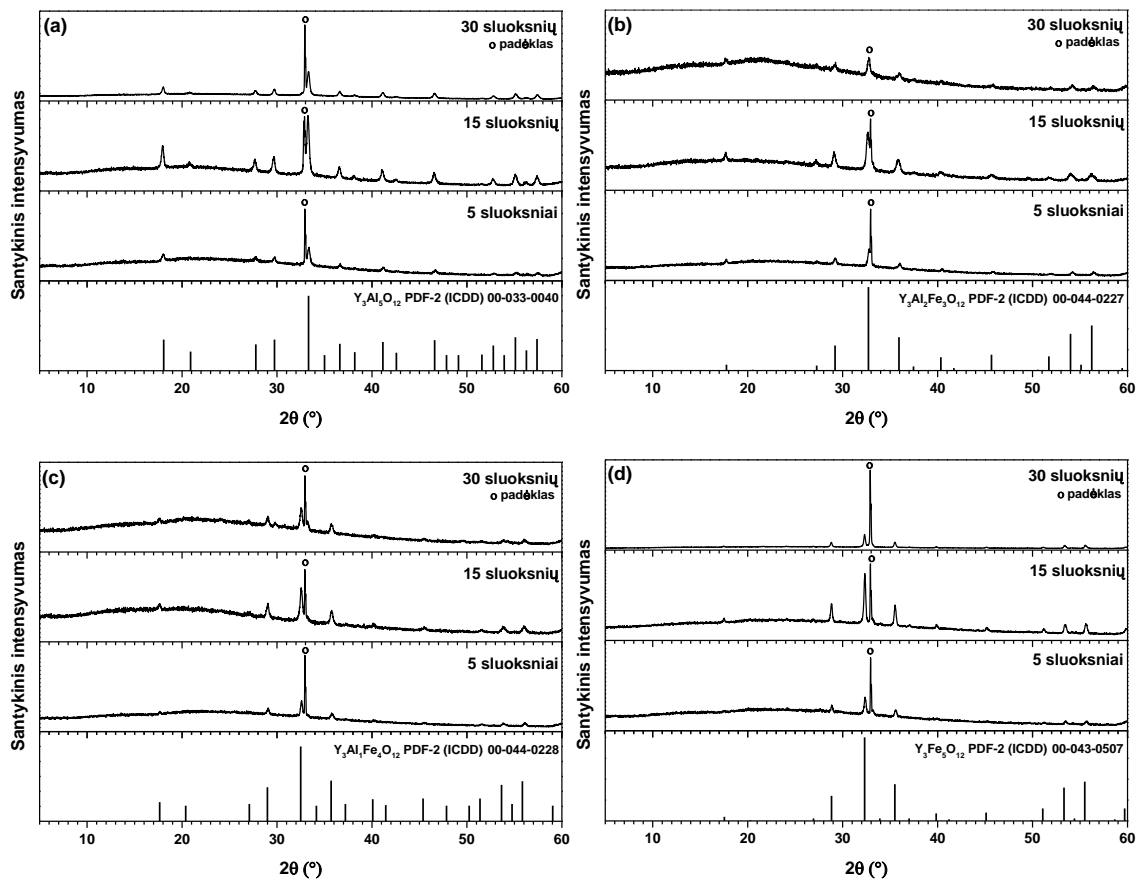


19 pav. $3Y-4Al-1Fe-O$ (a), $3Y-3Al-2Fe-O$ (b), $3Y-2,5Al-2,5Fe-O$ (c), $3Y-2Al-3Fe-O$ (d), $3Y-1Al-4Fe-O$ (e) ir $3Y-5Fe-O$ (f) gelių, kaitintų 10 valandų $1\ 000\ ^\circ C$ temperatūroje, Mesbauerio spektrai.

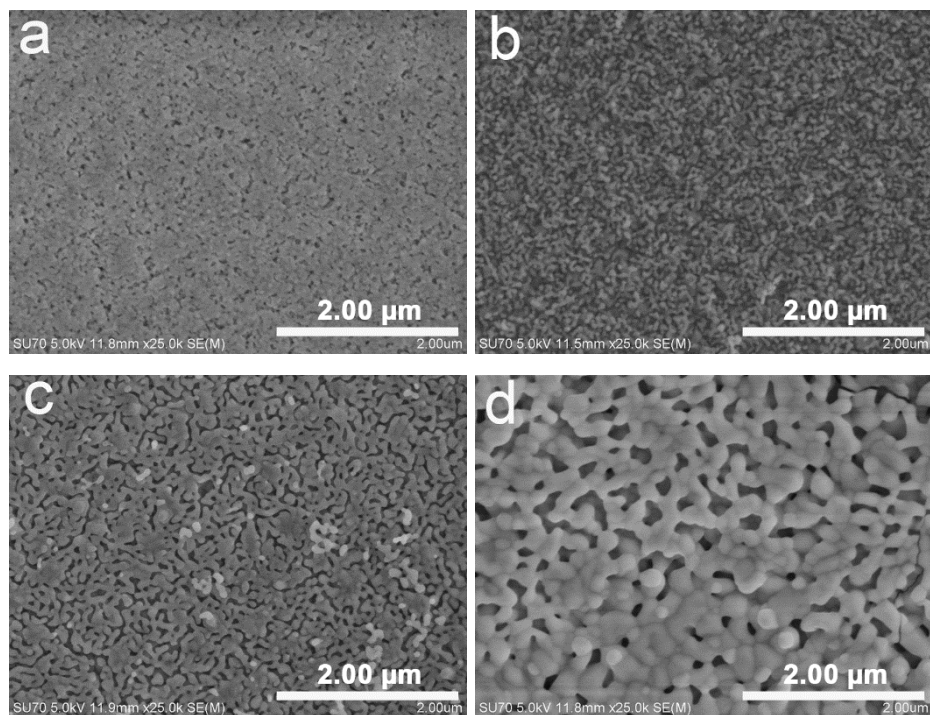
2.5.2. $Y_3Al_{5-x}Fe_xO_{12}$ dangų sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas

$3Y-2Al-3Fe-O$, $3Y-1Al-4Fe-O$, $3Y-5Fe-O$ ir $3Y-5Al-O$ zoliai buvo panaudoti dangų gamybai ant silicio padėklų pamerkimo metodu, nes juos kaitinant buvo gauti mažiausi priemaišinių fazių kiekiai. 20 pav. pateiktos $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Al_2Fe_3O_{12}$, $Y_3Al_1Fe_4O_{12}$ ir $Y_3Fe_5O_{12}$ dangų, suformuotų ant Si padėklo, Rentgeno spindulių difraktogramos. Iš jų matyti, kad optimalus mišrių metalų YAIG sluoksnių skaičius ant Si padėklo yra tarp 15 ir 30.

21 pav. pateiktos $Y_3Al_{5-x}Fe_xO_{12}$, ($x=0; 3,0; 4,0; 5,0$) dangų (30 sluoksnių), suformuotų ant Si padėklo, SEM nuotraukos. Iš 21 pav. pateiktų SEM nuotraukų matome, kad $Y_3Al_5O_{12}$ ir $Y_3Al_2Fe_3O_{12}$ mėginių paviršius pasižymi tankia struktūra (21a ir b pav.). O mėginiai, kurių sudėtyje yra daugiau geležies, pasižymi akytu paviršiumi, sudarytu iš didesnių dalelių (21c ir d pav.). Įdomu, kad dangas sudarančių dalelių dydis yra mažesnis negu tos pačios cheminės sudėties miltelių.



20 pav. $Y_3Al_5O_{12}$ (a), $Y_3Al_2Fe_3O_{12}$ (b), $Y_3Al_1Fe_4O_{12}$ (c) ir $Y_3Fe_5O_{12}$ (d) dangų ant Si padėklo Rentgeno spindulių difraktogramos.



21 pav. $Y_3Al_5O_{12}$ (a), $Y_3Al_2Fe_3O_{12}$ (b), $Y_3Al_1Fe_4O_{12}$ (c) ir $Y_3Fe_5O_{12}$ (d) dangų (30 sluoksnių) ant Si padėklo SEM nuotraukos.

IŠVADOS

1. Vandeniniu zolių-gelių metodu susintetinti vienfaziai geležies (III) oksido pigmentai. Keičiant sintezės temperatūrą intervale 500–1 000 °C buvo gauti skirtingo atspalvio Fe₂O₃ pigmentai. Iš jų 1 000 °C temperatūroje buvo gautos aukštos kokybės raudonos/violetinės spalvos glazūros.
2. Vandeniniu zolių-gelių metodu buvo susintetinti nauji geležies oksidiniai pigmentai su lantanoidais. Buvo gauti du vienfaziai junginiai – Tb₃Fe₅O₁₂ ir PrFeO₃. Su Tb₃Fe₅O₁₂ buvo pagaminta geros kokybės glazūra. Šis keraminis pigmentas pasižymėjo mažiausia, o jo glazūra – didžiausia spalvinio parametro a^* verte.
3. Pirmą kartą buvo atskleista, kad kompleksus sudarančių reagentų cheminė prigimtis (glicerolis ir 1,2-etandiolis) ir kiekis veikia Tb₃Fe₅O₁₂ ir Y₃Fe₅O₁₂ granatų formavimąsi zolių-gelių metodu ir jų mikrostruktūrą. Vienfazis Y₃Fe₅O₁₂ buvo susintetintas su etilenglikoliu 1 000 °C temperatūroje, o Tb₃Fe₅O₁₂ su nedidelėmis priemaišomis buvo gautas su abiem kompleksus sudarančiais reagentais moliniu santykiu 1:1 su visais metalo jonais 800–1 000 °C temperatūrų intervale.
4. Vienfazis holmio geležies granatas buvo ištirtas TG–GC–MS metodu. Buvo atskleista, kad Ho–Fe–O gelis formuojasi per tarpinius koordinacinius junginius.
5. Nustatyta, kad vienfaziams lantanoidų geležies granatams gauti, atsižvelgiant į lantanoidą, reikalinga skirtinga sintezės temperatūra. Ln₃Fe₅O₁₂ granatų kristalizacijos temperatūra keitėsi nuo 1 000 °C iki 800 °C lantanoidų eilėje nuo Sm³⁺ iki Lu³⁺.
6. Įmagnetėjimo matavimai atskleidė, kad susintetintų retųjų žemių elementų geležies granatų magnetinės savybės priklauso nuo sudėties bei dalelių dydžio ir gali būti keičiamos, keičiant sintezės parametrus. Taip pat buvo nustatyta gautų junginių Kiuri temperatūra ir parodyta, kad ji mažėja eilėje nuo Sm³⁺ iki Lu³⁺.
7. Mišrūs metalų Y₃Al_{5-x}Fe_xO₁₂ (YAIG) granatai buvo susintetinti vandeniniu zolių-gelių metodu visame pakeitimo intervale. Vienfaziai Y₃Al₅O₁₂ ir Y₃Fe₅O₁₂ granatai buvo gauti 1 000 °C temperatūroje, o mišrūs metalų Y₃Al_{5-x}Fe_xO₁₂ granatai susiformavo po pirminio Y–Al–Fe–O gelių kaitinimo 800 °C temperatūroje.
8. Y₃Al_{5-x}Fe_xO₁₂ junginių SEM nuotraukos parodė, kad mėginių dalelių dydis didėja didėjant geležies kiekiui granato struktūroje. Mesbauerio spektroskopijos matavimai

atskleidė, kad junginiai, savo sudėtyje turintys mažiau geležies, pasižymi paramagnetinėmis savybėmis.

9. Vandeniui zolių-gelių pamerkimo metodu buvo sėkmingai suformuotos $Y_3Al_{5-x}Fe_xO_{12}$ dangos ant Si padėklo. Optimalus sluoksnių skaičius, kai ant Si padėklo susidaro geros kokybės YAIG dangos, yra tarp 15 ir 30.

Autorės mokslinių darbų, apibendrintų daktaro disertacijoje, sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose:

1. O. Opuchovic, D. Niznansky, A. Kareiva. Thermoanalytical (TG/DSC/EVG–GC–MS) characterization of the lanthanide (Ho) iron garnet formation in sol-gel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 130 (2017) 1085–1094.
2. O. Opuchovic, S. Culunlu, A. U. Morkan, I. A. Morkan, D. Niznansky, E. Garskaite, A. Beganskiene, A. Kareiva. Structural, morphological and magnetic characterization of bulk and thin films $Y_3Al_{5-x}Fe_xO_{12}$ (YAIG): From the Perspective of Aqueous Sol-Gel Processing. *Chemical Engineering Communications*, 204 (2017) 1037–1048.
3. O. Opuchovic, A. Kareiva, K. Mazeika, D. Baltrunas. Magnetic nanosized rare earth iron garnets $R_3Fe_5O_{12}$: Sol-gel fabrication, characterization and reinspection. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 422 (2017) 425–433.
4. O. Opuchovic, A. Beganskiene, A. Kareiva. Sol-gel derived $Tb_3Fe_5O_{12}$ and $Y_3Fe_5O_{12}$ garnets: synthesis, phase purity, micro-structure and improved design of morphology. *Journal of Alloys and Compounds*, 647 (2015) 189–197.
5. O. Opuchovic, G. Kreiza, J. Senvaitiene, K. Kazlauskas, A. Beganskiene, A. Kareiva. Sol-gel synthesis, characterization and application of selected sub-microsized lanthanide (Ce, Pr, Nd, Tb) ferrites. *Dyes and Pigments*, 118 (2015) 176–182.
6. O. Opuchovic, A. Kareiva. Historical hematite pigment: Synthesis by an aqueous sol-gel method, characterization and application for the colouration of ceramic glazes. *Ceramics International*, 41 (2015) 4504–4513.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:

1. O. Opuchovic, A. Beganskiene, A. Kareiva. Curie temperature determination of rare earth iron garnets. There is no Future without the Past, 28–30 July, 2017, Vilnius, Lithuania.

2. O. Opuchovic, D. Niznansky, A. Kareiva. Investigation of holmium iron garnet formation process by TG–GC–MS. 1st Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 6th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference, 6–9 June 2017, Budapest, Hungary.
3. O. Opuchovic, S. Culunlu, A. U. Morkan, I. A. Morkan, D. Niznansky, A. Kareiva. Mössbauer Spectroscopy for Mixed-Metal Yttrium Aluminium-Iron Garnets. Chemistry and Chemical Technology 2016, 28–29 April, 2016, Vilnius, Lithuania.
4. O. Opuchovic, A. Kareiva, K. Mazeika, D. Baltrunas. Formation, Characterization and Application of Lanthanide Mixed-Metal Ferrites. COST Action MP1202. Nanostructured materials: Protective and Functional coatings, surface treatment, bioceramics biocomposites and membranes, 14–16 March, 2016, Vilnius, Lithuania.
5. O. Opuchovič, A. Kareiva, K. Mažeika, D. Baltrūnas. Daugiafunkcinės neorganinės medžiagos: retųjų žemių elementų feratų formavimas, savybių valdymas ir taikymai. Šeštoji jaunųjų mokslininkų konferencija „Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai“, 10 February, 2016, Vilnius, Lithuania.
6. S. Culunlu, O. Opuchovic, A. U. Morkan, I. A. Morkan, A. Beganskiene, A. Kareiva. Magnetic Properties of Mixed-Metal Yttrium Aluminium-Iron Garnets. Nanochemistry and Nanomaterials 2015, 22–24 October, 2015, Vilnius, Lithuania.
7. O. Opuchovic. Sol-gel synthesis and characterization of garnet structure compounds $R_3Fe_5O_{12}$ (R = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Nanochemistry and Nanomaterials 2015, 22–24 October, 2015, Vilnius, Lithuania.
8. O. Opuchovic, A. Kareiva. Impact of complexing agent for the sol-gel synthesis of yttrium and terbium iron garnets. XVIII International Sol-Gel Conference: Sol-Gel 2015, 6–11 September, 2015, Kyoto, Japan.
9. O. Opuchovic, G. Kreiza, K. Kazlauskas, A. Kareiva. Neodymium, Terbium, Praseodymium and Cerium Iron Garnets and Orthoferrites: A New Class of Pigments? Chemistry and Chemical Technology 2015, 23 January, 2015, Vilnius, Lithuania.
10. O. Opuchovic, D. J. Jasaitis, A. Kareiva. Peculiarity of the usage of red ochre for the preparation of ceramic glazes. EcoBalt 2013: 18th international scientific conference, 25–27 October, 2013, Vilnius, Lithuania.
11. O. Opuchovic, A. Beganskiene, A. Kareiva. Sol-gel synthesis of neodymium, terbium, praseodymium and cerium iron garnets and orthoferrites. NANOAPP: International

Scientific Conference on Nanomaterials and Application, 22–26 September, 2013, Portorož, Slovenia.

Autorės mokslinių darbų, neįtrauktų į daktaro disertaciją, sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose:

1. T. Petrenas, O. Opuchovic, J. Senvaitiene, A. Beganskiene, A. Kareiva. A novel polymeric conservation method of historical outdoor ceramics. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 21 (2015) 293–297.
2. T. Petrenas, O. Opuchovic, A. Beganskiene, A. Kareiva. Possible conservation routes to the historical outdoor ceramics. *REHAB 2014: Proceedings of the international conference on preservation, maintenance and rehabilitation of historical buildings and structures*, Tomar, Portugal 19–21 March / Edited by Rogério Am., (2014) 1099–1105.
3. E. Raudonyte, H. Bettentrup, D. Uhlich, S. Sakirzanovas, O. Opuchovic, S. Tautkus, A. Katelnikovas. On the $Ce^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ energy transfer in $Lu_3Al_5O_{12}$ garnets. *Optical materials*, 37 (2014) 204–210.
4. T. Petrenas, J. Kiuberis, O. Opuchovic, S. Tautkus, A. Kareiva. A closer look at the ancient bricks of historical monuments: Essential step for the conservation of pottery. *Chemija*, 23 (2012) 194–202.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:

1. O. Opuchovic. Combinatorial synthesis for magnetic materials. *Inovatyvioji ir tvarioji chemija*, 9–10 December, 2016, Puvočiai, Varėnos distr., Lithuania.
2. T. Petrenas, O. Opuchovic, A. Beganskiene, A. Kareiva. Possible conservation routes to the historical outdoor ceramics. *REHAB 2014: International conference on preservation, maintenance and rehabilitation of historical buildings and structures*, 19–21 March, 2014, Tomar, Portugal.
3. T. Petrenas, O. Opuchovic, R. Raudonis, A. Beganskiene, A. Kareiva. New methods for the conservation of historical ceramics: investigation of morphology and surface properties. *Chemistry, physics and technology surface: proceedings of Ukrainian conference with international participation*, 15–17 May, 2013, Kyiv, Ukraine.

4. O. Opuchovic, T. Petrenas. The development of new methods for the conservation of historical ceramics. Nanochemistry and nanomaterials: international conference of young chemists, 7–9 December, 2012, Palanga, Lithuania.
5. O. Opuchovic, T. Petrenas, A. Kareiva. Naujų keramikos konservavimo metodų kūrimas. Chemija ir cheminė technologija: studentų mokslinė konferencija, 15 May, 2012, Klaipėda, Lithuania.

GYVENIMO APRAŠYMAS

Gimimo data: 1989 m. spalio 7 d.; Gimimo vieta: Vilnius, Lietuva.

Išsilavinimas:

- 2014–2018** Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakultetas, doktorantūros studijos.
- 2012–2014** Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, įgytas chemijos magistro kvalifikacinis laipsnis.
- 2008–2012** Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, įgytas chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis.

Darbo patirtis:

- 2015–dabar** Vyriausioji specialistė VU Chemijos ir geomokslų fakultetas.
- 2012–dabar** Jaunesnioji mokslo darbuotoja, VU Chemijos ir geomokslų fakultetas.
- 2013–2014** Administratorė, Neorganinės chemijos katedra, VU Chemijos fakultetas.
- 2011–2012** Laborantė, Neorganinės chemijos katedra, VU Chemijos fakultetas.

Mokslinės stažuotės:

- 2017 m.** (1 mėnuo) Prahos Karolio universitetas, Čekija.
- 2016 m.** (1 mėnuo) Smallmatek – Small Materials and Technologies įmonė, Portugalija.

SUMMARY

The main aim of this research was to prepare different multifunctional iron-based inorganic compounds and investigate their suitability for usage as ceramic pigments and magnetic materials. This work presents detailed study of historical hematite, $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and LnFeO_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$) pigments and their glazes, $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Sm-Lu}$), bulk $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ thin films. All powder samples were synthesized by

an aqueous sol-gel method, while thin films were prepared by dip-coating technique. Synthesis of historical hematite pigment revealed, that the single-phase iron(III) oxide (Fe_2O_3) pigments can be obtained in the temperature range of 500–1000 °C. It was demonstrated, that the desirable colour of pigment could be obtained by changing annealing temperature of sol-gel derived precursor. High quality glazes having red/violet shades were obtained at 1000 °C using sol-gel derived Fe_2O_3 pigments. Only two single-phase compounds $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and PrFeO_3 were prepared by sol-gel synthetic approach. High quality glaze was obtained at 1000 °C using $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ as the ceramic pigment. This pigment had the lowest value of parameter a^* , however, the prepared glaze showed the highest redness. Yttrium and terbium iron garnets were prepared for the optimization of synthesis parameters for lanthanide iron garnets. Monophasic $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ was synthesized using ethylene glycol at 1000 °C, while almost single-phase $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ was produced using glycerol and 1,2-ethanediol as complexing agents with the molar ratio 1:1 to the total metal ions in the temperature range of 800–1000 °C. It was demonstrated, that temperature of crystallization of $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ is changing from 1000 °C to 800 °C in the sequence of lanthanides from Sm^{3+} to Lu^{3+} . Holmium iron garnet was chosen for the investigation by combined TG–GC–MS analysis to understand the formation of the end product by an aqueous sol-gel process. It was shown that Ho–Fe–O precursor gel has been formed through intermediate coordination compounds. Magnetic properties of $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ were investigated. Magnetization measurements revealed, that magnetic properties of synthesized rare earth iron garnet samples depend on the composition and particle size, and could be successfully controlled by changing the synthesis parameters. Curie temperature for the series of sol-gel chemistry derived rare earth iron garnets was also determined. It was shown that Curie temperature monotonically decreased in the series from Sm^{3+} to Lu^{3+} . Powdered samples of mixed-metal $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ (YAIG) garnets have been prepared by an aqueous sol-gel method in the whole substitution range. XRD and Mössbauer spectroscopy measurements of these samples revealed that the lowest amount of side phases was obtained in the samples $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 3.0, 4.0, 5.0$). Therefore, the sols of $3\text{Y}-2\text{Al}-3\text{Fe}-\text{O}$, $3\text{Y}-1\text{Al}-4\text{Fe}-\text{O}$, $3\text{Y}-5\text{Fe}-\text{O}$, and $3\text{Y}-5\text{Al}-\text{O}$ compositions were used for the preparation of thin films. It was demonstrated that the optimal number of layers to fabricate high-quality mixed-metal YAIG films on Si substrate is between 15 and 30.