

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**NĀTRIJA BISMUTA TITANĀTA HIDROTERMĀLĀ UN  
MIKROVIĻŅU ASISTĒTĀ HIDROTERMĀLĀ SINTĒZE**

BAKALaura DARBS

Autore: **Sanija Dutkeviča**

Studenta apliecības Nr.: sd18028

Darba vadītāji: LU CFI vadošā pētniece Dr. phys. Marija Duncē

LU CFI vadošais pētnieks Asoc. prof. Dr. chem. Guntars Vaivars

RĪGA

2021

## ANOTĀCIJA

### **“Nātrija bismuta titanāta hidrotermālā un mikroviļņu asistētā hidrotermālā sintēze”.**

Dutkeviča S., zinātniskie darba vadītāji Dr. phys. Duce M. un docents Dr. chem. Vaivars G. Bakalaura darbs, 59 lappuses, 35 attēli, 45 literatūras avoti, 2 pielikumi. Latviešu valodā.

Bakalaura darba ietvaros tika veikta hidrotermālā un mikroviļņu asistētā hidrotermālā sintēze nātrija bismuta titanāta ( $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ) un cieto šķīdumu  $0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$ ,  $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  iegūšanai, izmantojot bārija hidroksīda oktahidrātu ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), bismuta nitrāta pentahidrātu ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), kālija hidroksīdu (KOH), nātrija hidroksīdu (NaOH), titāna (IV) butoksīdu ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ) un titāna dioksīdu ( $\text{TiO}_2$ ). Iegūto sastāvu struktūra noteikta, izmantojot rentgenstaru difraktometrijas pulverveida analīzes metodi. To morfoloģija izpētīta ar skenējošo elektronu mikroskopu, kas papildus aprīkots ar enerģijas - dispersīvo rentgenstaru detektoru, ar kura palīdzību analizēts paraugu ķīmiskais sastāvs.

Literatūras apskatā apkopota informācija par segnetoelektriķiem, konkrēti –  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , tā hidrotermālo un mikroviļņu asistēto hidrotermālo sintēzi. Ir apskatīti vairāki  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  pulveru hidrotermālās sintēzes apraksti. Pētījumā iegūtie rezultāti tika apstrādāti, apkopoti, salīdzināti savā starpā un ar dažādos literatūras avotos un pētījumos pieejamo informāciju, kā arī veikts to izvērtējums.

Darba ietvaros tika sintezēti  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ,  $0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$  un  $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ .

$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , HIDROTERMĀLĀ SINTĒZE, MIKROVIĻŅU ASISTĒTĀ  
HIDROTERMĀLĀ SINTĒZE, SEGNETOELEKTRIĶI

## ABSTRACT

**Hydrothermal and microwave-assisted hydrothermal synthesis of sodium bismuth titanate.** Dutkeviča S., research project supervisors Dr. phys. Duncs M., Dr. chem. Vaivars G. Bachelor thesis (59 pages, 35 pictures, 45 literature sources, 2 supplements). In Latvian.

Within the framework of the research project, hydrothermal and microwave-assisted hydrothermal synthesis was performed for production of sodium bismuth titanate ( $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ) and solid solutions  $0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$ ,  $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  using barium hydroxide octahydrate ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), bismuth nitrate pentahydrate ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), potassium hydroxide (KOH), sodium hydroxide (NaOH), titanium (IV) butoxide ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ) and titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ). Structure of the obtained compositions was determined by X-ray powder diffraction analysis method. The elemental content was determined by energy-dispersive X-ray spectroscopy. The structure and morphology were studied by scanning electron microscopy.

The literature review summarizes information on ferroelectrics, specifically  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , its hydrothermal and microwave-assisted hydrothermal synthesis. There are also considered several descriptions of hydrothermal synthesis of  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  powder. The results obtained in this research were processed, compared mutually and with information available in various literature sources and studies.

The work was based on synthesis of  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ,  $0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$  and  $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ .

$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , HYDROTHERMAL SYNTHESIS, MICROWAVE ASSISTED HYDROTHERMAL SYNTHESIS, SEGNETELECTRIC

# SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS.....	5
IEVADS .....	6
1. Literatūras apskats.....	7
1.1. Pjezoelektrisko un segnetoelektrisko materiālu klasifikācija.....	7
1.2. Nātrija bismuta titanāts.....	8
1.3. Hidrotermālā sintēze.....	11
1.4. Mikroviļņu asistētā sintēze .....	16
1.5. Liofilizācija.....	18
1.6. Analīžu metodes, kas izmantotas paraugu sastāva un morfoloģisko īpašību raksturošanai.	19
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	23
2.1. Izmantotās iekārtās, trauki un reaģenti.....	23
2.2. NBT sintēze.....	24
2.3. Sintezētā pulvera kvalitātes analīze ar XRD metodi .....	26
2.4. Sintezētā pulvera nanodaļiņu izmēra sadalījuma analīze .....	26
2.5. Pulvera nanodaļiņu un keramikas morfoloģijas un sastāva analīze ar SEM.....	27
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	28
3.1. NBT paraugu morfoloģijas un sastāva analīze.....	28
SECINĀJUMI .....	55
IZMANTOTĀ LITERATŪRA .....	56
PIELIKUMS.....	60
1. Pielikums GHS bīstamības piktogrammu atšifrējumi darbā izmantotajām vielām un reaģentiem 61	
2. Pielikums Bīstamības apzīmējumu (H frāžu) atšifrējumi izmantotajām vielām un reaģentiem	

## APZĪMĒJUMU SARAKSTS

2 $\theta$	difrakcijas leņķis
BSE	atpakaļ-izkliedētie elektroni
BT	bārija titanāts (BaTiO <sub>3</sub> )
EDX	enerģijas dispersīva rentgenstaru spektroskopija ( <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> )
NBT	nātrija bismuta titanāts (Na <sub>0,5</sub> Bi <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> )
NBT-BT	ar bārija titanātu modificēts nātrija bismuta titanāts (0,94Na <sub>0,5</sub> Bi <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> -0,06BaTiO <sub>3</sub> )
NBT-KBT	nātrija kālija bismuta titanāts (Na <sub>0,5</sub> K <sub>0,5</sub> ) <sub>0,5</sub> Bi <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub>
PPL	Polipropilēns
PTFE	Politetrafluoretilēns
PVA	Polivinilspirts
PZT	svina cirkonāta titanāts
SE	Segnetoelektriķi
SE	sekundārie elektroni
SEM	skenējošais elektronu mikroskops
T <sub>c</sub>	Kirī temperatūra
XRD	rentgenstaru difraktometrija ( <i>X-Ray Diffraction</i> )

## IEVADS

Pjezoelektriskie un segnetoelektriskie materiāli tiek pieskaitīti pie “viedo” materiālu klases. “Viedie” jeb inteligētie materiāli, līdzīgi kā dzīvie organismi, “jūt” un reaģē uz kādu ārējās vides kairinātāju – temperatūru, gaismu, spiedienu vai elektromagnētisko lauku. [1] Spēja reaģēt uz ārējās vides kairinājumu nodrošina materiāla fizikālās īpašības.

Segnetoelektrisko keramiku sāka izmantot salīdzinoši nesen – tikai 20. gadsimta 40. gados, taču kopš tā laika ir vērojama strauja attīstība šo materiālu pielietošanā. Ir sintezēta dažādu sastāvu keramika, ir veikta šo sastāvu modificēšana, lai materiāla īpašības būtu piemērotas konkrētam izmantošanas mērķim, piemēram, uztvertu spiediena izmaiņas vidē.

Nātrija bismuta titanāta  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT) keramika, kas pieder pie plašās  $\text{ATiO}_3$  perovskītu saimes, tiek uzskatīta par vienu no daudzsološākajiem bezsvina materiāliem, pateicoties tās izcilajām segnetoelektriskajām īpašībām. Šajā bakalaura darbā veikta hidrotermālā sintēze NBT pulveru un ar bārija titanātu un kālijas bismuta titanātu modificētu NBT cieto šķīdumu – atbilstoši  $0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$  (NBT-BT) un  $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT-KBT) – iegūšanai, kā arī veikta mikroviļņu asistētā hidrotermālā sintēze NBT pulvera iegūšanai.

### **Darba mērķis:**

Iegūt zināšanas un pārbaudīt hidrotermālās sintēzes metodes un mikroviļņu asistētās hidrotermālās sintēzes metodes efektivitāti, izgatavojot keramiku uz NBT bāzes.

### **Darba uzdevumi:**

1. Veikt literatūras analīzi par bezsvina segnetoelektrisko keramiku un tās iegūšanu laboratorijas apstākļos;
2. Veikt NBT un tā cieto šķīdumu hidrotermālo sintēzi dažādos apstākļos;
3. Veikt NBT mikroviļņu asistēto hidrotermālo sintēzi dažādos apstākļos;
4. Noteikt iegūto pulveru sastāvu un morfoloģijas īpašības;
5. Noteikt izvēlēto sintēzes metožu efektivitāti, izvērtēt temperatūras, laika un maisīšanas ātruma ietekmi uz NBT pulvera veidošanos.

Bakalaura darbs tika izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā un tas ir turpinājums kursa darbam “Nātrija bismuta titanāta hidrotermālā sintēze”.

## 1. LITERATŪRAS APSKATS

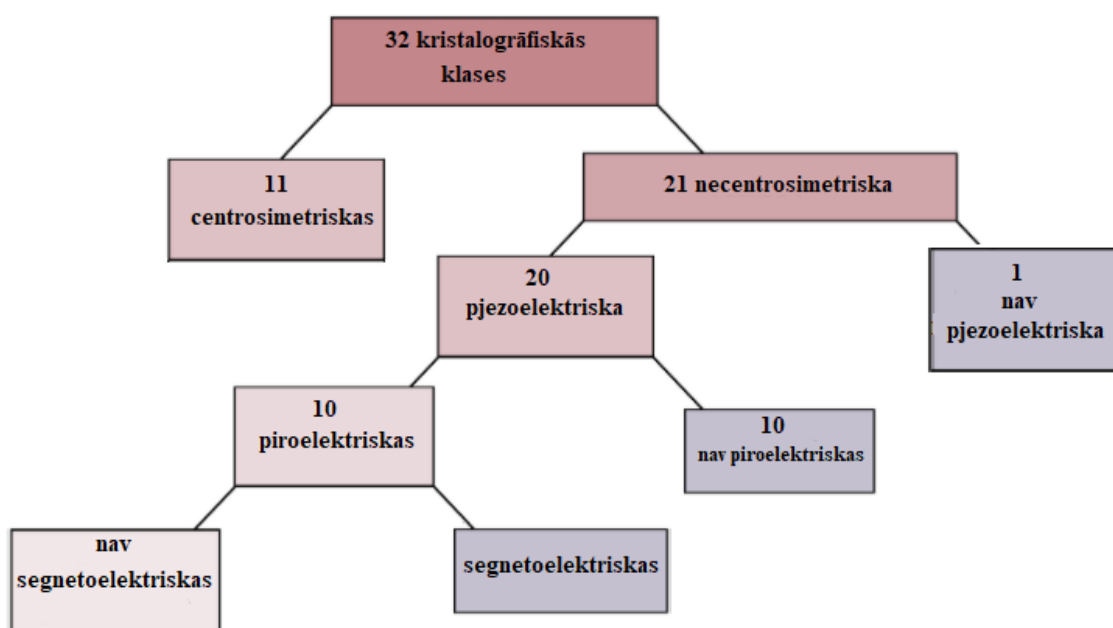
### 1.1. Pjezoelektrisko un segnetoelektrisko materiālu klasifikācija

Pjezoelektriskie materiāli ir tādi materiāli, kuriem ir spēja radīt iekšēju elektrisko lādiņu, kad tie ir pakļauti spiedienam. Šo īpašību sauc par pjezoelektrisko efektu, kuru 1880. gadā atklāja brāļi Žaks un Pjērs Kirī, veicot pētījumu par spiediena ietekmi uz elektriskā lādiņa rašanos konkrētos materiālos. Pjezoelektrisko materiālu nosaukums ir veidots no grieķu valodas vārda „pjezo” (tulkojumā “spiest”) un vārda „elektrība”. Pjezoelektrība rodas daudzu kristālisku dielektriķu mehāniskās deformācijas – saspiešanas vai stiepšanas – rezultātā. Pjezoelektrība ir konstatēta kvarca ( $\text{SiO}_2$ ) kristālos, dažās sintētiskajās keramikās, tādās kā bārija titanāts ( $\text{BaTiO}_3$ ) un svina cirkonāta titanāts ( $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ ), cinka oksīdā ( $\text{ZnO}$ ) un pat kolagēna fibrillās, kuras ir sastopamas kaulos. [2] Kristāliskās vielās pjezoelektriskais efekts ir cieši saistīts ar kristalogrāfisko simetriju: tikai 20 no 32 kristalogrāfiskajām klasēm ir pjezoelektriskais efekts (skatīt 1.1.1. attēlu).

Savukārt segnetoelektriķi (SE) ir tādi dielektriskie materiāli, kuriem noteiktā temperatūru diapazonā piemīt spontānā polarizācija, kuru var izmainīt ārējas iedarbības (elektriskas, termiskas, mehāniskas) rezultātā. [3] Polarizācija ir materiāla elementāršūnai piemītoša dipola momentu summa tilpuma vienībā. Jēdziens “spontānā polarizācija” nozīmē, ka polarizācija radusies "dabiski" – bez ārējā elektriskā lauka vai mehāniskās iedarbības. Dipola moments elementāršūnā veidojas, kad elementāršūnā pozitīvo lādiņu centrs nesakrīt ar negatīvo lādiņu centru. Parasti segnetoelektriskais stāvoklis pastāv temperatūru apgabalā zem Kirī temperatūras ( $T_c$ ) – pārsniedzot šo temperatūru, segnetoelektriķi zaudē spontāno polarizāciju.

Segnetoelektrisko keramiku parasti izmanto kā dielektriķus lielas kapacitātes un maza izmēra kondensatoros, jo šiem materiāliem ir liela dielektriskā uzņēmība. Tie tiek izmantoti arī kā aktuatori (elektromehāniskas ierīces, kuras, elektriskā lauka iespaidā nodrošina noteiktas kustības vai pozicionēšanu), mikroelektromehāniskajās sistēmās (*MEMS*), sensoros, materiālos nelineārai un integrālai optikai (elektrooptiskie modulatori un viļņvadi), atmiņas elementos (*FeRAM*), kā arī ultraskaņas pārveidotājos.

Svina cirkonāta titanāts  $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$  (PZT) ir visplašāk lietotais materiāls pjezoelektrisko keramiku tirgū. Taču tā sastāvā ir augsts svina saturs (līdz pat 60% no kopējā svara), kas rada lielu vides piesārņojumu. Tāpēc ir jādomā par pjezoelektrisko elementu utilizāciju pēc lietošanas beigām un arī keramikas izgatavošanas procesā ir jāuzmanās no svina nokļūšanas apkārtējā vidē. Eiropas Savienībā ir izdota direktīva 2011/65/ES III, kas attiecas uz atbrīvošanos no dažām elektriskām un elektroniskām komponentēm, kurās svins ir stiklā vai keramikā. [4] Tāpēc arvien vairāk pūļu tiek pielikts, lai izstrādātu augstas veiktspējas bezsvina segnetoelektrisko keramiku, ar kuru kaut daļēji būtu iespējams aizstāt svina saturošos materiālus.

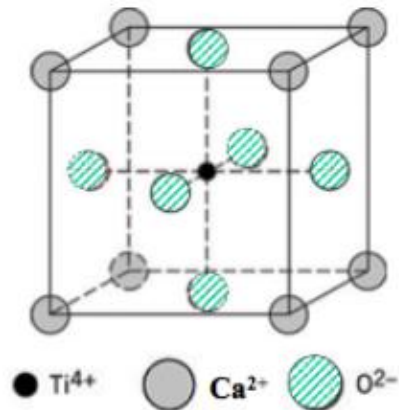


1.1.1. att. pjezo-, piro- un segnetoelektriķu iedalījums pēc kristāliskās struktūras [5]

## 1.2. Nātrija bismuta titanāts

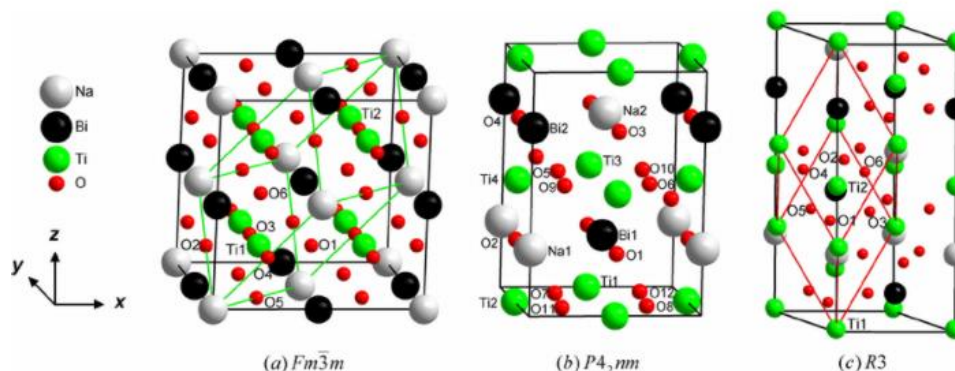
Viens no pazīstamākajiem bezsvina segnetoelektriskajiem materiāliem ir nātrija bismuta titanāts (NBT), kura ķīmiskā formula ir  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  un kuru 1960. gadā atklāja G. A. Smoļenskis. [6] NBT ir raksturīga perovskīta tipa struktūra (skatīt 1.2.2 att.) un izcilas segnetoelektriskās īpašības. Perovskīts ir minerāls, kura ķīmiskā formula ir  $\text{CaTiO}_3$  un kas pirmo reizi tika atrasts Urālu kalnos 1839. gadā, un nosaukts Krievijas ģeogrāfiskās sabiedrības dibinātāja Lev Perovski vārdā. [7]

Termins „perovskīts” attiecas uz jebkuru savienojumu, kam ir tāda pati struktūra kā  $\text{CaTiO}_3$ .  $\text{CaTiO}_3$  kristāliskā struktūra attēlota 1.2.1. attēlā. Ķīmisko formulu vispārināti var pierakstīt kā  $\text{ABX}_3$ , kur A apzīmē katjonu ar lielu jonu rādiusu, piemēram,  $\text{Ca}^{2+}$ , B apzīmē katjonu ar mazāku rādiusu, piemēram,  $\text{Ti}^{4+}$ , savukārt, X var būt Mendeļejeva tabulas 6. un 7. grupas elementi. [8] NBT gadījumā A ir  $\text{Na}^+$  un  $\text{Bi}^{3+}$  joni, B –  $\text{Ti}^{4+}$  katjoni un tas ir ievietots oktaedrā, ko veido skābekļa anjoni.



1.2.1. att.  $\text{CaTiO}_3$  kristāliskā struktūra [9]

Istabas temperatūrā NBT kristāliskajam režģim ir romboedriskā simetrija, paaugstinoties temperatūrai notiek secīgas fāžu pārejas uz fāzēm ar tetragonālo un kubisko simetriju. Romboedriskajā fāzē visi trīs bāzes vektori ir vienāda garuma, starp visiem šiem vektoriem ir vienāds leņķis, kas nav taisns leņķis. Kirī temperatūra ir  $320^\circ\text{C}$ . NBT keramikai ir liela paliekošā polarizācija  $P_r = 38 \text{ uc/cm}^2$ , ko parasti mēra spontānās polarizācijas vietā un liels elektromehāniskās saites koeficients (aptuveni no 40% līdz 50%). Elektromehāniskās saites koeficients rāda, kādu daļu no mehāniskās enerģijas pjezoelektriskais materiāls spēj pārvērst elektroenerģijā. NBT keramikai piemīt maza dielektriskā konstante (240 līdz 340) un laba akustiskā veiktspēja ( $\text{NP} = 3200 \text{ Hz} \cdot \text{m}$ ). [10]



1.2.2. att. NBT kubiskās (a), tetragonālās (b) un romboedriskās (c) fāzes kristāla struktūras [11]

NBT ir zināma virkne t.s. slapjo ķīmisko izgatavošanas metožu, piemēram, sola-gela metode, nogulsnešanās metode un hidrotermālās sintēzes metode. Starp šīm metodēm hidrotermālās sintēzes metode tiek uzskatīta par ļoti izdevīgu smalku kristālisku pulveru izgatavošanā ar augstu tīrības pakāpi, pateicoties kristālu tiešai izgulsnēšanai no šķīdumiem, kontrolējamajam ātrumam, aizmetņu veidošanās un kristālu augšanas viendabīgumam. Bez tam šī metode ir piemērota NBT izgatavošanai lielos apjomos.

**NBT–BT un NBT–KBT cietie šķīdumi.** Lai vēl vairāk uzlabotu NBT segnetoelektriskās īpašības, tiek veikti pētījumi tā cieto šķīdumu sintēzē. Cieto šķīdumu izpēte var arī palīdzēt labāk izprast NBT notiekošos procesus, izskaidrot dažādu dielektrisko un citu anomāliju parādīšanās iemeslus un sniegt informāciju par tajā notiekošo fāžu pāreju dabu, tādējādi atrisinot dažādas pretrunas, kas saistītas ar NBT struktūras un fizikālo īpašību interpretāciju. [12]

Cietos šķīdumus var raksturot kā cietvielu šķīdumus, kur izšķīdušās (mazākās fāzes) molekulas pēc nejaušības principa iekļautas šķīdinātāja (galvenās fāzes) kristāla režģī. Binārā sistēma var veidot cieto šķīdumu ar pielāgojamu sastāvu tikai tad, ja abām komponentēm ir līdzīgs izmērs, forma un lādiņu sadalījums. [13] Populārākā NBT cieto šķīdumu sistēma ir NBT, modificēts ar  $BaTiO_3$ , kur starp romboedrisko un tetragonālo fāzi veidojas morfotropā fāžu robeža pie NBT–BT, ļaujot būtiski uzlabot šo sastāvu dielektriskās, segnetoelektriskās un pjezoelektriskās īpašības [14] Tā kā kālijs ķīmisko elementu periodiskajā tabulā atrodas vienā grupā ar nātriju, to ķīmiskās īpašības ir līdzīgas un darba ietvaros tika veikta hidrotermālā sintēze arī NBT–KBT cietā šķīduma izveidošanai.

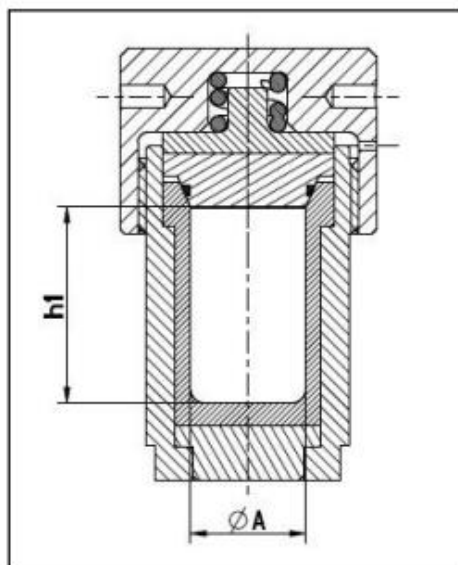
### 1.3. Hidrotermālā sintēze

Termins “hidrotermāls” attiecas uz jebkuru neviendabīgu ķīmisku reakciju šķīdinātāja (ūdens vai bezūdens) klātbūtnē virs istabas temperatūras un pie spiediena, kas pārsniedz 1 atm slēgtā sistēmā. [15] Agrīnākos hidrotermālo reakciju pētījumus veica ģeologi, lai izprastu metamorfo iežu un minerālu petroģenēzi (iežu veidošanos un izcelsmi) hidrotermiskos apstākļos. Mūsdienās hidrotermālās sintēzes metode ir parādījusies kā daudzpusīga sintēzes iespēja daudzfunkcionālu keramikas materiālu, tostarp elektroniskās keramikas, biokeramikas, katalizatoru, katalizatoru balstu, membrānu un keramikas ar optiskām īpašībām, izgatavošanai. [15]

Hidrotermālās sintēzes galvenā priekšrocība, salīdzinājumā ar citām sintēzes metodēm, ir zemāka reakcijas temperatūra, kā arī tas, ka tīrus un labi kristalizētus materiālus var sintezēt tieši hidrotermāli, tādējādi izvairoties no turpmākas termiskās apstrādes (t.i., hidrotermiskās kristalizācijas). Šī īpašība dod iespēju iegūt submikrometriskus un pat nanometriskus vai nanostrukturētus materiālus. [15]

NBT hidrotermālā sintēze parasti tiek veikta zemas temperatūras apstākļos (līdz 300°C), kas var novērst nevēlamas izmaiņas stehiometrijā, ja savienojums satur gaistošus elementus. Šī metode ir ātrāka par parasto cietfāžu reakciju metodi – hidrotermālā sintēze ilgst aptuveni 1-2 diennaktis. Relatīvi zemā sintēzes temperatūra ļauj izvairīties no  $\text{Bi}^{3+}$  un  $\text{Na}^+$  katjonu iztvaikošanas, kas rada novirzes no NBT stehiometriskā sastāva.

***Hidrotermālās sintēzes iekārtas.*** Lai hidrotermālās sintēzes apstākļus būtu iespējams sasniegt, ir nepieciešams attiecīgas temperatūras un spiediena izturīgs autoklāvs. Hidrotermālais autoklāvs visbiežāk sastāv no divām daļām – ārējā augstas kvalitātes nerūsējošā tērauda apvalka un iekšējās kameras, kuru izgatavošanai izmanto dažādus materiālus. (skatīt 1.3.1. att.) Šādus autoklāvus mēdz saukt arī par mineralizācijas vai Morey bumbām.



**1.3.1. att. Autoklāva shematisks attēlojums, kur  $h_1$  ir iekšējās kameras augstums un  $A$  – diametrs [16]**

Autoklāvi tiek iedalīti divās grupās, atkarībā no to iekšējās kameras izgatavošanas materiāla: pirmajā grupā ir politetrafluoretilēna (PTFE) vai teflona hidrotermālā autoklāva reaktors (skatīt 1.3.2.att.), bet otrajā – polipropilēna (PPL) autoklāvs (skatīt 1.3.3.att.).

Teflona hidrotermālās sintēzes autoklāvs ir izturīgs pret koroziju. Tas ir arī izturīgs pret skābēm un sārmiem, tāpēc to mēdz izmantot šķīdumiem, kas ir ļoti skābi vai sārmaini. Autoklāvs hidrotermālajā sintēzē, galvenokārt, tiek izmantots kristalizācijas procesos.

Teflona autoklāva sintēzes maksimālā temperatūra ir  $240^{\circ}\text{C}$ , bet droša sintēzes temperatūra, ir  $200^{\circ}\text{C}$ . PPL autoklāvs izmantojams augstākā temperatūrā – droša sintēzes temperatūra ir  $260^{\circ}\text{C}$  un maksimālā darba temperatūra ir  $280^{\circ}\text{C}$ , tāpēc arī tā cena ir augstāka nekā politetrafluoretilēna vai teflona kamerām. Dažādos literatūras avotos atšķiras informācija par autoklāvu maksimālo darba temperatūru, taču tā neatšķiras vairāk par  $100^{\circ}\text{C}$ . [17]



**1.3.2. att. No teflona izgatavota iekšējā kamera [18]**



**1.3.3. att. PPL iekšējā kamera [19]**



**1.3.4. att. Bakalaura darbā izmantotā teflona kamera [20]**

---

<sup>20</sup> Bakalaura darbā izmantotā teflona kamera parādīta 1.3.4. attēlā (attēls no autora personīgā arhīva)

**NBT hidrotermālās sintēzes apraksti.** Bakalaura darba ietvaros tika apskatīti vairāki  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  hidrotermālās sintēzes apraksti. Neviens no šiem aprakstītajiem sintēzes gadījumiem netika eksperimentāli pārbaudīts, taču to izpēte palīdzēja iegūt plašākas zināšanas par NBT iegūšanu hidrotermālās sintēzes ceļā laboratorijas apstākļos.

1. Metode:

NaOH izšķīdina dejonizētā ūdenī ar 8, 10, 12, 14, 16 un 18 M koncentrāciju. Tad pievieno stehiometriskā daudzumā bismuta nitrāta pentahidrātu ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) un titāna dioksīdu ( $\text{TiO}_2$ ) ar molāro attiecību 1:1. Pēc maisīšanas sagatavoto maisījumu lej 40 ml teflona kamerā (kameru aizpilda uz 80% no tās ietilpības), ko ievieto nerūsējošā tērauda autoklāvā un pakļauj hidrotermiskai apstrādei pie 160, 180 un 200°C temperatūras ar automātiski radītu spiedienu 36, 48 un 60 stundas. Autoklāvu dabiski atdzesē līdz istabas temperatūrai. Visbeidzot, produktus mazgā ar dejonizētu ūdeni līdz šķīduma pH vērtība ir aptuveni 7 un žāvē krāsnī pie 80°C temperatūras. [21]

Eksperimentālie rezultāti rāda, ka, palielinoties hidrotermālās sintēzes temperatūrai, NBT difrakcijas maksimumi kļūst asāki un augstāki, norādot, ka NBT kristalizācija tiek uzlabota pie augstākas temperatūras. NBT mikrostruktūra un morfoloģija ir atkarīga arī no NaOH koncentrācijas šķīdumā. Perovskīta struktūra tiek iegūta, kad NaOH šķīduma koncentrācija ir palielināta līdz 14 mol/l, kas norāda, ka NaOH koncentrācijai ir svarīga loma NBT kristalizācijā.

SEM analīze rāda, ka tad, kad NaOH koncentrācija ir 8 M, veidojas lieli, sfēriski aglomerāti no plāksnītēm līdzīgām daļiņām, bet, kad tā koncentrācija sasniedz 14 M, tiek iegūtas vienādas, aptuveni 400nm lielas kubiskas formas daļiņas. Nanokubu izmērs palielinās, ja palielina NaOH koncentrāciju līdz 14 - 16 M, kas liecina, ka augsta NaOH koncentrācija nomāc plākšņveida daļiņu veidošanos.

Eksperimentāli tika pārbaudīta arī sintēzes laika ietekme uz NBT daļiņu morfoloģiju, kā fiksētos lielumus izvēloties hidrotermālās sintēzes temperatūru 200°C un NaOH šķīduma koncentrāciju 12 M. NBT produktu XRD difrakcijas ainas rāda, ka, reakcijas laiku pagarinot no 36 līdz 60 stundām, būtiskas izmaiņas nav redzamas.

2. Metode:

Šķīdumu A sagatavo, izšķīdinot bismuta nitrāta pentahidrātu ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 6 M slāpekļskābē  $\text{HNO}_3$ . Šķīdumu B sagatavo, izšķīdinot nātrija nitrātu  $\text{NaNO}_3$  dejonizētā ūdenī. C šķīdumu sagatavo, koncentrētām  $\text{NH}_3$  pievienojot titāna izopropoksīdu

Ti(O(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>), līdz veidojas baltas Ti(OH)<sub>4</sub> nogulsnes, ko pēc tam izšķīdina 6 M HNO<sub>3</sub> un 30% ūdeņraža peroksīdā (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), iegūstot TiO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – sarkanbrūnu šķīdumu.

Šķīdumus A, B un C sajauc, nepārtraukti maisot pie 60°C temperatūras 10 minūtes. Molārā attiecība – Na:Bi:Ti = 1:1:2. Pēc tam iegūtajam šķīdumam pievieno 12 M NaOH šķīduma, līdz iegūst dzeltenas nogulsnes šķīdumā, kura pH ir 13,0. Iegūto maisījumu lej teflona kamerā, ko ievieto nerūsējošā tērauda autoklāvā un hidrotermāli apstrādā temperatūras diapazonā no 150°C līdz 200°C 5 līdz 20 stundas. Iegūtais smalkais pulveris tiek filtrēts, mazgāts ar dejonizētu ūdeni, līdz šķīduma pH ir 7,0, un žāvēts pie 100°C temperatūras 5 stundas. [22]

Šī eksperimenta XRD rezultāti atklāja, ka tika iegūts NBT ar raksturīgo romboedrisko struktūru. SEM parādīja, ka NBT nanopulveri sastāv no sfēriskas formas daļiņām un aglomerāti ir ar vidējo graudu izmēru 50-200 nm.

### 3. Metode:

Bismuta oksīdu Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> izšķīdina minimālajā iespējamajā slāpekļskābes HNO<sub>3</sub> daudzumā un šķīdumu iepilda teflona kamerā. Pēc tam pievieno stehiometrisku daudzumu titāna oksīda (TiO<sub>2</sub>) un NaOH šķīduma ar koncentrāciju 5-30 M. Na<sup>+</sup> katjonu procentuālajam daudzumam 9-50 reizes jāpārsniedz stehiometrisko daudzumu. Autoklāvu piepilda līdz 60 - 80% no tā kopējās ietilpības. Hidrotermālo sintēzi veic pie 230°C temperatūras 24 vai 48 stundas ar spiedienu 3 MPa. [23]

Eksperimentālie rezultāti parāda, ka relatīvi zemā nātrija hidroksīda koncentrācijā ( $\leq 10$  M) neveidojās perovskīta fāze un sintēzes produkti sastāv no neizreaģējušiem titāna un bismuta oksīdiem, kā arī ir novērojama sekundārā fāze, kas attiecināma uz Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> savienojumu ar selenīta struktūru.

Pie NaOH šķīduma koncentrācijas 15 - 18 M izveidojās fāze ar perovskīta struktūru, taču reakcijas produkts arī satur papildus fāzes, par ko liecina papildus Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> klātbūtne. Materiāla rentgenstaru difrakcijas aina, kas iegūta pie sārma koncentrācijas 20 M, parāda tikai tīrus NBT fāzes difrakcijas maksimumus, kas norāda uz perovskīta struktūru.

Sintēzes laika palielināšana līdz 48 stundām noved pie vienfāzīga reakcijas produkta veidošanās ar perovskīta struktūru ne tikai ar 20 M, bet arī ar 18 M NaOH šķīduma koncentrāciju.

Analizējot sintēžu parametrus, tika noskaidrots, ka hidrotermālās sintēzes procesā mineralizatora – šajā gadījumā NaOH šķīduma – koncentrācijai ir liela ietekme uz pulveru kristālisko struktūru un morfoloģiju.

Šīs sintēzes rezultāti parāda, ka pie nātrija hidroksīda koncentrāciju diapazonā  $\leq 10$  M gandrīz nav reakcijas starp sākuma reagentiem. Koncentrāciju diapazonā no 10 līdz 15 M veidojas divfāžu produkti, kas satur perovskīta fāzi un  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  bismuta titanātu. Vienfāzes paraugi ar perovskīta struktūru veidojas pie NaOH koncentrācijām no 18 līdz 20 M, taču to sastāvs ievērojami atšķiras no stehiometriskā ( $\text{Na}_{0,61-0,69}\text{Bi}_{0,39-0,31}\text{TiO}_{2,89-2,81}\delta_{0,11-0,19}$ , kur  $\delta$  apzīmē skābekļa vakanci). NaOH koncentrācijas diapazonā 22–30 M vispirms notiek daļēja un pēc tam pilnīga  $\text{Bi}^{3+}$  izšķīšana. Sintēzes laika palielināšana palīdz stabilizēt perovskīta fāzi.

Pārsvarā pie NBT hidrotermālās sintēzes tiek izmantots kristālisks bismuta nitrāta pentahidrāts ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), titāna izopropoksīds ( $\text{Ti}(\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7)_4)$ ), retāk, citi titāna savienojumi (piemēram, sulfāts, hlorīds vai oksīds). Visos gadījumos pie sintēzes tiek pievienots nātrija hidroksīds – ne tikai kā  $\text{Na}^+$  katjonu avots, bet arī kā mineralizators, kas nodrošina šķīduma pH kontroli. [22] Reizēm kopā ar NaOH tiek pievienots šķīstošs nātrija sāls – karbonāts vai nitrāts.

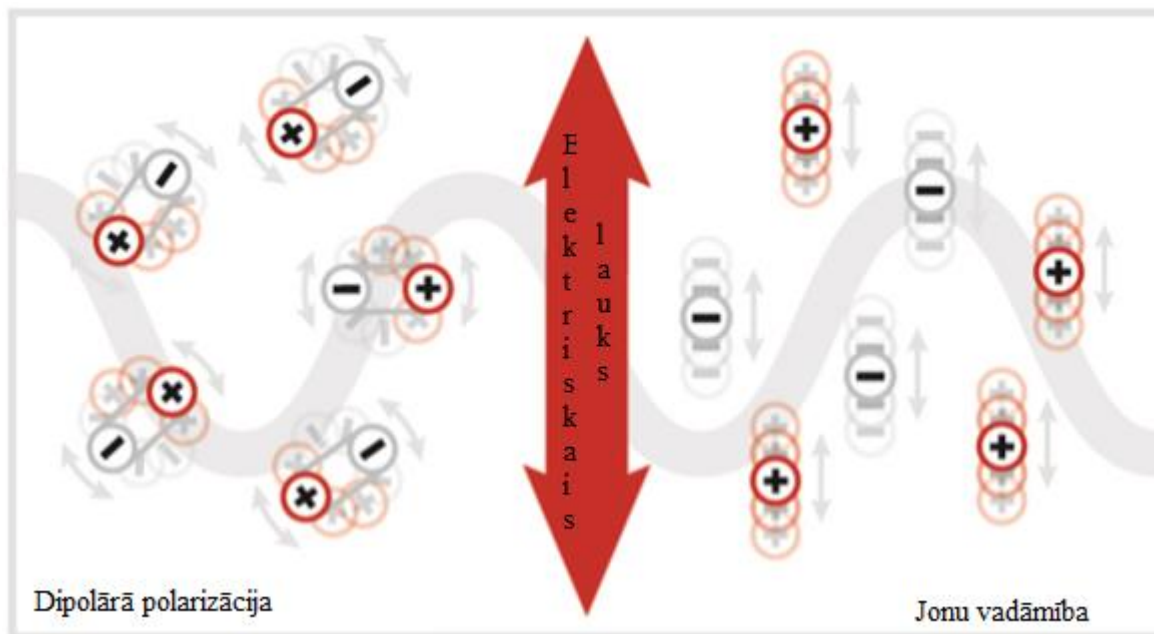
#### 1.4. Mikroviļņu asistētā sintēze

Mikroviļņus veido elektromagnētiskais lauks GHz frekvenču diapazonā. Mikroviļņu asistētās sintēzes pamatā ir elektromagnētisko viļņu mijiedarbība ar polārām šķīdinātāju molekulām un/vai joniem šķīdumā. Šī lauka svārstību rezultātā notiek molekulu kustība, un to mijiedarbība izraisa elektromagnētiskā lauka enerģijas zudumus, tā radot siltumu. Tieša elektromagnētisko viļņu mijiedarbība ar šķīdumu/reagentiem rada lielu sildīšanas ātrumu un viendabīgu sildīšanu ar augstu energoefektivitāti un īsāku sintēzes laiku. [24]

Sintēzē izmantotā mikroviļņu frekvence ir ap 2-3 GHz. Mikroviļņu fotona enerģija pie 2,45 GHz frekvences ir tikai  $1,0 \cdot 10^{-5}$  eV (vai aptuveni  $1 \text{ J mol}^{-1}$ ), kas ir pārāk maz, lai šķeltu ķīmiskās saites. Tāpēc ar mikroviļņu sildīšanu uzlabota ķīmiskā reakcija balstās uz efektīvu materiālu sildīšanu, nevis uz ķīmisko reakciju izraisīšanu, tieši absorbējot augstas enerģijas elektromagnētisko starojumu. [25] Vielās absorbē mikroviļņu enerģiju, pateicoties diviem mehānismiem (1.4.1. att.):

- 1) Dipolārā polarizācija – lai viela spētu radīt siltumu, apstarojot to ar mikroviļņiem, tai jābūt dipolārai, t.i., pozitīvo un negatīvo lādiņu centriem jābūt savstarpēji nobīdītiem. Tā kā mikroviļņu lauks svārstās, vielas dipoli cenšas sekot lauka izmaiņām. Šī sekošana izraisa dipolu rotāciju, kas aizkavējas saistībā ar mijiedarbību ar citiem dipoliem. Šī iemesla dēļ elektromagnētiskā enerģija pārvēršas siltumā;
- 2) Jonu vadāmība – elektriskā lauka ietekmē rodas jonu kustība šķīdumā. Mikroviļņu apstarošanas ietekmē joni atkarībā no to lādiņa zīmes pārvietojas lauka elektriskās

komponentes virzienā vai pretēji tai. Šī kustība izraisa uzlādētu daļiņu sadursmi ar blakus esošām molekulām, atomiem vai joniem, kā rezultātā elektromagnētiskā enerģija pārvēršas siltumā.



1.4.1. att. Divu galveno dielektrisko sildīšanas mehānismu shematiska ilustrācija [25]

Svarīgi atzīmēt, ka jonu vadāmības mehānisms attiecībā uz siltuma ģenerēšanas spēju ir daudz spēcīgāks nekā dipolārās polarizācijas mehānisms, un tam ir liela nozīme nanodaļiņu sintēzē jonu šķīdumos. [26]

Lai dielektrisks materiāls absorbētu elektromagnētisko starojumu, materiālam ir jābūt ar noteiktām dielektriskajām īpašībām. Šo absorbcijas spēju nosaka tā dielektrisko zudumu koeficients, kas aprēķināms pēc formulas:

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon', \quad (1.4.1)$$

kur  $\varepsilon''$  – dielektriskās caurlaidības imaginārā daļa, kas raksturo dielektriskos zudumus;

$\varepsilon'$  – dielektriskās caurlaidības reālā daļa, kas raksturo molekulu polarizāciju elektriskajā laukā.

Jo lielāks dielektrisko zudumu koeficients, jo efektīvāka ir sildīšana mikroviļņu apstarošanas apstākļos. Mikroviļņu asistētajā sintēzē izmanto dažādus šķīdinātājus, kas mikroviļņus absorbē atšķirīgi. Tas atkarīgs no šķīdinātāja dabas un siltumietilpības. Šķīdinātājiem ar lielāku dipola momentu būs lielāka tieksme saskaņot kustību ar elektrisko lauku, tādējādi izraisot intensīvākas

šķīdinātāja molekulu rotācijas, spēcīgāku mijiedarbību un attiecīgi augstāku temperatūru. Tas ir jāņem vērā izvēloties konkrētus šķīdinātājus mikroviļņu asistētajās sintēzes reakcijās.

Šīs metodes priekšrocības, salīdzinot ar citām keramikas iegūšanas metodēm ir ātra kristalizācija un vienmērīga kodolu veidošanās visā šķīdumā, kā arī viegli kontrolējama sintezēto daļiņu morfoloģija. Klasiskās ķīmiskās sintēzes metodes var aizņemt daudz laika. Bieži vien pāriet viena vai vairākas diennaktis, līdz reakcija ir pabeigta un viss izejmateriāls ir pārveidots. Taču, ja sintēzi veic paaugstinātā temperatūrā un noslēgtā traukā, kā arī paraugs tiek karsēts zem spiediena, tad saskaņā ar Arrēniusa likumu:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (1.4.2.)$$

kur  $k$  ir reakcijas konstante;

$A$  ir pirmseksponeciālā konstante;

$E_a$  ir aktivācijas enerģija;

$R$  ir universālā gāzu konstante;

$T$  ir temperatūra,

No šejienes seko, ka paaugstinot reakcijas temperatūru par 10°C, reakcijas ātrums dubultojas un sintēzes kopējais laiks samazinās uz pusi. Piemēram, klasiskajai ķīmiskās sintēzes reakcijai, kas tiek veikta verdošā etanolā aptuveni pie 80°C temperatūras 8 stundas, izmantojot mikroviļņu asistēto hidrotermālo sintēzi, reakciju var veikt pie 160°C temperatūras tikai 2 minūtes, nodrošinot efektīvu iekšējo apsildi, vienlaikus vienmērīgi paaugstinot visa tilpuma temperatūru.

## 1.5. Liofilizācija

Liofilizācija jeb aukstā žāvēšana ir process, kura laikā produkts tiek sasaldēts un pēc tam žāvēts ar sublimācijas metodi pazeminātā spiedienā, kā rezultātā notiek tieša pāreja no cietas vielas uz gāzveida stāvokli, tā atbrīvojot produktu no tajā esošā ūdens. Pareiza liofilizācija var samazināt žāvēšanas laiku par 30%. [27] Liofilizācija notiek trīs fāzēs, no kurām pirmā un vissvarīgākā ir saldēšanas fāze. Aukstā žāvēšana notiek, sasaldējot materiālu un tad samazinot spiedienu apkārtējā vidē, lai ļautu sasaldētajam ūdenim produktā sublimēties. Tas nozīmē, ka ir iespējams pāriet no cietās fāzes uz gāzveida fāzi, apejot vārīšanās procesu.

Pirmajā fāzē tiek veikta produkta sasaldēšana. Saldēšanu var veikt vairākos veidos – sasaldējot produktu saldētavā, „šoka” saldēšanas kamerā u.c. „Šoka” saldēšana kamera nodrošina procesu, kura gaitā notiek produktu strauja atdzesēšana (sasaldēšana). Šai sasaldēšanai piemīt vairākas

priekšrocības salīdzinājumā ar parasto sasaldēšanu ledusskapjos vai saldētavās. Pirmkārt, šis process noris krietni ātrāk. Otrkārt, uz produktiem praktiski neveidojas ledus kristāli, kā tas notiek parastās sasaldēšanas laikā. Līdz ar to saglabājas produktu audu struktūra un īpašības, kā arī „šoka” sasaldēšanas kameras nodrošina saldējamo produktu bakterioloģisko aizsardzību un samazina masas zudumus produktu nožuvuma dēļ. [28] “Šoka” sasaldēšana tiek plaši izmantota pārtikas rūpniecībā, jo sasaldēšana ir ātra, ērta, tā saglabā produktu kvalitāti un ļauj ietaupīt resursus.

Otrā fāze ir žāvēšanas jeb sublimācijas fāze, kurā tiek pazemināts spiediens un materiālam tiek pievienots siltums, lai ūdens sublimētos. Vakuuma ietekmē tiek paātrināts sublimācijas process. Liofilizatorā esošais tvaika kondensators nodrošina virsmu ūdens tvaiku pielipšanai un sacietēšanai, kā arī kondensators aizsargā vakuuma sūkni no ūdens tvaiku iekļūšanas tajā. Šajā fāzē tiek izvadīti apmēram 95% ūdens. Pārāk daudz siltuma var mainīt materiāla struktūru, tāpēc šī fāze var būt lēns process.

Liofilizācijas pēdējā fāze ir sekundārā žāvēšana jeb adsorbēcija, kuras laikā tiek noņemtas jonu saistītās ūdens molekulas. Paaugstinot temperatūru augstāk nekā sublimācijas fāzē, saites starp produktu un ūdens molekulām tiek pārrautas. Lielāko daļu materiālu var žāvēt līdz 1-5% atlikušajam mitrumam. [27]

## **1.6. Analīžu metodes, kas izmantotas paraugu sastāva un morfoloģisko īpašību raksturošanai**

Šajā nodaļā ir apkopotas analīžu metodes, kuras izmanto, lai raksturotu sintezēto NBT nodaļiņu sastāvu un tā īpašības. Struktūras un morfoloģisko īpašību noteikšanai izmanto rentgenstrau difrakcijas (XRD) un skenējošās elektronu mikroskopijas (SEM) metodes, kā arī lokāliem ķīmiskā sastāva pētījumiem izmanto enerģijas dispersīvo rentgenstaru spektroskopiju (EDX).

***Rentgenstaru difraktometra uzbūve un tā darbības principi.*** Rentgenstaru difrakcija (XRD) ir ātra analītiskā metode, ko, galvenokārt, izmanto kristāliska materiāla fāžu identificēšanai, kā arī tā var sniegt informāciju par kristalogrāfisko struktūru un elementāršūnas izmēriem. [29]

Rentgenstaru difraktometri sastāv no trīs pamatelementiem: rentgenstaru lampas, paraugu turētāja un rentgenstaru uztvērēja. Rentgenstaru lampā, kas sastāv no katoda, anoda un korpusa ar berilija lodziņiem, katods ir izgatavots no tievas volframa spirālītes. Tas darbojas kā brīvo elektronu avots vakuumā ar termoemisijas efekta palīdzību. [30] Šajā lampā anods, kas visbiežāk sastāv no vara, ir novietots pretī katodam un darbināšanas laikā tiek dzesēts ar tekošu ūdeni vai gaisa piespiedplūsmu. Starp šiem elektrodiem tiek radīts augsts spriegums (10-100 kV), kura rezultātā

tiek paātrināti elektroni. No katoda izlidojušie elektroni ar lielu ātrumu un tādā ar lielu kinētisko enerģiju ietriecas anodā, kur notiek mijiedarbība ar vielas atomiem. Lielākā daļa (apmēram 99%) no elektronu kinētiskās enerģijas pārvēršas siltumā, bet tikai līdz 1% pārvēršas rentgenstarojumā. [31]

Kristāliskā režģa struktūra tiek identificēta, izmantojot rentgenstaru difrakcijas mērījumus, pamatojoties uz Brega likumu (1.6.1 att.):

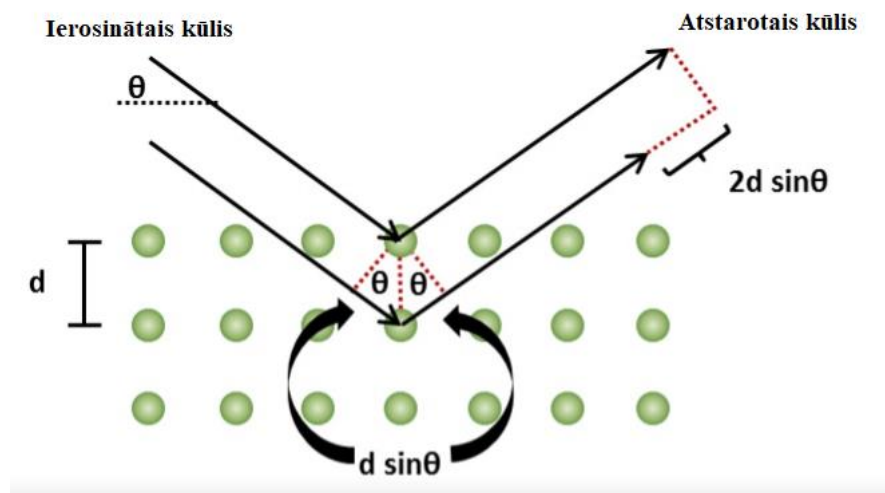
$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (1.6.1.)$$

kur  $\lambda$  ir rentgenstaru viļņa garums;

$d$  ir kristāla starplakņu attālums (ceļa starpība);

$\theta$  ir krītošais leņķis (leņķis starp krītošo staru un izkliedes plakni);

$n$  ir vesels skaitlis [30]



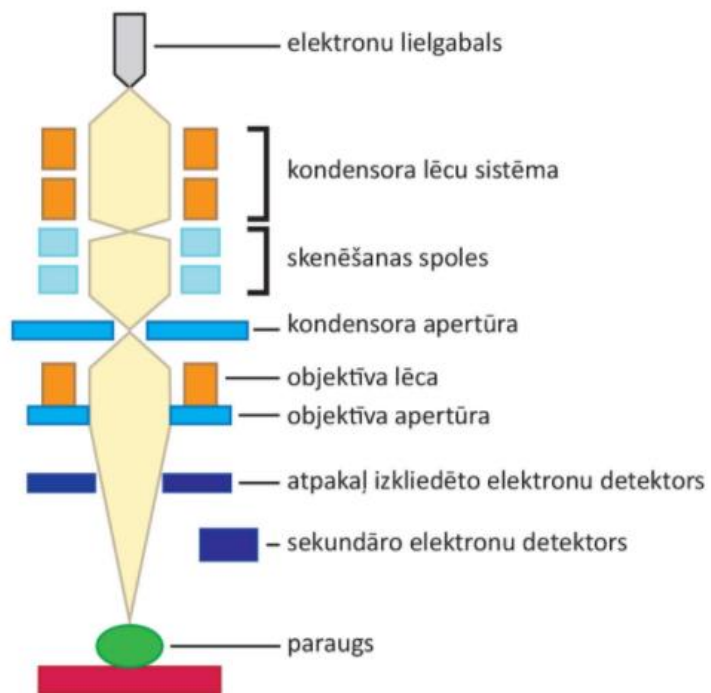
1.6.1. att. Brega likuma shematisks attēlojums [32]

Rentgenstaru difraktometrijai ir daudz priekšrocību, salīdzinot ar citām vielu analīzes metodēm. Piemēram, šī ir nedestruktīva metode. Tas nozīmē, ka paraugam, kas ticis pētīts ar XRD palīdzību, nav nekādā veidā izmainīta tā struktūra vai sastāvs – to var saņemt atpakaļ un izmantot turpmākajiem pētījumiem. Rentgenstaru difrakcija ir samērā ātra pētījumu metode – vienkāršākos gadījumos paraugu struktūru iespējams identificēt dažā minūšu laikā un ir nepieciešams neliels parauga daudzums. [33]

Metodei ir arī daži trūkumi: vielai jābūt kristāliskai. Ja viela ir labi kristālisku (kvarca, dolomīta) un vāji kristālisku vielu (jauktslāņu illīta-smektīta) maisījums, mazāk kristālisko vielu kvalitatīva un kvantitatīva analīze ir apgrūtināta. Tāpat raksturīgie difrakcijas maksimumi var pārklāties – tad nepieciešama parauga papildus apstrāde/analīze. [33]

***Skenējošā elektronmikroskopa uzbūve un tā darbības principi.*** Skenējošais elektronmikroskops (SEM) (1.6.2. att.) ir elektronmikroskopa veids, kas paredzēts tieši cietu paraugu virsmu izpētei. Sekundāro elektronu (SE) režīmā elektronu kūlis ar elektronstaru optiskās sistēmas palīdzību tiek fokusēts mazā laukumā uz parauga virsmas, bet no tā virsmas emitētie sekundārie elektroni tiek reģistrēti ar elektronu detektoru. Elektronstaru optikas sistēmā iebūvētas īpašas nolieces spoles, kas ar magnētiskā lauka palīdzību ļauj pārvietot elektronu stara fokusu pa rastra izvērse trajektoriju, skenējot parauga virsmu. Pierakstot sekundāro elektronu detektora signālu katrā parauga virsmas punktā, iespējams konstruēt parauga virsmas attēlu visā rastra izvērse apgabalā, novērojot to uz datora ekrāna. [34] Paraugu pētīšanai ar SEM tiek izmantots liels paātrinātais spriegums un augsts vakuums – pretējā gadījumā lielā sprieguma ietekmē gaisa klātbūtnē notiktu gāzizlāde. Paraugiem ir iespējams arī detektēt atpakaļ-izkliedētos elektronus (BSE) un to ķīmisko elementu raksturīgās līnijas, izmantojot speciālus detektorus. Atpakaļ-izkliedēto elektronu režīmā samazinās izšķirtspēja, taču var novērot virsmas apgabala ķīmiskā sastāva viendabību vai neviendabību. Lai dielektriska parauga virsma neuzlādējas negatīvi un neatgrūž jaunus krītošos elektronus, izkropļojot to trajektoriju un samazinot krītošo un emitēto elektronu skaitu, kas var pasliktināt iegūstamo attēlu kvalitāti, abos režīmos analizējamajam paraugam tiek uzputināts vadošs, visbiežāk zelta, slānis, kas palielina parauga vadāmību.

SEM galvenā priekšrocība ir iespēja attēlot virsmas struktūru labā kvalitātē ar lielu asuma dziļumu plašā palielinājumu diapazonā (no 10x līdz pat 500000x).



1.6.2. att. Skenējošā elektronmikroskopa shematisks attēlojums [35]

## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1. Izmantotās iekārtās, trauki un reaģenti

#### *Reaģenti:*

Visi šajā darbā izmantotie reaģenti ir analītiski pieejami bez papildu attīrīšanas.

- Bārija hidroksīda oktahidrāts ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), *Enola*, tīrības pakāpe  $\geq 98\%$ , CAS Nr: 12230-71-6, (GHS: 04, 07; H: 302 + 332, 314; P: 260, 280, 301 + 312, 303 + 361 + 353, 304+340+310, 305+351+338) [36]
- Bismuta nitrāta pentahidrāts ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), *Acros organics*, tīrības pakāpe  $\geq 99,0\%$ , CAS Nr: 10035-06-0, (GHS: 03, 07; H: 272, 315, 319) [37]
- Kālija hidroksīds (KOH), *Fisher Chemical*, tīrības pakāpe  $\geq 85\%$ , CAS Nr: 1310-58-3, (GHS: 04, 07; H: 290, 302, 314, P: 234, 260, 280, 301 + 312, 303 + 361 + 353, 305 + 351 + 338) [38]
- Nātrija hidroksīds (NaOH), *Fisher Chemical*, tīrības pakāpe  $\geq 96,0\%$ , CAS Nr: 1310-73-2, (GHS: 04; H: 290, 314; P: 234, 260, 280, 301 + 330 + 331, 303 + 361 + 353, 305 + 351 + 338) [39]
- Titāna (IV) butoksīds ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ), *Alfa Aesar*, tīrības pakāpe 97%, CAS Nr: 5593-70-4, (GHS: 02, 04, 07; H: 226, 315, 318, 335, 336; P: 210, 233, 240, 280, 303 + 361 + 353, 305 + 351 + 338) [40]
- Titāna dioksīds ( $\text{TiO}_2$ ), *Aldrich*, tīrības pakāpe 99,8%, CAS Nr: 13463-67-7, (GHS: 08; H: 351; P: 281, 201, 308 + 313, 405, 501) [41]

#### *Trauki:*

- 3,5 mL stikla kivete daļiņu izmēra un sadalījuma analīzēm;
- 50 mL konusveida polipropilēna mēģenes;
- 100mL koniskā kolba;
- A klases mērpipete  $10 \pm 0,05$  mL (20 °C);
- B klases mērcilindrs  $100 \pm 1,0$  mL (20 °C);
- Granīta piesta un piestala;
- Korunda tīģelis;
- Karote reaģentiem no nerūsējošā tērauda;
- Nerūsējošā tērauda autoklāvs ar teflona iekšējo kameru, ietilpība 50 mL;

- Priekšmetu stiklīšs XRD analīzēm;
- Universālinдикatorpapīrs;

*Aparatūra:*

- Analītiskie svāri *BOECO Germany BLC 220*; mērijuma diapazons no 0 līdz 220 g; precizitāte  $\pm 0,02$  g;
- Augstas temperatūras krāsns *Nabertherm*; temperatūras intervāls no +5 virs istabas temperatūras līdz 300°C;
- Centrifūga *Hermle Z 32 HK* apgriezīnu diapazons 200 – 6000 apgr. min, maksimālais relatīvais centrēdzes spēks (RCF) 38007 xg;
- Daļīņu izmēra sadalījuma analizators *Litsizer 500, Anton Paar*, gaismas avots: 658 nm lāzers, vienas frekvences lāzerdīodes jauda 40 mW. Daļīņu izmēru diapazons no 0,3 nm līdz 10  $\mu\text{m}$ , mērijuma temperatūras diapazons no 0 °C līdz 90 °C ar precizitāti  $\pm 0,3$  °C;
- Mikroviļņu sintēzes sistēma *SynthWAVE*, maksimālā darba temperatūra 300°C, maks. Darba spiediens 190 bar.
- Plītiņa/magnētiskais maisītājs *Biosan MSH-300*, temperatūras iestatījuma diapazons no + 30 °C līdz + 330 °C, magnētiskā maisītāja ātruma regulēšanas diapazons no 250 apgr. min<sup>-1</sup> līdz 1250 apgr. min<sup>-1</sup>;
- Skenējošais elektronu mikroskops *Tescan Lyra*, izmantotais paātrināošais spriegums 12 kV; aprīkots ar enerģijas dispersīvo rentgenstaru detektoru (EDX);
- Pulvera rentgenstaru difraktometrs *Rigaku*, starojuma avots Cu K $\alpha$ 1 ar viļņa garumu 1,5406 Å, izmantotais spriegums 40 kV un strāvas stiprums 15 mA, uzņemšanas intervāls 2 $\Theta$  skalā no 20 ° līdz 80 ° ar mērijuma soli 0,005 °;
- Ultraskaņas vanna *FinnSonic*, tips: m03, sēr.nr. m03-F1556/06, frekvence no 50 Hz līdz 60 Hz, sildīšanas jauda 150 W;
- Žāvkapis *Memmert*, temperatūras diapazons līdz 300 °C.

## 2.2. NBT sintēze

NBT sintezēts, izmantojot hidrotermālās sintēzes un mikroviļņu asistētās hidrotermālās sintēzes metodi. Tika sintezēti vairāki paraugi, kuros mainīti tādi parametri kā sintēzes temperatūra, laiks, maisīšanas ātrums, kā arī sintēzes atšķīrās ar izmantotajiem reaģentiem, tādējādi izvērtējot potenciāli efektīvāko metodi NBT ieguvē.

***NBT hidrotermālā un mikroviļņu asistētā hidrotermālā sintēze.*** 5,82 g bismuta nitrāta pentahidrāta tika izšķīdināts 60 ml dejonizēta ūdens un maisīts 15 minūtes. Pēc tam pa pilienam 8,16 ml tetrabutiltitanāta šķīduma tika pievienots iepriekš sagatavotajam bismuta nitrāta pentahidrāta šķīdumam. Jaunieģūtais šķīdums nepārtraukti tika maisīts 30 minūtes. Pēc 30 minūtēm NaOH ar koncentrāciju 12 M tika pievienots šķīdumam, līdz tika iegūtas nogulsnes, kuras atkal tika maisītas 30 minūtes. Sagatavoto maisījumu ielēja 50 ml teflona kamerā aptuveni uz 60% no tās ietilpības, kas pēc tam tika ielikta nerūsējošā tērauda autoklāvā un tad hidrotermāli apstrādāja pie 100, 120, 150 un 170°C temperatūrām 24 stundas un pie 170°C 48 stundas. Pēc reakcijas autoklāvu atdzesēja līdz istabas temperatūrai. Produktus savāca un, lai atbrīvotos no piemaisījumiem, iegūtie paraugi tika mazgāti ar dejonizētu ūdeni un centrifūgēti 11 reizes pa 15 minūtēm pie maksimālajiem apgriezieniem. Produktus liofilizēja 72 stundas. [42]

Lai paātrinātu sintēzes gaitu, tika veikta arī mikroviļņu asistētā hidrotermālā sintēze ar tādiem pašiem sintēzes darba gaitas soļiem un reaģentiem 160°C temperatūrā 3 stundas ar maisīšanas ātrumu 60% no maksimāli iespējamā un 240°C temperatūrā 3 un 6 stundas, kā arī 240°C temperatūrā tika veikta mikroviļņu asistētā hidrotermālā sintēze 3 stundas bez maisīšanas.

***Cietā šķīduma  $0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$  (NBT-BT) hidrotermālā sintēze.*** NBT-BT nanodaļiņu hidrotermālajai sintezēšanai 50 mL NaOH šķīduma (16 M) pievienoja stehiometrisku daudzumu  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  un  $\text{TiO}_2$ , un maisījumu maisīja 80°C temperatūrā 6 stundas, lai izveidotu viendabīgu suspensiju. Hidrotermālā sintēze tika veikta 170°C temperatūrā 24 stundas 50 mL teflona kameras un nerūsējošā tērauda autoklāvā. Pēc sintēzes autoklāvu atdzesēja līdz istabas temperatūrai. Produktus 11 reizes pa 15 minūtēm mazgāja, centrifūgēja un tad žāvēja 80°C temperatūrā žāvskapī.

***NBT hidrotermālās un mikroviļņu asistētās hidrotermālās sintēzes un cietā šķīduma NBT-BT hidrotermālās sintēzes produktu saķepināšana.*** Sintēzes produktus sajauca ar 1% polivinilspirta (PVA), iegūtā masa tika sapresēta ar diametru 12 mm un biezumu 10 mm. NBT tabletes tika sapakotas, lai samazinātu gaistošo elementu iztvaikošanu un ievietotas korunda tīģelī. Tabletes saķepinātas augstas temperatūras krāsnī 1050°C temperatūrā 2 stundas.

Iegūtajām tabletēm tika noteikts blīvums, diametrālais sarukums un uzņemta rentgenstaru difrakcijas aina. Tabletes tika nopulētas un termiski nokodinātas 980°C temperatūrā 30 minūtes pētījumiem ar skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) *Tescan Lyra*, kas aprīkots ar enerģijas-dispersīvo rentgenstaru detektoru (EDX), ko izmantoja lokālai ķīmiskā sastāva pētīšanai.

**Cietā šķīduma  $(Na_{0,5}K_{0,5})_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$  (NBT-KBT) hidrotermālā sintēze.** NBT-KBT nanodaļiņu hidrotermālajai sintēzei 5,71 g bismuta nitrāta pentahidrāta izšķīdināja 60 mL dejonizēta ūdens un maisīja 15 minūtes. Pēc tam pa pilienam 8,01 mL tetrabutiltitanāta šķīduma pievienoja iepriekš sagatavotajam bismuta nitrāta pentahidrāta šķīdumam. Jauniegūto šķīdumu nepārtraukti maisīja 30 minūtes. Pēc 30 minūtēm 9,62 mL NaOH (12 M) un 9,65 mL KOH (12 M) pievienoja šķīdumam, līdz tika iegūtas nogulsnes, kuras atkal tika maisītas 30 minūtes. Sagatavoto maisījumu ielēja 50 mL teflona kamerā aptuveni uz 60% no tās ietilpības, kas pēc tam tika ielikta nerūsējošā tērauda autoklāvā, un tad hidrotermāli apstrādāja 170°C temperatūrā 24 un 48 stundas.

### 2.3. Sintezētā pulvera kvalitātes analīze ar XRD metodi

Sintezēto paraugu fāžu noteikšanai izmantoja *Rigaku* pulvera rentgenstaru difraktometru. Pulverveida paraugs tika saberzts pietā, tad uzbērts uz paraugu turētāja un tā virsma tika nolīdzināta ar priekšmetu stikliņa palīdzību, nodrošinot, ka pulveris izklāts paraugu turētājā vienmērīgi.

Rentgenstaru difraktogrammas uzņemšanai tika izmantots Cu K $\alpha$ 1 starojuma avots ar viļņa garumu 1,5406 Å, izmantotais spriegums 40 kV, strāvas stiprums 15 mA. Difraktogrammas tika uzņemtas intervālā no 20° līdz 80° 2 $\Theta$  skalā ar mērījuma soli 0,005°. Iegūtās difraktogrammas tika salīdzinātas savā starpā un ar literatūrā atrodamo informāciju.

### 2.4. Sintezētā pulvera nanodaļiņu izmēra sadalījuma analīze

Paraugu daļiņu izmēri un to sadalījums tika noteikti, izmantojot daļiņu izmēra sadalījuma analizatoru *Litesizer<sup>TM</sup> 500*. Nelielu daudzumu parauga pārnesa plastmasas kivetē, piepildīja kivetī ar dejonizētu ūdeni un veica ultrasonifikāciju. Kivetī ievietoja daļiņu izmēra sadalījuma analizatora *Litesizer<sup>TM</sup> 500* iekārtas paraugu turetājā. Daļiņu izmēra sadalījuma analizatoram iestatīja mērīšanas parametrus:

- mērīšanas leņķis – automātisks;
- mērīšanas temperatūra – 25°C;
- līdzsvarošanas laiks – 10 sekundes;
- mērījuma laiks – 10 sekundes;
- filtrs – automātisks – iekārta izvēlas optimālo optiskā filtra blīvumu, ņemot vērā nomērītās dinamiskās gaismas izkliedes intensitāti;
- fokuss – automātisks – iekārta izvēlas optimālo fokusa pozīciju;
- šķīdinātājs – ūdens – refrakcijas indekss 1,3303 un viskozitāte  $8,90 \times 10^{-4}$  Pa·s

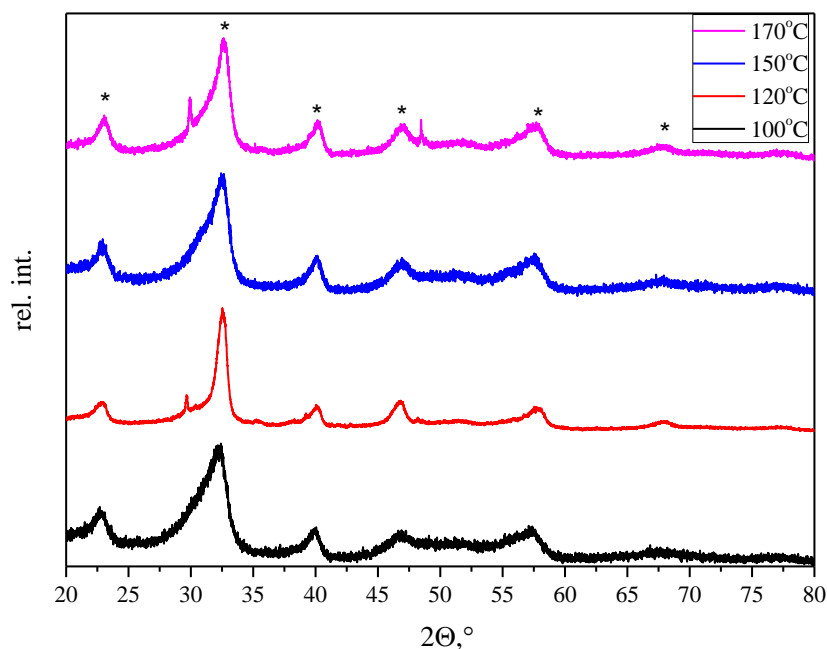
## **2.5. Pulvera nanodaļiņu un keramikas morfoloģijas un sastāva analīze ar SEM**

Sintezēto paraugu nanodaļiņu un keramikas morfoloģijas raksturošanai tika izmantots *Tescan Lyra* SEM, kas ir papildus aprīkots ar enerģijas – dispersīvo rentgenstaru detektoru (EDX), ar kura palīdzību var analizēt pētāmo paraugu ķīmisko sastāvu. Elementu koncentrāciju noteikšanas precizitāte ir atkarīga no iekārtas kļūdas, kas ir atkarīga no izmantotā sprieguma vērtības, datu uzkrāšanas laika, analizējamā apgabala un tā tuvākās apkārtnes morfoloģijas. Pulverveida paraugi pirms to ievietošanas SEM vakuuma kamerā tika noputināti ar zeltu un pielīmeti uz oglekļa skoča. SEM un EDX mērījumi tika veikti pie paātrinātā sprieguma 12 kV. Iegūtie attēli un EDX mērījumu rezultāti tika apkopoti, salīdzināti savstarpēji un ar literatūrā pieejamo informāciju.

### 3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

#### 3.1. NBT paraugu morfoloģijas un sastāva analīze

*NBT pulveru struktūras analīze ar XRD metodi.* Veicot visu pulverveida paraugu rentgenstaru difrakcijas mērījumus, varēja pārliecināties, ka izvēlētās hidrotermālās un mikroviļņu asistētās hidrotermālās sintēzes metodes gala rezultātā iegūtie paraugi ir nanokristāliski NBT pulveri, kuru rentgendifraktogrammas atbilst literatūrā pieejamajām NBT difraktogrammām. Rentgendifraktogrammas paraugiem, kas sintezēti pie temperatūrām 100, 120, 150 un 170°C, aplūkojamas 3.1. attēlā.

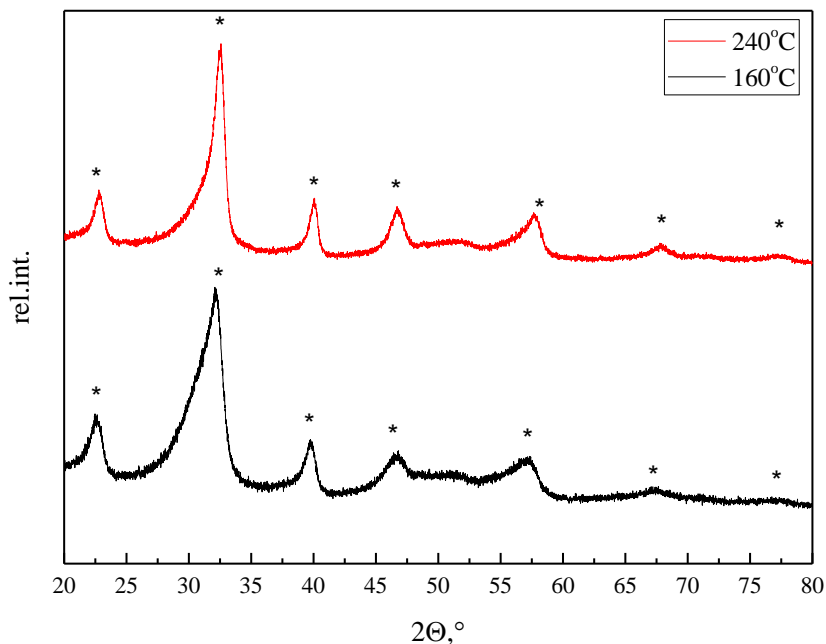


**3.1. att. Rentgendifraktogrammas NBT pulveriem, kas hidrotermāli sintezēti pie 170, 150, 120 un 100°C temperatūrām 24 stundas**

Salīdzinot rentgendifraktogrammas, kas iegūtas NBT paraugiem, sintezētiem pie dažādām temperatūrām, var secināt, ka difrakcijas maksimumi ir nobīdījušies lielo leņķu virzienā. Iespējamais nobīdes cēlonis ir pulverveida parauga nevienmērīga iekļāšana kivetē. Ar zvaigznītēm 3.1. attēlā atzīmēti NBT raksturīgie intensitātes maksimumi, kas atrodami programmas Match! Datubāzē zem numura 00-064-0037. Grafikā ir novērojams, ka paraugiem, kas sintezēti pie 170°C un 120°C temperatūras, ir piemaisījumi, kas varēja rasties paraugu kārtīgi neizmazgājot.

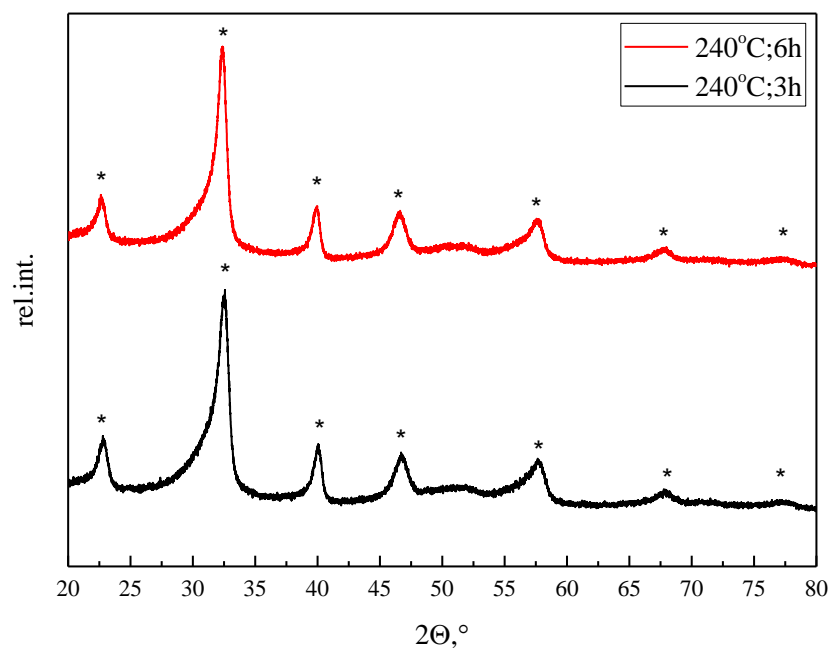
Procentuālais piemaisījumu daudzums paraugam, kas sintezēts 170°C temperatūrā, ir 21,53%, un paraugam, kas sintezēts 120°C temperatūrā, tas ir 12,40%. Vielas tīrību varētu uzlabot, veicot produktu papildus mazgāšanu ar kādu organisko šķīdinātāju, piemēram, spirtu, nevis tikai dejonizētu ūdeni.

Rentgendifraktogrammas paraugiem, kas sintezēti ar mikroviļņu asistēto hidrotermālo sintēzi, attēlotas 3.2. attēlā.

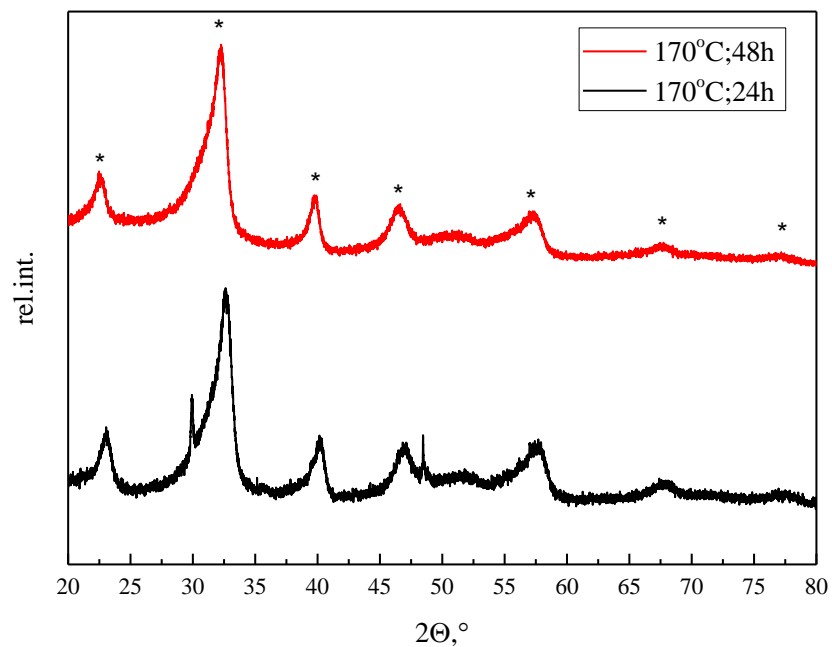


**3.2. att. Rentgendifraktogramma NBT pulveriem, kas sintezēti ar mikroviļņu asistēto hidrotermālo metodi pie 240 un 160°C temperatūrām 3 stundas**

Ir redzams, ka intensitātes maksimumi ir šaurāki un asāki, kas liecina, ka NBT paraugi, kas iegūti, izmantojot mikroviļņu asistēto hidrotermālo sintēzi ir lielākā mērā kristāliski nekā hidrotermāli sintezētie NBT paraugi, kuru rentgendifraktogrammas redzamas 3.1. attēlā. Rentgendifrakcijas aina neuzrāda piemaisījumu klātbūtni un parāda, ka kristalizācija tiek uzlabota, palielinot sintēzes temperatūru. Tā kā literatūrā ir atrodama informācija, ka sintēzes laika palielināšana palīdz stabilizēt perovskīta fāzi, tad sintēžu ilgums tika palielināts 2 reizes – hidrotermālā sintēze tika veikta 48 stundas un mikroviļņu asistētā hidrotermālā sintēze – 6 stundas. Iegūto pulveru rentgendifraktogrammas redzamas 3.3. un 3.4. attēlos.



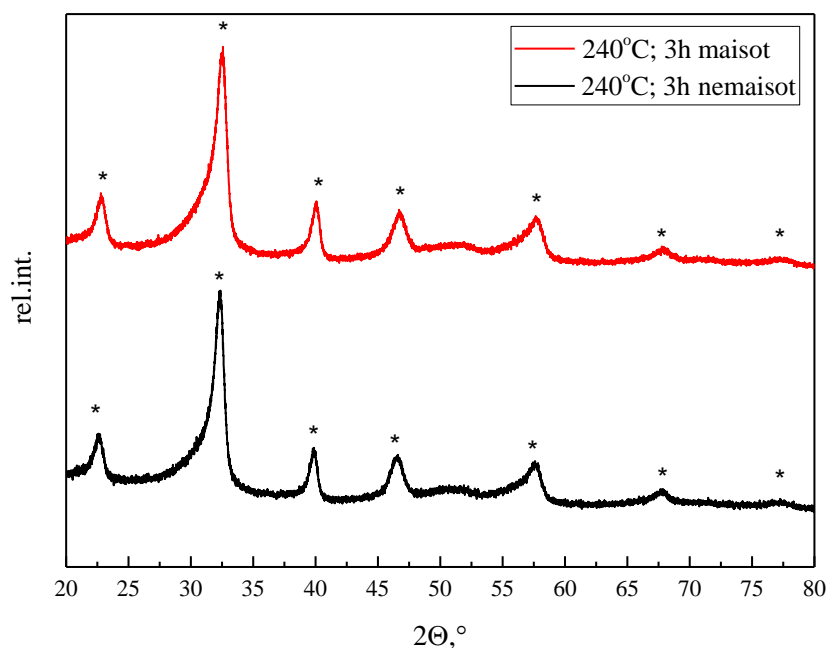
3.3. att. Rentgendifraktogramma NBT pulveriem, kas sintezēti ar mikroviļņu asistēto hidrotermālo metodi pie 240°C 3 un 6 stundas



3.4. att. Rentgendifraktogramma NBT pulveriem, kas hidrotermāli sintezēti pie 170°C 24 un 48 stundas

NBT pulveru XRD difrakcijas ainas rāda, ka, pagarinot reakcijas laiku abām sintēzes metodēm, būtiskas izmaiņas nav redzamas. Mikroviļņu asistētajā hidrotermālajā sintēzē pietiek ar 240°C temperatūru 3 stundas, lai iegūtu vienfāzīgu NBT pulveri.

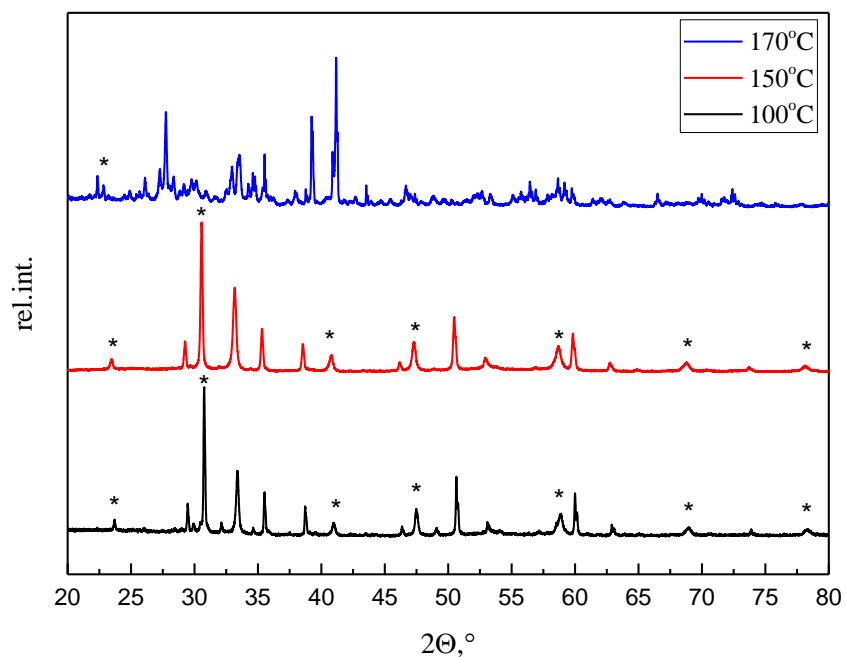
Darba ietvaros tika pētīta arī maisīšanas ātruma ietekme uz NBT pulveru morfoloģiju, kas attēlota 3.5. attēlā. Maisīšanas parametrus bija iespējams mainīt tikai mikroviļņu asistētās hidrotermālās sintēzes metodei, jo mikroviļņu sistēmas iekārta *SynthWAVE* ir papildus aprīkota ar magnētisko maisītāju.



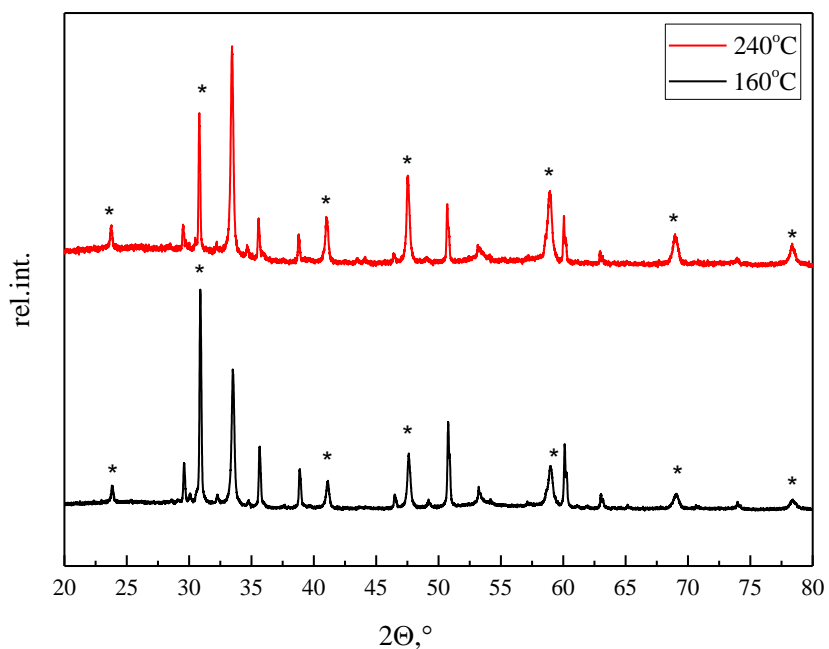
**3.5. att. Rentgendifraktogramma NBT pulveriem, kas sintezēti ar mikroviļņu asistēto hidrotermālo metodi pie 240°C 3 stundas ar un bez maisīšanas**

No 3.5. attēla ir redzams, ka maisīšanas ātrumam nav būtiska loma NBT kristalizācijā, kā arī nemainās tā sastāvs. Mainot šo parametru, ir redzamas morfoloģijas izmaiņas, kas apskatītas ar SEM.

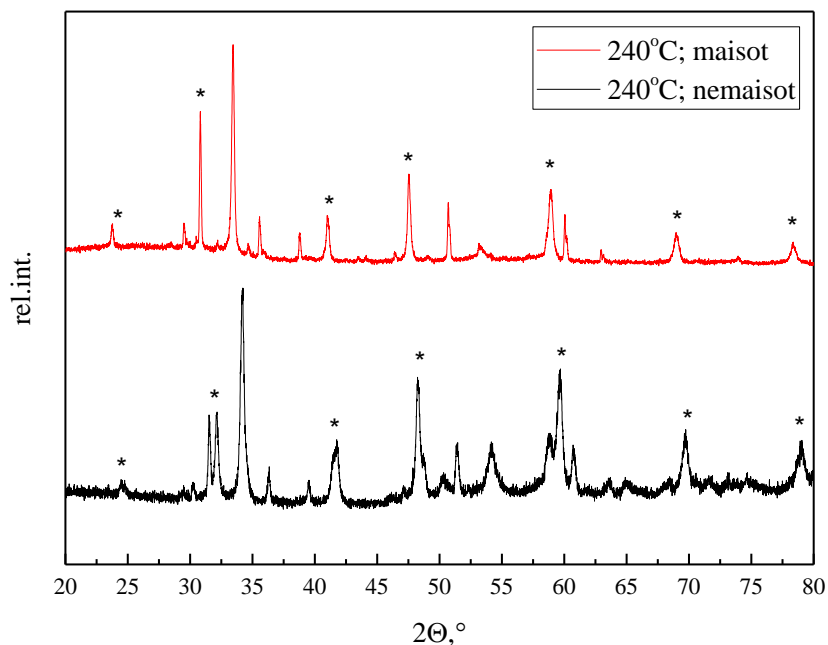
Iegūtie NBT pulveri tika sajaukti ar 1% polivinilspirta, sapresēti tabletēs ar diametru 12 mm, un tabletes saķepinātas augstas temperatūras krāsnī 1050°C temperatūrā 2 stundas. Iegūtajām keramikām tika uzņemtas rentgenstaru difrakcijas ainas, kas redzamas 3.6., 3.7. un 3.8. attēlos.



3.6. att. Rentgenifraktogramma NBT keramikai, kas hidrotermāli sintezēta pie 170, 150 un 100°C, pēc apdedzināšanas pie 1050°C 2 stundas



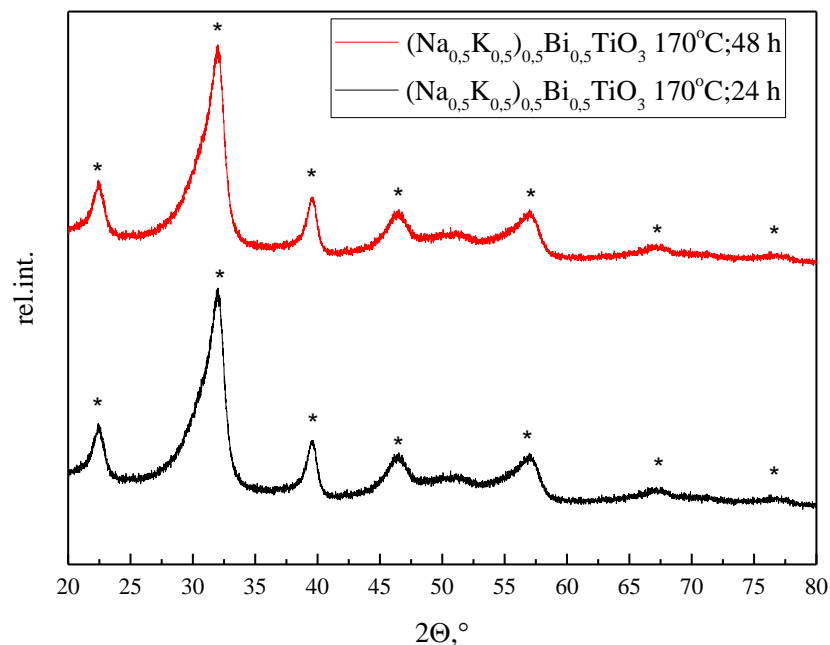
3.7. att. Rentgenifraktogramma NBT keramikai, kas sintezēta ar mikroviļņu asistēto hidrotermālo metodi pie 160°C un 240°C, pēc apdedzināšanas pie 1050°C 2 stundas



**3.8. att. Rentgendifraktogramma NBT keramikai, kas sintezēta ar mikroviļņu asistēto hidrotermālo metodi pie 240°C ar un bez maisīšanas, pēc apdedzināšanas pie 1050°C 2 stundas**

Iegūtajās rentgendifraktogrammās keramikai ir redzamas trīs fāzes, ko apstiprina arī SEM un EDX pētījumi. Viena no fāzēm ir pirohlors ar mazu Na koncentrāciju, otra fāze – tīrs NBT ar labu atbilstību stehiometriskajam sastāvam, kura raksturīgie maksimumi rentgenstaru difrakcijas ainā atzīmēti ar zvaigznītēm, un trešā –  $\text{NaBiTi}_6\text{O}_{14}$ . Pēc iegūtajām rentgendifrakcijas ainām var spriest, ka hidrotermālā un mikroviļņu asistētā hidrotermālā sintēze ir labas metodes tīru, nanokristālisku pulveru iegūšanai, taču, veicot tālākas manipulācijas ar šiem pulveriem – saķepināšanu un apdedzināšanu augstā temperatūrā –, izmainās vielas sastāvs.

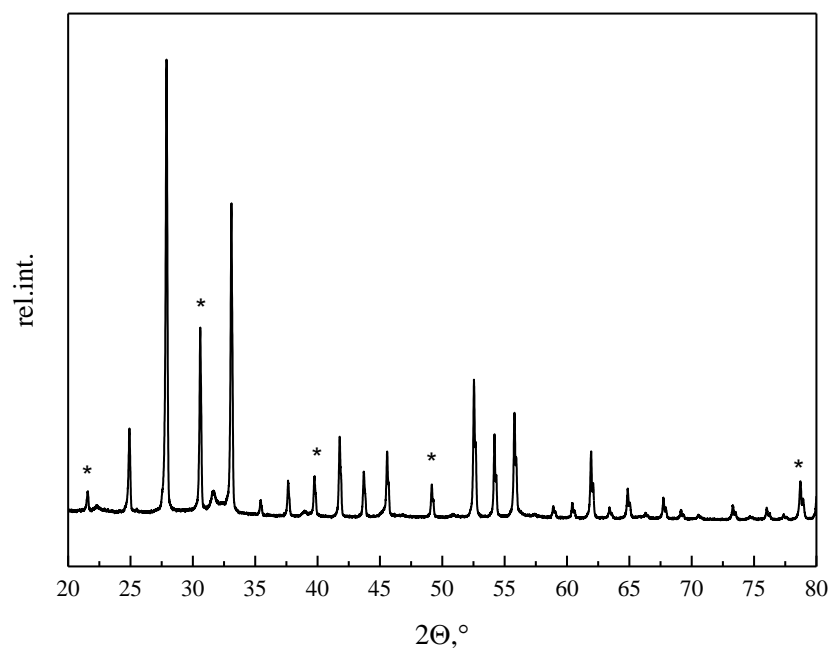
Darba ietvaros tika hidrotermāli sintezēts  $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (NBT-KBT) cietais šķīdums, kura rentgenstaru difrakcijas aina parādīta 3.9. attēlā.



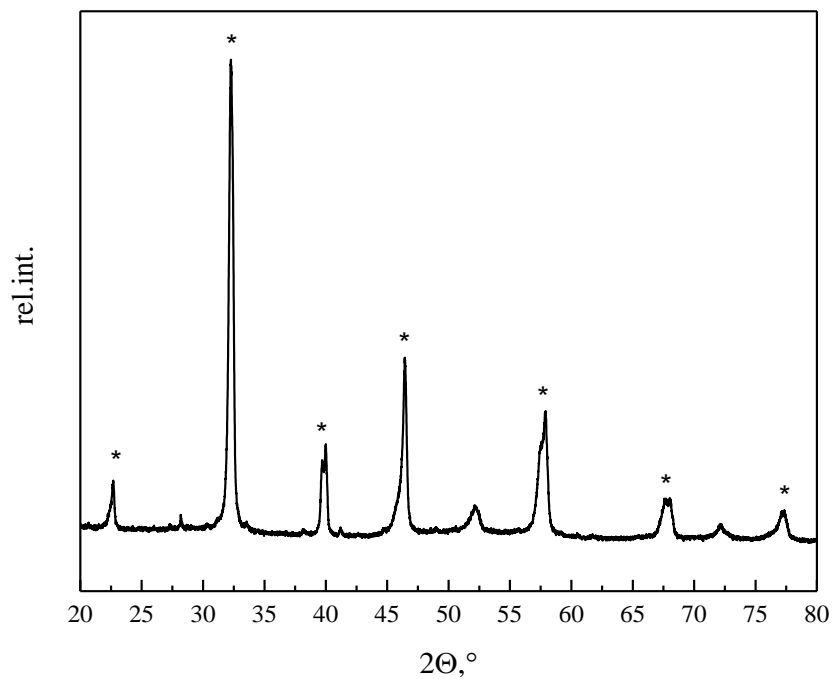
**3.9. att. Rentgendifraktogramma NBT-KBT pulveriem, kas hidrotermāli sintezēti pie  $170^\circ\text{C}$  24 un 48 stundas**

Tāpat kā ar hidrotermālās sintēzes metodi sintezētiem NBT pulveriem, arī NBT-KBT cietajam šķīdumam nav novērojamas izmaiņas atkarībā no sintēzes laika vai temperatūras palielināšanas. Ir iegūts vienas fāzes nanokristālisks NBT-KBT pulveris, kura nanodaļiņu morfoloģija aplūkota ar SEM un EDX.

Darba ietvaros tika hidrotermāli sintezēts arī  $0,94\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$  (NBT-BT) cietais šķīdums, kura rentgenstaru difrakcijas aina parādīta 3.10. attēlā. No šī sastāva tika izveidota keramika, kuras rentgendifraktogramma parādīta 3.11. attēlā.



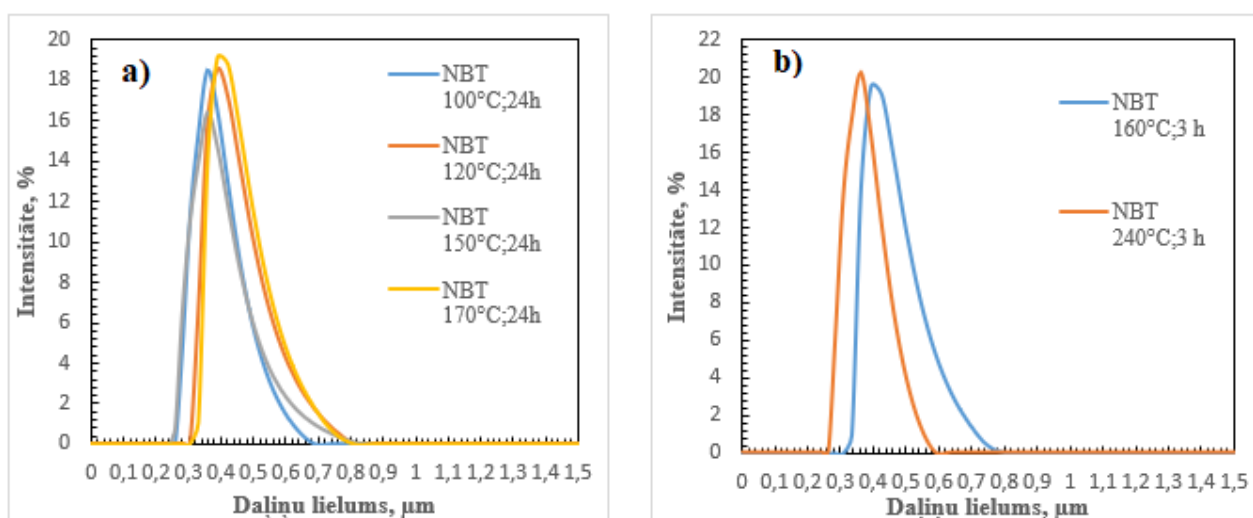
**3.10. att. Rentgendifraktogramma NBT–BT pulverim, kas hidrotermāli sintezēts pie 170°C 24 stundas**

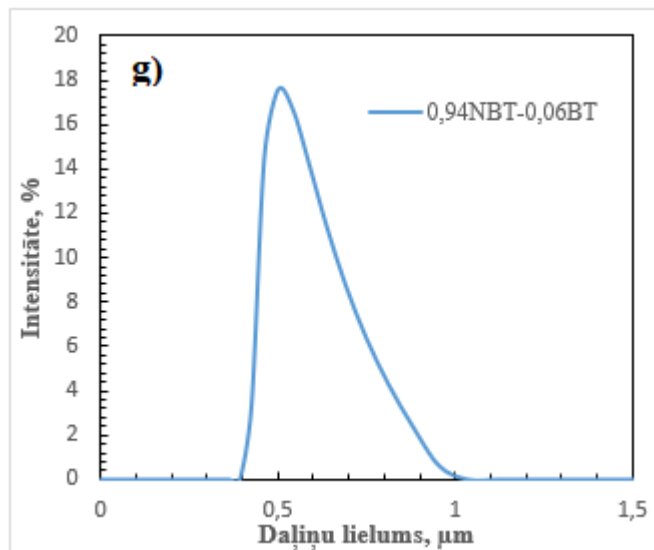
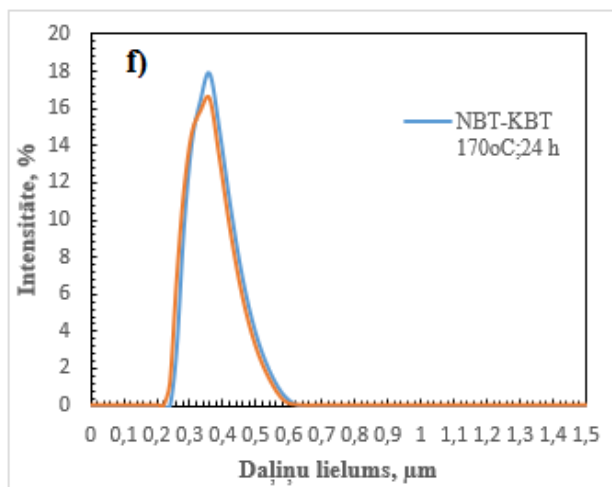
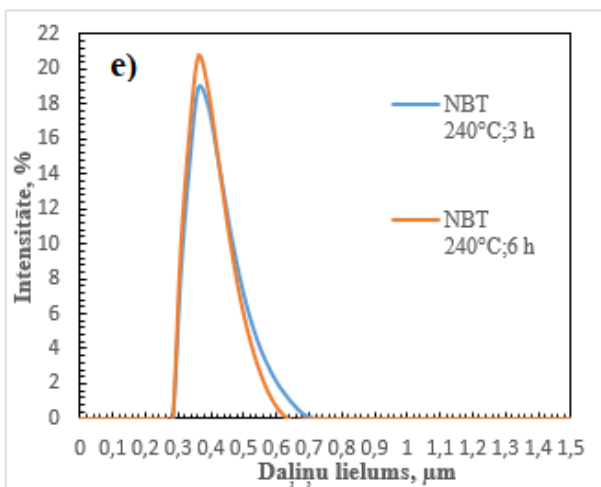
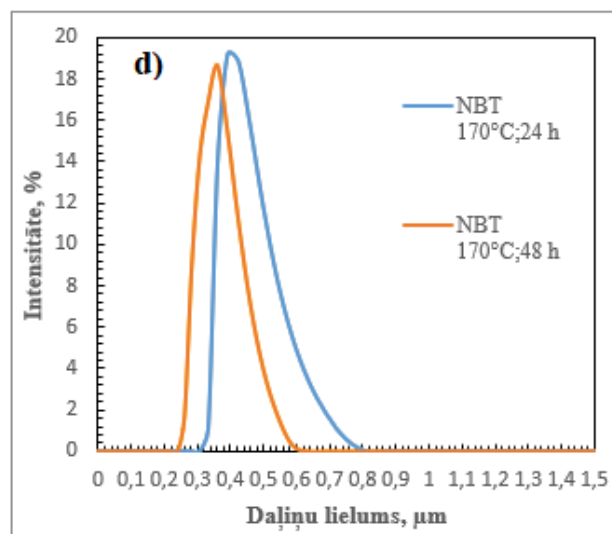
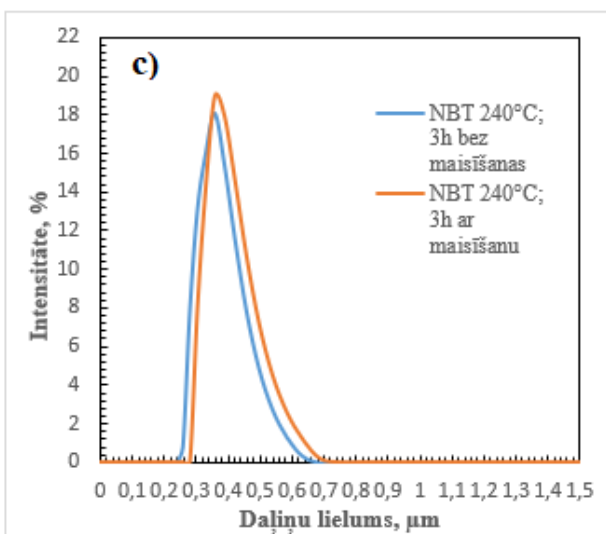


**3.11. att. Rentgendifraktogramma NBT–BT keramikai, kas hidrotermāli sintezēta pie 170°C, pēc apdedzināšanas 1050°C 2 stundas**

Cietā šķīduma NBT-BT pulverveida parauga rentgendifraktogrammā (3.10. attēls) ir redzamas vairāk nekā 2 fāzes. Rentgenstaru difrakcijas ainas maksimumi pirms apdedzināšanas, kas sakrīt ar NBT raksturīgajiem maksimumiem, atzīmēti ar zvaigznītēm. Salīdzinot atlikušos difrakcijas ainas maksimumus, ir noskaidrots, ka tie diezgan precīzi atbilst bismuta titanāta raksturīgajiem maksimumiem, kas nozīmē, ka ar hidrotermālo metodi pie 170°C temperatūras 24 stundas nav iespējams iegūt vienfāzīgu NBT-BT cieto šķīdumu, jo šī ir pārāk zema temperatūra, lai izejvielas reaģētu savā starpā. Pēc parauga saķepināšanas pie 1050°C 2 stundas, ir izveidojusies dominējošā NBT atbilstoša fāze, taču joprojām ir redzams, ka iegūtajai keramikai ir vairāk kā viena fāze. Procentuālais piemaisījumu daudzums NBT-BT keramikā ir 4,96%. Var secināt, ka NBT fāzes uzlabošanai ir nepieciešama augstāka reakcijas temperatūra un ilgāks sintēzes laiks.

**Iegūto pulveru daļiņu izmēra sadalījuma analīze.** Pulveru daļiņu izmēru sadalījums NBT paraugiem parādīts 3.12. attēlā.





3.12. att. Daļiņu izmēra sadalījums NBT pulveriem, sintezētiem, izmantojot hidrotermālo sintēzi (a);d);f);g)) un mikroviļņu asistēto hidrotermālo sintēzi (b);c);e))

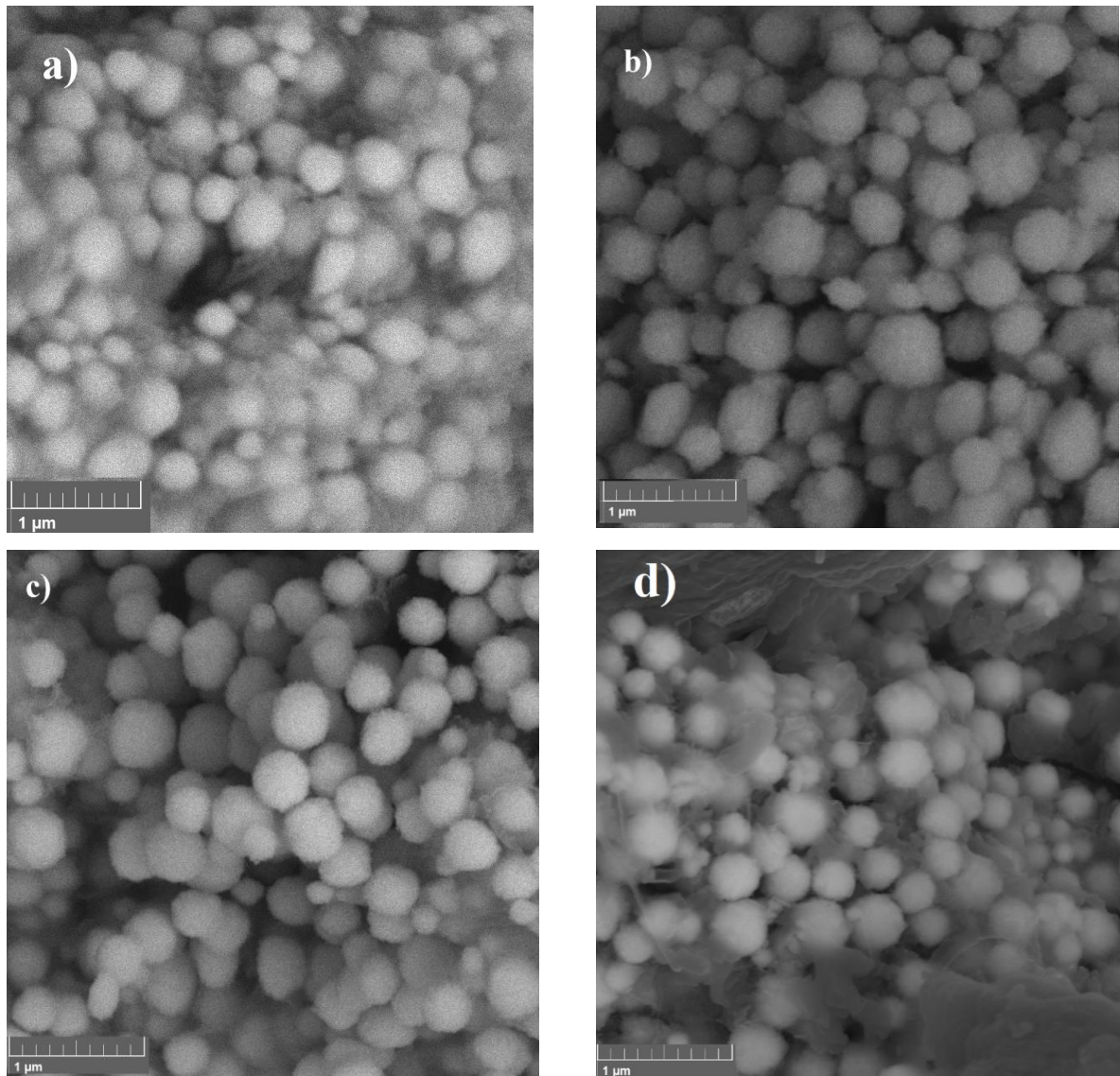
Vidējais daļiņu izmērs NBT pulveriem, sintezētiem, izmantojot hidrotermālo sintēzi un mikroviļņu asistēto hidrotermālo sintēzi

Paraugšs		Vidējais daļiņu izmērs, μm
Hidrotermālā sintēze		
1.	NBT 100°C; 24 h	0,47
2.	NBT 120°C; 24 h	0,55
3.	NBT 150°C; 24 h	0,51
4.	NBT 170°C; 24 h	0,58
5.	NBT 170°C; 48 h	0,44
6.	NBT-KBT 170 °C;24 h	0,43
7.	NBT-KBT 170 °C; 48 h	0,43
8.	NBT–BT 170°C; 24 h	0,85
Mikroviļņu asistētā hidrotermālā sintēze		
9.	NBT 160°C;3 h	0,56
10.	NBT 240°C; 3 h	0,48
11.	NBT 240°C; 3 h bez maisīšanas	0,44
12.	NBT 240°C; 6 h	0,47

Tika izmērīti pulveru vidējie daļiņu izmēri, kas visiem paraugiem bija līdzīgi, taču NBT-BT paraugam vidējais daļiņu izmērs bija palielinājies gandrīz 2 reizes (skatīt 3.1. tabulas 1.-8.) Hidrotermāli sintezētam NBT pulverim nav novērojamas būtiskas izmaiņas, kas liecinātu, ka daļiņu izmēru ietekmē sintēzes laika vai temperatūras mainīšana (skatīt 3.12.att. a) un 3.1. tabulas 1.-5.) Taču mikroviļņu asistētās hidrotermālas sintēzes metodes gadījumā var redzēt, ka sintēzes temperatūras palielināšana ietekmē daļiņu izmēru – tas samazinās, ja tiek paaugstināta sintēzes temperatūra (skatīt 3.12. b) un 3.1. tabulas 9.-10.).

***NBT pulveru un iegūtās keramikas morfoloģijas analīze ar SEM metodi.*** Pulveru un keramikas morfoloģija un sastāvs tika pētīti, izmantojot SEM mikroskopu, kas papildināts ar EDX.

SEM rezultāti pulveriem, kas hidrotermāli sintezēti pie sintēzes temperatūrām 100, 120, 150 un 170°C un sintēzes laika 24 stundas, aplūkojami 3.13. attēlā. Rezultāti, kas iegūti, izmantojot SEM analīzes metodi sakrīt ar daļiņu izmēra sadalījuma analīzes metodes iegūtajiem rezultātiem.

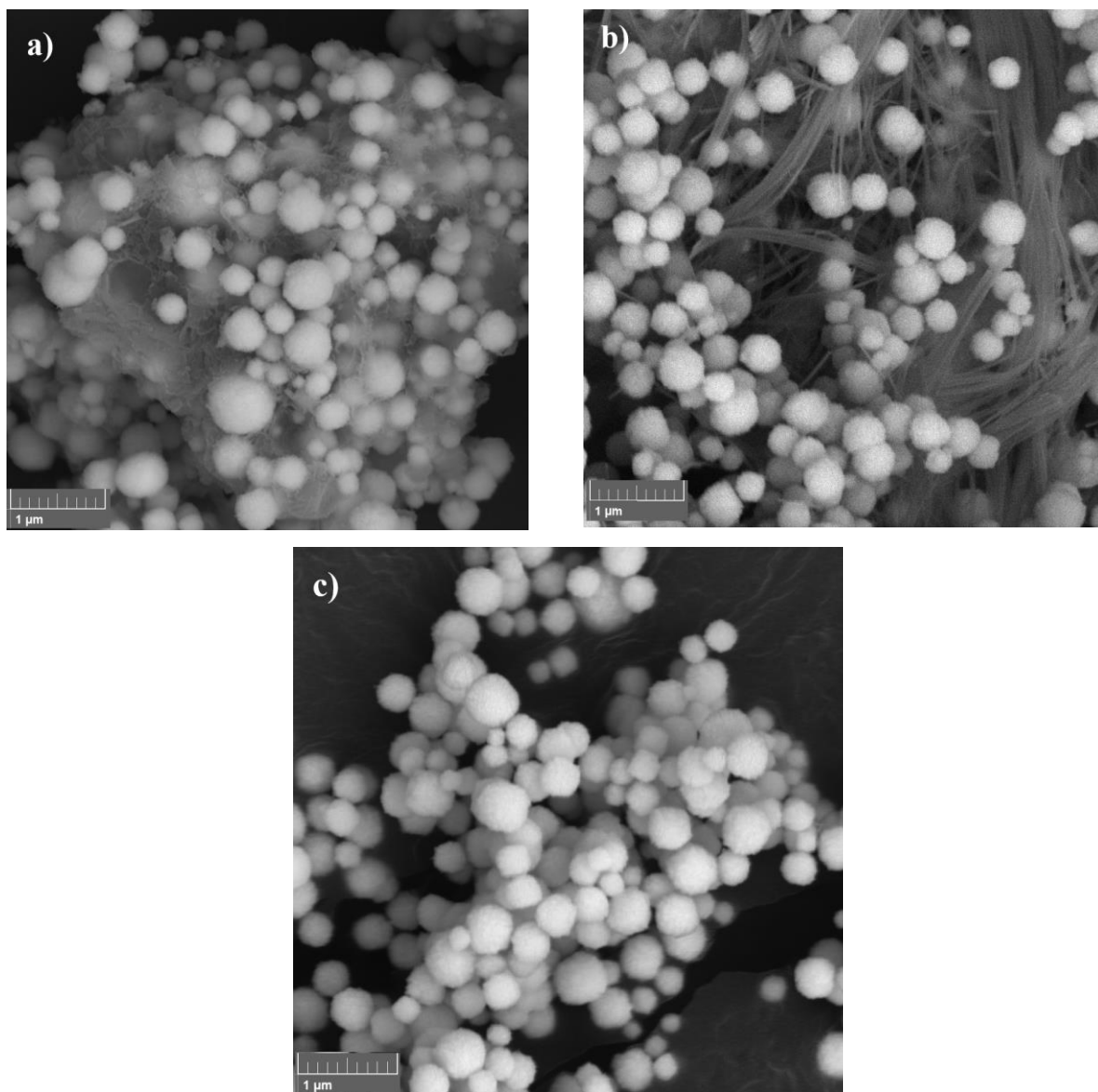


**3.13. att.** Ar skenējošo elektronu mikroskopu iegūti nanodaļiņu attēli pie palielinājuma 70 kx NBT pulveriem, kas hidrotermāli sintezēti pie 100°C 24h (a), pie 120°C 24h (b), pie 150°C 24h (c), pie 170°C 24h (d)

Aplūkojot attēlu 3.13., var secināt, ka ar hidrotermālās sintēzes metodi sagatavoti NBT pulveri sastāv no sfēriskām, līdzīga izmēra nanodaļiņām, kas vidēji svārstās robežās no 100 nm līdz 500 nm. Paraugos a) un d) var novērot piemaisījumus, kas bija redzami arī XRD difraktogrammās un kuru cēlonis, visticamāk, ir saistīts ar ar produktu nepietiekamu mazgāšanu. Lielākus pulvera

aglomerātus ir grūti stabili nostiprināt uz SEM paraugu turētāji, tādēļ tie nedaudz kustas mērīšanas procesā, ko var redzēt pie lieliem palielinājumiem kā nedaudz izkropļotu bildi.

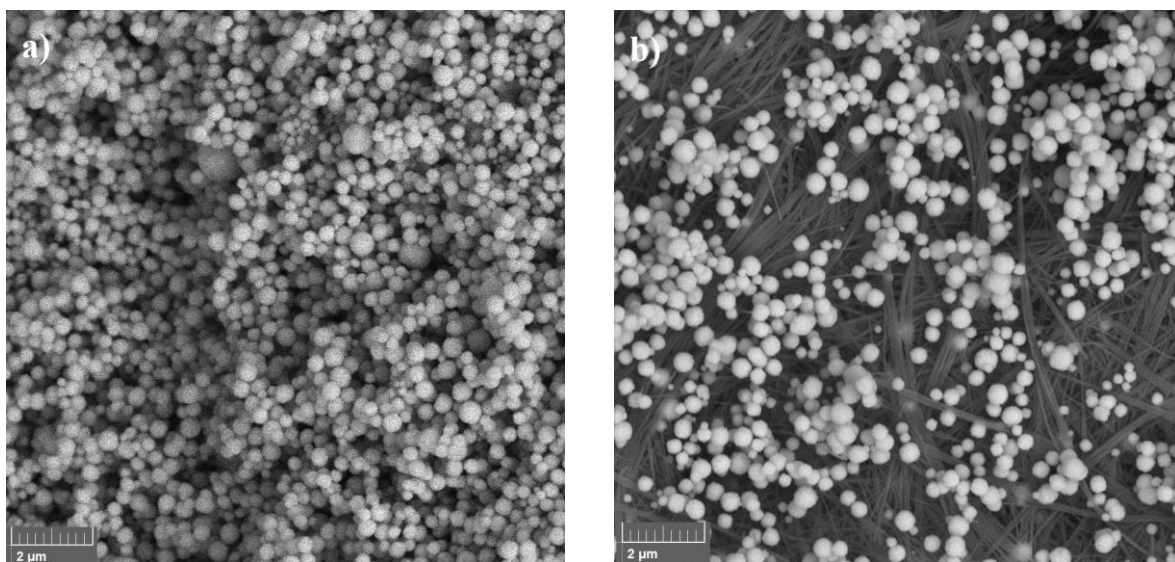
Ar mikroviļņu asistēto hidrotermālās sintēzes metodi izgatavoti NBT pulveri aplūkojami 3.14. attēlā.



**3.14. att.** Ar skenējošo elektronu mikroskopu iegūti nanodaļiņu attēli pie palielinājuma 50 kx NBT pulveriem, kas sintezēti ar mikroviļņu asistētās hidrotermālās sintēzes metodes palīdzību pie 160°C 3 h ar maisīšanu (a), pie 240°C 3 h ar maisīšanu (b), pie 240°C 3h bez maisīšanas (c)

Pie 160°C temperatūras ar maisīšanu 3 stundas sintezētam pulverim (3.14. a attēls) ir liels skaits sfēriskas formas nanodaļiņu kopā ar nelielu amorfas vielas klātbūtni, kuras struktūra nav līdzīga sfēru struktūrai, ko apstiprina arī XRD mērījumi (skat. Augstāk), kur NBT raksturīgie difrakcijas maksimumi ir platāki nekā kristāliskai vielai. 240°C temperatūrā 3 stundas sintezētam NBT pulverim, kas sintēzes procesā maisīts (3.14. b attēls), var novērot nanodiegu izveidošanos, kas atbilst literatūrā norādītajiem datiem. [42] Nanodiegu atbilstība NBT sastāvam tika apskatīta, izmantojot EDX (skat. Zemāk). Pie 240°C temperatūras 3 stundas sintezētam NBT pulverim (3.14. c attēls), kas sintēzes procesā netika maisīts, var novērot, ka daļiņu izmēru izkliede ir samazinājusies, taču nav novērojami nanodiegi. Tas nozīmē, ka nanodiegu veidošanos var ietekmēt paaugstināta temperatūra un maisīšanas ātruma palielināšana.

Ar hidrotermālās un mikroviļņu asistētās hidrotermālās sintēzes metodi izgatavoti NBT pulveri, kuru sintēzes laiks palielināts uz pusi ir aplūkojami 3.15. attēlā.

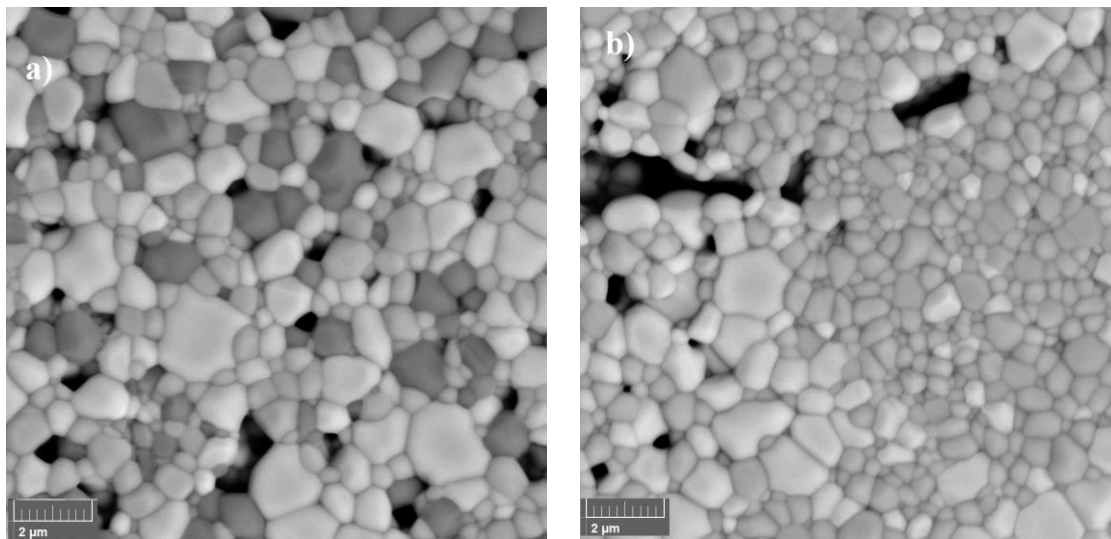


**3.15. att. Ar skenējošo elektronu mikroskopu iegūti nanodaļiņu attēli pie palielinājuma 20 kx NBT pulveriem, kas sintezēti ar hidrotermālo metodi pie 170°C 48h (a) un ar mikroviļņu asistēto hidrotermālo metodi pie 240°C 6h (b)**

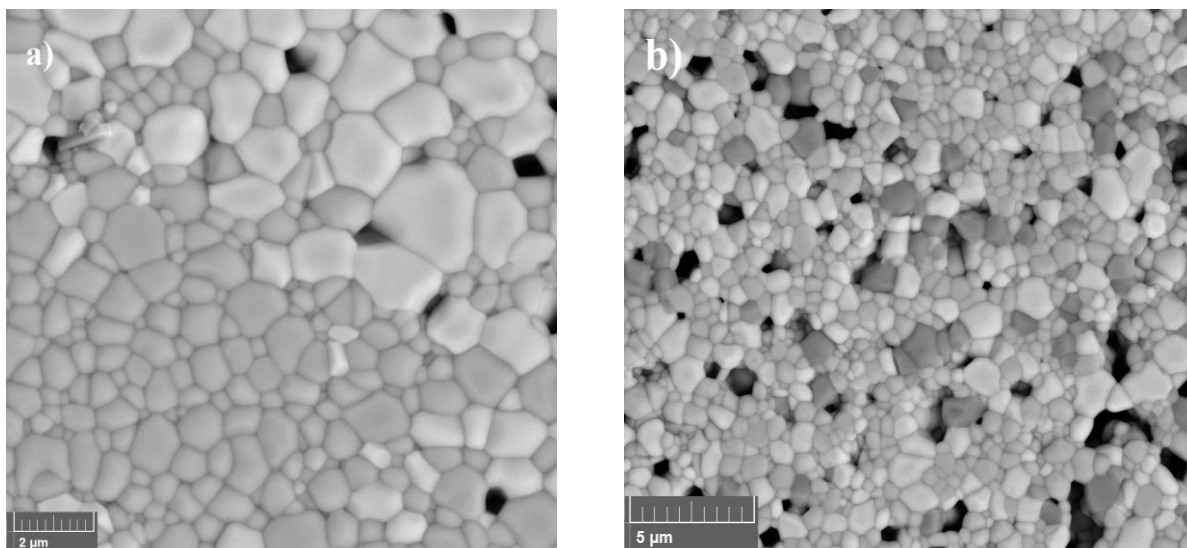
NBT pulverim, kas hidrotermāli sintezēts pie 170°C temperatūras 48 stundas (3.15. a attēls), atšķirībā no parauga, kas sintezēts uz pusi īsāku laiku, (3.13. d attēls) ir novērojams sfēriskas formas nanodaļiņu skaita pieaugums, kas nozīmē, ka sintēzes laika palielināšana uzlabo sintēzes efektivitāti. Palielinot sintēzes laiku mikroviļņu asistētam hidrotermāli sintezētam paraugam

Hidrotermāli sintezētam NBT pulverim pie 170°C temperatūras 48 stundas, atšķirībā no parauga, kas sintezēts uz pusi īsāku laiku, ir novērojams sfēriskas formas nanodaļiņu skaita pieaugums, kas nozīmē, ka sintēzes laika palielināšana uzlabo sintēzes efektivitāti. Palielinot sintēzes laiku mikroviļņu asistētam hidrotermāli sintezētam paraugam (3.15. b attēls), var novērot, ka pieaug nanodiegu skaits, tāpēc var spriest, ka nanodiegu izveidošanās atkarīga no maisīšanas ātruma, sintēzes laika un temperatūras.

NBT keramikas paraugiem ir novērojamas 5 atšķirīgu morfoloģiju graudi, no kuriem 3 ir apskatāmi 3.16. un 3.17. un 3.18. attēlos un sīkāk analizēti ar EDX metodi (skatīt zemāk).

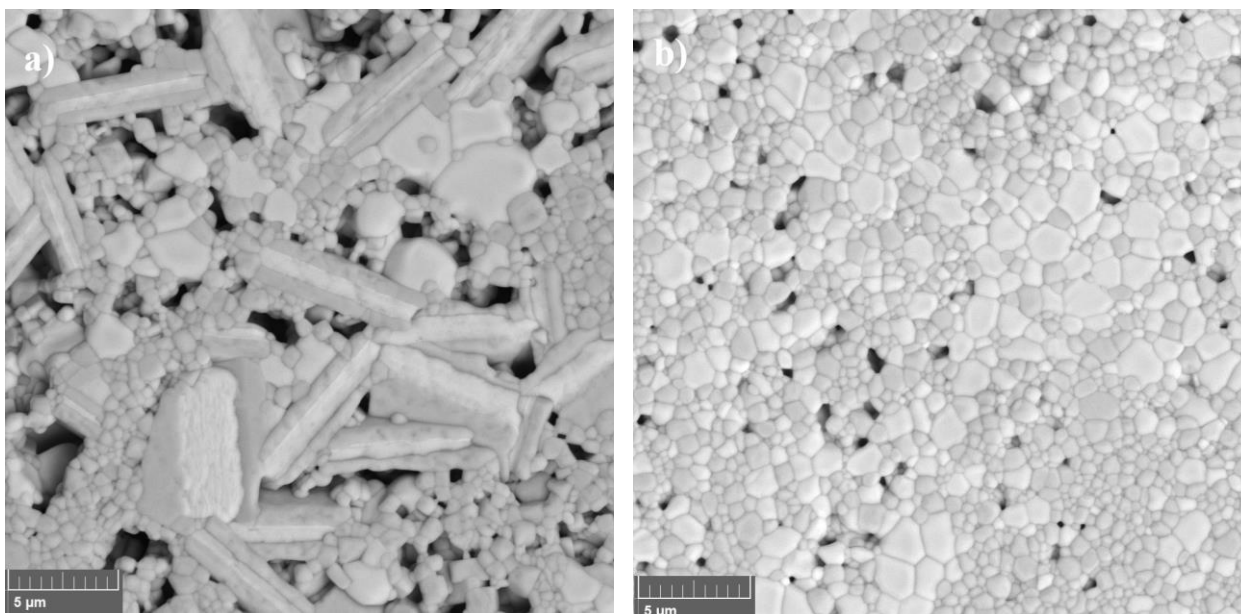


**3.16. att.** Ar skenējošo elektronu mikroskopu iegūti attēli pie palielinājuma 20 kx NBT keramikai, kas apdedzināta pie 1050°C 2 stundas un izgatavota, izmantojot NBT pulveri, kas sintezēts pie 100°C 24 stundas (a) un NBT pulveri, kas sintezēts pie 150°C 24 stundas (b)



**3.17. att. Ar skenējošo elektronu mikroskopu iegūti attēli pie palielinājuma 20 kx NBT keramikai, kas apdedzināta pie 1050°C 2 stundas un izgatavota, izmantojot NBT pulveri, kas sintezēts ar mikroviļņu asistēto hidrotermālo sintēzi pie 240°C 3 h (a) un NBT pulveri, kas sintezēts pie 160°C 3 h (b)**

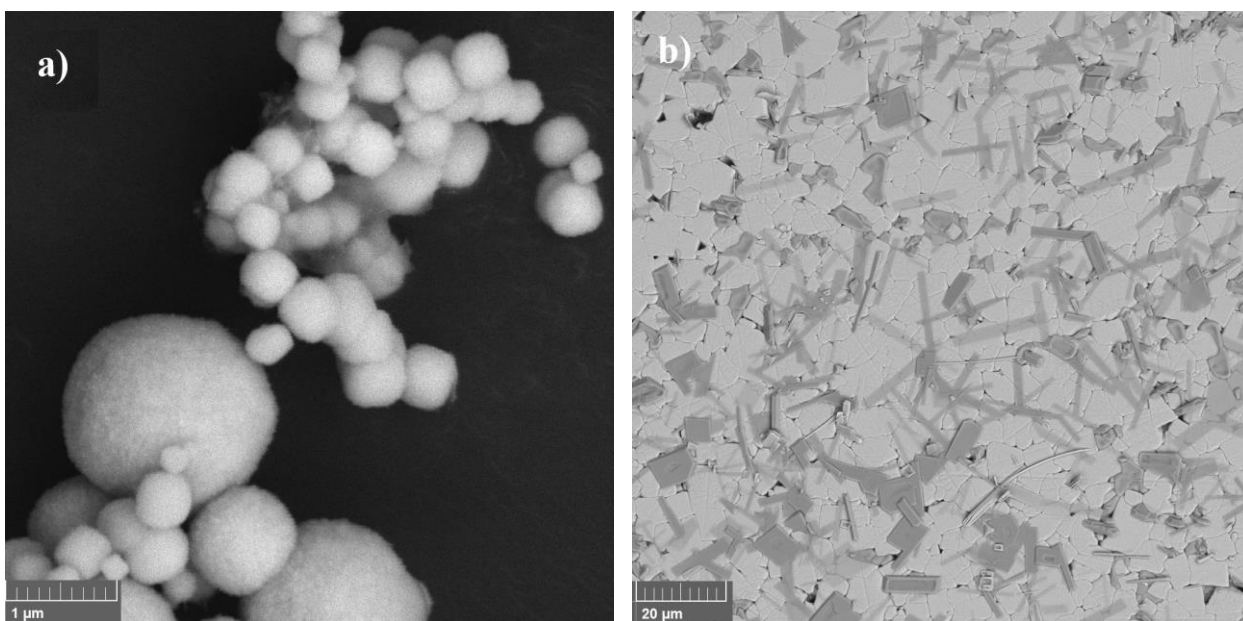
Relatīvais blīvums keramiskajiem paraugiem, kas iegūti no pulveriem, kas sintezēti ar hidrotermālo metodi 100°C temperatūrā 24 stundas bija 90,08%, 150°C temperatūrā 24 stundas – 96,35%, ar mikroviļņu asistēto hidrotermālo metodi 160°C temperatūrā 3 stundas – 92,10% un 240°C 3 stundas – 91,04%. Apdedzināto paraugu diametrālais sarukums svārstās robežās no 16,67 līdz 25,00%.



**3.18. att. Ar skenējošo elektronu mikroskopu iegūti attēli pie palielinājuma 10 kx NBT keramikai, kas apdedzināta pie 1050°C 2 stundas un izgatavota, izmantojot NBT pulveri, kas sintezēts ar mikroviļņu asistēto hidrotermālo sintēzi pie 240°C 3 h bez maisīšanas (a) un NBT pulveri, kas sintezēts pie 240°C 6 h ar maisīšanu (b)**

Vislielākais relatīvais blīvums bija NBT keramikai, kas sintezēta ar mikroviļņu asistēto hidrotermālo metodi 240°C 6 stundas, – 97,82%. Tās diametrālais sarukums bija 25%. Keramikā novērojami divu atšķirīgu morfoloģiju graudi.

3.19. attēlā parādīta hidrotermāli sintezētā NBT-BT cietā šķīduma nanodaļiņu morfoloģija un izmērs.

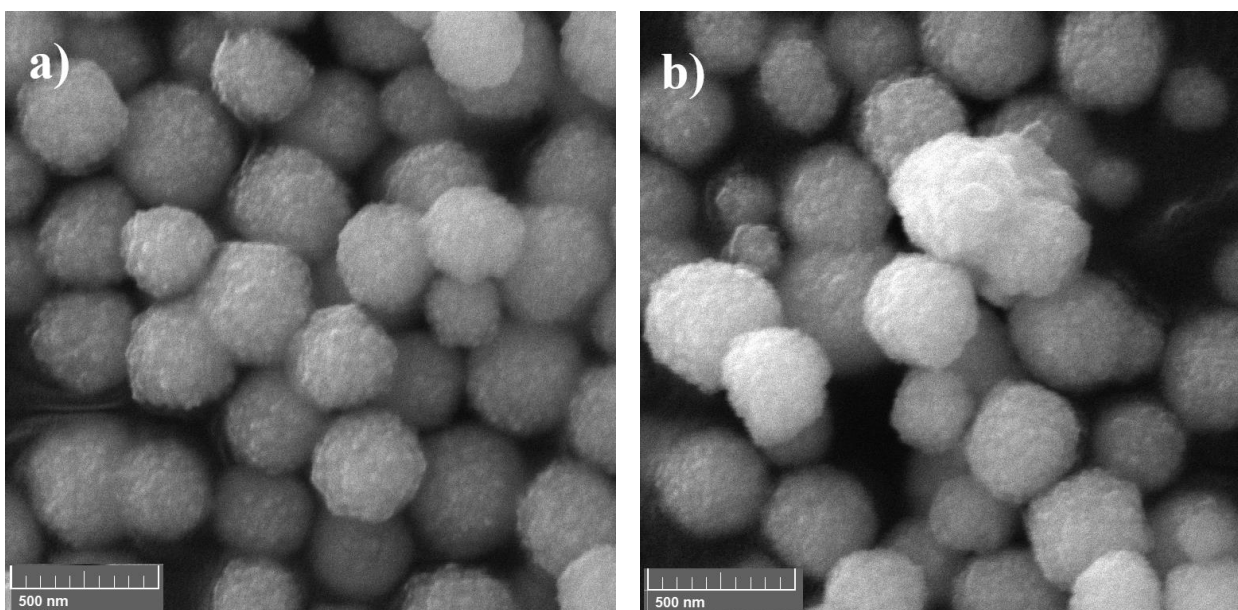


**3.19. att. Ar skenējošo elektronu mikroskopu iegūti attēli pie palielinājuma 50 kx NBT-BT pulverim, kas iegūts, izmantojot hidrotermālo sintēzi pie 170°C 24 h (a) un pie palielinājuma 2 kx NBT-BT keramikai, kas apdedzināta pie 1050°C 2 stundas un izgatavota NBT-BT pulveri, kas sintezēta, izmantojot hidrotermālo sintēzi pie 170°C 24 h (b)**

Ir redzams, ka nanodaļiņu izmēri un forma ir atšķirīga. Var novērot, ka sāk veidoties nanokubiem līdzīgas daļiņas, taču nav zināms, vai atšķirīgo formu daļiņām ir identisks sastāvs. Atšķirības ķīmiskajā sastāvā varētu būt iemesls, kāpēc ir izveidojušās dažādas formas nanodaļiņas, taču šis pieņēmums šobrīd ir hipotēze un šo nanodaļiņu ķīmiskā sastāva pētījumi ir procesā.

NBT-BT apdedzinātās tabletes diametrālais sarukums bija 16,67% un blīvums salīdzinājumā ar teorētisko – 86,75%. Iegūtajā keramikā ir trīs dažādu toņu graudi un to formas arī ir atšķirīgas (3.19. b attēls). Gaišākiem graudiem un daļai vidējā toņa graudu ir līdzīga morfoloģija iepriekš apskatītajiem tīra NBT keramikas graudiem, kuru ķīmiskais sastāvs pārbaudīts ar EDX metodi un noteikts, ka atšķirīgas krāsas graudiem norāda uz atšķirīgu ķīmisko sastāvu, tāpēc var spriest, ka arī NBT-BT keramikai dažādie krāsu graudi nav ar vienādu ķīmisko sastāvu. NBT-BT keramikai ir papildus novērojami šauri, atšķirīga garuma taisnstūrveida graudi, kas nebija sastopami tīra NBT paraugos.

Pie 170°C temperatūras 24 un 48 stundas ar hidrotermālo sintēzi izgatavoti cietā šķīduma NBT-KBT pulveri apskatāmi 3.20. attēlā.

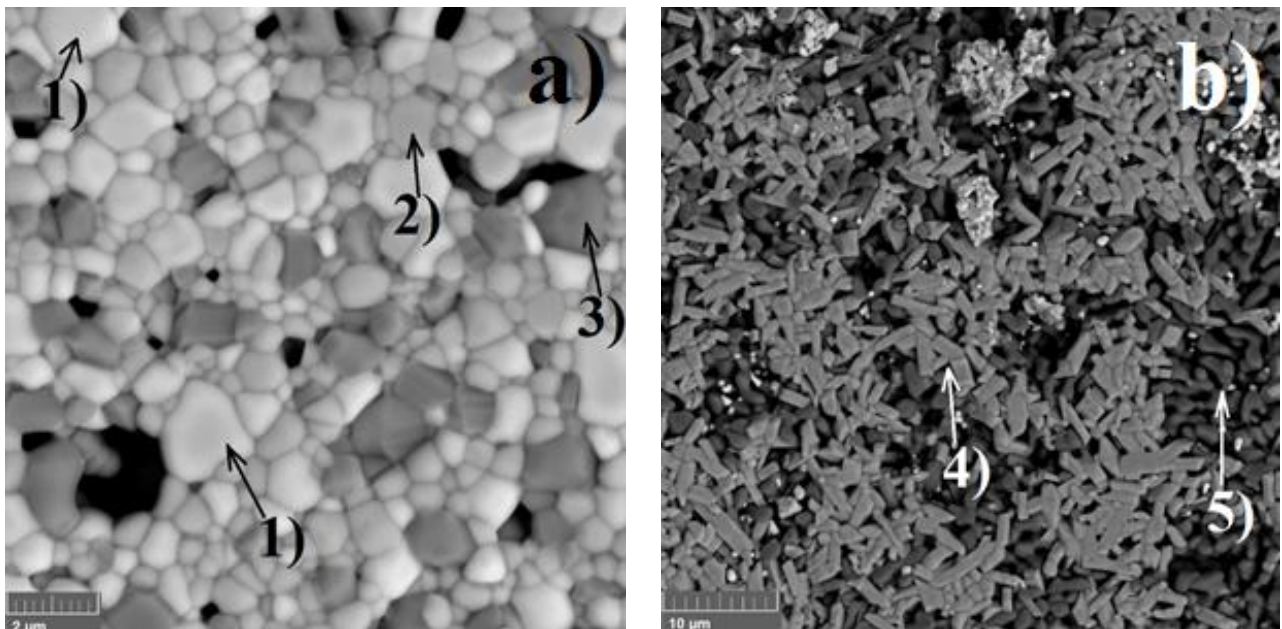


**3.20. att. Ar skenējošo elektronu mikroskopu iegūti attēli pie palielinājuma 100 kx NBT-KBT pulveriem, kas iegūti, izmantojot hidrotermālo sintēzi pie 170°C 24h (a) un pie 170°C 48h (b)**

Pie 170°C temperatūras 24 un 48 stundas sintezēti NBT-KBT cietā šķīduma pulveri sastāv no sfēriskām, līdzīga izmēra nanodaļiņām, kas ir mazākas par 500 nm. Izejvielu molārā attiecība Na:K bija 1:1 un tālāk veiktajos mērījumos ar EDX metodi tika noteikts, vai sfērisko nanodaļiņu ķīmiskais sastāvs atbilst ķīmiskajā formulā norādītajai.

***NBT paraugu ķīmiskā sastāva analīze ar EDX metodi.*** Šī metode tika izmantota, lai noteiktu nātrija, bismuta, skābekļa un titāna elementu koncentrācijas keramikas paraugos, kā arī pulveru paraugiem, kas sintezēti ar mikroviļņu asistēto hidrotermālo sintēzi pie 240°C temperatūras ar maisīšanu 3 stundas.

Dažādu tipu graudi, kas identificēti NBT keramikai, ir redzami 3.21. attēlā.



**3.21. att. Dažādu tipu graudi identificēti NBT keramikai (kā piemērs parādīta keramika, kas apdedzināta pie 1050°C 2 stundas un izgatavota, izmantojot a) NBT pulveri, kas sintezēts pie 150°C 24 stundas; b) NBT pulveri, kas sintezēts pie 240°C 3 stundas)**

Ar EDX palīdzību iegūtajā keramikā, kas ir diezgan nehomogēna, tika identificēti dažāda ķīmiskā sastāva graudi, kas SEM BSE režīmā ir redzami dažādos pelēkos toņos, pateicoties atšķirībām smago un vieglo metālu koncentrācijai to ķīmiskajā sastāvā. 3.21. a) attēlā, kur parādīta keramikas virsma, kas apdedzināta pie 1050°C 2 stundas un izgatavota, izmantojot NBT pulveri, kas sintezēts pie 150°C 24 stundas, ir redzami 3 veidu graudi:

- 1) Gaišie graudi – a attēlā apzīmēti ar ciparu 1). Daļa no tiem ir liela izmēra, daļa ir mazāki;
- 2) Vidēji tumši graudi – attēlā apzīmēti ar ciparu 2);
- 3) Tumši graudi – attēlā redzami pie cipara 3).

3.21. b) attēlā, kur parādīta keramikas virsma, kas apdedzināta pie 1050°C 2 stundas un izgatavota, izmantojot NBT pulveri, kas sintezēts pie 240°C 3 stundas, papildus augstāk minētajiem graudiem tika konstatēti apgabali ar atšķirīgu graudu morfoloģiju ar diviem graudu veidiem (skat. 3.21. b) attēlu):

- 4) Citas morfoloģijas vidēji tumši graudi (3.21. b) attēlā apzīmēti ar ciparu 4);
- 5) Ļoti tumši graudi (3.21. b) attēlā apzīmēti ar ciparu 5).

Citos iegūtajos keramikas paraugos pārsvarā ir konstatēti šo pašu veidu graudi. Katram no novērotajiem graudu tipiem ar EDX tika veikti to sastāvā ietilpstošo elementu koncentrāciju mērījumi, kuru rezultāti apkopoti 3.2. tabulā.

3.2. tabula

**Ķīmisko elementu koncentrācijas dažādu tipu graudiem NBT keramikā, kas noteiktas, izmantojot EDX**

Elementu koncentrācijas (wt%) gaišajiem graudiem (1)			
Bismuts	Skābeklis	Titāns	Nātrijs
54,2±0,9	30,4±1,6	14,8±0,6	0,7±2,0
Elementu koncentrācijas (wt%) vidēji tumšajiem graudiem (2)			
Bismuts	Skābeklis	Titāns	Nātrijs
43,4±5,1	33,6±5,7	17,0±0,6	6,2±0,0
Elementu koncentrācijas (wt%) tumšajiem graudiem (3)			
Bismuts	Skābeklis	Titāns	Nātrijs
24,8±2,5	43,9±10,8	27,8±8,2	3,7±0,6
Elementu koncentrācijas (wt%) vidēji tumšajiem graudiem ar citu morfoloģiju (4)			
Bismuts	Skābeklis	Titāns	Nātrijs
24,6±4,5	43,3±4,5	28,6±1,3	3,7±0,6
Elementu koncentrācijas (wt%) ļoti tumšajiem graudiem (5)			
Bismuts	Skābeklis	Titāns	Nātrijs
0,4±3,2	57,5±14,0	42,2±17,2	0±0,0

Lai no iegūtajiem EDX rezultātiem novērtētu reālo ķīmisko elementu koncentrāciju ir nepieciešams etalons. Par šādu etalonu kalpoja EDX mērījumi ar tradicionālo cietfāžu sintēzes metodi izgatavotai NBT keramikai [43]. Vidēji tumšos graudus (2) ir izdevies identificēt kā tīru  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ . Savukārt, zinot elementu svaru koncentrāciju savienojumā un to atomu skaitu  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  ķīmiskajā formulā, tika atrasti pārrēķina koeficienti katram no ķīmiskajiem elementiem, ar kuru palīdzību varēja noteikt elementu atomāro koncentrāciju attiecības un indentificēt atbilstošo ķīmisko sastāvu pārējiem graudu veidiem. Zemāk 3.3. un 3.4. tabulās ir parādīts aprēķina piemērs tumšiem graudiem (3):

**Elementu koncentrācijas vidēji gaišos graudos (2), kuru eksperimentālie mērījumi pieņemti par etalonu, un atbilstošie pārrēķina koeficienti**

Bismuts	Skābeklis	Titāns	Nātrijs
Eksperimentāli ar EDX iegūtās elementu koncentrācijas (wt%)			
43,4	33,6	17,0	6,2
Teorētiski zināmās tīra NBT elementu koncentrāciju attiecības (ķīmiskās formulas indeksi)			
0,5	3	1	0,5
Pārrēķina koeficienti (1/wt%)			
0,01152	0,08929	0,05882	0,08065

Iegūtie koeficienti tālāk tika izmantoti, lai noteiktu elementu koncentrāciju attiecības graudiem ar nezināmu ķīmisko sastāvu – pareizinot ar tiem nezināmo sastāvu, šajā gadījumā, tumšo graudu (3) eksperimentāli noteiktās elementu koncentrācijas wt%. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.4. tabulā.

**Elementu koncentrācijas tumšajos graudos (3) un atbilstošo ķīmiskās formulas indeksu noteikšana**

Bismuts	Skābeklis	Titāns	Nātrijs
0,3	3,9	1,6	0,3
Eksperimentāli ar EDX iegūtās elementu koncentrācijas (wt%)			
24,8	43,9	27,8	3,7
Elementu koncentrāciju attiecības ķīmiskajā formulā			
0,3	3,9	1,6	0,3
Ķīmiskās formulas indeksi			
1	14	6	1

Tumšajiem ieslēgumiem iegūtajām elementu koncentrācijām tika piemeklēts kopīgs reizinātājs, kas palīdzētu iegūt tādas ķīmiskās formulas indeksus, kas atbilstu kādam zināmam ķīmiskajam sastāvam. Tādējādi, pareizinot katru no ķīmisko elementu koncentrāciju vērtībām ar koreizinātāju 3,5 un veicot noapaļošanu, tika iegūti ķīmiskās formulas indeksi, kas labi atbilst  $\text{NaBiTi}_6\text{O}_{14}$ , iepriekš pieminētam literatūrā. [43] Pēc šāda principa ķīmiskā sastāva formula tika

piemeklēta visiem nezināmajiem keramikas graudiem. Jāpiebilst, ka EDX metode ir diezgan tuvināta metode ķīmiskā sastāva noteikšanai.

Veicot aprēķinus, tika konstatēts, ka gaišie graudi (1) varētu būt pirohlors ar mazu Na koncentrāciju  $\text{Na}_x\text{Bi}_{1.9-4.6x}\text{Ti}_2\text{O}_{6.85-6.4x}$ ,  $x \sim 0,1$ . Šāds sastāvs agrāk ir konstatēts darbā [Velazquez 2020]. Tumšiem graudiem (3) un tumšiem graudiem ar citu morfoloģiju (4) elementu koncentrācijas ir vienādas, līdz ar to ir vienāda arī ķīmiskā formula –  $\text{NaBiTi}_6\text{O}_{14}$ . Savukārt ļoti tumšie graudi (5) tika identificēti kā titāna dioksīds  $\text{TiO}_2$ .

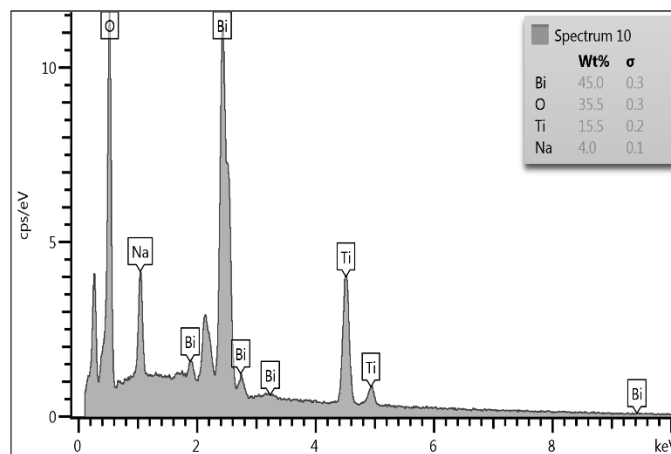
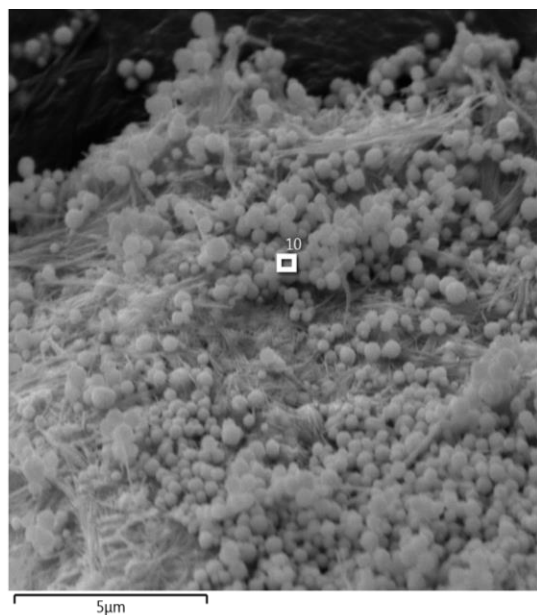
Ar EDX iegūtos rezultātus ir apstiprinājuši arī XRD mērījumi.

Ar EDX metodi tika analizēts arī NBT pulveru ķīmiskais sastāvs. Tika aplūkotas sfēriskās formas daļiņas un nanodiegi (skatīt 3.5. tabulu un 3.22. attēlu).

3.5. tabula

**Ekspimentāli noteiktās elementu koncentrācijas sintezēto pulveru sfēriskās nanodaļiņās**

Elementu koncentrācijas (wt%) sfērās			
Bismuts	Skābeklis	Titāns	Nātrijs
45,0±0,3	35,5±0,3	15,5±0,2	4,0±0,1



3.22. att. XRD mērījuma piemērs norādītajā apgabalā (sfēriskai daļiņai)

Sfērisko daļiņu elementu koncentrāciju vērtības (3.5. tabula) ir diezgan tuvas iepriekš apskatītās keramikas vidēji tumšo graudu (2) vērtībām, kas atbilda NBT ķīmiskajam sastāvam

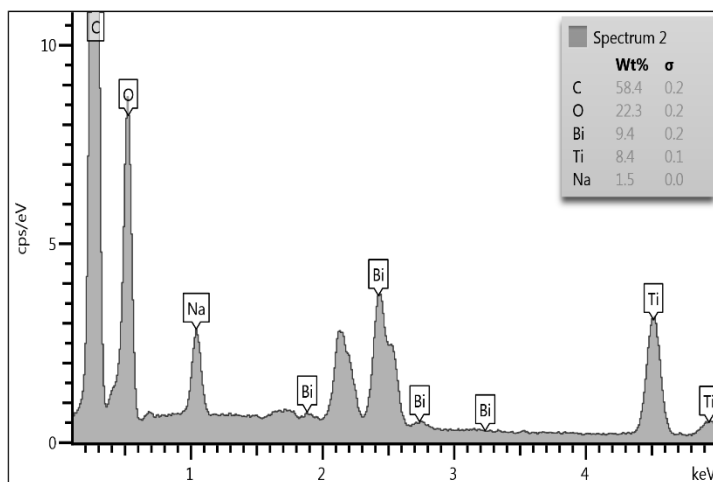
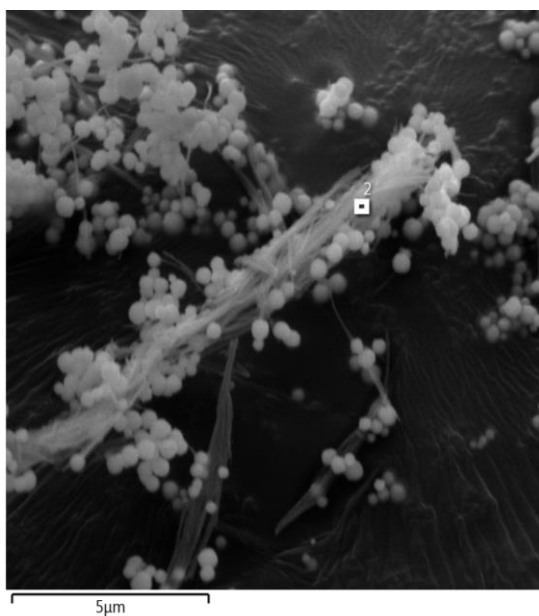
(skatīt 3.2. tabulu). Vērtību atšķirības skaidrojamas ar to, ka sfērisko daļiņu izmēri ir ievērojami mazāki par keramikas graudiem. Līdz ar to iegūtais EDX signāls nāk no zonas, kas ir lielāka par pašu daļiņu, un satur informāciju ne tikai par pašu daļiņu, bet arī par tuvo apkārtni. Tādēļ rezultāts nav tik precīzs kā keramikas gadījumā, tomēr iegūtās elementu koncentrāciju vērtības ir pietiekoši tuvas, lai varētu spriest, ka sfēru ķīmiskais sastāvs visticamāk ir NBT.

Nanodiegi ar EDX tika aplūkoti divos veidos – uz kopīgā pulvera fona un uz oglekļa līmlentas fona. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.6. tabulā un to mērīšanas apgabali redzami 3.23. un 3.24. attēlos.

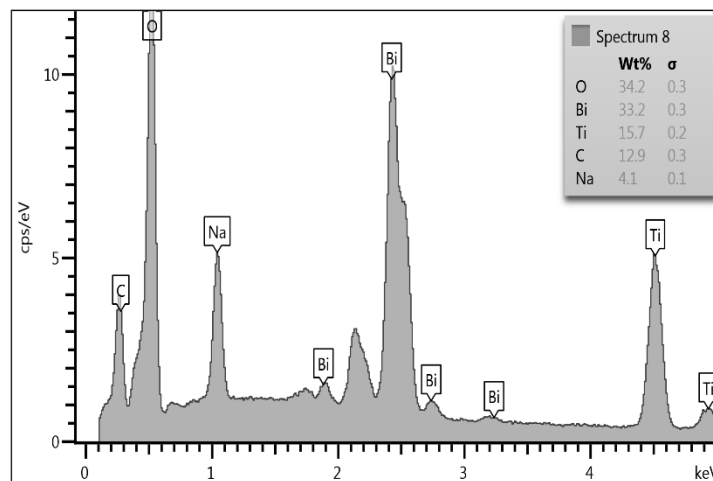
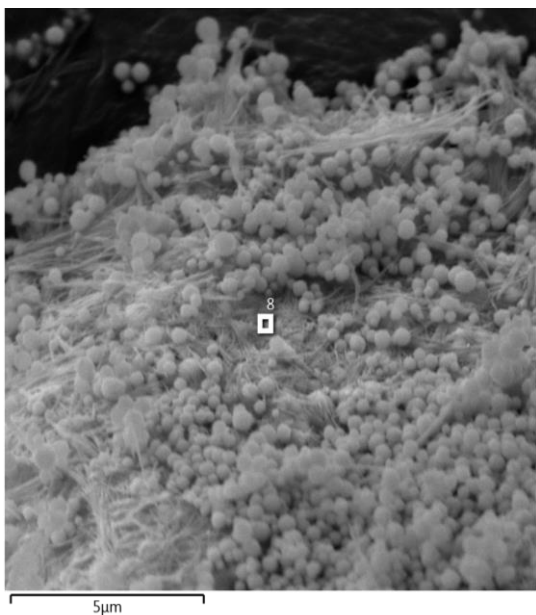
3.6. tabula

**Ekspimentāli noteiktās elementu koncentrācijas sintezēto pulveru nanodiegos**

Elementu koncentrācijas (wt%) nanodiegiem uz oglekļa līmlentas fona				
Ogleklis	Bismuts	Skābeklis	Titāns	Nātrijs
58,4±0,2	9,4±0,2	22,3±0,2	8,4±0,1	1,5±0,0
Elementu koncentrācijas (wt%) nanodiegiem uz sfērisko daļiņu fona				
Ogleklis	Bismuts	Skābeklis	Titāns	Nātrijs
12,9±0,3	33,2±0,3	34,2±0,3	15,7±0,2	4,1±0,1
Elementu koncentrācijas (wt%) sfēriskās daļiņās				
Ogleklis	Bismuts	Skābeklis	Titāns	Nātrijs
13,7±0,3	38,5±0,3	31,3±0,3	13,3±0,1	3,2±0,1



3.23. att. EDX mērījuma piemērs sintezēto paraugu nanodiegos uz oglekļa līmlentas fona



3.24. att. EDX mērījuma piemērs sintezēto paraugu nanodiegos uz sfēru fona

Parasti, veicot EDX mērījumus, bez elementiem, kas ietilpst konkrētā paraugā, tiek detektēts arī ogleklis. Tas notiek tādēļ, ka ogleklis parādās paša mērījuma procesā. Taču šīs koncentrācijas parasti ir salīdzinoši nelielas un tiek pieņemts, ka tās neraksturo konkrēta parauga ķīmisko sastāvu. Tādēļ ogleklis netiek ņemts vērā pie EDX rezultātā iegūto koncentrāciju novērtēšanas. Tā tas tika darīts visiem augstāk aprakstītajiem mērījumiem. Taču gadījumā ar nanodiegiem tika novērotas ļoti augstas oglekļa koncentrācijas, tādēļ tās ir norādītas 3.6. tabulā.

Nanodiegos noteikto koncentrāciju izkliede katram ķīmiskajam elementam, salīdzinot ar sfēriskās daļiņas novēroto izkliedi, ir ļoti liela. Ir grūti noteikt precīzas elementu koncentrācijas vērtības nanodiegos, jo tie ir ļoti plāni (0,001 μm), savukārt EDX mijiedarbības zona pie 12 kV ir aptuveni 1 μm. Tas nozīmē, ka mijiedarbības zonas ietekmē notiek atomu ierosināšana lielākā laukumā un signālu dod visi ierosinātie atomi šajā apgabalā, kas šajā gadījumā ir vai nu sfēriskās daļiņas, vai arī oglekļa līmlentas daļa, uz kura pielīmējušies nanodiegi.

No 3.6. tabulas ir redzams, ka īpaši liela oglekļa koncentrācija tiek novērota gadījumā, ja tiek aplūkots rezultāts uz oglekļa līmlentas fona. Savukārt mērot ķīmisko elementu koncentrāciju sfēriskās daļiņās, tā ir ievērojami mazāka un praktiski sakrīt ar gadījumu, kad tiek aplūkots tīrs NBT, kā redzams 3.6. tabulā. No šejienes varam izdarīt secinājumu, ka īpaši paaugstinātās oglekļa koncentrācijas vērtības parādās visticamāk, pateicoties signālam arī no paša oglekļa līmlentas un, visticamāk, ogleklis neietilpst nanodiegu sastāvā. Savukārt atšķirīgās bismuta, skābekļa, titāna un

nātrija koncentrācijas, mērot nanodieģus uz sfērisko daļiņu fona parādās, pateicoties papildus signālam, kas nāk no sfēriskajām nanodaļiņām, kas satur šos pašus elementus. Tāpēc ir korekti izvēlēties mērījumus uz oglekļa līmlentas fona, izslēdzot oglekli no aplūkoto elementu saraksta. Iegūtais rezultāts ir parādīts 3.7. tabulā.

3.7. tabula

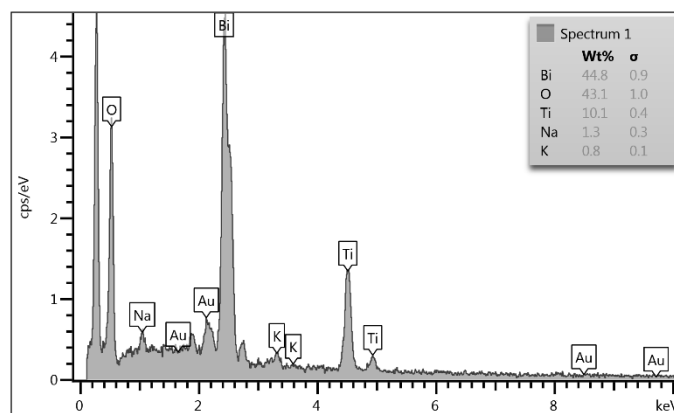
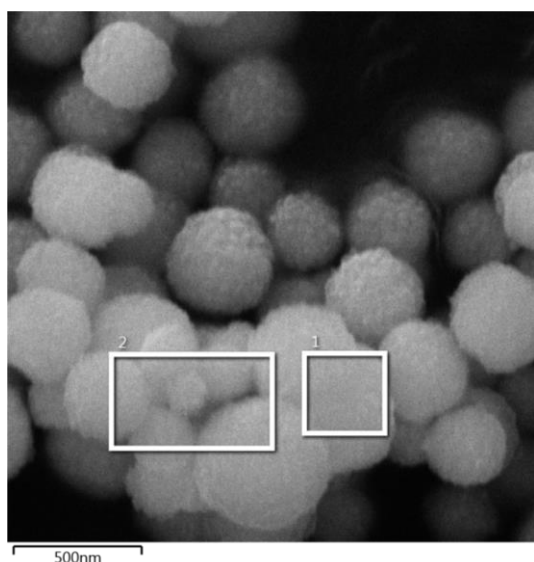
**Eksperimentāli noteikās elementu koncentrācijas nanodieģiem uz skoča fona (izslēdzot oglekli no aplūkotajiem elementiem)**

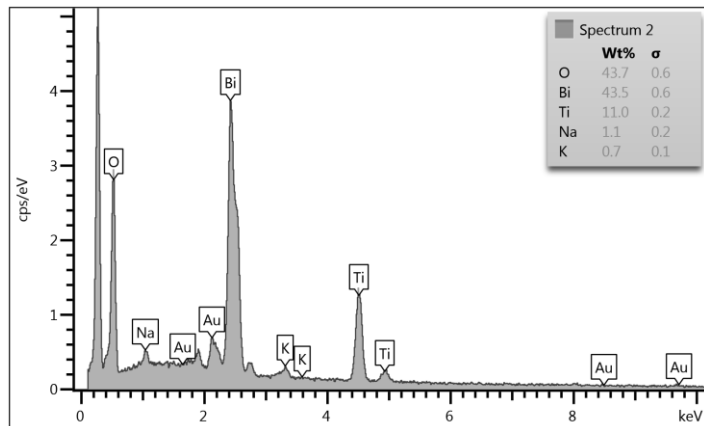
Elementu koncentrācijas (wt%) nanodieģiem			
Bismuts	Skābeklis	Titāns	Nātrijs
25,7±0,4	47,1±0,4	22,1±0,3	5,1±0,1

No 3.7. tabulas ir redzams, ka nanodieģu ķīmiskais sastāvs ir atšķirīgs no sfērisko daļiņu sastāva. Lai gan jāņem vērā iegūto rezultātu neprecizitāte, nanodieģu ķīmiskais sastāvs visticamāk ir  $\text{NaBiTi}_6\text{O}_{14}$ , tā kā tuvas elementu koncentrācijas tika konstatētas tumšajiem gatavās keramikas graudiem (3 un 4) (skatīt 3.2. tabulu).

No šejienes varam secināt, ka visticamāk  $\text{NaBiTi}_6\text{O}_{14}$  graudi gatavā keramikā vismaz daļēji veidojas, pateicoties sintezētajā pulverī novērotajiem nanodieģiem. Savukārt sfēriskās daļiņas kalpo par pamatu tīru NBT graudu veidošanās gatavā keramikā.

Ar EDX metodi tika apskatīts arī  $(\text{Na}_{0,5} \text{K}_{0,5})_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  pulvera ķīmiskais sastāvs, kura mērījums parādīts 3.25. attēlā.





3.25. att. XRD mērijuma piemērs un atbilstošās elementu koncentrācijas (wt%)  
 sintezētajā  $(\text{Na}_{0,5} \text{K}_{0,5})_{0,5} \text{Bi}_{0,5} \text{TiO}_3$  170°C 24 h pulverī

Ir noteikts, ka līdzās nātrijam, sfēriskajās daļiņās ir novērojams arī kālijs. No šejienes var secināt, ka pievienotais kālijs sintēzes procesā ieiet nanodaļiņas pamatsastāvā. Tas ir būtiski turpmākai šo sastāvu modificēšanas izpētei.

## SECINĀJUMI

1. Izmantojot kā izejvielas bismuta nitrāta pentahidrātu ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), titāna (IV) butoksīdu ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ) un nātrija hidroksīdu NaOH, darbā ir izdevies iegūt NBT nanodaļiņas gan ar hidrotermālo, gan mikroviļņu asistēto hidrotermālo sintēzi.
2. Noskaidrota sintēzes parametru ietekme uz izgatavotā pulvera sastāvu un morfoloģiju. Noskaidrots, ka hidrotermālās sintēzes temperatūrā pie  $170^\circ\text{C}$  48 stundas ir novērojams sfēriskas formas nanodaļiņu skaita pieaugums, atšķirībā no pulvera, kas sintezēts uz pusi īsāku laiku, kas nozīmē, ka sintēzes laika palielināšana uzlabo sintēzes efektivitāti. NBT raksturīgie maksimumi rentgendifrakcijas ainā ir novērojami jau pie sintēzes temperatūras  $100^\circ\text{C}$  24 stundas.
3. Mikroviļņu asistētajā hidrotermālajā sintēzē pietiek ar  $240^\circ\text{C}$  temperatūru 3 stundas, lai iegūtu vienfāzīgu NBT pulveri. Pie  $240^\circ\text{C}$  temperatūras 3 stundas sintezētam NBT pulverim, kas sintēzes procesā maisīts, var novērot nanodiegu izveidošanos, taču nanodiegu ķīmiskais sastāvs neatbilst NBT.
4. Pirmo reizi ar hidrotermālo sintēzes metodi ir izdevies iegūt  $(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{0,5}\text{Bi}_{10,5}\text{TiO}_3$  cieto šķīdumu.
5. Apdedzināšanas procesā no NBT nanopulvera iegūtā keramika satur NBT graudus, kā arī graudus ar samazinātu Bi un/vai Na jonu koncentrāciju.
6. Neskatoties uz iegūtā NBT-BT pulvera neviendabīgo sastāvu, iegūta keramika ar nelielu piemaisījumu fāzes koncentrāciju.

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Viedie materiāli, **2021** [tiešsaiste]. [skatīts 2021.gada 24. janvārī] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3wSjjiG>
2. Pjezoelektriskie materiāli, **2021** [tiešsaiste]. [skatīts 2021.gada 3.februārī] Pieejams internetā: <https://bit.ly/2TGDm5f>
3. Zauls, V.; Aulika, I. Segnetoelektrisko materiālu dielektrisko un pjezoelektrisko parametru noteikšana, **2021** [tiešsaiste]. [Skatīts 2020.gada 21.oktobrī] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3ppkSID>
4. KOMISIJAS DELEĢĒTĀ DIREKTĪVA (ES) 2018/736, **2018** [tiešsaiste]. [skatīts 2021.gada 11.martā] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3w0E1wH>
5. Pandey, R. K. Fundamentals of Electroceramics: Materials, Devices, and Applications, **2018** [tiešsaiste]. [skatīts 2021. gada 11. martā] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3pos5m5>
6. Zaremba T. *Synthesis of Ferroelectric  $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$  by MSS (Molten Salt Synthesis) Method.*; Ferroelectrics - Material Aspects, Mickaël Lallart, IntechOpen, **2011**. DOI: 10.5772/19170.
7. Sahoo S. K.; Manoharan B.; Sivakumar N. *Chapter 1 Introduction Why Perovskite and Perovskite Solar Cells?*; Elsevier, **2018**, 1-24.
8. Yin, Q.; Qiu, K.; Zhang, W.; Chen, X.; Zhang, P.; Tang, Q.; Chen, M. *Crystal structure and luminescence properties of  $CaTiO_3:Dy^{3+}$  phosphor co-doped with  $Zr^{4+}$ .*; Optical Materials, **2019**, 98. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109446>
9.  $CaTiO_3$  Has A Perovskite Structure (Figure 1), **2020** [tiešsaiste] [Skatīts 2020. Gada 13. Novembrī] Pieejams internetā: <https://che.gg/3zgBKj8>
10. Zhuo S.; Lianlai S.; Kun L.; Yingying Z.; Weiyuan W.; Wei J. *Two-Step Hydrothermal Synthesis of Well-Dispersed  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$  Spherical Powders.*; Journal of Nanomaterials, **2019**, 8. <https://doi.org/10.1155/2019/4768069>
11. Hongfeng L.;Shanying W.; Xiaosu W. *The electronic properties and lattice dynamics of  $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ : From cubic to tetragonal and rhombohedral phases*; Journal of applied physics.; **2014**, 115, 12. <https://doi.org/10.1063/1.4869733>
12. Dunce M., *Fāžu pārejas un fizikālās īpašības cietajos šķīdumos uz  $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$  bāzes.*; Promocijas darbs.; **2014**






13. Zhang Z.; Zhou L.; Yin Q. *Discontinuous Solid Solutions of Anthracene–Phenanthrene: thermodynamics and crystallization kinetics.*; Particuology.; **2021**.  
<https://doi.org/10.1016/j.partic.2021.02.001>
14. Dunce M.; Birks E.; Antonova M.; Plaude A. *Structure and dielectric properties of Na<sub>12</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> Solid Solutions.*; Ferroelectrics.; **2013**, 1-8.  
<https://doi.org/10.1080/00150193.2013.821382>
15. Ortiz-Landeros J.; Gómez-Vázquez C.; López-Juárez R.; Dávalos-Velasco I.; Pfeiffer H. *Synthesis of advanced ceramics by hydrothermal crystallization and modified related methods.*; Journal of Advanced Ceramics.; **2012**, 204-220. <https://doi.org/10.1007/s40145-012-0022-0>
16. Автоклавы для гидротермального синтеза, **2020** [tiešsaiste] [Skatīts 2020. gada 29. novembrī] Pieejams internetā: <https://bit.ly/34VccKe>
17. For a hydrothermal autoclave, can we use a glass container instead of the teflon, **2020** [tiešsaiste] [Skatīts 2021. gada 5. janvārī] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3gharL>
18. TEFLON OR PTFE LINER PTFE010 (HYDROTHERMAL SYNTHESIS INNER CHAMBER), **2020** [tiešsaiste]. [Skatīts 2020. gada 29.novembrī] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3gh1AL9>
19. PPL LINER (HYDROTHERMAL SYNTHESIS INNER CHAMBER), **2020** [tiešsaiste]. [Skatīts 2020. gada 29. novembrī] Pieejams internetā: <https://bit.ly/2SdEBbN>
20. Dutkeviča S. Bakalaura darbā izmantotā teflona kamera, **2021**
21. Lu R.; Yuan J.; Shi H.; Li B.; Wang W.; Wang D.; Cao M. *Morphology-controlled synthesis and growth mechanism of lead-free bismuth sodium titanate nanostructures via the hydrothermal route.*; CrystEngComm.; **2013**, 3747 – 4016.  
<https://doi.org/10.1039/C3CE40139A>
22. Pookmanee P.; Phanichphant S. *Low temperature hydrothermal synthesis of bismuth sodium titanate nanopowders.*; International Journal of Nanoscience.; **2005**, 637-641.  
<https://doi.org/10.1142/S0219581X05003619>
23. Reshetnikovaa E. A.; Lisnevskayaa I. V.; Terekhina A. I.; *Hydrothermal Synthesis of Sodium Bismuth Titanate Ferroelectrics.*; Inorganic Material.; **2020**, 83–90.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168520010136>

24. Morsali A.; Hashemi L.; *Chapter Two Nanoscale coordination polymers: Preparation, function and application.*; Advances in Inorganic Chemistry.; **2020**, 33-72. <https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2020.03.007>
25. Microwave-assisted synthesis, **2021** [tiešsaiste]. [Skatīts 2021. gada 2. martā] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3fXttbW>
26. Bilecka I.; Niederberger M.; *Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis.*; Nanoscale, **2010**, 2, 1358–1374. <https://doi.org/10.1039/B9NR00377K>
27. What is Lyophilization? **2021** [tiešsaiste]. [Skatīts 2021. gada 2.martā] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3vZygzi>
28. PRODUKTU SALDĒŠANA „ŠOKA” KAMERĀ, **2021** [tiešsaiste]. [Skatīts 2021. gada 2.martā] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3clyngU>
29. Dutrow B. L.; Clark C. M. *X-ray Powder Diffraction (XRD)*, **2021** [tiešsaiste]. [Skatīts 2020. gada 1. decembrī] Pieejams internetā: <https://bit.ly/2Rs8ViB>
30. Kuzmins A. Rentgenstaru absorbcija, **2005** [tiešsaiste]. [Skatīts 2021. gada 6.aprīlī] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3uQ7Nmw>
31. Kuzmins A. Rentgenstaru absorbcija, **2006** [tiešsaiste]. [Skatīts 2021. gada 6.aprīlī] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3w2WdGc>
32. X-Ray diffraction (XRD), **2021** [tiešsaiste]. [Skatīts 2021. gada 14. aprīlī] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3z2FOmS>
33. Stunda A.; Bērziņa-Cimdiņa L.; Lūse I.; Segliņš V. *XRD uzņemšanas parametru ietekme uz vāji kristālisku materiālu difraktogrammām.*; LU rakstu krājums: LU.; **2010**
34. Zauls V.; Krutohvostovs R. Skanējošā elektronu mikroskopija (SEM), **2005**, 3
35. Antuzevičs A. Elektronu mikroskops, **2020** [tiešsaiste]. [skatīts 2021. gada 17.aprīlī] Pieejams internetā: <https://bit.ly/34Vydc1>
36. Sigma-Aldrich. Hazard and precautionary statements, **2021** [tiešsaiste]. [skatīts 2021. gada 3.maijā] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3wVrqe8>
37. Sigma-Aldrich. Hazard and precautionary statements, **2021** [tiešsaiste]. [skatīts 2021. gada 3.maijā] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3x5KOFD>
38. Sigma-Aldrich. Hazard and precautionary statements, **2021** [tiešsaiste]. [skatīts 2021. gada 3.maijā] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3wUvono>
39. Sigma-Aldrich. Hazard and precautionary statements, **2021** [tiešsaiste]. [skatīts 2021. gada 3.maijā] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3couNTk>

40. Sigma-Aldrich. Hazard and precautionary statements, **2021** [tiešsaiste]. [skatīts 2021. gada 3.maijā] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3ggFKXU>
41. Sigma-Aldrich. Hazard and precautionary statements, **2021** [tiešsaiste]. [skatīts 2021. gada 3.maijā] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3ikWsYZ>
42. Chenga C.; Hana Z.; Liub Y.; Chenga J.; Yanga J.; Wanga X.; Zhenga G. *Controllable synthesis and growth mechanism of lead free bismuth sodium titanate nanowires.*; Ceramics International.; **2017**, 11580-11587. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.115>
43. Duncce M.; Birks E.; Antonova M.; Bikse L.; Dutkevica S.; Freimanis O.; Livins M.; Eglite L.; Smits K.; *Influence of sintering temperature on microstructure of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics.*; Acta Materialia Manuscript Draft, **2020**
44. Piktogrammu atšifrējumi, **2021** [tiešsaiste]. [skatīts 2021. gada 20. maijā] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3zf5jBJ>
45. Eiropas Komisija, nodokļu politika un muitas savienība. Drošības un riska frāžu atšifrējumi, **2021** [tiešsaiste]. [skatīts 2021. gada 29. maijā] Pieejams internetā: <https://bit.ly/34S6hFP>

## **PIELIKUMS**

**GHS bīstamības piktogrammu atšifrējumi darbā izmantotajām vielām un reaģentiem [44]**

Bīstamības apzīmējuma kods	Atšifrējums	Piktogramma
GHS02	Viegli uzliesmojošs	
GHS03	Spēcīgs oksidētājs	
GHS04	Kodīgs	
GHS07	Kaitīgs	
GHS08	Bīstams veselībai	

**Bīstamības apzīmējumu (H frāžu) atšifrējumi izmantotajām vielām un reaģentiem [45]**

- H 226 – Uzliesmojošs šķidrums un tvaiki
- H 272 – Var pastiprināt degšanu; oksidētājs
- H 290 – Var kodīgi iedarboties uz metāliem
- H 302 – Kaitīgs, ja norij
- H 314 – Izraisa smagus ādas apdegumus un acu bojājumus
- H 315 – Kairina ādu
- H 318 – Izraisa nopietnus acu bojājumus
- H 319 – Izraisa nopietnu acu kairinājumu
- H 332 – Kaitīgs ieelpojot
- H 335 – Var izraisīt elpceļu kairinājumu
- H 336 – Var izraisīt miegainību vai reiboņus
- H 351 – Ir aizdomas, ka var izraisīt vēzi

**Drošības prasību apzīmējumu (P frāžu) atšifrējumi izmantotajām vielām un reaģentiem [45]**

- P 201 – Pirms lietošanas saņemt speciālu instruktāžu
- P 210 – Sargāt no karstuma, karstām virsmām, dzirkstelēm, atklātas uguns un citiem aizdegšanās avotiem. Nesmēķēt
- P 233 – Tvertni stingri noslēgt
- P 234 – Turēt tikai oriģināliepakojumā
- P 240 – Tvertnes un saņēmējiekārtas iezemēt un savienot
- P 260 – Izvairīties ieelpot putekļus/tvaikus/gāzi/dūmus/izgarojumus/smidzinājumu
- P 280 – Izmantot aizsargcimdus/aizsargdrēbes/acu aizsargus/sejas aizsargus
- P 301 + 312 – Norīšanas gadījumā, ja ir slikta pašsajūta, sazināties ar ārstu
- P 301 + 330 + 331 – Norīšanas gadījumā izskalot muti, neizraisīt vemšanu
- P 303 + 361 + 353 – Saskaņā ar ādu vai matiem nekavējoties novilkt visu piesārņoto apģērbu, ādu skalot ar ūdeni
- P 304 + 340 + 310 – Ieelpošanas gadījumā izvest cietušo svaigā gaisā un nodrošināt netraucētu elpošanu, nekavējoties sazināties ar saindēšanās centru vai ārstu
- P 305 + 351 + 338 – Saskaņā ar acīm uzmanīgi skalot ar ūdeni vairākas minūtes, izņemt kontaktlēcas, ja tādas ir un tas ir iespējams, turpināt skalošanu

P 308 + 313 – Ja notiek saskare, lūdziet palīdzību mediķiem

P 405 – Glabāt slēgtā veidā

P 501 – Atbrīvojies no satura/tvertnes

## PATEICĪBA

Darba autore izsaka pateicību darba vadītājai Dr. phys. Marijai Duncsei par labojumiem, padomiem, ieteikumiem, kā arī SEM un EDX mērījumiem. Dr.phys. Ērikam Birkam par labojumiem un padomiem visa darba tapšanas laikā. Tā pat pateicība tiek izteikta arī:

- PhD. student. Linardam Kļaviņam un LU Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes Vides zinātnes nodaļas zinātniskajam asistentam Mārcim Mežulim par paraugu liofilizēšanu;
- M.Sc. Ivitai Bitei par palīdzību saistībā ar mikroviļņu sintēzes sistēmu un ieteikumiem rezultātu izvērtējumā;
- M.Sc. Līgai Bikšei par palīdzību XRD datu apstrādē;
- M.Sc. Maijai Antonovai par atsaucību un velītoto laiku darba tapšanā;
- Mārim Līviņam par keramikas paraugu pulēšanu un slīpēšanu.

Bakalaura darbs „Nātrijs bismuta titanāta hidrotermālā un mikroviļņu asistētā hidrotermālā sintēze” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: \_\_\_\_\_ Sanija Dutkeviča  
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

LU CFI vadošā pētniece, Dr. phys. Marija Duncze: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (datums)

LU CFI vadošais pētnieks, Dr. chem. Guntars Vaivars: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents docents, Dr. chem. Agris Bērziņš: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: \_\_\_\_\_ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: \_\_\_\_\_ Ilze Gaile  
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

\_\_\_\_\_ protokols Nr. \_\_\_\_\_ (ieraksta sekretārs)  
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: \_\_\_\_\_  
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)