

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**LITIJU SATUROŠU KERAMIKU CIETFĀŽU SINTĒZE
UN RAKSTUROŠANA**

BAKALaura DARBS

Autors: **Mareks Senko**

Studenta apliecības Nr.: ms18117

Darba vadītājs: vadošais pētnieks, Dr. *chem.* Artūrs Zariņš

Zinātniskie konsultanti: pētniece, Mg. *chem.* Līga Avotiņa
pētniece, Mg. *chem.* Aija Trimdale

RĪGA

2021

ANOTĀCIJA

“**Litiju saturošu keramiku cietfāžu sintēze un raksturošana**”. Seņko M., darba vadītājs vadošais pētnieks Dr. *chem.* Zariņš A. Zinātniskie konsultanti pētniece, Mg. *chem.* Avotiņa L. un pētniece, Mg. *chem.* Trimdale A. Bakalaura darbs, 45 lapas, 31 attēls, 5 tabulas, 54 literatūras avoti, 5 pielikumi. Latviešu valodā.

Literatūras apskatā apkopota informācija par procesiem kodoltermiskās sintēzes reaktoros, litiju saturošu savienojumu īpašībām un sintēzes metodēm, raksturotas darbā izmantotās analīžu metodes. Eksperimentālajā daļā ar cietfāžu sintēzes metodi ieguva vairākus litiju saturošus savienojumus, izmantojot dažādus sintēzes parametrus. Fāžu sastāva un termisko īpašību noteikšanai izmantoja pulvera rentgendifraktometriju, Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometriju un termogravimetriju/diferenciāli termiskās analīzes metodi. Izmantojot fotoluminescences spektrometriju, analizēja sintezēto litiju saturošo savienojumu optiskās īpašības. Rezultātu daļā raksturoja izejvielu sagatavošanas procesa, šķīdinātāju un temperatūras ietekmi uz sintezēto litiju saturošo pulveru kristālisko fāžu sastāvu.

LITIJU SATROŠI SAVIENOJUMI, CIETFĀŽU SINTĒZE, PULVERA RENTGENDIFRAKTOMETRIJA, FOTOLUMINISCENCE.

ABSTRACT

“Solid phase synthesis and characterization of lithium containing ceramics”.

Seņko M. Supervisor senior researcher Dr. chem. Zariņš A. Scientific consultants' researcher, MSc. chem. Avotiņa L. and researcher, MSc. chem. Trimdale A. Bachelor's thesis, 45 pages, 31 figures, 5 tables, 54 references, 5 appendixes. In Latvian.

In literature review, the information about the principles of thermonuclear fusion reactors, properties and synthesis methods of lithium containing are summarised, as well as analytical methods used in the present work are reviewed. In experimental part, several lithium containing compounds were synthesised via solid phase route using different synthesis parameters. Powder X-ray diffractometry, Fourier transform infrared spectrometry and thermogravimetry/differential thermal analysis were used to determine phase composition and thermal properties. Photoluminescence spectrometry was used to analyse optical properties. In results section, the influence of precursor preparation process, solvents, and temperature on the crystalline phase composition of synthesised samples was described.

LITHIUM ORTHOSILICATE, SOLID PHASE SYNTHESIS, POWDER X-RAY DIFFRACTOMETRY, PHOTOLUMINESCENCE.

SATURS

SAĪSINĀJUMI	6
IEVADS	7
1. LITERATŪRAS APSKATS	9
1.1. Kodoltermiskās sintēzes reaktoru pamatprincipi	9
1.2. Litiju saturošu savienojumu īpašības	10
1.3. Litiju saturošu keramiku sintēzes metodes	13
1.4. Analīzes metodes	14
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	18
2.1. Izmantotā aparatūra, trauki un vielas	18
2.2. Izejvielu sastāva kvalitatīvā analīze.....	20
2.3. Litija ortosilikāta pulvera cietfāžu sintēze	20
2.4. Litija metatitanāta cietfāžu sintēze	22
2.5. Litija alumināta cietfāžu sintēze	23
2.6. Litija cinkāta cietfāžu sintēze	23
2.7. Sintezēto paraugu analizēšana	23
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	25
3.1. Izejvielu kvalitātes analīze ar PXRD un ATR-FTIR metodi.....	26
3.2. Izejvielu maisījumu TG/DTA līknes	28
3.3. Litija ortosilikātu kvalitātes analīze ar PXRD un ATR-FTIR metodi.....	30
3.4. Litija metatitanāta kvalitātes analīze ar PXRD un ATR-FTIR metodi.....	37
3.5. Litija alumināta kvalitātes analīze ar PXRD un ATR-FTIR metodi	40
3.6. Litija cinkāta kvalitātes analīze ar PXRD metodi.....	42
3.7. FL spektru analīze.....	42
3.8. Kopsavilkums	43
SECINĀJUMI.....	45

IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	46
PATEICĪBAS UN PUBLICITĀTE.....	51
PIELIKUMI	52
1. pielikums.....	52
2. pielikums.....	53
3. pielikums.....	54
4. pielikums.....	55
5. pielikums.....	57

SAĪSINĀJUMI

ATR-FTIR	Pilnīgas iekšējās atstarošanās Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometrija (<i>no angļu val.</i> Attenuated total reflection Fourier-transform infrared spectrometry)
DEMO	Demonstrācijas kodoltermiskās sintēzes reaktors (<i>no angļu val.</i> DEMONstration power plant)
FL	Fotoluminiscence
ITER	Starptautiskais eksperimentālais kodoltermiskās sintēzes reaktors (<i>no angļu val.</i> International Thermonuclear Experimental Reactor)
JET	Apvienotais Eiropas tors (<i>no angļu val.</i> Joint European Torus)
PXRD	Pulvera rentgendifraktometrija (<i>no angļu val.</i> Powder X-ray diffractometry)
TG/DTA	Termogravimetrija/diferenciāli termiskā analīze

IEVADS

Ar katru gadu uztraukums par klimata pārmaiņām pieaug, tāpēc cilvēcei ir nepieciešams samazināt siltumnīcas gāzu emisiju, kuras rodas naftas un dabasgāzes produktu dedzināšanas rezultātā. 2018. gadā apmēram 64 % no globālās elektroenerģijas saražoja tieši dedzinot fosilos kurināmos, lai gan alternatīvo enerģijas avotu (vēja, saules, ģeotermālā u.c.) izmantošana ir plaši atbalstīta un intensīvi pētīta, pēdējo gadu laikā fosilo kurināmo ieguldījums pasaules elektroenerģijas ražošanā ir palicis vienlīdz augsts. Cilvēcei modernizējoties, pieprasījums pēc enerģijas turpinās pieaugt [1].

Pastāv populārs uzskats, ka viens no perspektīvākajiem alternatīvās enerģijas avotiem varētu būt kodolenerģija, jo šī procesa laikā izdalīto gaisu piesārņojošu vielu, tai skaitā siltumnīcas gāzes, ir praktiski neņemams vērā. Mūsdienās, no aptuveni 440 kodolreaktoriem ikgadēji saražo apmēram 10 % no pasaules kopējā elektroenerģijas daudzuma. Potenciāli kodolenerģija līdz 2050. gadam varētu pasaulei nodrošināt 1,7 TWe elektroenerģijas. Lai paplašināt kodolenerģijas izmantošanu elektroenerģijas ražošanā, ir nepieciešams sasniegt augstu efektivitāti, drošību un mazināt ekoloģiskos riskus, tāpēc nākotnes kodolreaktoros enerģiju plānots iegūt nevis no urāna izotopiem kodolīzācijas procesos, kuru rezultātā rodas radioaktīvie atkritumi ar lielu pussabrukšanas periodu, bet no vieglo elementu savstarpējām reakcijām kodoltermiskās sintēzes procesos, piemēram, no ūdeņraža izotopiem – deiterija (D) un tritija (T) [2].

Uz deiterija un tritija kodolsaplūšanas reakcijas ir bāzēti pašreiz esošie un plānotie eksperimentālie kodoltermiskās sintēzes reaktori: Apvienotais Eiropas tors jeb JET (*no angļu val. Joint European Torus*), Starptautiskais eksperimentālais kodoltermiskās sintēzes reaktors jeb ITER (*no angļu val. International Thermonuclear Experimental Reactor*) un Demonstrācijas kodoltermiskās sintēzes reaktors jeb DEMO (*no angļu val. DEMONstration power plant*). Nākotnē kodoltermiskās sintēzes reaktoros ir paredzēts izmantot litija ortosilikāta (Li_4SiO_4) un litija metatitanāta (Li_2TiO_3) keramikas kā kompozītmateriālus tritija ģenerēšanai. Lai eksperimentālo kodoltermiskās sintēzes reaktoru rezultāts būtu veiksmīgs un nākotnē cilvēce varētu iegūt elektroenerģiju komerciāliem mērķiem, izmantotajiem funkcionālajiem materiāliem ir jābūt kvalitatīviem, bez citu fāžu piemaisījumiem un sintēzei jābūt industriāli pielietojamai [3].

Darba mērķis: Sintezēt un raksturot litiju saturošas keramikas, kas ir izgatavotas ar cietfāžu metodi, izmantojot dažādus parametrus, lai varētu optimizēt sintēzes procesu.

Darba uzdevumi:

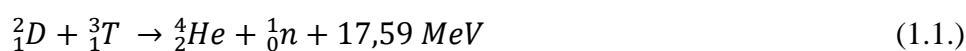
- 1) Sintezēt dažādus litiju saturošus savienojumus ar cietfāžu sintēzes metodi.
- 2) Izvērtēt cietfāžu sintēzē izmantotās temperatūras un šķīdinātāju ietekmi uz iegūto savienojumu fāžu sastāvu.
- 3) Raksturot sintezēto litiju saturošu savienojumu optiskās īpašības.

1. LITERATŪRAS APSKATS

Literatūras apskatā ir apkopota informācija par kodoltermiskās sintēzes reaktoru pamatprincipiem un perspektīvām, kā arī litiju saturošu savienojumu izmantošanas iespējām tritija ģenerēšanai. Raksturotas populārākās sintēzes metodes un analīzes metodes.

1.1. Kodoltermiskās sintēzes reaktoru pamatprincipi

Enerģija, kura tiek iegūta kodoltermiskās sintēzes reakcijā, ir praktiski bezgalīga, tīra un droša. Pašlaik eksistē divi kodoltermiskās sintēzes reaktoru veidi: tokamaki (*no krievu val. тороидальная камера с магнитными катушками* jeb Токамак) un stellaratori (*no angļu val. stellarator*). Lai nodrošinātu kodoltermiskās sintēzes procesam nepieciešamās izejvielas, notiek dažādu potenciālu degvielu, kuru ir gan viegli ražot, gan uzglabāt, gan izmantot kodoltermiskās sintēzes reaktoros, pētījumi. Deiterijs un tritījs tiek uzskatīti par perspektīvākajām no iespējamajām kodoltermiskās sintēzes reaktoru degvielām, par cik tās sasniedz kodolsaplūšanai nepieciešamos apstākļus pie zemākām temperatūrām, salīdzinot ar citiem elementiem, kā arī izdala vairāk enerģijas nekā citas reakcijas (skatīt 1.1. vienādojumu).

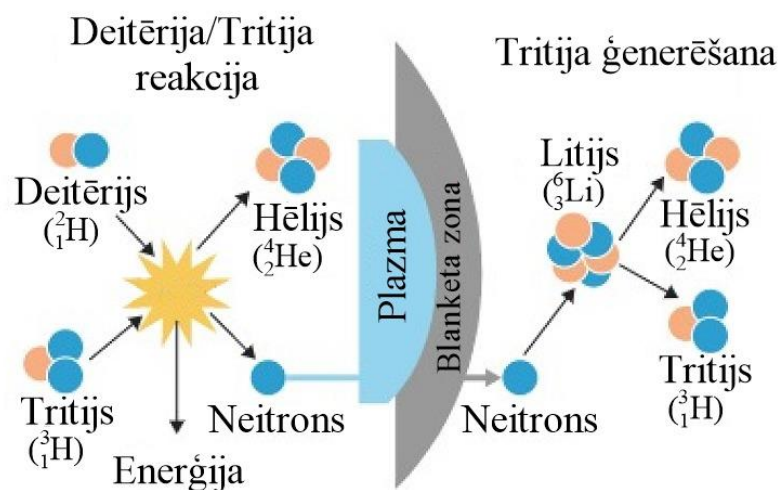


Deiterijs un tritījs ir ūdeņraža (visplašāk izplatītā elementa Visumā) izotopi. Visiem ūdeņraža izotopiem ir viens protons, bet deiterijam un tritijam ir viens un divi neitroni attiecīgi. Kad deiterijs un tritījs saplūst, tie veido hēlija kodolu, kas sastāv no diviem protoniem un diviem neitroniem, un vienu neitronu, kā arī reakcijas rezultātā izdalās enerģija, kuru var pārveidot elektroenerģijā un izmantot tautsaimniecībā komerciāliem mērķiem.

Deiterijs dabā ievērojamos daudzumos ir sastopams okeānos (1 no 5000 ūdeņraža atomiem sālsūdenī ir deiterijs). Tritījs, savukārt, dabā sastopams niecīgā daudzumā – kopējais daudzums ~22 kg, kas ļautu vienam kodoltermiskās sintēzes reaktoram darboties ne ilgāk kā 4 mēnešus, kā arī tā pussabrukšanas periods ir salīdzinoši mazs (~12,3 gadi). Ir iespējams tritiju iegūt mākslīgi, izmantojot vairāk izplatītu elementu litiju, ko var iegūt no rūdām. Kodoltermiskās sintēzes reaktori nākotnē varētu izmantot litija-6 izotopu, to apstarojot ar augstas enerģijas neitroniem, kas rodas deitērija un tritija kodolsaplūšanas reakcijā (skatīt 1.2. vienādojumu). Litījs ir dabā izplatīts elements, tam ir 2 stabili izotopi ${}^6\text{Li}$ (7,5 %) un ${}^7\text{Li}$ (92,5 %). Kodoltermiskās sintēzes reaktoros ir plānots bagātināt tritiju ģenerējošos materiālus ar litija-6 izotopu, lai palielinātu iegūtā tritija daudzumu.



Kodoltermiskās sintēzes reaktoru mūsdienu konceptos tiek arī iekļauti tritiju ģenerējošie moduļi (skatīt 1.1. att.). To funkcija ir deiterija-tritija kodoltermiskās sintēzes reakcijas laikā dzesēt (absorbējot enerģiju no neitroniem) un ģenerēt tritiju turpmākajām reakcijām. Viens no variantiem tritija ģenerēšanai ir izmantot cietus litiju saturošus savienojumus ar augstu ķīmisku, mehānisku un radiācijas stabilitāti [4].



1.1. att. Deiterija-tritija degvielas kodolreakcijas princips [5]

Tieši litija-6 izotops ir vajadzīgs kodoltermiskās sintēzes reakcijā, lai energoizdevīgi iegūtu tritiju, tāpēc materiāliem, no kā veidota kodolreaktora blanketa zona, ir jābūt ar lielu litija daudzumu. Perspektīvi materiāli šim mērķim ir Li_4SiO_4 un Li_2TiO_3 , agrāk kā perspektīvs materiāls pētīts tika arī litija oksīds (Li_2O), litija metasilikāts (Li_2SiO_3), litija alumināts (LiAlO_2), litija cirkonāts (Li_2ZrO_3) u.c. Šiem litiju saturošiem keramiskiem materiāliem ir nepieciešams izturēt augstu mehānisku un termisku slodzi un pēc apstrādes tiem jābūt droši utilizējamiem [6,7].

1.2. Litiju saturošu savienojumu īpašības

Literatūrā atrodama informācija par vairākiem litiju saturošiem savienojumiem, kurus pašlaik uzskata vai arī agrāk uzskatīja kā perspektīvus materiālus tritija ģenerēšanā, to vispārīgu īpašību apkopojums ir apskatāms 1.1. tabulā.

Lai materiāls būtu izmantojams kodoltermiskās sintēzes reaktoros, tam ir jābūt ar zemu toksicitāti, ķīmiski stabilam (nereagēt ar gaisu, ūdeni), mehāniski izturīgam, pēc saskarsmes ar radioaktīvu starojumu (t.i. neitroniem) neveido citus radioaktīvus izotopus ar lielu pussabrukšanas periodu, kas mazinātu procesa efektivitāti.

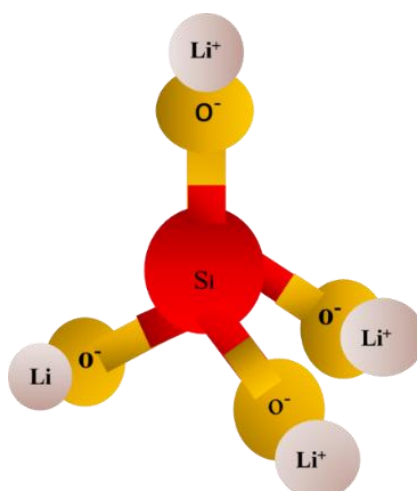
Ir pierādīts, ka labākā perspektīva no šiem materiāliem ir Li_4SiO_4 , jo tam ir relatīvi augsts litija blīvums, augsta kušanas temperatūra ($1255\text{ }^\circ\text{C}$) un atbilstoša tritija izdalīšana temperatūra. Li_4SiO_4 arī ir viegli apvienot ar citiem materiāliem kombinētu keramiku veidošanā. Pēdējos gados arī vairāk sāka pētīt Li_4SiO_4 apvienojumā ar Li_2TiO_3 (līdz 30-35 mol%), uzlabojot materiāla mehānisko izturību [8-13].

1.1. tabula

Dažādu litiju saturošu keramiku nozīmīgākās īpašības tritija ģenerēšanai [8]

Savienojums	Blīvums		Kušanas temp., $^\circ\text{C}$	Īpatnējā siltumkapacitāte, J/gK
	Litija, g/cm ³	Materiāla, g/cm ³		
Li_2O	0,93	2,01	1432	2,5
Li_8ZrO_6	0,69	3,01	1295	1,5
Li_4SiO_4	0,54	2,39	1255	1,9
$\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,44	3,55	1270	-
Li_2TiO_3	0,43	3,43	1535	1,3
Li_2SiO_3	0,39	2,53	1201	1,6
Li_2ZrO_3	0,38	4,15	1600	1,0
LiAlO_2	0,27	2,55	1610	1,3

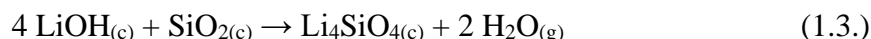
Litija ortosilikāts. Li_4SiO_4 ir balta, ūdenī nešķīstoša kristāliska viela ar augstu ķīmisku un termisku stabilitāti. Pieder monoklīnajai singonijai, kristālisko struktūru veido kovalenti saistīti SiO_4 tetraedri un ar jonu saiti saistīti Li^+ joni (skatīt 1.2. attēlu) un vienā elementāršūnā pavisam atrodas 126 atomi (14 Si, 56 O, 56 Li) [14].



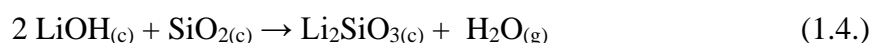
1.2. att. Li_4SiO_4 struktūra [14]

Li₄SiO₄ ir materiāls ar daudzpusīgu pielietojumu materiālzinātnē: joniskās vadāmībās dēļ to lieto litija-jonu baterijās; labas oglekļa dioksīda (CO₂) absorbēšanas dēļ tas tiek lietots kā sorbents tā satveršanā; tritija ģenerēšanā [15-17].

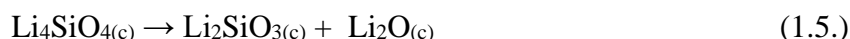
Par Li₄SiO₄ sintēzi literatūrā ir atrodamas dažādas metodes, no tām biežāk lietotās metodes ir sola-gēla, cietfāžu, kausējuma metode, hidrotermālā metode. Kā izejvielas klasiski izmanto litija karbonātu (Li₂CO₃) vai litija hidroksīdu (LiOH) un silīcija dioksīdu (SiO₂), svarīgi ir ievērot stehiometriju pēc 1.3. vienādojuma [18-21].



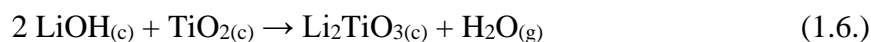
Kā blakusprodukts, piemēram, cietfāžu sintēzē, mēdz izveidoties Li₂SiO₃, tāpēc homogēnāka parauga iegūšanā ir vērts izmantot sintēzes šķīdumos.



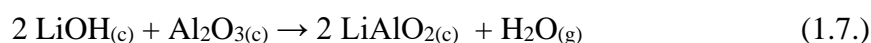
Augstās temperatūrās Li₄SiO₄ var sadalīties, veidojot Li₂SiO₃.



Litija metatitanāts. Li₂TiO₃ ir balta, ūdenī nešķīstoša kristāliska viela ar augstu ķīmisku un termisku stabilitāti. Normālos apstākļos termodinamiski stabilākā polimorfā forma ir monoklīnais β-Li₂TiO₃. Augstās temperatūrās (1100-1300 °C) ir iespējams atgriezeniski no β-Li₂TiO₃ iegūt γ-Li₂TiO₃ fāzi. Metastabilā kubiskā α-Li₂TiO₃ fāze veidojas ap 300 °C, bet jau ap 400°C notiek fāžu pāreja un izveidojas β-Li₂TiO₃. Materiāls tiek izmantots kā anods ātri lādējamajās litija-jonu baterijās, taču materiāla ķīmiskās un termiskās stabilitātes dēļ tam ir potenciāls pielietojums kodoltermiskās sintēzes reaktorā tritija ģenerēšanai. Homogēnu Li₂TiO₃ ir viegli iegūt gan ar cietfāžu metodi (skatīt 1.6. vienādojumu), gan ar citiem saķepināšanas procesiem [22-25].



Litija alumināts. LiAlO₂ ir balta, ūdenī nešķīstoša kristāliska viela, ar ķīmisku un termisku stabilitāti. Materiālam piemīt 3 dažādas polimorfās formas: heksagonālais α-LiAlO₂, monoklīnais β-LiAlO₂ un tetragonālais γ-LiAlO₂. Šīs fāzes ir atkarīgas no sintēzē izvēlētam temperatūrām, α-LiAlO₂ fāze rodas pie zemām temperatūrām (300-400 °C), tetragonālā γ-LiAlO₂ veidojas ap 900 °C. Šo materiālu sintēze ir vienkārša un literatūrā ir pieejami avoti par cietfāžu, sola-gēla sintēzēm no litija prekursora (karbonāta, nitrāta vai hidroksīda) un alumīnija oksīda Al₂O₃ pēc vienādojuma (skatīt 1.7. vienādojumu) [26,27].

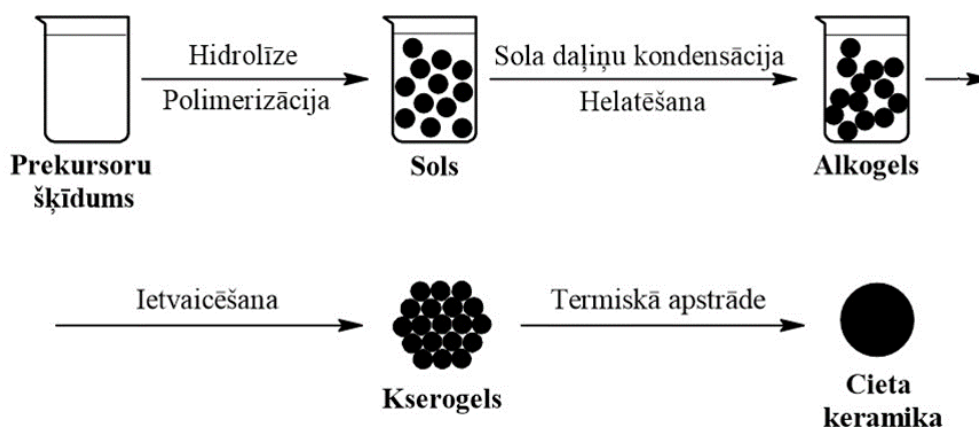


Veicot sintēzi pēc cietfāžu metodes un lielos daudzumos jāreķinās ar to, ka rezultātā var iegūt paraugu ar LiAlO₂ kristālisko fāžu maisījumu. Veicot sintēzi šķīdumos ir vieglāk iegūt vēlamo kristālisko fāzi, par cik ir iespējas vairāk kontrolēt reakcijas apstākļus.

1.3. Litiju saturošu keramiku sintēzes metodes

Plašāk lietotā sintēzes metode litiju saturošu keramiku iegūšanā savas vienkāršības un efektivitātes dēļ ir cietfāžu sintēze. Lai izvairītos no augstu temperatūru izmantošanas sintēzē un lai iegūt homogēnas, mazā izmēra daļiņas, biežāk sāk izmantot sintēzes šķīdumos, pēc sola-gēla un hidrotermālās metodes.

Sola-gēla metode. Metode plaši tiek izmantota, lai iegūtu produktu no metālu alkoksīdu vai tā prekursora hidrolīzes un kondensācijas. Metāla alkoksīdus izmanto, lai iegūtu oksīda daļiņas, kuras šķīdumā mijiedarbojas ar Van der Vālsa spēkiem un šķīdinātājam iztvaikojo, veidojot alkogelu (bieži ūdens tiek lietots kā šķīdinātājs sola-gēla metodēs). Atkarībā no skābās vai bāziskās vides, iegūst dažādus gēlus, skābajā vidē iegūst polimēra gēlu, bāziskajā koloidālo. Atkarībā arī no hidrolīzes ātruma iegūst dažāda izmēra nanodaļiņas, bet, ja hidrolīze notiek lēnāk, tad nanodaļiņas būs mazākas [28].



1.3. att. Sola-gēla process

Sola-gēla metodi izmanto Li_4SiO_4 sintēzē, lai iegūtu homogēnu nano-izmēra pulveri ar lielāku virsmas laukumu. Literatūrā ir apskatīti eksperimenti, kuros tiek izmantoti vairāki litija prekursoru šķīdumi (sāļu vai hidroksīda kristālhidrāti) – litija nitrāts (LiNO_3), Li_2CO_3 , LiOH , tiem tiek pievienots SiO_2 un citronskābe ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) kā helatējošais reaģents un šķīduma pH parasti ir ~8, pievienojot amonjaka (NH_3) šķīdumu. Maisījums tiek ietvaicēts un žāvēts, turpmāk, termiski apstrādājot, var iegūt gan pulveri, gan keramiku [18].

Hidrotermālā un solvotermālā metode. Metodes būtība ir vielu sintēze paaugstinātā spiedienā. Daļiņu kristalizāciju notiek šķīdinātājā tvaiku izveidotajā spiedienā. Metodes priekšrocības ietver sevī arī kristāliskas fāzes iegūšanu, kas nav stabilas pie vielas kušanas temperatūras, kā arī augstas kvalitātes kristālu audzēšanu un tā sastāva kontrolēšanu. Sintēzi ir

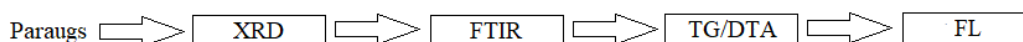
viegli optimizēt, pēc nepieciešamības mainot pH, temperatūru, reaģentu koncentrācijas. Savukārt, metodes trūkumi ir nespēja reālā laikā sekot līdzi kristālu audzēšanai un augsta autoklāvu (teflona trauks nerūsējošā tērauda konteinerī) cena [29].

Līdzīgi sola-gēla sintēzei, var hidrotermāli (ar vai bez helatējošo reaģentu vai virsmaktīvām vielām) iegūt Li_4SiO_4 , Li_2TiO_3 un LiAlO_2 tikai reaģentu šķīdumi tiek pārnesti autoklāvā un izturēti $\sim 250\text{ }^\circ\text{C} > 12\text{h}$.

Cietfāžu metode. Salīdzinot ar sintēzēm, kuras veic šķīdumos un/vai sastāv no vairākiem posmiem, cietfāžu sintēze parasti sastāv no 2 soļiem – izejvielu sajaukšanas un karsēšanas. Būtībā izejvielas tiek sajauktas stehiometriskos daudzumos un maisījums traukā tiek termiski apstrādāts augstās temperatūrās, kur molekulas pakāpeniski kovalenti saistās vienā reakcijā. Reakcijā iegūtā produkta īpašības var ietekmēt sintēzē izvēlētie parametri – temperatūra, izturēšanas laiks, temperatūras kāpuma ātrums. Cietfāžu sintēze ir visplašāk lietotā metode, lai iegūtu polikristālisku materiālu. Lai palielinātu gan reakcijas ātrumu, gan iznākumu – cietās izejvielas var samalt bumbu dzirnavās vai tām tiek pievienots organiskais šķīdinātājs, piem., etanols, lai maisījums būtu pēc iespējas homogēns. Metode ir viegli izmantojama praktiski jebkurā laboratorijā, kur ir pieejama augstās temperatūras krāsns ($\sim 700\text{-}1500\text{ }^\circ\text{C}$). Lai gan metode ir salīdzinoši vienkārša, augstās temperatūras apstrādes var rezultēties ar vairākām problēmām: parauga piesārņojumu, mikrostruktūras kontroles trūkumu, iztvaikošana [30].

1.4. Analīzes metodes

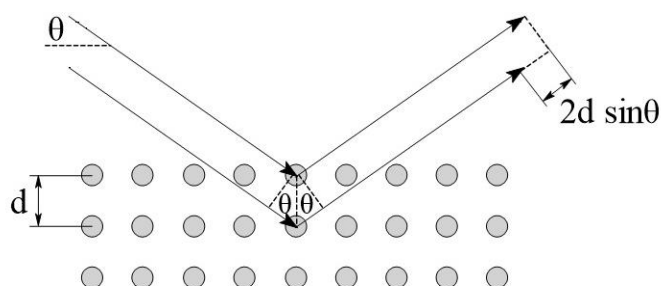
Parauga kvalitatīvā sastāva noteikšana ir svarīgs solis pēc katras sintēzes, lai pārlicinātos par vēlamo iznākumu, struktūras un īpašību analizēšanai. Precīzākai parauga raksturošanai ir jāizmanto vairākas atšķirīgas metodes. Darbā tiek izmantotas četras, sintēzē iegūto paraugu analizēšanas metodes (skatīt 1.4. attēlu)



1.4. att. Pēc katras sintēzes izmantotās analīžu metodes

Pulvera rentgendifraktometrija jeb PXRD (no angļu val. Powder X-ray diffractometry). PXRD ir paraugu nesagraujoša kvalitatīva un kvantitatīva analītiska metode, ko materiālzinātnē izmanto materiālu fāžu sastāva raksturošanai. Mērījumus veic ar rentgendifraktometru, kas pamatā sastāv no rentgenstaru lampas, paraugu turētāja un

rentgenstaru detektora. Paraugs tiek apstarots ar rentgenstariem, mainot apstarošanas leņķi θ (skatīt 1.5. attēlu). Paraugā iespiežas rentgenstari un notiek rentgenstaru difrakcija – rentgenstarojuma izkliede no vielas kristāliskajā struktūrā esošajiem atomiem. Mērot parauga izkliedētā rentgenstarojuma intensitāti atkarībā no apstarošanas leņķa, tiek iegūta rentgendifraktogramma. Saistību starp atstaroto un neatstaroto viļņu ceļu izsaka Brega vienādojums (skatīt 1.8. vienādojumu), taču tas nesniedz informāciju par difrakcijas refleksu intensitāti [31].



1.5. att. XRD darbības princips

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \text{ kur} \quad (1.8.)$$

n – difrakcijas kārtā, parasti $n=1$;

λ – rentgenstarojuma viļņa garums;

θ – puse no difrakcijas leņķa jeb apstarošanas leņķis;

d – attālums starp paralēlām atomu plaknēm.

Pie metodes trūkumiem var uzsvērt, ka analīze sniedz informāciju par kristāliskām vielām, taču par amorfām vielām var iegūt tikai aptuvenus datus. Grūtības var sagādāt pārāk rupji paraugi, paraugi, kuros pastāv dominējoša kristālu orientācija (nav iespējams detektēt visus refleksus) vai pārāk smalki pulveri (rentgenamorfis). Metode ir noderīga salīdzinoši ātrai (atkarībā no mērījumu iestatījumiem) parauga kvalitatīvā sastāva noteikšanai, kā arī daļiņu izmēra izvērtēšanai, izmantojot Debaja-Šērera vienādojumu (skatīt 1.9. vienādojumu). Tipiskiem neorganiskajiem pulvera paraugiem dati tiek savākti 2θ no 5° līdz 70° , bet organiskajiem savienojumiem 2θ no 3° līdz 40° [32].

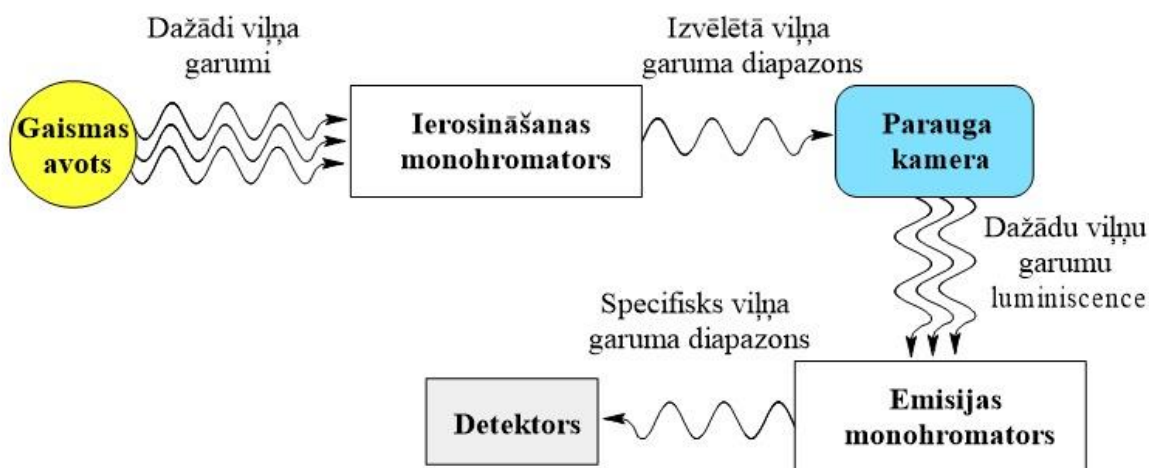
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta}, \text{ kur} \quad (1.9.)$$

λ – rentgenstarojuma viļņa garums;

θ – puse no difrakcijas leņķa jeb apstarošanas leņķis;

β – refleksa platums pusē no maksimuma.

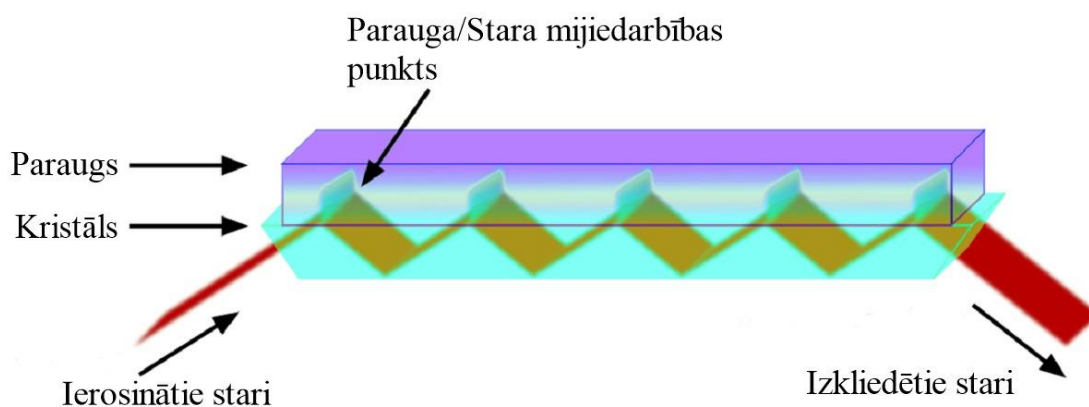
Fotoluminescence (FL). Viens no spektrometrijas veidiem, ar kuru pēta optiskās īpašības paraugam, bieži vien pusvadītājiem. Iekārtas pamatā ir monohromatisks lāzers, kas apstaro paraugu, ierosinot to. Elektronam pārejot no ierosinātā stāvokļa atpakaļ stabilā stāvoklī, tas izstaro pārpalikušo enerģiju gaismas veidā. Šo gaismu, savukārt, uztver detektors, kurš izveido spektru no detektorā uzkrātajiem datiem. Tipiskās iekārtas shēmu var apskatīt 1.6. attēlā. Viena no galvenajām metodes priekšrocībām ir atkārtojamība un jutība (spektrā var novērot piemaisījumu klātbūtni pie mazām koncentrācijām). Metode ļauj noteikt vai materiālā ir izveidojušies defekti, t.i vai kristālrežģī ir mainījies ķīmiskais sastāvs, par cik no materiāla defektiem ir atkarīga materiāla spēja luminiscēt, metodes trūkumi ir sarežģīta kompleksu savienojumu analīze, mazāko piemaisījumu klātbūtnes dēļ var iegūt kļūdainu rezultātu [33].



1.6. att. FL iekārtas shēma

Termogravimetrija/diferenciāli termiskā analīze (TG/DTA). Metodes būtība ir termiskā parauga analizēšana – parauga masa kā funkcija no temperatūras. Analizēšanā tiek novērtētas parauga īpašības, atkarībā no temperatūras. TG komponents mēra temperatūru, kurā notiek parauga sadalīšanās, oksidēšanās vai reducēšanās un vienlaicīgi tiek mērīta parauga masas izmaiņa – var samazināties vai palielināties, atkarībā no parauga ķīmiskā sastāva. Savukārt, DTA komponents uzrāda vai šie procesi ir eksotermiski vai endotermiski, kā arī tiek mērītas temperatūras pie kurām notiek fāžu pārejas, kurās masas zudumi nenotiek, piemēram, kristalizācija, kušana u.c. Metodes priekšrocības ietver sevī augstu temperatūru analizēšanā paraugiem ar fāžu pārejām, iespēju izvēlēties atmosfēru – inertu vai reaģējošu, kā arī mērījumam ir nepieciešams neliels (10-20 mg) parauga daudzums [34].

Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometrija (FTIR). Paraugs tiek apstarots ar infrasarkano starojumu, daļa no šī starojuma tiek absorbēta, bet daļa tiek caurlaista. Absorbētais starojums tiek pārveidots rotācijas un/vai vibrācijas enerģijā. Molekulām mijiedarbojoties ar šo enerģiju tiek izveidots spektrs, katrai vielai būs savi unikāli signāli. Mūsdienās, blakus FTIR nezināmu molekulu noteikšanā ar caurlaidības metodiku, tiek izmantota arī atstarošanas metode ATR (*no angļu val. Attenuated Total Reflectance*). ATR darbojas, mērot izmaiņas, kas notiek atstarotajā infrasarkanajā starā, tam saskaroties ar paraugu. Infrasarkanais stars tiek virzīts kristāla (ar augstu refrakcijas indeksu) virzienā noteiktā leņķī (skatīt 1.7. attēlu). Iekšējā atstarošana veido starus, kas sniedzas ārpus kristāla virsmas tieši paraugā, kas atrodas saskarsmē ar kristālu. Pēc saskarsmes ar paraugu, kur tas infrasarkanajā reģionā absorbē enerģiju – stari tiek novājināti un atgriežas kristāla virzienā, līdz tas sasniedz kristāla pretējo galu un tiek detektēts [35].



1.7. att. ATR-FTIR metodes shēma [36]

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Eksperimentālajā daļā ir aprakstīta izmantotā sintēzes metode, tās optimizēšanas iespējas, lai iegūtu kvalitatīvus paraugus ar viendabīgu sastāvu. Sintēzes realizēja izmantojot dažādus parametrus (šķīdinātājus un temperatūru). Aprakstīta paraugu sagatavošanas metodoloģija un parametri izmantotajām analīzes metodēm.

2.1. Izmantotā aparatūra, trauki un vielas

Aparatūra:

- Analītiskie svāri *Precisa XR 205SM-DR*, mērijuma diapazons no 10 mg līdz 205 g, precizitāte $\pm 0,0001$ g;
- Mufelkrāsns *Nabertherm L5/12/P320*, maksimālā temperatūra 1200 °C (2,4 kW, 10,4 A) 50/60 Hz frekvence;
- Ūdens dejonizācijas kolonna, Spectrum SV.FX.0717;
- Kristālisko formu rentgendifraktogrammas iegūtas ar rentgendifraktometru Bruker D8 Advance, darba režīma parametri redzami 2.1. tabulā. Rentgendifraktogrammu uzņemšanai lietota programma DIFFRAC Plus XRD Commander, rentgendifraktogrammu apstrādei un analīzei lietota programma Diffrac.EVA 4.1.;

2.1. tabula

Rentgendifraktometra darba režīma parametri

Parametrs	Apraksts
Starojums	Cu K α , $\lambda = 1.54180 \text{ \AA}$
Anodspriegums	40 kV
Anodstrāve	40 mA
K β filtrs	0,02 mm Ni folija
Spraugas: diverģences; pretizkļiedes	0,6 mm; 8,0 mm
Mērījuma solis	0,2°
Skaitīšanas laiks uz soli	0,1 s
Uzņemšanas intervāls	10° līdz 60°
Detektors	LynxEye (1D pozīcijas jutīgais)

- FL spektrus ieguva ar UV-VIS-NIR spektrometru *Ocean Optics USB4000*, savienotu ar apgrieztu mikroskopu *Olympus IX 71* FL režīmā ar dzīvsudraba lampas gaismas avotu (U-LH100HG) un fluorescējošo filtra komplektu (U-MWU2);
- TG/DTA mērījumi veikti ar *EXSTAR SII TG/DTA 6300*; parametri redzami 2.2. tabulā, DTA mērījumiem izmanto platīna-platīna rodija (13%) termopārus, kas iebūvēti svaru stieņu keramikas caurulītēs. Temperatūru starpība tiek mērīta starp atvērtajiem parauga trauciņa turētāju un salīdzinošā trauciņa turētāju gaisa atmosfēra.

2.2. tabula

TG/DTA darba režīma parametri

Parametrs	Apraksts
Masas mērījumi	Horizontāla diferenciālo svaru mērīšanas metode
Parauga maksimālā masa	200 mg
Temperatūras diapazons	Istabas temperatūra līdz 1500 °C
Karsēšanas ātruma diapazons	0,01°C/min līdz 100,00 °C/min
TG mērījumu diapazons	±200mg (±0,2µg)
DTA mērījumu diapazons	±1000µV (±0,06µg)
DTG mērījumu diapazons	0,5 mg/min – 1g/min

- FTIR spektrometrs *Bruker VERTEX 70v*, aprīkots ar ATR moduli ar dimanta kristālu. Spektri tiek reģistrēti viļņa skaitļu diapazonā 400-400 cm^{-1} , izšķirtspēja $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, vakuumā 2,95 hPa, 20 skenēšanas vienam spektram, 3 mērījumi vienam paraugam.

Trauki un piederumi:

- 20 mL polipropilēna konteineri;
- Ahāta piesta;
- Filtrpapīri svēršanai;
- Keramikas tīģelis;
- Laboratorijas skalpelis;
- Nerūsējošā tērauda laboratorijas karote;
- Plastmasa pipete.

Izmantotās vielas:

- Alumīnija oksīds (Al_2O_3 , rutilis), CAS Nr: 1344-28-1 (GHS: 07; P:261, 271, 305+338+351, 302+352) [37];
- Cinka oksīds (ZnO), *AVSISTA*, tīrības pakāpe 99,5+ %, CAS Nr: 1314-13-2 (GHS: 09; H:410 ; P: 273, 391, 501) [38];
- Dejonizēts ūdens (H_2O);
- Etanols ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), *SIA Enola*, $\rho = 0,789 \text{ g mL}^{-1}$, tīrības pakāpe 96,0 %, CAS Nr: 64-17-5 (GHS: 02, 07; H: 225, 319; P: 210, 305+351+338, 370+378, 403+235) [39];
- Litija hidroksīda monohidrāts ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), *Sigma Aldrich*, tīrības pakāpe $\geq 99,0\%$, CAS Nr: 1310-65-2 (GHS: 05, 07; H: 302, 314; P: 280, 305+351+338, 310) [40];
- Litija metatitanāts (Li_2TiO_3), CAS Nr: 12031-82-2;
- Silīcija dioksīds (SiO_2), *Sigma Aldrich*, tīrības pakāpe 99+ %, nanopulveris, CAS Nr: 60676-86-0 (GHS: 06, 08; H: 372; P: 260, 254, 314, 501) [41];
- Titāna dioksīds (rutilis), CAS Nr: 1317-80-2.

2.2. Izejvielu sastāva kvalitatīvā analīze

Lai pārliecinātos par izejvielu kvalitāti litiju saturošu keramiku sintēzē, izejvielas un references materiālus analizēja uz piemaisījumu klātbūtni, izmantojot PXRD, FTIR spektrometriju un TG/DTA metodes.

2.3. tabula

Izejvielu un references materiālu kvalitātes noteikšanā izmantotās analīzes metodes

Viela	Analīžu metodes
$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	FTIR, XRD
TiO_2	FTIR, XRD
Li_2TiO_3	XRD

2.3. Litija ortosilikāta pulvera cietfāžu sintēze

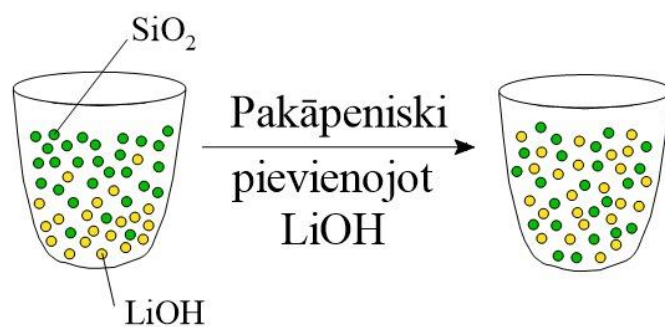
Eksperimentālajā daļā Li_4SiO_4 pulveri sintezēja vairākas reizes, mainot izejvielu sagatavošanas apstākļus, lai iegūtu paraugu ar viendabīgāku kristālisku fāžu sastāvu. Darbā izmantotais SiO_2 ir nanopulveris, kuru priekšrocība būtu izmantojama sintēzei šķīdumos (izmantojot, piemēram, sola-gēla sintēzes metodi), tomēr eksperimentālajā daļā sintēzes veica pēc cietfāžu metodes. Šādu pulveri nevar apstrādāt ahāta piestā kopā ar otru izejvielu, jo SiO_2 nodaļiņas ir elektrostatisķas un ieņem lielāko daļu tīģeļa tilpumu, tāpēc var rasties SiO_2

zudumi pirms sintēzes, izjaucot stehiometrisko attiecību, tāpēc mēģināja SiO₂ gan atsevišķi saspīst ahāta piestā, gan samalt ar virtuves dzirnaviņām, taču abi rezultāti bija neveiksmīgi, lai sagatavot SiO₂ sintēzei, priekšrocīgi būtu mēģināt apstrādāt SiO₂ bumbu dzirnavās. Izstrādājot eksperimentālo daļu, Li₄SiO₄ cietfāžu sintēzes metodoloģiju uzlaboja līdz ieguva paraugu ar minimālu piemaisījumu daudzumu.

Pirmais sintēzes variants. Uz filtrpapīra nosvērto 0,5013 g SiO₂ rūpīgi pārnesa keramikas tīgelī, lai tīgelis nebūtu aizpildīts par vairāk nekā 70% un tam pievienoja 1,400 g LiOH·H₂O (reakcija notiek pēc 1.3. vienādojuma). Tīgeli novietoja mufelkrāsnī, turpmāk temperatūru iestatot uz 900 °C ar kāpumu 10 °C/min un izturēšanas laiku 1 stundu. Procesa beigās, tīgelim ļāva atdzist līdz istabas temperatūrai un iegūto pulveri pārnesa 20 mL konteinerī.

Sintēzes beigās tīgelī varēja novērot pulveri gan uz tīģeļa sieniņām, gan iedobumā. Pulverus savāca atsevišķos 20 mL konteineros un veica PXRD analīzi, lai novērtētu pulvera sastāvu, kuru savāca no dažādām tīģeļa daļām. Pēc mērījumu veikšanas tīģeļa sastāvu iebēra atpakaļ un atkārtoti karsēja ar identiskajiem mufelkrāsns parametriem.

Otrais sintēzes variants. Litija prekursora koncentrācijas ietekme uz sintēzi un SiO₂ kā piemaisījuma klātbūtnes novērtēšanai veica sintēzi ar 10 mol% litija izejvielas pārākumu un mazākumu. Pēc pirmās sintēzes turpmāk tiek secināts, ka litija prekursoru ir nepieciešams pievienot pakāpeniski mazos daudzumos un maisot, jo pretējā gadījumā reakcijas produktā izveidosies fāžu maisījums, par cik izejvielu tilpums tīgelī stipri atšķiras, mazinot izejvielu saskarsmes laukumu (skatīt 2.1. attēlu). Kā arī nepieciešams izmantot mazāku izejvielu daudzumu (samazinot produkta daudzuma iznākumu) un pēc maisīšanas no tīģeļa sieniņām pielipušais SiO₂ pēc iespējas rūpīgāk ir jāpievieno pulveru maisījumam.



2.1. att. Izejvielu maisījums, pakāpeniski pievienojot litija prekursoru

Šķīdinātāja ietekme. Uz filtrpapīra nosvēra 0,3509 g SiO₂ un pārnesa keramikas tīgelī, kur pakāpeniski mazos daudzumos un ar karoti maisot, pievienoja 0,9807 g LiOH·H₂O. Lai sintēzē izmantotās izejvielas būtu viendabīgāk samaisītas, maisījumiem pakāpeniski uz tīģeļa sienām pievienoja 5-7 mL dejonizētā ūdens līdz maisījums bija šķīdrajā fāzē, turpinot to maisīt, kamēr uz keramikas tīģeļa sienām izejvielu pārpalikumi vairs nav redzami. Tīģeli novietoja mufelkrāsnī, turpmāk temperatūru iestatot uz 900 °C ar kāpumu 10 °C/min un izturēšanas laiku 60 min. Procesa beigās, tīģelim ļāva atdzesēties līdz istabas temperatūrai un iegūto pulveri pārnesa 20 mL konteinerī.

Li₄SiO₄ pulveri šādā veidā sintezēja stehiometriskās attiecībās, 10 mol% litija izejvielas pārākumā un mazākumā. Pēc fāžu sastāva analīzes ar PXRD, sintēzi atkārtoja ar 10 % litija izejvielas pārākumu un kā šķīdinātāju izmantoja etanolu.

Temperatūras ietekme uz sintēzi. Fāžu sastāva novērtēšanai atkarībā no temperatūras, Li₄SiO₄ pulveri sintezēja pie dažādām temperatūrām intervālā no 400 °C līdz 900 °C.

Uz filtrpapīra nosvēra 0,3509 g SiO₂ un pārnesa keramikas tīgelī, kur pakāpeniski mazos daudzumos un ar karoti maisot, pievienoja 0,9807 g LiOH·H₂O, no tīģeļa sienām pielipušo SiO₂ pārnesa pie pulvera maisījuma, lai uz sienām pulvera nebūtu. Tīģeli novietoja mufelkrāsnī, turpmāk temperatūru iestatot uz 400 °C ar kāpumu 10 °C/min un izturēšanas laiku 30 min. Procesa beigās, tīģelim ļāva atdzesēties līdz istabas temperatūrai un 100-200 mg ar pulveri pārnesa 20 mL konteinerī priekš PXRD analīzes. Pēc mērījuma pulveri pārnesa atpakaļ tīģelī un atkārtoja procesu temperatūrās 500, 600, 700, 800 un 900 °C.

2.4. Litija metatitanāta cietfāžu sintēze

Sintēze. Uz filtrpapīra nosvēra 1,0916 g TiO₂ un 1,1470 g LiOH·H₂O, izejvielas pārnesa ahāta piestā un saberza, izejvielu maisījumu pārnesa keramikas tīgelī. Tīģeli novietoja mufelkrāsnī, turpmāk temperatūru iestatot uz 900 °C ar kāpumu 10 °C/min un izturēšanas laiku 60 min.

Temperatūras ietekme uz sintēzi. Fāžu sastāva novērtēšanai atkarībā no temperatūras, Li₂TiO₃ sintezēja pie dažādām temperatūrām intervālā no 100°C līdz 900 °C.

Uz filtrpapīra nosvēra 3,8232 g TiO₂ un 3,6385 g LiOH·H₂O, izejvielas pārnesa ahāta piestā un saberza, 400 mg izejvielu maisījumu pārnesa keramikas tīgelī. Tīģeli novietoja mufelkrāsnī, turpmāk temperatūru iestatot uz 100 °C ar kāpumu 10 °C/min un izturēšanas laiku 30 min. Procesa beigās, tīģelim ļāva atdzesēties līdz istabas temperatūrai un iegūto pulveri pārnesa 20 mL konteinerī. Sintēzi atkārtoja, no viena un tā paša izejvielu maisījuma, ņemot

200 mg un karsējot temperatūrās 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 °C un pārējie mufelkrāsns parametri paliek nemainīgi.

2.5. Litija alumīnāta cietfāžu sintēze

Sintēze. Uz filtrpapīra nosvēra 1,16004 g Al_2O_3 un 0,9548 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, izejvielas pārnesa ahāta piestā un saberza, izejvielu maisījumu pārnesa keramikas tīģelī. Tīģeli novietoja mufelkrāsni, turpmāk temperatūru iestatot uz 800 °C ar kāpumu 10 °C/min un izturēšanas laiku 60 min.

Temperatūras ietekme uz sintēzi. Fāžu sastāva novērtēšanai atkarībā no temperatūras, LiAlO_2 sintezēja pie dažādām temperatūrām intervālā no 100°C līdz 900 °C.

Sintēzi veica līdzīgi kā Li_2TiO_3 , kā izejvielas maisījumam iesvēra 3,8668 g Al_2O_3 un 3,1827 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

2.6. Litija cinkāta cietfāžu sintēze

Uz filtrpapīra nosvēra 0,7313 g ZnO un 0,7542 g $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, izejvielas pārnesa ahāta piestā un saberza, izejvielu maisījumu pārnesa keramikas tīģelī. Tīģeli novietoja mufelkrāsni, turpmāk temperatūru iestatot uz 900 °C ar kāpumu 10 °C/min un izturēšanas laiku 60 min.

2.7. Sintezēto paraugu analizēšana

PXRD. Litiju saturošu keramiku (Li_4SiO_4 , Li_2TiO_3 , LiAlO_2 , Li_2ZnO_2) kristālisku fāžu sastāva noteikšana. Pirms mērījumu veikšanas, paraugu viegli saberza piestā, iepresēja stikla kivetē un nolīdzināja parauga virskārtu līdz ar kivetes malu. Sagatavoto kivetē ievietoja difraktometra paraugu turētājā un uzņēma parauga difraktogrammu.

Difraktogrammas uzņemtas ar mērījuma soli 0,2°, 2Θ skalā no 10° līdz 60°. Iegūtos rezultātus salīdzināja ar references datubāzi ICDD (*no angļu val.* International Centre for Diffraction Data).

ATR-FTIR. 5-10 mg ar pulveri uzklāja uz *Bruker Vertex 70v* iekārtas parauga detektora virsmas, spektrus reģistrēja viļņa skaitļu diapazonā 4000-400 cm^{-1} , katram spektram veica 3 mērījumus 2,95 hPa vakuumā ar izšķirtspēju $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

TG/DTA. Sintēzes temperatūras izvērtēšanā, izejvielu maisījumiem pirms sintēzes paraugiem uzņēma TG/DTA līknes. 5-10 mg pulvera pārnesa iekš keramikas trauciņā, kuru ievietoja *EXSTAR SII TG/DTA 6300* termiskās analīzes iekārtā un ar datoru iestatīja karsēšanas temperatūru 900 °C ar kāpumu 10 °C/min.

FL. Litiju saturošām keramikām uzņēma istabas temperatūras FL spektrus, lai pārbaudītu paraugu spēju luminiscēt un izvērtēt materiālā esošos pašvielas un piemaisījumu defektus. Izmantojot Specac manuālo hidraulisko presi, 0,2 g pulvera presē saspieda ar presēšanas spiedienu 1,7 t un noturēja 5 min, iegūstot 10 mm tableti. Sagatavoto tableti ievietoja paredzētajā turētājā un uzņēma gan spektrus ar UV-VIS-NIR spektrometru *Ocean Optics USB4000*, gan virsmas attēlus intensīvākajos (lokālajos tabletes luminiscences reģionos) punktos ar mikroskopu *Olympus IX 71*, kā ierosināšanas avotu izmantojot dzīvsudraba lampu (*U-LH100HG*), viļņa garums 380 nm diapazonā.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Rezultātu nodaļā analizēja fāžu sastāvu gan dažām no izejvielām, gan ar cietfāžu metodi sintezētajiem paraugiem (skatīt 3.1. tabulu), identificēja radušos blakusproduktus un raksturoja to izcelsmi.

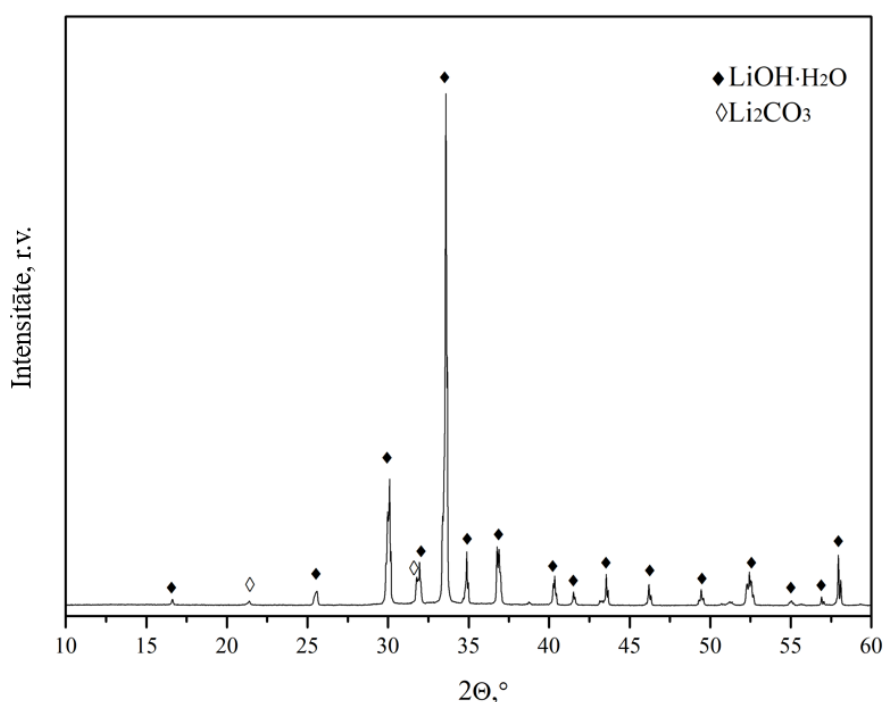
3.1. tabula

Ekperimentālā daļā sintezēto paraugu apkopojums

Ekperiments	Paraugs/-i	Parametri	Analīžu metodes
2.3. Pirmā sintēze	Li ₄ SiO ₄	60 min 900 °C, 10 °C/min	PXRD, ATR-FTIR
2.3. Otrā sintēze	Li ₄ SiO ₄	10 mol% litija izejvielas pārākums un mazākums, 60 min 900 °C, 10 °C/min	PXRD
2.3. Temperatūras ietekme uz sintēzi	Li ₄ SiO ₄	30 min 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 10 °C/min	PXRD
2.3. Šķīdinātāja ietekme	Li ₄ SiO ₄	10 mol% litija izejvielas pārākums un mazākums, pievienojot ūdeni, 60 min 900 °C, 10 °C/min	PXRD
2.3. Šķīdinātāja ietekme	Li ₄ SiO ₄	10 mol% litija izejvielas pārākums, pievienojot etanolu, 60 min 900 °C, 10 °C/min	PXRD, FL
2.4. Sintēze	Li ₂ TiO ₃	60 min 900 °C, 10 °C/min	PXRD, ATR-FTIR, FL
2.4. Temperatūras ietekme uz sintēzi	Li ₂ TiO ₃	30 min 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 10 °C/min	PXRD
2.5. Sintēze	LiAlO ₂	60 min 800 °C, 10 °C/min	PXRD, ATR-FTIR
2.5. Temperatūras ietekme uz sintēzi	LiAlO ₂	30 min 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 10 °C/min	PXRD
2.6. Sintēze	Li ₂ ZnO ₂	60 min 900 °C, 10 °C/min	PXRD

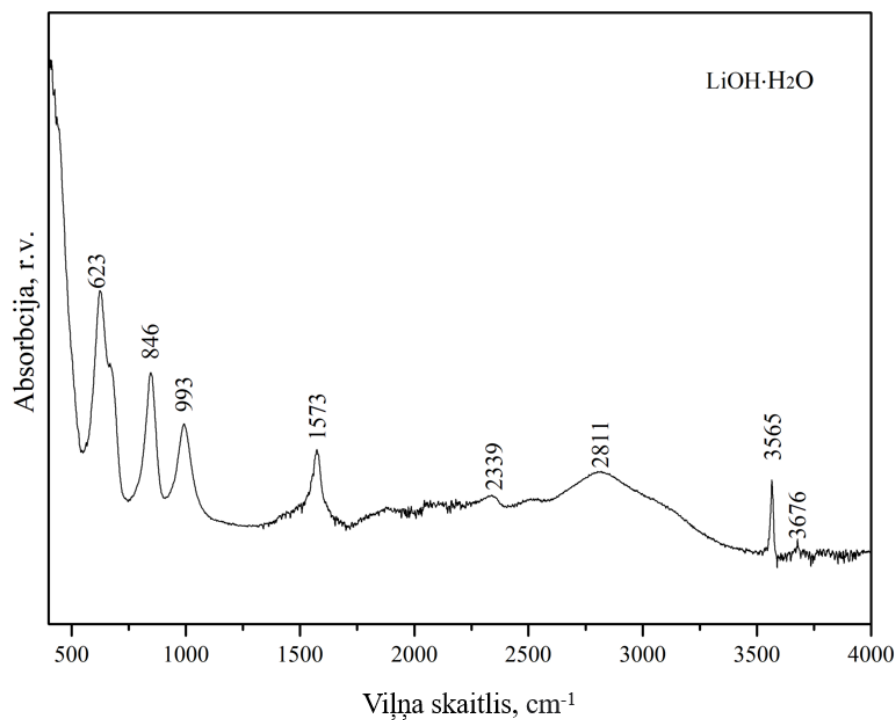
3.1. Izejvielu kvalitātes analīze ar PXRD un ATR-FTIR metodi

Litija hidroksīda monohidrāts. Visās litija saturošu keramiku cietfāžu sintēzēs izmantoja $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ kā litija prekursoru, tāpēc nepieciešams pirms sintēzes pārliecināties par izejvielas kvalitāti, lai turpmāk sintezētajā produktā neizveidotos nevēlamie piemaisījumi. Pēc $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ difraktogrammas (skatīt 3.1. attēlu) noteica, ka būtisku piemaisījumu izejvielā nav, signāli atbilst $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ un Li_2CO_3 , kur izejvielā, spriežot pēc refleksu intensitātēm, tas ir mazos daudzumos un veidojas $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ reaģējot ar gaisā esošo CO_2 . Šāds rezultāts ir apmierinošs izejvielas izmantošanai turpmākajās sintēzēs.



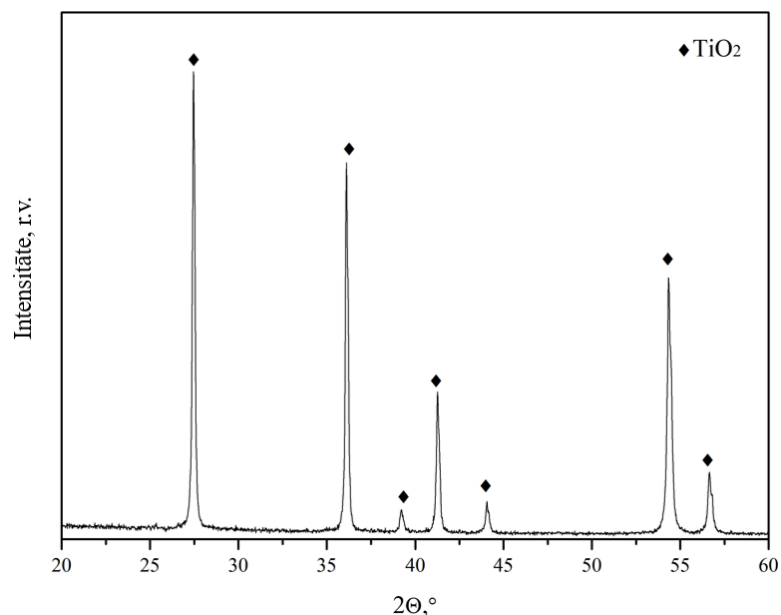
3.1. att. $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ pulvera difraktogramma, ar datu bāzes ierakstiem PDF-01-083-2242 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) un PDF-00-001-0996 (Li_2CO_3) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi

Cietfāžu sintēzēs izmantotajam litija prekursoram uzņēma arī ATR-FTIR spektru, lai papildus analizētu ķīmisko sastāvu (skatīt 3.2. attēlu). Signāli ap 623 cm^{-1} , 846 cm^{-1} un 993 cm^{-1} ir attiecināmi uz Li-O saišu svārstībām, 1573 cm^{-1} atbilst H-O-H saišu svārstībām, raksturīgām $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Platā josla ar maksimumu 2811 cm^{-1} ir attiecināma uz asimetriskām H-O-H svārstībām. Signāls pie 3565 cm^{-1} un vājš signālu kopums pie 3676 atbilst O-H saites svārstībām [42,43].



3.2. att. LiOH·H₂O pulvera ATR-FTIR spektrs

Titāna dioksīds. Li₂TiO₃ cietfāžu sintēzēs kā izejvielu izmantoja TiO₂ pulveri, difraktogrammā (skatīt 3.3. attēlu) nav novērojami citu vielu piemaisījumi, visi refleksi atbilst TiO₂ rutila kristāliskajai fāzei. TiO₂ ATR-FTIR spektrs redzams 5. pielikumā.



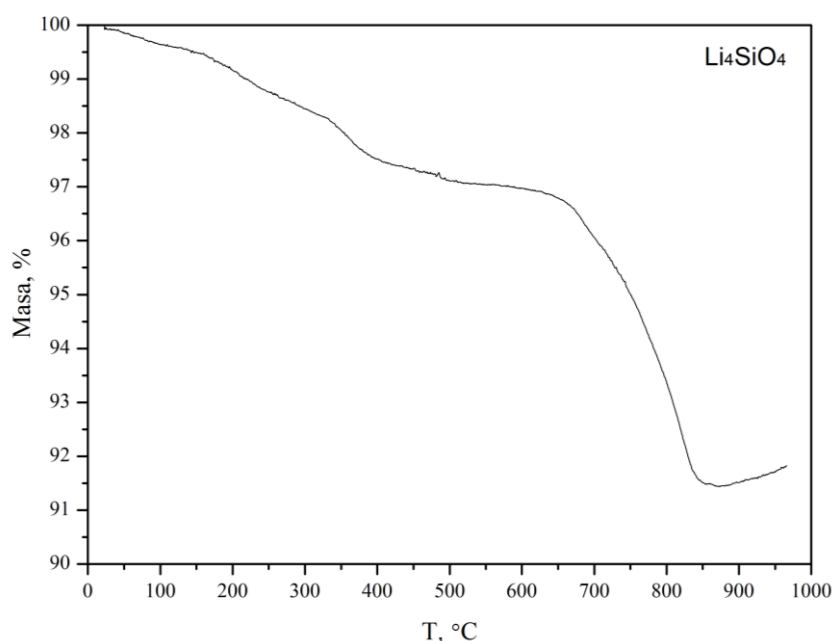
3.3. att. TiO₂ pulvera difraktogramma. Atzīmēti ar datu bāzes rutila ierakstu PDF-01-083-2242 sakrītošie raksturīgie refleksi.

SiO₂ un Al₂O₃ pulveriem, kurus izmantoja kā prekursorus Li₄SiO₄ un LiAlO₂ sintēzēm, PXRD mērījumus neveica, jo abi pulveri ir nanoizmēra – rentgenamorfi, un tos ir sarežģīti sagatavot mērījumam, No PXRD analīzes rentgenamorfām vielām var iegūt tikai aptuvenu, ne visai precīzu rezultātu.

3.2. Izejvielu maisījumu TG/DTA līknes

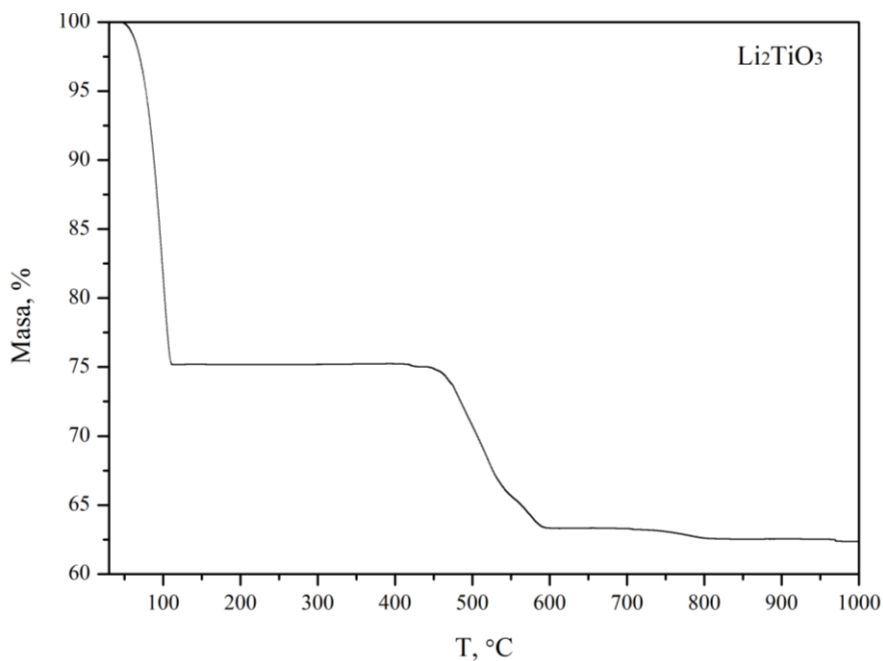
Lai izvēlētos piemērotu karsēšanas temperatūru Li₄SiO₄, Li₂TiO₃ un LiAlO₂ sintēzei, izejvielu maisījumiem uzņēma TG/DTA līknes.

Litija ortosilikāts. Pirms veica Li₄SiO₄ cietfāžu sintēzes, ar TG palīdzību izvērtēja notiekošās reakcijas izejvielu maisījumā, karsējot līdz 950 °C ar ātrumu 10 °C/min gaisa atmosfērā. Literatūrā tiek aprakstīti eksperimenti, kurus veic 500-700 °C, bet, apskatot 3.4. attēlu, TG līknē šādās temperatūrās vēl notiek reakcijas, t.i – masa samazinās, reakcijas vairs nenotiek ~850 °C, tāpēc eksperimentā izvēlēta temperatūra Li₄SiO₄ sintēzē ir 950 °C (augstākās temperatūrās Li₄SiO₄ var sadalīties, izveidojot Li₂SiO₃) [44].



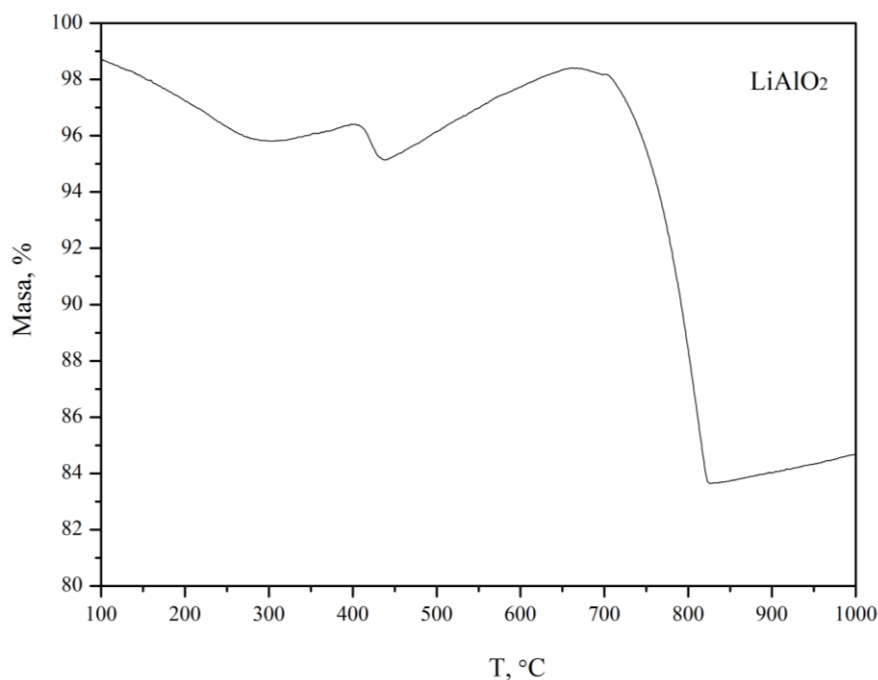
3.4. att. LiOH·H₂O un SiO₂ pulveru maisījuma TG līkne

Litija metatitanāts. Li₂TiO₃, atšķirībā no Li₄SiO₄, neveido dažādus litija titanāta savienojumus, TG līknē (skatīt 3.5. attēlu) ir redzama masas izmaiņa līdz 100 °C (ūdens iztvaikošana no kristālhidrāta) un masas samazinājumi 450-600 °C, 600- 800 °C, izejvielu maisījumu cietfāžu sintēzē sekojoši karsēja 900 °C



3.5. att. $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ un TiO_2 pulveru maisījuma TG līkne

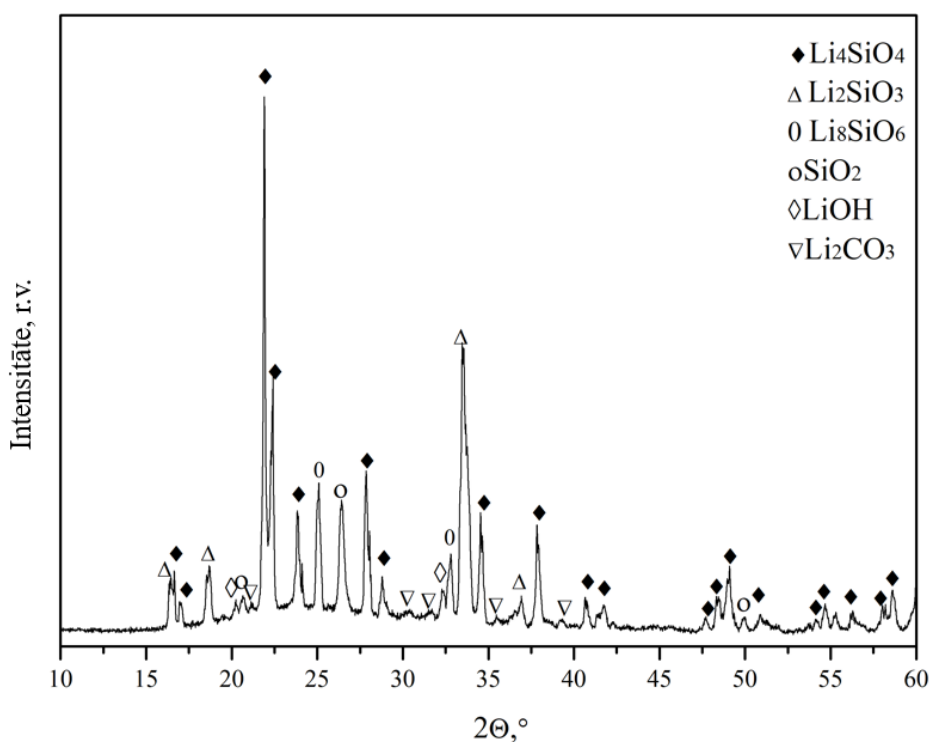
Litija alumināts. LiAlO_2 izejvielu TG līkne (skatīt 3.6. attēlu) uzrāda par 1 % masas palielinājumu 300-400 °C intervālā un ~3 % 450-600 °C. Masas palielinājums TG līknēs ir raksturīgs vielām, kas spēj absorbēt, piemēram, no gaisa esošo CO_2 un ir pieejama literatūra par LiAlO_2 un Li_5AlO_4 pētījumiem kā potenciāliem CO_2 sorbantiem. Pēc līknes var spriest, ka pēc 800 °C izejvielas ir praktiski izreagējušas, tāpēc LiAlO_2 cietfāžu sintēzi veica 800 °C [45].



3.6. att. $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ un Al_2O_3 pulvera maisījuma TG līkne

3.3. Litija ortosilikātu kvalitātes analīze ar PXRD un ATR-FTIR metodi

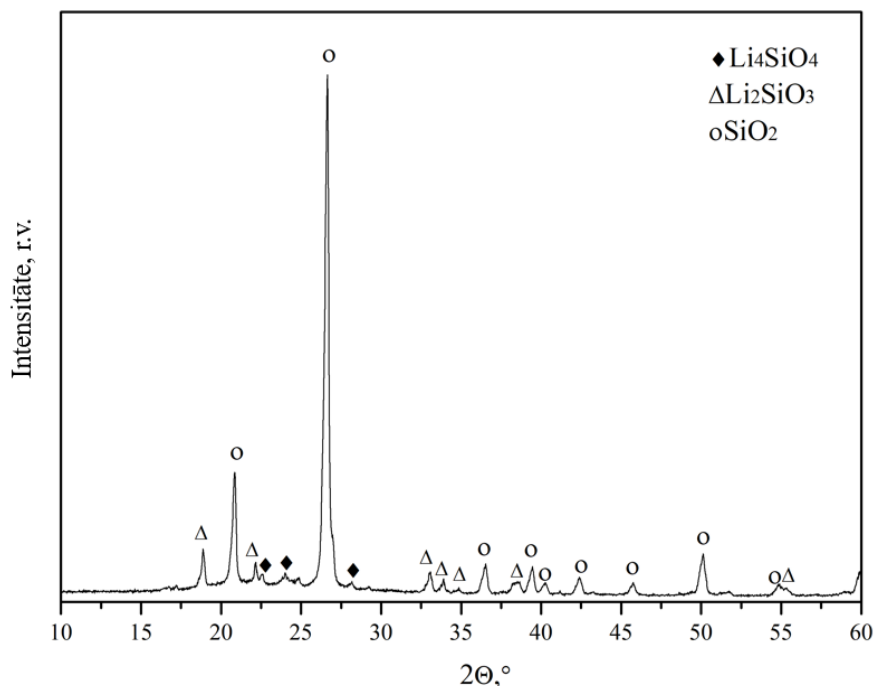
Pirmais sintēzes variants. Izvelkot no mufelkrāsns atdzesēto tīģeli, uz tā sienīņām ievērojamos daudzumos varēja redzēt pulveri, tāpēc pulveri savāca gan no tīģeļa sienīņām, gan no iedobuma kā atsevišķus paraugus, un tiem veica PXRD mērījumus. 3.7. attēlā redzama difraktogramma no tīģeļa iedobuma savāktajam pulverim, kurā identificējami Li_2SiO_3 un litija oksosilikāta (Li_8SiO_6) refleksi, kuru veidošanās ir raksturīga Li_4SiO_4 cietfāžu sintēzei, kā arī redzami relatīvi intensīvi neizreaģējošā SiO_2 un mazintensīvi neizreaģējušā LiOH refleksi. No difraktogrammas, kuru ieguva tīģeļa sienīņu pulvera paraugam (skatīt 3.8. attēlu), ir redzams, ka paraugs pamatā sastāv no neizreaģējušajām izejvielām, taču bez vēlamā produkta Li_4SiO_4 refleksiem redzami arī blakusprodukta Li_2SiO_3 refleksi. Tas liecina, ka reakcijas gaitā izejvielu maisījums tīģelī ir bijis neviendabīgs un stehiometrija nav ievērota visā tā tilpumā, tāpēc turpmākajās Li_4SiO_4 sintēzēs $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ pievienoja pie SiO_2 pakāpeniski un maisot [46].



3.7. att. Difraktogramma no tīģeļa iedobuma savāktajam Li_4SiO_4 pulveri, ar datu bāzes ierakstiem PDF-01-084-7600 (Li_4SiO_4), PDF-00-004-0273 (Li_2SiO_3), PDF-00-042-0403 (Li_8SiO_6), PDF-01-089-1961 (SiO_2), PDF-01-076-0911 (LiOH) un PDF-00-001-0996 (Li_2CO_3) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi

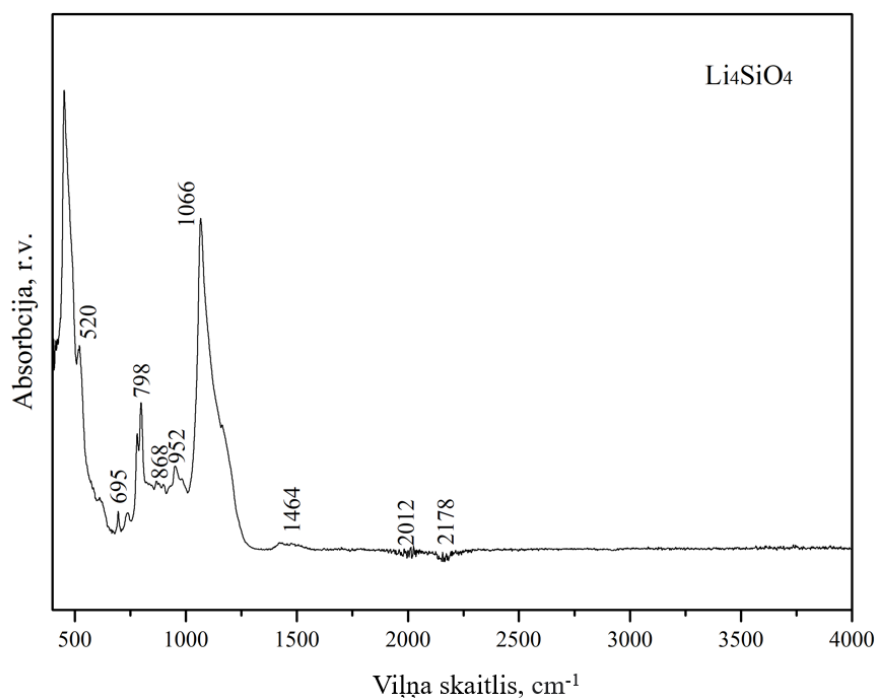
Pulverus tīģelī iebēra atpakaļ un atkārtoti karsēja, lai izreaģētu atlikušās izejvielas un varētu izvērtēt kā mainās litija silikātu fāzes pēc atkārtotas termiskās apstrādes (skatīt

4. pielikuma 1. attēlu) – blakusproduktu un izejvielu refleksi bija samazinājušās un Li_4SiO_4 refleksi kļuvuši intensīvāki. Šāds rezultāts norāda, ka ar ilgāku karsēšanas laiku ir iespējams iegūt paraugu, kurā ir ievērojami mazāk blakusproduktu.



3.8. att. Difraktogramma no tīģeļa sienām savāktajam pulverim, ar datu bāzes ierakstiem PDF-01-084-7600 (Li_4SiO_4), PDF-00-004-0273 (Li_2SiO_3), PDF-00-042-0403 (Li_8SiO_6) un PDF-01-089-1961 (SiO_2)

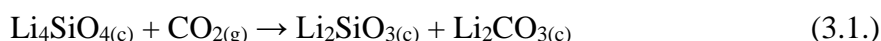
Paraugā esošo blakusproduktu raksturošanā, pēc pirmās sintēzes varianta atkārtoti karsētām Li_4SiO_4 pulverim uzņēma 3 ATR-FTIR spektrus, kuru vidējā vērtība apskatāma 3.9. attēlā. Josla, kas atbilst 1066 cm^{-1} ir attiecināma uz Si-O-Si saišu svārstībām. Joslas 798 cm^{-1} , 868 cm^{-1} un 962 cm^{-1} ir raksturīgas Si-O svārstībām. Signāls ap 520 cm^{-1} attiecināms uz Li-O svārstībām. Vājš signāls ap 1464 cm^{-1} pieder Li_2CO_3 (C=O saišu vibrācija CO_3^{2-}) [47,48].



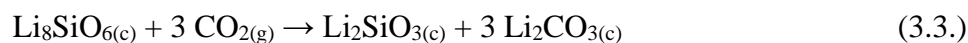
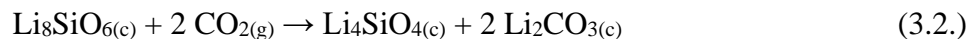
3.9. att. Pēc pirmā sintēzes varianta atkārtoti karsētā Li_4SiO_4 pulvera ATR-FTIR spektrs

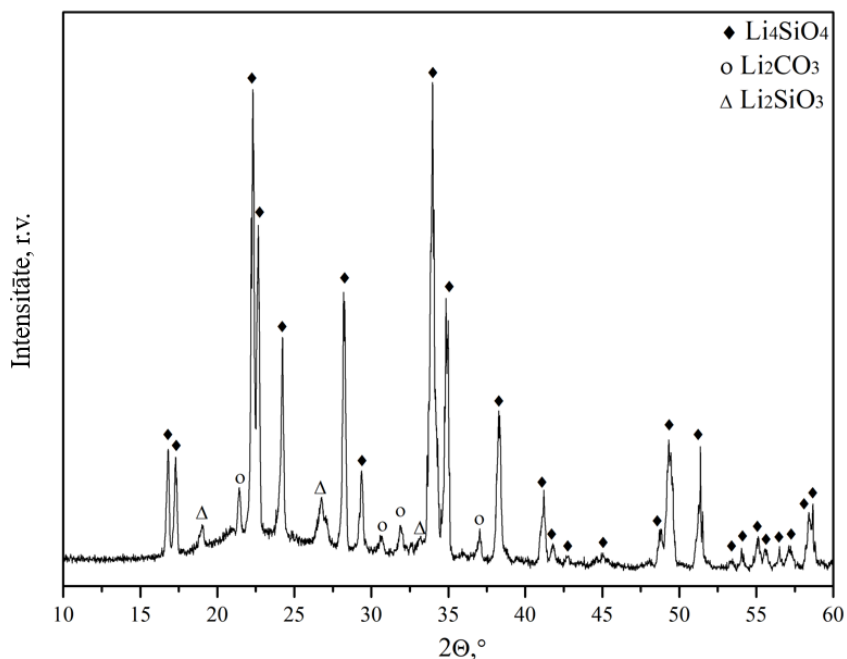
Otrais sintēzes variants. Izejvielu sagatavošanas laikā, pakāpeniski pievienojot $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ un maisot tīģeļa saturu, kā arī no tīģeļa sieniņām noņemot atlikušās izejvielas, ieguva paraugu ar daudz mazāku fāžu maisījumu (skatīt 3.10. attēlu), rezultātā kā blakusprodukti redzami Li_2SiO_3 un Li_2CO_3 . Šie blakusprodukti spēj veidoties vairāku iemeslu dēļ.

1. Li_4SiO_4 piemīt īpašības absorbēt CO_2 , materiāls tiek pētīts kā CO_2 sorbents.



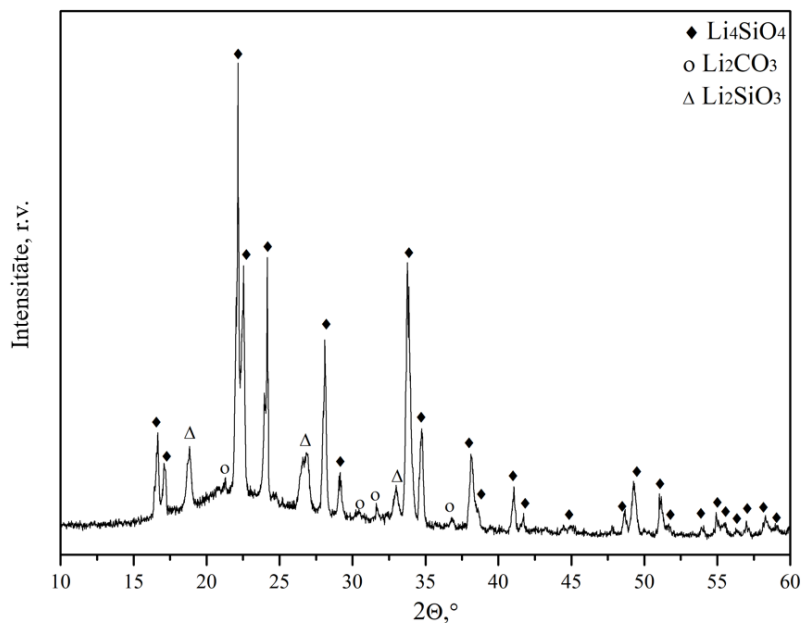
2. Kā blakusprodukts cietfāžu sintēzē var izveidoties Li_8SiO_6 , šim savienojumam arī piemīt īpašība absorbēt CO_2 , veidojot respektīvi Li_4SiO_4 un Li_2SiO_3 . Sākot ar $400\text{ }^\circ\text{C}$, tas reaģē ar CO_2 saskaņā ar 3.2. un 3.3. vienādojumiem [49].





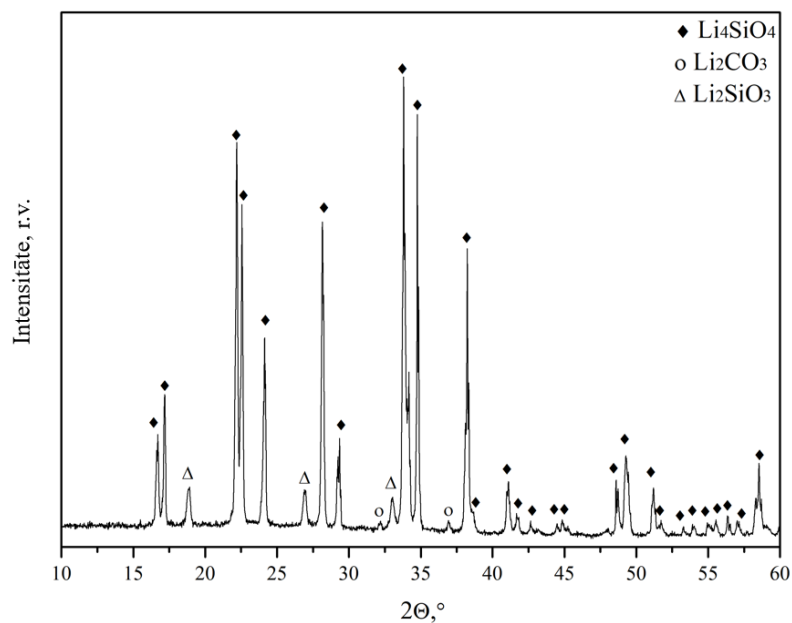
3.10. att. Pēc stehiometrijas sintezētā Li_4SiO_4 pulvera difraktogramma, izejvielas pievienojot pakāpeniski. Ar datu bāzes ierakstiem PDF-01-084-7600 (Li_4SiO_4), PDF-00-004-0273 (Li_2SiO_3) un PDF-00-001-0996 (Li_2CO_3) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi

Lai papildus raksturotu iespējamo blakusproduktu veidošanos, veica sintēzi ar 10 mol% litija izejvielas mazākumu, un iegūto parauga difraktogrammu salīdzināja ar stehiometriski sintezētu Li_4SiO_4 difraktogrammu. Ja sintēzi veic ar 10 mol% litija izejvielas mazākumu, tad intensīvāki kļūst Li_2SiO_3 raksturīgie refleksi (skatīt 3.11. attēlu), bet Li_4SiO_4 – samazinās. No tā var secināt – ja paraugā ir neizreagējis SiO_2 , tad produktā tas nokļuvis neprecīzi sagatavojot sintēzes izejvielu maisījumu (piemēram, pirms karsēšanas uz tīģeļa sienīņām ievērojamos daudzumos pielīpis SiO_2 pulveris, kas vēlāk sajaucās ar sintēzes produktu).



3.11. att. Li_4SiO_4 pulvera difraktogramma, sintezētam ar 10 mol% litija izejvielas mazākumu. Ar datu bāzes ierakstiem PDF-01-084-7600 (Li_4SiO_4), PDF-00-004-0273 (Li_2SiO_3) un PDF-00-001-0996 (Li_2CO_3) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi

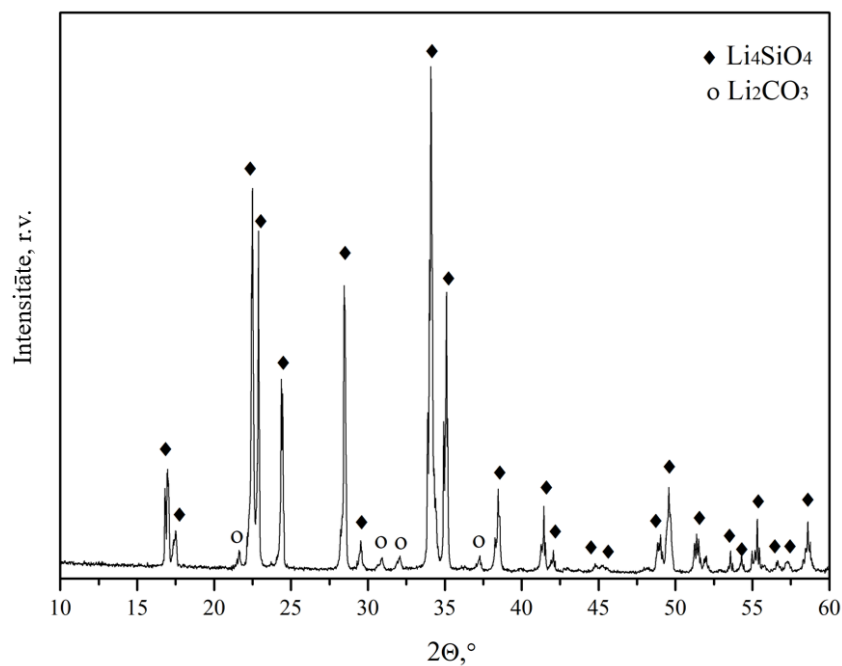
Šķīdinātāja ietekme. Lai izejvielu maisījums būtu pēc iespējas viendabīgāks, tam pievienoja šķīdinātāju – vienā eksperimentā ūdeni un otrā etanolu. Literatūrā ir pieejama informācija par šo šķīdinātāju sekmīgu pievienošanu, lai nodrošinātu viendabīgāku fāžu sastāvu sintēzes produktā. Ūdeni pievienoja izejvielu maisījumiem gan ar stehiometriskām izejvielu proporcijām, gan ar 10 mol% litija izejvielas pārākumu un mazākumu. Etanolu pievienoja maisījumam ar 10 mol% litija izejvielas pārākumu. Tāpēc salīdzināja pulverus ar dažādiem šķīdinātājiem un ar 10 mol% litija izejvielas pārākumu [50,51].



3.12. att. Difraktogramma Li_4SiO_4 pulverim sintezētam ar 10 mol% litija izejvielas pārākumu, pievienojot ūdeni izejvielu maisījumam. Ar datu bāzes ierakstiem PDF-01-084-7600 (Li_4SiO_4), PDF-00-004-0273 (Li_2SiO_3) un PDF-00-001-0996 (Li_2CO_3) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi

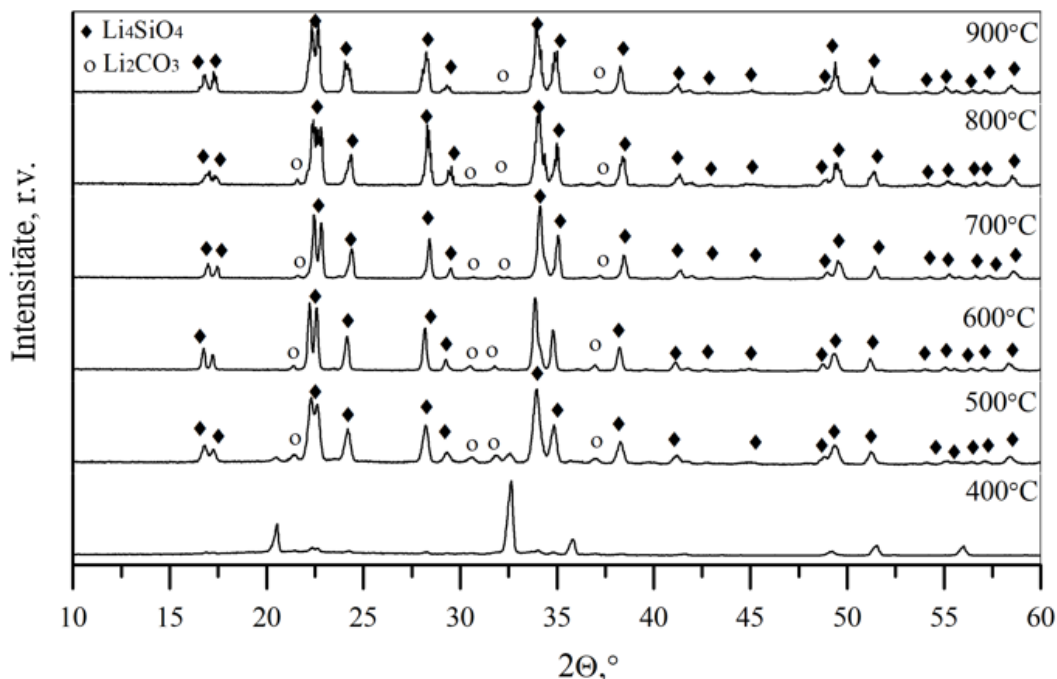
3.12. attēlā redzams, ka pēc ūdens pievienošanas izejvielu maisījumam nav samazinājies blakusproduktu refleksu skaits. Tomēr Li_2SiO_3 un Li_2CO_3 raksturīgie refleksi ir mazāk intensīvi, ja salīdzina ar sintezēm bez ūdens klātbūtnes. Li_2SiO_3 refleksi kļūst intensīvāki, ja litija prekursoru pievieno stehiometriskās proporcijās un 10 mol% mazākumā (skatīt 4. pielikuma 2. un 3. attēlu).

Savukārt, ja izejvielu maisījumam ar 10 mol% litija izejvielas pārākumu pievieno etanolu, tad pulvera difraktogrammā (skatīt 3.13. attēlu) nav novērojami Li_2SiO_3 refleksi un vienīgais identificējamais blakusprodukts ir Li_2CO_3 . Šāds rezultāts liecina par iespējamību iegūt Li_4SiO_4 ar cietfāžu sintēzes metodi bez citām litija silikātu fāžu klātbūtnēm, izejvielu maisījumu karsējot tikai 1 stundu un pievienojot etanolu kā šķīdinātāju.



3.13. att. Difraktogramma Li_4SiO_4 pulverim sintezētam ar 10 mol% litija izejvielas pārākumu, izejvielu maisījumam, pievienojot etanolu. Ar datu bāzes ierakstiem PDF-01-084-7600 (Li_4SiO_4) un PDF-00-001-0996 (Li_2CO_3) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi

Temperatūras ietekme. Iepriekš iegūtos Li_4SiO_4 sintēzes laikā karsēja 900 °C, tāpēc veica eksperimentu, kur izejvielu maisījumu karsēja pie dažādām temperatūrām (no 400 °C līdz 900 °C), ņemot vērā iepriekšējos rezultātos, izmantoja 10 mol% litija izejvielas pārākumu. Katrā temperatūrā pulveri karsēja 30 min.

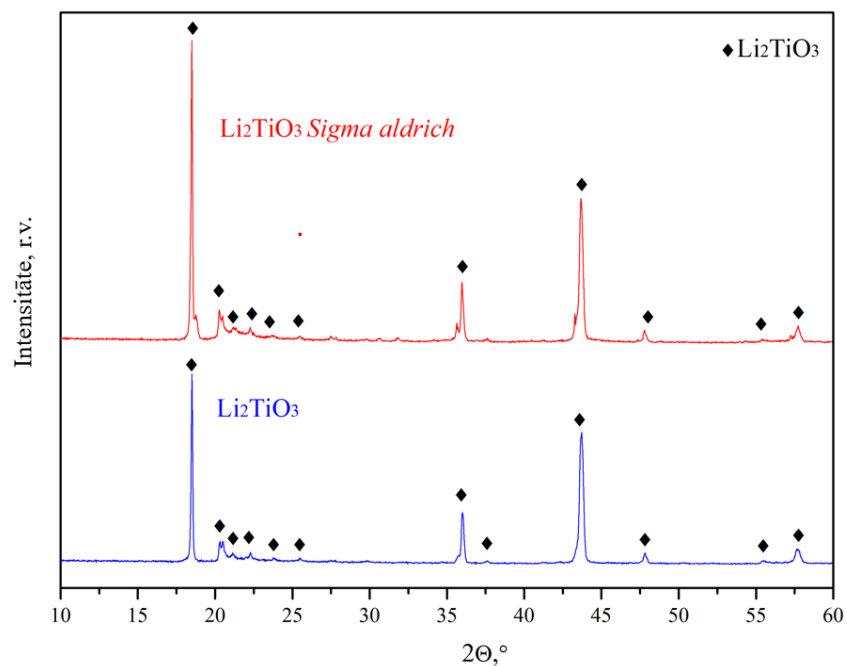


3.14. att. Difraktogrammas Li_4SiO_4 izejvielu pulveru maisījumam karsētam pie dažādām temperatūrām. Ar datu bāzes ierakstiem PDF-01-084-7600 (Li_4SiO_4) un PDF-00-001-0996 (Li_2CO_3) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi

Pēc attēla 3.14. difraktogrammas redzams, ka Li_4SiO_4 veidojās jau 500 °C temperatūrā, proti ir redzami vēl arī izejvielu refleksi, bet 700 °C temperatūrā litija silikātu blakusproduktu refleksi ir zem jutības robežas t.i, nav pamanāmi, paaugstinot karsēšanas temperatūru, samazinājās arī Li_2CO_3 vājo refleksu daudzums. Lai atbrīvotos no Li_2CO_3 , būtu iesakāms izturēt paraugus ilgāku laiku augstās temperatūrās (800-900 °C).

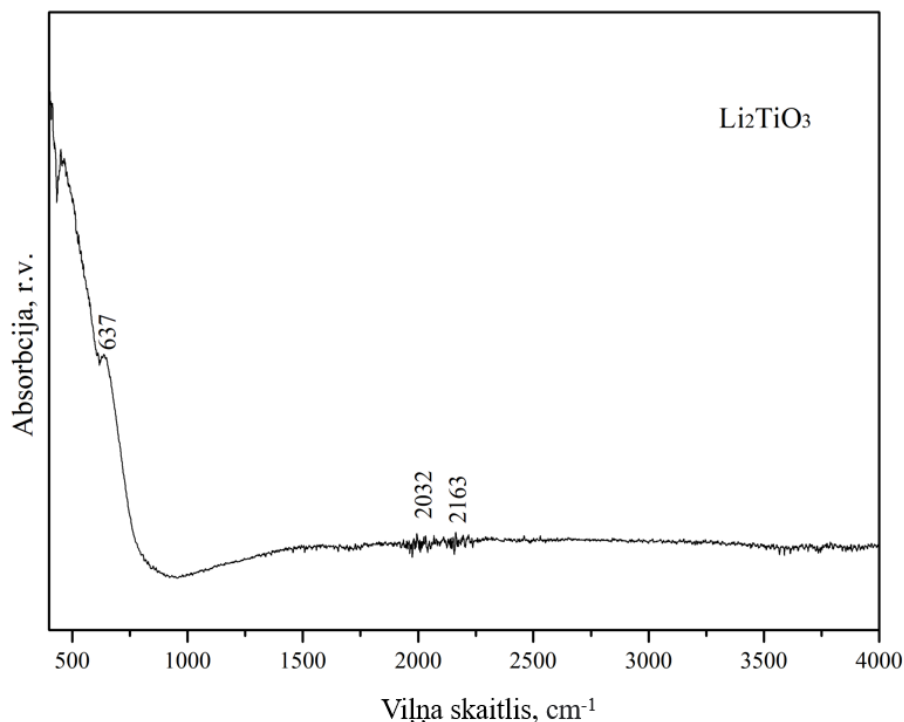
3.4. Litija metatitanāta kvalitātes analīze ar PXRD un ATR-FTIR metodi

Ar cietfāžu metodi sintezēto Li_2TiO_3 pulveri (zilā līkne) salīdzināja ar pieejamo *Sigma Aldrich* (sarkanā līkne) Li_2TiO_3 pulveri. Sintezētā pulvera difraktogramm (skatīt 3.15. attēlu) neuzrāda refleksus, kas neatbilst Li_2TiO_3 . Iegūtais sintēzes produkts ir bez piemaisījumiem un, to salīdzinot ar pieejamo komerciālo pulveri, var secināt, ka sintezētam Li_2TiO_3 ir augstāka tīrības pakāpe.



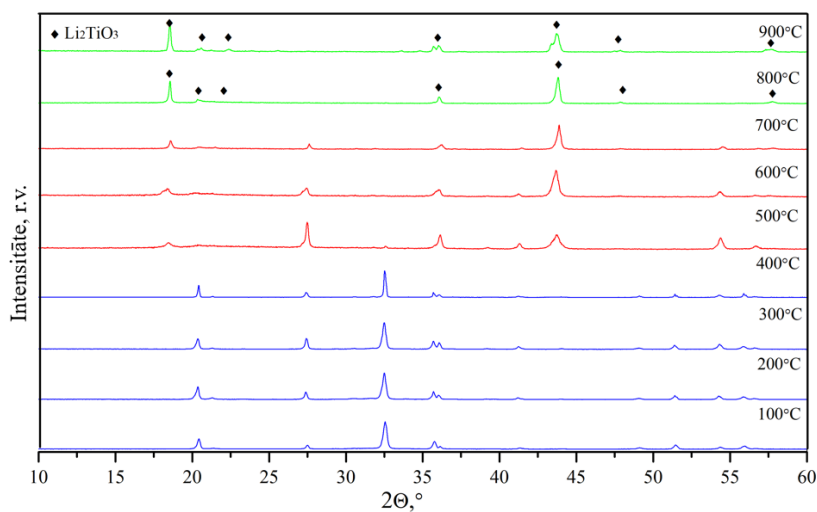
3.15. att. Difraktogramma sintezētam un references Li_2TiO_3 pulverim. Ar datu bāzes ierakstu PDF-01-084-7451 (Li_2TiO_3) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi

Sintezētajam Li_2TiO_3 pulverim ATR-FTIR spektrs (skatīt 3.16. attēlu) neuzrāda pietiekami daudz intensīvas joslas, lai kvalitatīvi raksturotu pulvera sastāvu, šādam savienojumam vairāk derētu Ramana spektrometrija saišu vibrāciju un rotāciju noteikšanai. Signāls ap 637 cm^{-1} uzrāda O-Ti-O saites svārstības, bet vāju signālu kopums $2000\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ apgabalā ir attiecināms uz Ti-O saišu svārstībām [52].



3.16. att. Li_2TiO_3 pulvera ATR-FTIR spektrs

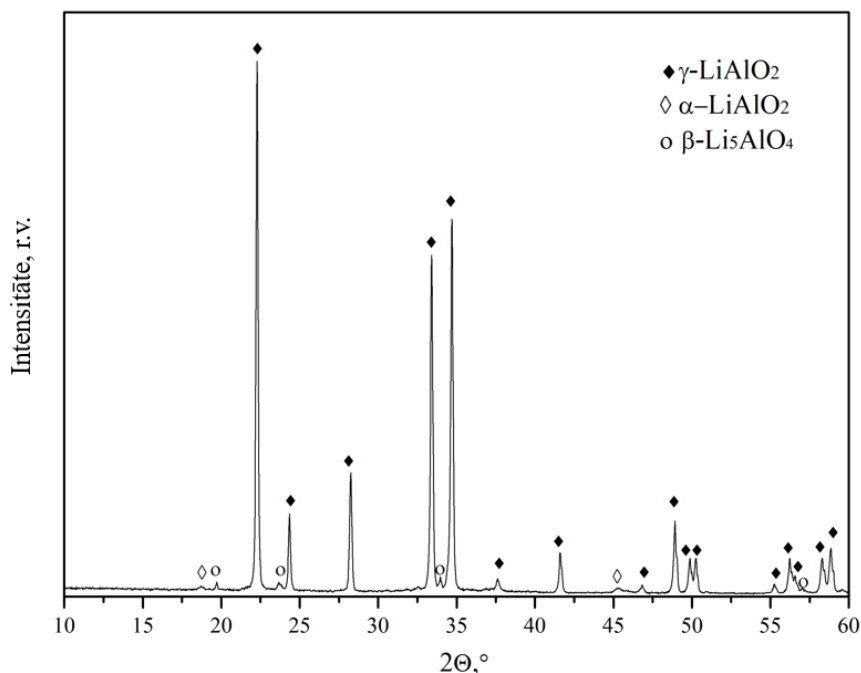
Temperatūras ietekme. Li_2TiO_3 sintezēja temperatūru intervālā no 100 °C līdz 900 °C ar izturēšanas laiku 30 min. Pēc 3.17. attēla redzamajam difraktogrammāms, var spriest, ka intervāla no 100 °C līdz 400 °C (līknes zilā krāsā) izejvielas savā starpā nereaģē. Turpinot karsēšanu, temperatūru intervālā no 500 līdz 700 °C (līknes sarkanā krāsā), sāk parādīties Li_2TiO_3 raksturīgie refleksi, taču tīrs sintēzes produkts bez piemaisījumu refleksiem izveidojās no 800 °C (līknes zaļā krāsā) karsēšanas.



3.17. att. Difraktogrammas Li_2TiO_3 pulverim sintezētām pie dažādām temperatūrām. Zils – izejvielas, sarkans – reakcijas maisījums, zaļš – sintēzes produkts. Ar datu bāzes ierakstu PDF-01-084-7451 (Li_2TiO_3) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi

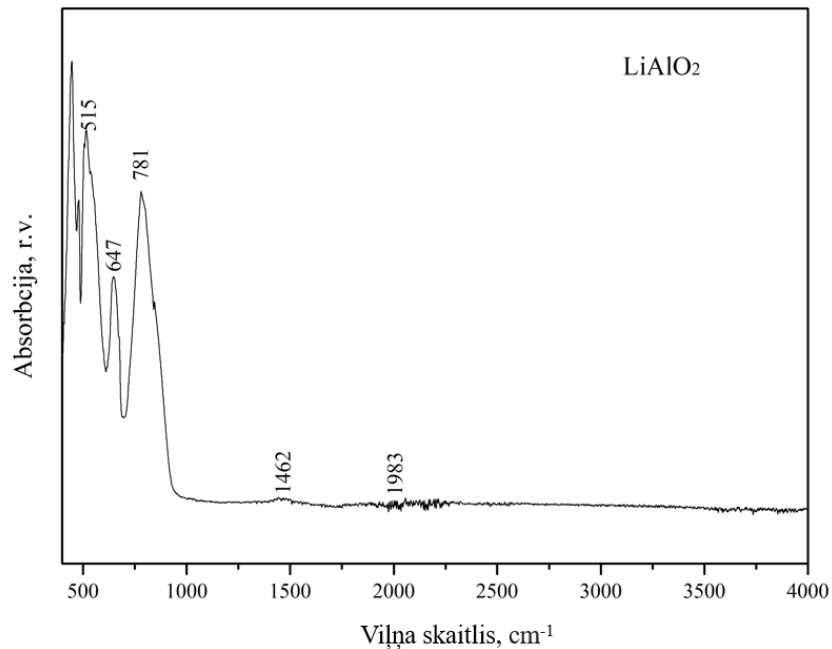
3.5. Litija alumināta kvalitātes analīze ar PXRD un ATR-FTIR metodi

LiAlO₂ pulveri ieguva ar cietfāžu metodi, izejvielu maisījumu karsējot 60 min 800 °C. Pulvera difraktogrammā (skatīt 3.18. attēlu) ir redzami tetragonālā γ -LiAlO₂, heksagonālā α -LiAlO₂ un ortorombiskā β -Li₅AlO₄ fāžu refleksi. γ -LiAlO₂ neatgriezeniski veidojas ~900 °C temperatūrā, taču α -LiAlO₂ ~300 °C temperatūrā, lai notiktu pāreja no α fāzes uz γ , pulveri varētu atkārtoti karsēt 900 °C ar ilgāku izturēšanas laiku [27].



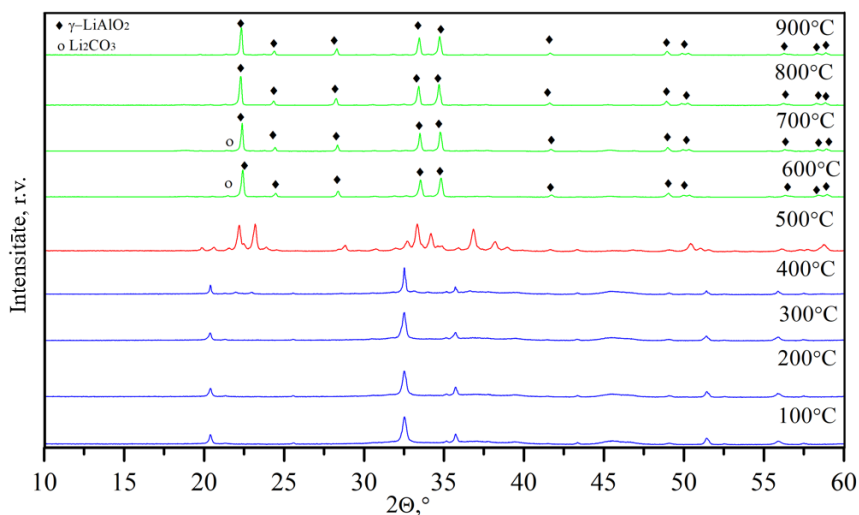
3.18. att. Difraktogramma sintezētam LiAlO₂ pulverim. Ar datu bāzes ierakstiem PDF-01-073-1338 (γ -LiAlO₂), PDF-01-074-2232 (α -LiAlO₂) un PDF-00-031-0703 (β -Li₅AlO₄) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi

3.19. attēlā ir redzams ATR-FTIR spektrs sintezētam γ -LiAlO₂. Raksturīgās Li-O saišu vibrācijas joslas ap 515 un 647 cm⁻¹ un Al-O josla pie 781 cm⁻¹, vājš signāls ap 1462 cm⁻¹ atbilst C=O saišu vibrācija CO₃²⁻ anjonā, kas liecina par nelielu Li₂CO₃ piemaisījumu [53,48].



3.19. att. LiAlO_2 pulvera ATR-FTIR spektrs

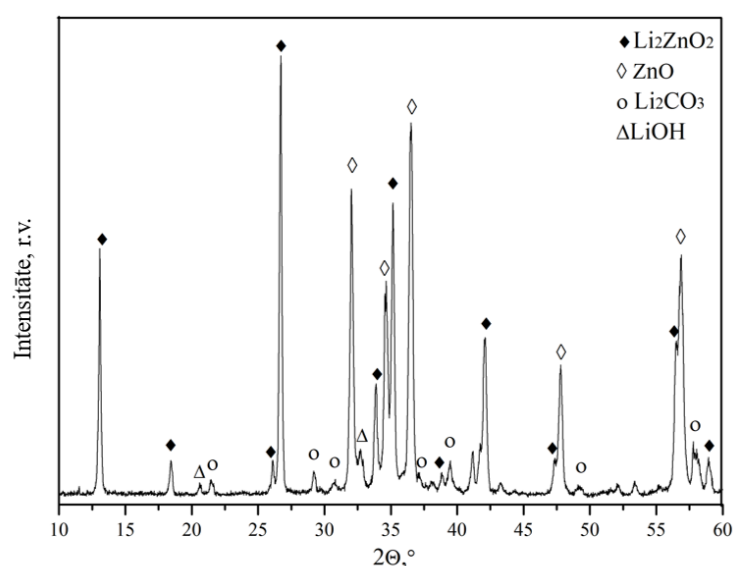
Temperatūras ietekme. LiAlO_2 sintezēja temperatūru intervālā no 100 °C līdz 900 °C ar izturēšanas laiku 30 min. Līdzīgi kā Li_2TiO_3 – līdz 500 °C (līknes zilā krāsā) reakcija nenotiek (skatīt 3.20. attēlu), 500 °C temperatūrā (līkne sarkanā krāsā) ir novērojams fāžu maisījums jeb izejvielas (Al_2O_3 un LiOH) sāk reaģēt un veidojās $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ar mazintensīviem Li_2CO_3 refleksiem. Atšķirībā no Li_2TiO_3 , sintēzes produkts veidojas jau sākot ar 600 °C (līknes zaļā krāsā), to karsējot augstākās temperatūrās, fāžu pārmaiņas nav saskatāmas.



3.20. att. Difraktogrammas LiAlO_2 pulverim, sintezētam pie dažādām temperatūrām. Zils – izejvielas, sarkans – reakcijas maisījums, zaļš – sintēzes produkts. Ar datu bāzes ierakstiem PDF-01-073-1338 ($\gamma\text{-LiAlO}_2$) un PDF-00-001-0996 (Li_2CO_3) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi

3.6. Litija cinkāta kvalitātes analīze ar PXRD metodi

Literatūrā nav pieejama plaša informācija par Li_2ZnO_2 sintēzes metodēm, īpašībām, tāpēc izvēlētie sintēzes apstākļi līdzinājās iepriekš sintezētiem litiju saturošiem savienojumiem. Karsējot izejvielu maisījumu 60 min $900\text{ }^\circ\text{C}$, neiegūst tīru Li_2ZnO_2 , tīgeli izvelkot no krāsns, varēja novērot dzeltenīgu pulveri, kas ir raksturīgs termohromiskam cinka oksīdam (ZnO). Iegūtā pulvera difraktogrammā (skatīt 3.21. attēlu) ir redzami intensīvi refleksi, kas atbilst Li_2ZnO_2 fāzei, kā arī intensīvi heksagonālās struktūras ZnO refleksi. Blakusproduktu izvērtēšanai – sintēze būtu jāveic dažādās temperatūrās, iespējams, arī ar lielāku izturēšanas laiku.

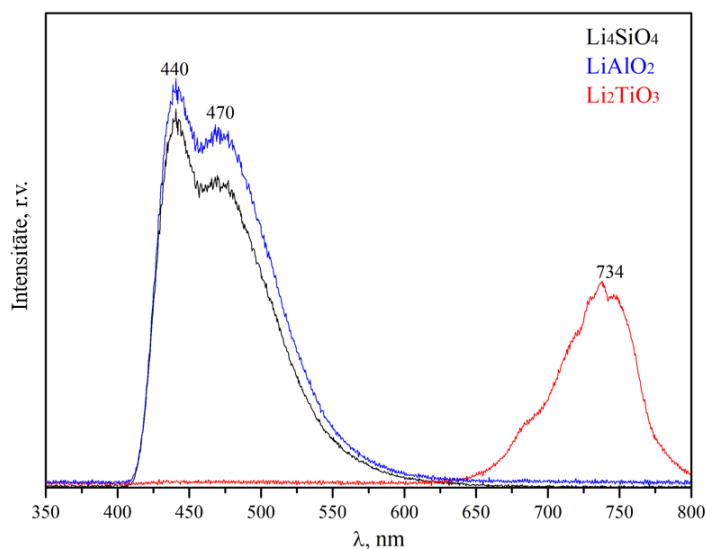


3.21. att. Difraktogramma ar cietfāžu metodi sintezētam Li_2ZnO_2 pulverim. Ar datu bāzes ierakstiem PDF-00-037-1160 (Li_2ZnO_2), PDF-01-086-8817 (ZnO), PDF-00-001-0996 (Li_2CO_3) un PDF-01-076-0911 (LiOH) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi

3.7. FL spektru analīze

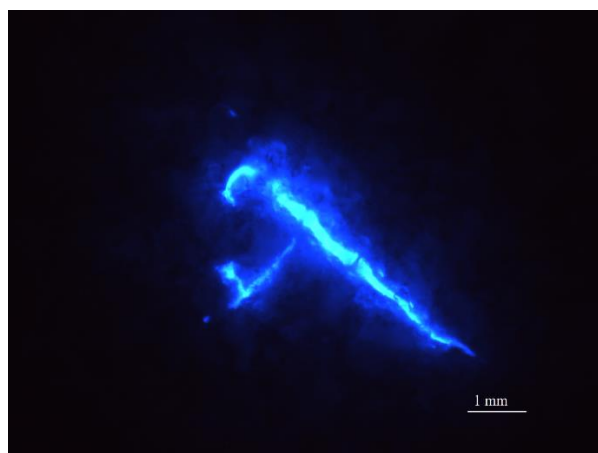
Nav atrodami daudzi literatūras avoti, kur pētīja tīru (bez citu metālu aktivātoriem) litiju saturošu savienojumu FL un kur nonākts līdz secinājuma par iekšējiem defektiem šo savienojumu struktūrā, kas šo luminiscenci izraisa. Iegūtajos FL spektros (skatīt 3.22. attēlu) redzams, ka iepriekš sintezēto pulveru tabletes luminiscē istabas temperatūrā. Li_4SiO_4 un LiAlO_2 uzrāda 2 intensīvas emisijas joslas intervālā no 410 nm līdz 550 nm, maksimālās signālu intensitātes respektīvi - 440 nm un 470 nm, kas atbilst zilās krāsas diapazonam, Li_2TiO_3 spektrā, savukārt, emisijas josla intervālā no 650 nm līdz 800 nm, maksimālais signāls atbilst 734 nm, kas atrodas sarkanās krāsas diapazonā. Ierosinot tabletes ar ultravioleto gaismu,

luminiscenci varēja novērot ar aci, respektīvi Li_4SiO_4 tablete spīdēja zilā krāsā (skatīt 3.23. att.), bet mazāk intensīvāk spīdēja Li_2TiO_3 un LiAlO_2 .



3.22. att. Litiju saturošu savienojumu FL spektri

Apskatot parauga virsmu ar mikroskopu, varēja novērot, ka visās mērītajās tabletēs luminiscence bija lokāla – luminiscēja ne visa tablete, bet gan atsevišķās tablešu daļas.



3.23. att. Li_4SiO_4 tabletes virsmas mikroskopijas attēls

3.8. Kopsavilkums

Rezultātu nodaļā raksturoja ar cietfāžu metodi sintezētus litiju saturošus savienojumus (Li_4SiO_4 , Li_2TiO_3 , LiAlO_2 , Li_2ZnO_2), izmantojot PXRD un ATR-FTIR spektrometriju. Mainot sintēzes parametrus un optimizējot izejvielu sagatavošanas procesu, ieguva Li_4SiO_4 pulveri bez citām litija silikātu fāzēm (Li_2SiO_3 , Li_8SiO_6 , u.c.) pie relatīvi maza karsēšanas laika (60 min). Piemērotākā cietfāžu sintēzes temperatūra Li_4SiO_4 iegūšanai ir 900 °C un piemērotākais

šķīdinātājs ir etanols, lai iegūtu pēc iespējas viendabīgākus paraugus. Savukārt, piemērotākā temperatūra Li_2TiO_3 un LiAlO_2 cietfāžu sintēzēs ir $800\text{ }^\circ\text{C}$. Iegūtie rezultāti ir fundamentālās metodes uzlabojums industriālai pielietošanai. FL spektri ir iegūto savienojumu iekšējo defektu novērtējums turpmākai vielu radiācijas stabilitātes analizēšanai.

SECINĀJUMI

1. Li_4SiO_4 un Li_2TiO_3 pulverus, kas satur tikai vienu kristālisko fāzi, var iegūt izmantojot cietfāžu sintēzes metodi.
2. Li_4SiO_4 pulvera cietfāžu sintēzei noteikti optimālie apstākļi: izejvielas homogenizē (kā šķīdinātāju var papildus lietot etanolu) un vienu stundu karsē $900\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā.
3. Li_2TiO_3 un LiAlO_2 labākie rezultāti iegūti, izejvielu karsējot $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā 60 minūtes.
4. Tīru LiAlO_2 un Li_2ZnO_2 pulveru iegūšanai, ar cietfāžu sintēzes metodi, kas nesaturētu ne izejvielas, ne blakusproduktus, pagaidām nav atrasti optimāli parametri.
5. Li_4SiO_4 un LiAlO_2 istabas temperatūrā uzrāda luminiscences signālus plašā spektra apgabalā ar maksimumu 440 un 470 nm, bet Li_2TiO_3 luminiscences maksimālais signāls atbilst 734 nm.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Nuclear Power in the World Today, **2021** [tiešsaiste]. [skatīts 25.04.2021] Pieejams internetā:
2. Tipping, P.G. Introduction to nuclear energy, and materials and operational aspects of nuclear power plants. *Understanding and Mitigating Ageing in Nuclear Power Plants*. **2010**, 1, 3-18.
3. Rubel, M. Fusion Neutrons: Tritium Breeding and Impact on Wall Materials and Components of Diagnostic Systems. *Journal of Fusion Energy*. **2019**, 38, 315–329.
4. Deuterium-Tritium Fusion Reactor Fuel, **2020** [tiešsaiste]. [skatīts 25.04.2021] Pieejams internetā: <https://www.energy.gov/science/doe-explainsdeuterium-tritium-fusion-reactor-fuel>
5. Tritium Nuclear Fusion. **2020** [tiešsaiste]. [skatīts 25.04.2021] Pieejams internetā: <https://www.chegg.com/learn/physics/introduction-to-physics/tritium-nuclear-fusion>
6. Kolb, M.; Mukai, K.; Knitter, R.; Hoshino, T. Li₄SiO₄ based breeder ceramics with Li₂TiO₃, LiAlO₂ and Li_xLa_yTiO₃ additions, part I: Fabrication. *Fusion Engineering and Design*. **2017**, 115, 39-48.
7. Kwast, H.; Stijkel, H.; Muis, R.; Conrad, R. EXOTIC: Development of ceramic tritium breeding materials for fusion reactor blankets. The behaviour of tritium in: lithium aluminate, lithium oxide, lithium silicates, lithium zirconates. *Netherlands Energy Research Foundation ECN*. **1995**, 28012297.
8. Hernández, F.A.; Pereslavytsev, P. First principles review of options for tritium breeder and neutron multiplier materials for breeding blankets in fusion reactors. *Fusion Engineering and Design*. **2018**, 137, 243-256.
9. Heuser, J.M.; Zariņš, A.; Baumanē, L.; Kizane, G.; Knitter, R. Radiation stability of long-term annealed bi-phasic advanced ceramic breeder pebbles. *Fusion Engineering and Design*. **2019**, 138, 395-399.
10. Zariņš, A.; Leys, J.M.; Kizane, G.; Supe, A.; Baumanē, L.; González, M.; Correcher, V.; Boronat, C.; Zolotarjovs, A.; Knitter, R. Behaviour of advanced tritium breeder pebbles under simultaneous action of accelerated electrons and high temperature. *Fusion Engineering and Design*. **2017**, 121, 167-173.
11. Zariņš, A.; Valtenbergs, O.; Kizāne, G.; Supe, A.; Tamulevičius, S.; Andrulevičius, M.; Pajuste, E.; Baumanē, L.; Leys, J.M.; Kolb, M.H.H.; Knitter, R. Characterisation and

- radiolysis of modified lithium orthosilicate pebbles with noble metal impurities. *Fusion Engineering and Design*. **2017**, *124*, 934-939.
12. Leys, J.M.; Zariņš, A.; Cipa, J.; Bauman, L.; Kizane, G.; Knitter, R. Radiation-induced effects in neutron- and electron-irradiated lithium silicate ceramic breeder pebbles. *Journal of Nuclear Materials*. **2020**, *540*, 152347.
 13. Cipa, J.; Zariņš, A.; Supe, A.; Kizane, G.; Zolotarjovs, A.; Bauman, L.; Trinkler, L.; Leys, O.; Knitter, R. X-ray induced defects in advanced lithium orthosilicate pebbles with additions of lithium metatitanate. *Fusion Engineering and Design*. **2019**, *143*, 10-15.
 14. Hima, P.; Hareesh, U.S. Wet chemically derived lithium silicate as an ultrafast carbon dioxide sorbent at intermediate temperatures. *Chemical Engineering Journal*. **2020**, *87*, 406.
 15. Hu, Y.-W.; Raistrick, I.D.; Huggins, R.A. Ionic conductivity of lithium phosphate-doped lithium orthosilicate. *Materials Research Bulletin*. **1976**, *11*, 1227-1230.
 16. Yan, X.; Li, Y.; Ma, X.; Zhao, J.; Wang, Z. Performance of Li_4SiO_4 Material for CO_2 Capture: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*. **2019**, *20(4)*, 928.
 17. Feng, L.; Gong, Y.; Yang, M.; Shi, Y.; Xiang, X.; Wei, J.; Lu, T. Low-temperature synthesis of Li_4SiO_4 pebbles as tritium breeding material by SiO_2 coating approach. *Materials and Manufacturing Processes*. **2017**, *33*, 99-103.
 18. Adnan, S.B.R.S. Li_4SiO_4 Prepared by Sol-Gel Method as Potential Host for LISICON Structured Solid Electrolyte. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. **2011**, *74*, 676-679.
 19. Feng, Y.J.; Feng, K.M.; Cao, Q.X.; Hu, J.; Tang, H. Fabrication and characterization of Li_4SiO_4 pebbles by melt spraying method. *Fusion Engineering and Design*. **2012**, *87*, 753-756.
 20. Izquierdo, M. T.; Turan, A.; García, S.; Maroto-Valer, M. M. Optimization of Li_4SiO_4 synthesis conditions by a solid state method for maximum CO_2 capture at high temperature. *Journal of Materials Chemistry A*. **2018**, *6*, 3249-3257.
 21. Gong, Y.; Yang, M.; Feng, L.; Shi, Q.; Shi, Y.; Xiang, X.; Huang, Z.; Wei, J.; Lu, T.; Huang, W. Fabrication of attractive Li_4SiO_4 pebbles with modified powders synthesized via surfactant-assisted hydrothermal method. *Ceramics International*. **2016**, *42*, 10014-10020.

22. Vijayakumar M.; Kerisit, S.; Yang, Z.; Graff, G. L.; Liu, J.; Sears, J. A.; Burton, S. D.; Rosso, K. M.; Hu, J. Combined $6,7\text{Li}$ NMR and Molecular Dynamics Study of Li Diffusion in Li_2TiO_3 . *Journal of Physical Chemistry*. **2009**, *113* (46), 20108–20116.
23. Kleykamp, H. Phase equilibria in the Li–Ti–O system and physical properties of Li_2TiO_3 . *Fusion Engineering and Design*. **2002**, *61*, 361–366.
24. Laumann, A.; Jensen, Ø.; Kirsten, M.; Tyrsted, C. In-situ Synchrotron X-ray Diffraction Study of the Formation of Cubic Li_2TiO_3 Under Hydrothermal Conditions. *Eur. J. Inorg. Chem* **2011**, *14*. 2221–2226.
25. Liu, Y.; Li, W.; Zhou, X. An investigation of Li_2TiO_3 –coke composite anode material for Li-ion batteries. *RSC Advances*. **2019**, *9*. 17835-17840.
26. Thi Thu Ha, N.; Van Giap, T.; Trong Thanh, N. Synthesis of lithium aluminate for application in radiation dosimetry. *Materials Letters*. **2020**, *267*, 127506.
27. Heo, S.J.; Batra, R.; Ramprasad R.; Singh, P. Crystal Morphology and Phase Transformation of LiAlO_2 : Combined Experimental and First-Principles Studies. **2018**, *122*, 50.
28. Wang, X. Preparation, synthesis and application of Sol-gel method. **2020**.
29. Dana, E.S.; Ford, W.E. *A Textbook of Mineralogy; 4th edition; 1932*; New York: John Wiley & Sons; ISBN: 9780471193050.
30. Parkinson, B. The Emerging Art of Solid-State Synthesis. *Science*. **1995**, *5239*, 1157-1158.
31. Ermrich, M.; Opper, D. *XRD for the Analyst: Getting Acquainted with the Principles; 2nd edition; PANalytical; 2013*; ISBN: 9789080908604.
32. X-ray Diffraction. Materials Engineering, **2021**. Alamgir F. [tiešsaiste]. [skatīts 27.04.2021] Pieejams internetā: <https://www.jove.com/t/10446/x-ray-diffraction>.
33. Eaton-Magaña, S.; Breeding, C.M. An Introduction to Photoluminescence Spectroscopy for Diamond and Its Applications in Gemology. *Gems & Gemology*. **2016**, Vol. 52, No. 1.
34. Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis (TG/DTA), **2016** [tiešsaiste]. [27.04.2021] Pieejams internetā: <https://bit.ly/2TD9aI9>
35. Margariti, C. The application of FTIR microspectroscopy in a non-invasive and non-destructive way to the study and conservation of mineralised excavated textiles. *Heritage Science*. **2019**, *7*.
36. FTIR Analysis, **2015** [tiešsaiste]. [skatīts 27.04.2021] Pieejams internetā: <https://rtilab.com/techniques/ftir-analysis/>

37. Sigma Aldrich, Safety Data Sheet, **2015** [tiešsaiste]. [skatīts 28.04.2021] Pieejams internetā: <http://dept.harpercollege.edu/chemistry/sds/Aluminum%20Oxide.pdf>
38. Safety Data Sheet for Zinc oxide 108849, **2021** [tiešsaiste]. [skatīts 28.04.2021] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3ijmCvm>
39. Safety Data Sheet for Ethanol 100983, **2020** [tiešsaiste]. [skatīts 28.04.2021] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3wVu0B2>
40. Fisher Scientific, Safety Data Sheet, **2018** [tiešsaiste]. [skatīts 28.04.2021] Pieejams internetā: <https://bit.ly/2SahYoE>
41. InvivoGen, Safety Data Sheet, **2020** [tiešsaiste]. [skatīts 28.04.2021] Pieejams internetā: <https://bit.ly/3z1rHhJ>
42. Parker, S. F.; Refson, K.; Bewley, R. I.; Dent, G. Assignment of the vibrational spectra of lithium hydroxide monohydrate, LiOH·H₂O. *The Journal of Chemical Physics*. **2011**, *134*, 084503.
43. Wang, X.; Andrews, L. Infrared spectra, structure and bonding in the LiO₂, Li₂O₂, LiO and Li₂O molecules in solid neon. *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*. **2010**, *107*:8-12, 739-748.
44. Izquierdo, M.T.; Turan, A.; García, S.; Maroto-Valer, M. Optimization of Li₄SiO₄ synthesis conditions by solid state method for maximum CO₂ capture at high temperature. *Journal of Materials Chemistry A*. **2018**, *6*, 3249–3257.
45. Ávalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄): A New Option for the CO₂ Absorption. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2009**, *113*, 25, 6919–6923.
46. Migge, H. Estimation of free energies for Li₈SiO₆ and Li₄SiO₄ and calculation of the phase diagram of the Li-Si-O system. *Journal of Nuclear Materials*. **1988**, *151*, 101-107.
47. Oh, T. Comparison Between SiOC Thin Film by Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition and SiO₂ Thin Film by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of The Korean Physical Society - J KOREAN PHYS SOC*. **2010**, *56*.
48. Tian, N.; Hua, C.; Wang, Z.; Chen, L. Reversible reduction of Li₂CO₃. *Journal of Materials Chemistry A Hot Papers*. **2015**.
49. Durán-Muñoz, F.; Romero-Ibarra, I. C.; Pfeiffer, H. Analysis of the CO₂ chemisorption reaction mechanism in lithium oxosilicate (Li₈SiO₆): a new option for hightemperature CO₂ capture. *J. Mater. Chem. A*. **2013**, *1*, 3919.

50. Niu, M.; Li, X.; Ouyang, J.; Yang, H. Lithium orthosilicate with halloysite as silicon source for high temperature CO₂ capture. *RSC Advances*, **2016**, *6*, 44106-44112.
51. Yanase, I.; Sato, K.; Kobayashi, H.; Doe, T.; Naka, T. CO₂ absorption property of Li₄SiO₄ in the presence of water vapor at room temperature. *Chemical Engineering Journal*. **2019**, *356*, 81-90.
52. Mahalingam, T.; Selvakumar, C.; Ranjith Kumar, E.; Venkatachalam, T. Structural, optical, morphological and thermal properties of TiO₂-Al and TiO₂-Al₂O₃ composite powders by ball milling. *Physics Letters A*. **2017**, *381(21)*, 1815-1819.
53. Lucchini, M. A.; Tervoort, E.; Tarik, M.; Niederberger, M. Tailoring the phase of Li-Al-O nanoparticles by nonaqueous sol-gel chemistry. *Journal of Sol-Gel Science Technology*. **2017**, *82(3)*, 739-747.
54. H/P frāzes. Veselības aizsardzība un darba drošība, **2019** [tiešsaiste]. [skatīts 28.04.2021] Pieejams internetā: <https://bit.ly/34Q6Gsw>

PATEICĪBAS UN PUBLICITĀTE

Darba autors izsaka pateicību darba vadītājam: Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūta vadošajam pētniekam, Dr. *chem.* Artūram Zariņam par ieteikumiem, konsultāciju un veiktajiem labojumiem darba izstrādes un noformēšanas laikā. Pateicību izsaku arī zinātniskai konsultantei Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūta pētniecei, Mg. *chem.* Līgai Avotiņai par ieteikumiem un veiktajiem ATR-FTIR spektrometrijas un TG/DTA mērījumiem, Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes pētniecei, Mg. *chem.* Aijai Trimdalei par palīdzību PXRD mērījumu iegūšanā un datu apstrādē. Darba autors izsaka arī pateicību Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūta vadošajam pētniekam, Dr. *phys.* Jurim Prikulim par palīdzību ar FL spektru iegūšanā. Par iespēju izstrādāt bakalaura darbu Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūta Cietvielu radiācijas ķīmijas laboratorijā īpaša pateicība laboratorijas vadītājam, vadošai pētniecei, Dr. *chem.* Guntai Ķizānei.

Bakalaura darbs ir izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūta Cietvielu radiācijas ķīmijas laboratorijā Eiropas Reģionālās attīstības fonda (ERAF) projekta Nr. 1.1.1.2/VIAA/4/20/614 “Nākotnes kodoltermisko elektropēkstaciju uzlabotā funkcionālā keramikas materiāla īpašības dažādu starojuma veidu ietekmē” ietvaros.

Bakalaura darba rezultātu ietvaros ir iesniegtas tēzes daļībai 23. starptautiskā zinātniskajā konferencē “Advanced Materials and Technologies 2021”, M. Seņko, A. Zariņš, L. Avotiņa, A. Trimdale, J. Prikulis, G. Ķizāne. Photoluminescence of lithium orthosilicate ceramics prepared via solid-state synthesis. 23rd International Conference – School. Palanga, Lithuania, 23 – 27 August, 2021.

PIELIKUMI

1. pielikums

1. tabula

GHS bīstamības piktogrammu atšifrējumi izmantotajām vielām un reaģentiem [54]

Kods	Atšifrējums	Piktogramma
GHS:02	Viegli uzliesmojoša viela	
GHS:05	Viola ir kodīga	
GHS:06	Viola ir toksiska	
GHS:07	Viola ir kairinoša	
GHS:08	Viola izraisa elpceļu traucējumus	
GHS:09	Viola ir toksiska apkārtējai videi	

Riska frāžu atšifrējumi izmantotajām vielām un reaģentiem [54]

H225 - Viegli uzliesmojošs šķidrums un tvaiki.

H302 - Kaitīgs, ja norij.

H314 - Izraisa smagus ādas apdegumus un acu bojājumus.

H319 - Izraisa nopietnu acu kairinājumu.

H332 – Kaitīgs ieelpojot.

H372 – Izraisa orgānu bojājumus.

H410 - Ļoti toksisks ūdens organismiem ar ilgi paliekošām sekām.

Drošības frāžu atšifrējumi izmantotajām vielām un reaģentiem [54]

P260 - Neieelpot putekļus/tvaikus/gāzi/dūmus/izgarojumus/smidzinājumu.

P261 - Izvairīties ieelpot putekļus/tvaikus/gāzi/dūmus/izgarojumus/smidzinājumu.

P264 - Pēc izmantošanas kārtīgi nomazgāt.

P270 - Neēst, nedzert un nesmēķēt produkta izmantošanas laikā.

P273 - Izvairīties no izplatīšanas apkārtējā vidē.

P280 - Izmantot aizsargcimdus/aizsargdrēbes/acu aizsargus/sejas aizsargus.

P304+340+312 - Ieelpošanas gadījuma nodrošināt svaigo gaisu, sazināties ar ārstu sliktas pašsajūtas gadījumā.

P305+351+338 - Iekļūstot acīs, tās skalot vairākas minūtes ar ūdeni, izņemot no acīm kontaktlēcas.

P310 – Nekavējoties sazināties ar ārstu/saīnēšanas info centru.

P314 – Lūgt palīdzību pie sliktas pašsajūtas

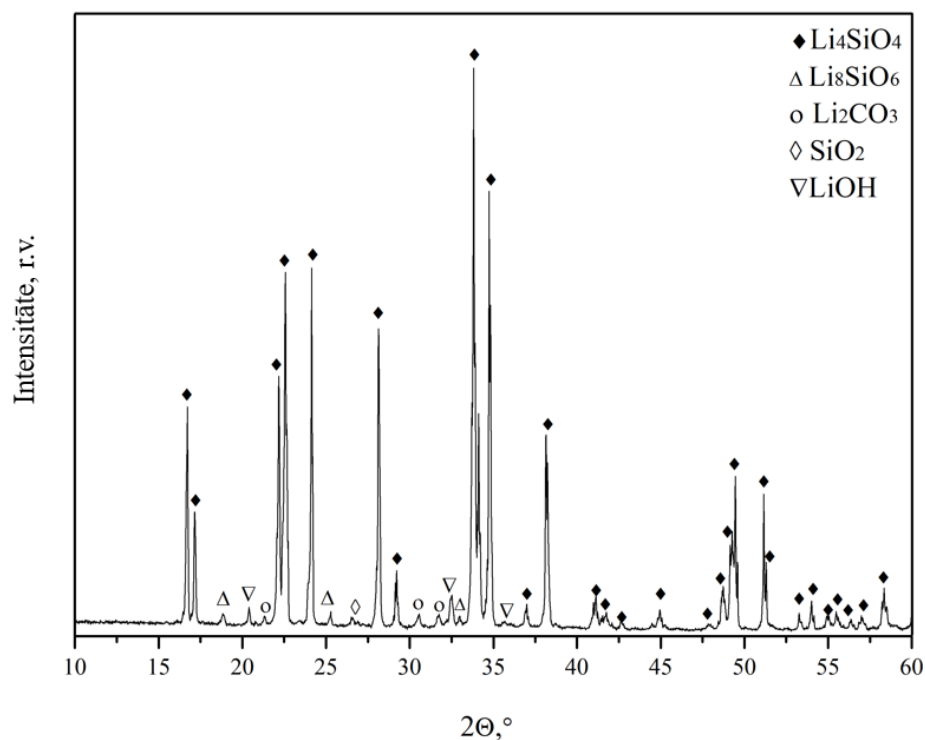
P370+378 – Ugunsgrēka gadījumā, dzēšanai izmantojiet ugunsdzēsamo aparātu.

P391 - Savākt izšļakstīto šķidrumu.

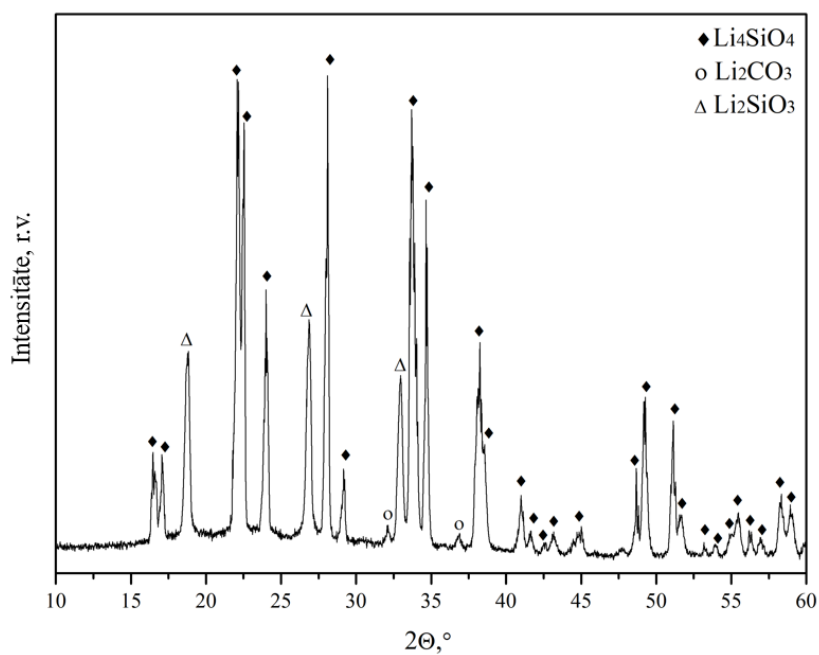
P403+235 - Glabāt labi vēdināmā vietā un vēsumā.

P501 - Atbrīvoties no satura/tvertnes.

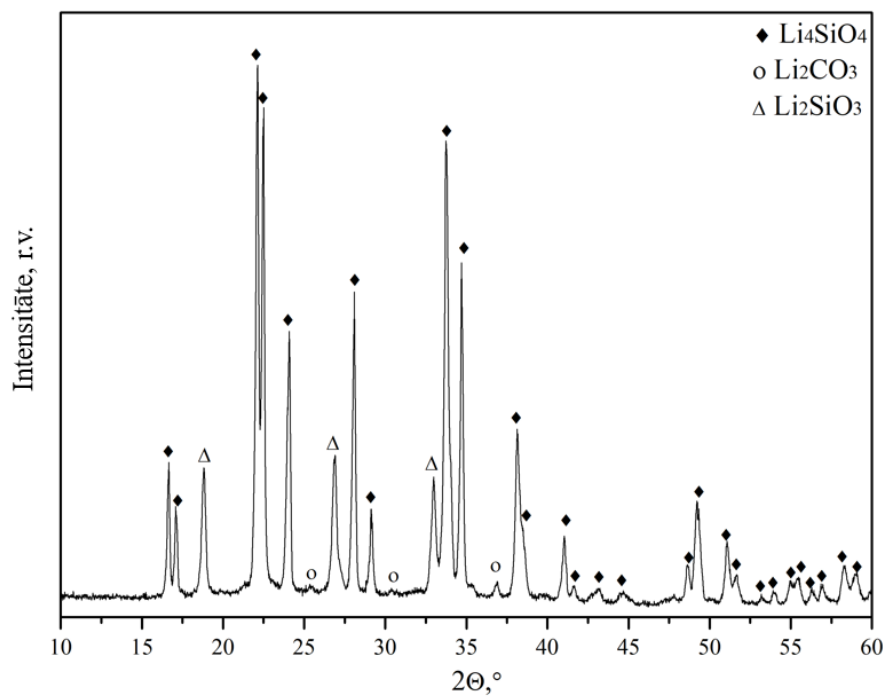
4. pielikums



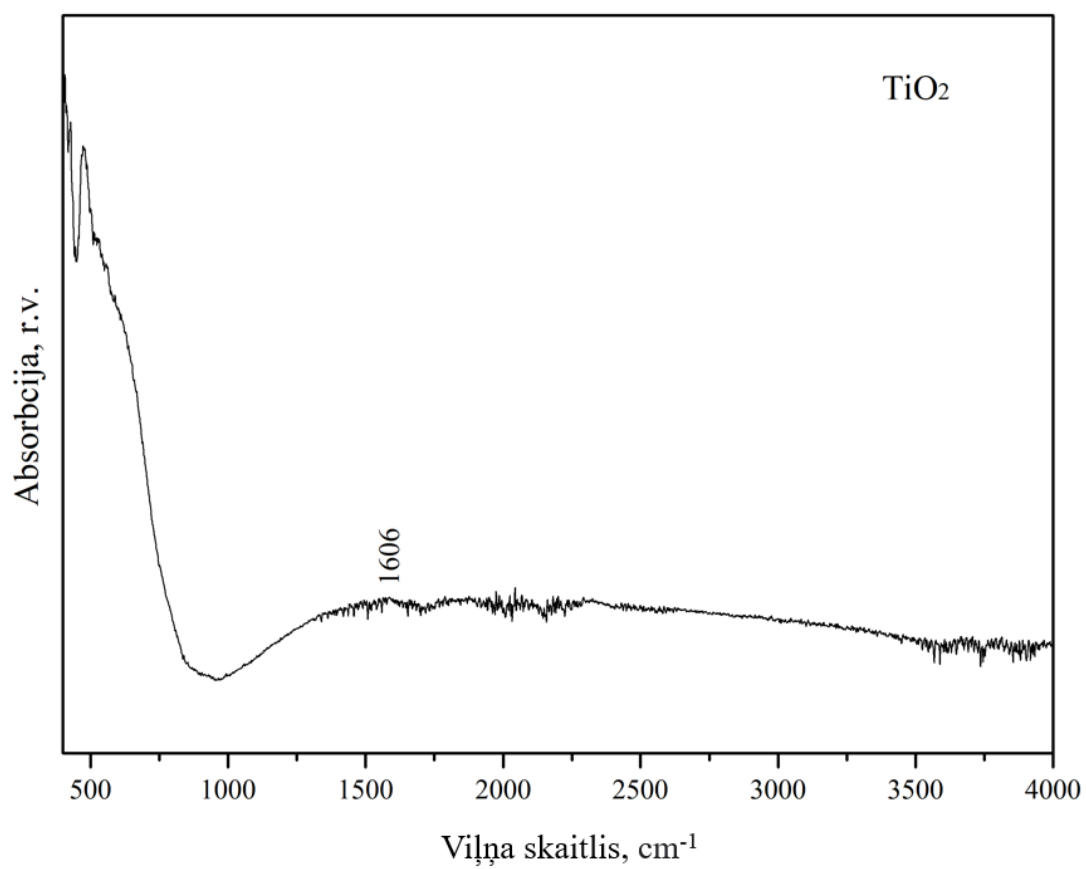
1. att. Difraktogramma atkārtoti karsēta Li_4SiO_4 tīģeļa saturam. Ar datu bāzes ierakstiem PDF-01-084-7600 (Li_4SiO_4), PDF-00-042-0403 (Li_8SiO_6), PDF-01-089-1961 (SiO_2), PDF-01-076-0911 (LiOH) un PDF-00-001-0996 (Li_2CO_3) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi



2. att. Li_4SiO_4 difraktogramma, izejvielu maisījumam pievienojot ūdeni. Ar datu bāzes ierakstiem PDF-01-084-7600 (Li_4SiO_4), PDF-00-004-0273 (Li_2SiO_3) un PDF-00-001-0996 (Li_2CO_3) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi



3. att. Difraktogramma Li_4SiO_4 sintezētam ar 10% Li mazākumu, izejvielu maisījumam pievienojot ūdeni. Ar datu bāzes ierakstiem PDF-01-084-7600 (Li_4SiO_4), PDF-00-004-0273 (Li_2SiO_3) un PDF-00-001-0996 (Li_2CO_3) atzīmēti sakrītošie raksturīgie refleksi



1.att. TiO₂ pulvera ATR-FTIR spektrs

Bakalaura darbs „Litiju saturošu keramiku cietfāžu sintēze un raksturošana” 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: Mareks Seņko _____ *M. Seņko*
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs: vad.pētnieks Dr.chem Artūrs Zariņš: _____ *07.06.2021*
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents: Prof. Andris Actiņš

(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ 7.06.2021 _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona: _____
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)