

Pro gradu

Hackmaniitin valmistus mikroaaltosynteesillä ilman zeoliittilähtöainetta

Älykkäiden materiaalien tutkimusryhmä

Roosa Vastamäki

2023

Pro gradu –tutkielma

Pääaine: kemia

Kirjoittaja: Roosa Vastamäki

Otsikko: Hackmaniitin valmistus mikroaaltosynteesillä ilman zeoliittilähtöainetta

Ohjaajat: Mika Lastusaari, Hannah Byron, Sami Vuori

Sivumäärä: 40

Päiväys: huhtikuu 2023

Fotokromaattinen sodaliitti, eli hackmaniitti, on mineraali, jonka yleinen rakennekaava on $\text{Na}_8(\text{SiAlO}_4)_6\text{Cl}_2$. Hackmaniittia löytyy luonnosta, mutta sitä voidaan valmistaa myös synteettisesti. Hackmaniitilla havaitaan mielenkiintoisia optisia ominaisuuksia UV-valon vaikutuksesta, kuten fotoluminesenssia, jälkiloistetta sekä palautuvaa fotokromismia eli tenebresenssiä.

Tutkimuksessa valmistettiin hackmaniittia mikroaaltosynteesillä käyttämättä zeoliittia lähtöaineena. Mikroaaltosynteesi on huomattavasti nopeampi verrattuna yleisimmin käytettyyn vastusuunissa suoritettuun kiinteän olomuodon synteisiin, ja säästää näin ollen sekä aikaa että energiaa. Aikaisemmin ei ole raportoitu hackmaniitin valmistusta mikroaaltosynteesillä ilman zeoliittilähtöainetta. Synteeseissä onnistuttiin, ja syntetisoiduilla materiaaleilla havaitaan hackmaniitille tyypillistä fotoluminesenssia sekä jälkiloistetta. Tutkimuksessa syntetisoitiin näytteet myös seostamalla materiaaliin muita alkuaineita. Titaanilla ja litiumilla seostaminen paransi materiaalin optisia ominaisuuksia merkittävästi.

Avainsanat: hackmaniitti, luminesenssi, jälkiloiste, tenebresenssi

Sisällysluettelo

1. Johdanto	1
1.1. Sodaliitin ja hackmaniitin rakenne	1
1.2. Hackmaniitin optiset ominaisuudet	1
1.3. Synteesimenetelmät	5
1.4. Tämän työn tarkoitus ja tavoite	7
2. Kokeellinen osa	7
2.1. Zeoliittipohjaiset vertailunäytteet ja kokeiluerä	7
2.2. Tehosarja	8
2.3. Aikasarja	8
2.4. Seostussarja	9
2.5. Vertailusarja	9
2.6. CaCl ₂ -sarja	10
2.7. Karakterisointimenetelmät	10
2.7.1. Jauheröntgendiffraktio (X-ray powder diffraction, XRD)	10
2.7.2. Röntgenfluoresenssi (X-ray fluorescence, XRF)	11
2.7.3. Luminesenssi / jälkiloiste	12
2.7.4. Luminanssi / jälkiloisteen sammuminen	12
2.7.5. Termoluminesenssi	12
2.7.6. Reflektanssi / tenebresenssi	12
3. Tulokset	13
3.1. Zeoliittipohjaiset vertailunäytteet ja kokeiluerä	13
3.2. Tehosarja	18
3.3. Aikasarja	22
3.4. Seostussarja	27
3.5. Vertailusarja	32
3.6. CaCl ₂ -sarja	36
4. Johtopäätökset	39
Viitteet	41

Käytetyt lyhenteet

TSL = thermostimulated luminescence = lämpöstimuloitu luminesenssi

TL = thermoluminescence = termoluminesenssi

MASC = microwave-assisted structure-conversion = mikroaaltoavusteinen rakennemuunnos

XRD = X-ray powder diffraction = jauheröntgendiffraktio

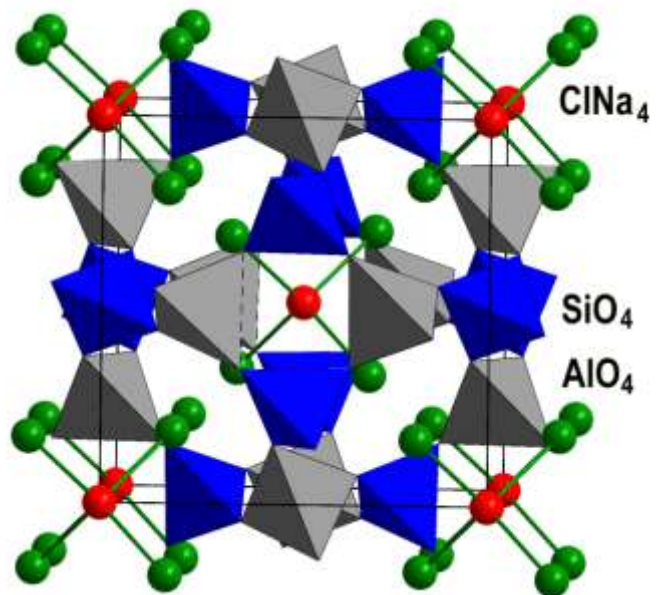
XRF = X-ray fluorescence = röntgenfluoresenssi

1. Johdanto

1.1. Sodaliitin ja hackmaniitin rakenne

Sodaliitti on mineraali, joka kuuluu sodaliittimineraalien ryhmään ja sen yleinen suhdekaava on $\text{Na}_8(\text{SiAlO}_4)_6\text{Cl}_2$. Sodaliittia löytyy luonnosta, esimerkiksi Kanadasta, Afganistanista ja Grönlannista, mutta sitä voidaan valmistaa myös synteettisesti. Kun sodaliittia syntetisoidessa lähtöaineisiin lisätään rikkilähde, lopputuotteen ominaisuutena voidaan havaita palautuvaa fotokromismia eli tenebresenssiä. Tällaista materiaalia kutsutaan fotokromaattiseksi sodaliitiksi tai hackmaniitiksi. Sen yleinen rakennekaava on $\text{Na}_8(\text{SiAlO}_4)_6(\text{Cl,S})_2$ ja materiaalin väriä voidaan muuttaa säteilyttämällä materiaalia UV-valolla. Hackmaniitti on saanut nimensä suomalaisen geologin Victor Hackmanin (1866–1941) mukaan, joka löysi kyseisen kivilajin Kuolan niemimaalta. Hackmaniitti ei ole enää hyväksyttävä virallinen nimi, sillä International Mineralogical Association suosittelee viralliseksi nimeksi fotokromaattista sodaliittia. Tässä työssä käytetään kuitenkin nimeä hackmaniitti, sillä kyseistä termiä on laajalti käytetty aiemmissa julkaisuissa, joihin tässäkin tutkimuksessa viitataan.

Hackmaniitilla on kuutiomainen kiderakenne ja se koostuu SiO_4 ja AlO_4 tetraedreista, jotka linkittyvät toisiinsa muodostaen kolmiulotteisen verkkorakenteen.¹ Tetraedrit muodostavat nelijäsenisiä renkaita vuorotellen SiO_4 ja AlO_4 –yksiköitä. Yhteen liitettyinä nelijäseniset renkaat muodostavat kuusijäsenisiä renkaita ja näin muodostuu hackmaniitin kolmiulotteinen kuutiollinen kuboktaedrinen rakenne (kuva 1). Natrium- ja klooriatomit sijoittuvat tämän kolmiulotteisen kehyksen sisälle. Kun materiaalissa on rikkiä mukana, se korvaa yhden klooriatomin ja muodostaa kloridivakanssin (V_{Cl}) tasapainottamaan eri varaukset anionien kanssa.



Kuva 1. Hackmaniitin kolmiulotteinen rakenne. Kuva lähteestä [6].

1.2. Hackmaniitin optiset ominaisuudet

Luonnollinen hackmaniitti on tunnettu sen fotokromaattisista ominaisuuksista. Ensimmäinen julkaisu tähän ominaisuuteen liittyen on jo vuodelta 1834.² Värinvaihto-ominaisuuden lisäksi luonnollisella hackmaniitilla on havaittu sinistä, punertavaa ja/tai kellertävää luminesenssiä.^{3,4} Luminesenssi on

ilmiö, jossa atomin tai molekyylin viritystila purkaantuu, ja atomi palaa alemmalle energiatasolle vapauttaen ylimääräisen energian valona.

Kuten luonnollisella hackmaniitilla, myös synteettisellä hackmaniitilla havaitaan luminesenssia, kun materiaaliin kohdistetaan UV-säteilyä. Luminesenssi –termiä käytetään puhuttaessa sekä fluoresenssista että fosforesenssista, ja sitä voidaan havaita sekä orgaanisilla että epäorgaanisilla materiaaleilla. Luonnollisen ja synteettisen sodaliitin luminesenssissa on yhtäläisyyksiä, mutta synteettisten sodaliittien osalta luminesenssin väriä voidaan muuttaa seostamalla. Agamah et al.⁴ on tutkinut luonnollisen hackmaniitin luminesenssia ja sen väriä, joka riippuu paljon viritysaallonpituudesta sekä näytteen alkuperästä. Kun viritysaallonpituutena käytetään 355 nm, luonnollisella hackmaniitilla havaitaan oranssi emissiovyö 615 nm:n aallonpituudella, kun taas virittämällä näyte säteilyllä, jonka aallonpituus on 295 nm, oranssin (615 nm) luminesenssin lisäksi havaitaan sinivihreä emissiovyö 500 nm:n aallonpituusalueella. Lisäksi joskus voidaan havaita myös punaista emissiota aallonpituudella 720 nm, kun näyte viritetään 295 nm:n säteilyllä. Samankaltaista luminesenssia saatetaan havaita myös viritysaallonpituudella 255 nm. Oranssi (615 nm) luminesenssi on peräisin S_2^- -luminesenssikeskuksesta⁵, kun taas sinivihreä (500 nm) emissio on peräisin $Ti^{3+}-V_O$ parista⁶. Punainen emissiohuippu 720 nm:ssä voi olla peräisin Al^{3+} :n korvaamisesta joko Cr^{3+} :lla tai Fe^{3+} :lla tetraedrisessä rakenteessa.⁷

Synteettisesti valmistetuilla hackmaniiteilla emission väri riippuu materiaalin alkuainekoostumuksesta. Agamah et al.⁴ onnistuivat syntetisoimaan hackmaniittia, jonka luminesenssiominaisuudet vastaa luonnollisen hackmaniitin ominaisuuksia. Norrbo et al.⁸ valmisti seostamatonta hackmaniittia, jolla havaittiin emissiovyö 460 nm:n aallonpituusalueella. Pari vuotta myöhemmin Norrbo et al.⁹ julkaisi tutkimuksen, jossa syntetisoitiin hackmaniittia korvaamalla osa lähtöaineena käytetystä natriumkloridista litiumkloridilla, ja lisäämällä titaania dopanttina lähtöaineseokseen. Valmistetun $(Li,Na)_8Al_6Si_6O_{24}(Cl,S)_2Ti$ materiaalin emissiovyö havaitaan 500 nm aallonpituusalueella. Se ei sisällä raskasmetalleja tai lantanoideja, ja on näin ollen halpa materiaali. Tällä materiaalilla havaitaan valkoista jälkiloistetta jopa 7 tunnin ajan, mikä on ennätyksellinen kesto valkoiselle jälkiloisteelle.

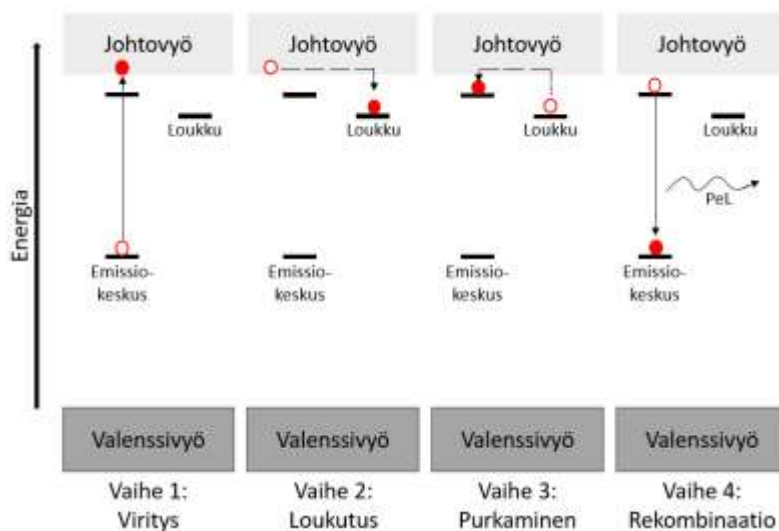
Ensimmäinen ihmisten luoma jälkiloistava materiaali on Bolognan kivi, joka löydettiin jo vuonna 1603 lähellä Bolognaa sijainneesta sammuneesta tulivuoresta. Kun kiveä kuumennettiin ja altistettiin auringonvalolle, se loisti pimeässä monta tuntia, välillä jopa päivien ajan. Seuraavat jälkiloistavat materiaalit valmistettiin vasta 1990-luvulla, jolloin esitettiin myös ensimmäiset teoriat jälkiloisteen mekanismille.¹⁰ Vasta noin 400 vuotta Bolognan kiven löytämisen jälkeen vuonna 2012 nykyaikaisten tutkimusmenetelmien avulla selvisi, miksi kivi loistaa pimeässä.¹¹

Pitkän aikaa ZnS oli paras jälkiloistava materiaali, kunnes vuonna 1993 Matsuwa et al.¹² havaitsi pitkän ja kirkkaan jälkiloisteen SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ materiaalilla. Tämä läpimurto vastasi ajan tarpeita, sillä sen yli 30 tunnin kirkas vihreä jälkiloiste sopi erityisesti ihmissilmän herkkyyalueelle. Lisäksi materiaalia voitiin virittää perinteisillä lampuilla UV-lampun sijasta. Materiaali oli myös kuluttajaystävällisempi, sillä se ei sisältänyt aiemmissa loisteaineissa jälkiloisteen parantamiseen käytettyjä radioaktiivisia alkuaineita, kuten radiumia ja prometiumia.^{12,13} Tällä hetkellä monia hyviä lantanidipohjaisia jälkiloistemateriaaleja on saatavilla punaisella, sinisellä ja vihreällä emissiolla, esimerkiksi SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ (vihreä)¹², CaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺ (sininen)¹⁴, Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺ (sininen)¹⁵ ja Y₂O₂S:Eu³⁺,Mg²⁺,Ti⁴⁺ (punainen)¹⁶. Sinisenä ja vihreänä jälkiloistavat materiaalit ovat tehokkaita monissa kaupallisissa sovelluksissa, mutta punaisen jälkiloisteen intensiteetti ja kesto ovat selkeästi heikompia. Lisäksi lantanidit ovat kalliita, mikä nostaa materiaalien kokonaiskustannuksia.¹³

Jälkiloisteesta puhuttaessa käytetään termejä 'lyhyt' ja 'pitkä' melko mielivaltaisesti, sillä ei ole määritelty rajaa, milloin jälkiloiste olisi lyhytkestoista tai pitkäkestoista. Lisäksi jälkiloisteen mittauksissa intensiteetin yksikkönä käytetään usein a.u. (arbitrary unit), joka mahdollistaa vertailun vain samalla laitteistolla ja samoilla asetuksilla tehtyjen mittausten välillä. Mittauksissa käytetyt parametrit, kuten detektorin jännite, vaikuttaa merkittävästi mittausten intensiteettiin. Tästä hyvänä esimerkkinä Xu et al.¹³ mittasi kaupallisen ledin emissiota muuttaen detektorin jännitettä, jolloin signaali vaihteli välillä 1–12 600 000 μV käytetystä jännitteestä riippuen. Näin ollen jälkiloisteen keston mittaamiseen tarvitaan jokin yleinen ja vertailukelpoinen yksikkö. Luminanssi on tähän toimiva ratkaisu, koska sillä mitataan valon voimakkuutta pinta-alaan nähden. Luminanssin SI-järjestelmän mukainen yksikkö on kandela per neliometri (cd/m²), ja DIN 67510 –standardin mukaan on sovittu emission keston määräytyvän sen mukaan, kuinka kauan jälkiloisteelta kestää pudota alle rajan 0,32 mcd/m².¹⁷ Tämä raja vastaa 100-kertaisesti pimeään tottuneen silmän herkkyyttä. Näin ollen se aika, joka jälkiloisteelta menee saavuttaa kyseinen raja, on aika, kuinka kauan jälkiloiste voidaan havaita ihmissilmin. Koska luminanssimittauksissa on huomioitu ihmisen silmän herkkyyys valolle, on sitä hyvä käyttää vertaillessa materiaaleja, joita käytetään ihmisille suunnatuissa sovelluksissa kuten poistumiskylteissä ja pimeässä hohtavissa leluissa.

Tieteellisesti kuvailtuna jälkiloiste on tietynlaista lämpöstimuloitua luminesenssia (TSL) tai termoluminesenssia (TL) tietyissä lämpötiloissa, vaikkakin suurin osa jälkiloistavista materiaaleista toimii normaalissa huonelämpötilassa (n. 20–25 °C). Jälkiloisteen tarkkaa mekanismia ei täysin tunneta, eikä sitä voida esittää yleisessä muodossa, sillä se riippuu isäntähilasta sekä läsnäolevista ioneista. Perusperiaate kuitenkin on, että jälkiloisteessa on aktiivisena kaksi keskusta: emissiokeskus ja loukkukeskus. Emissiokeskus on yleensä joko lantanidi-ioni tai siirtymämetalli-ioni, kun taas

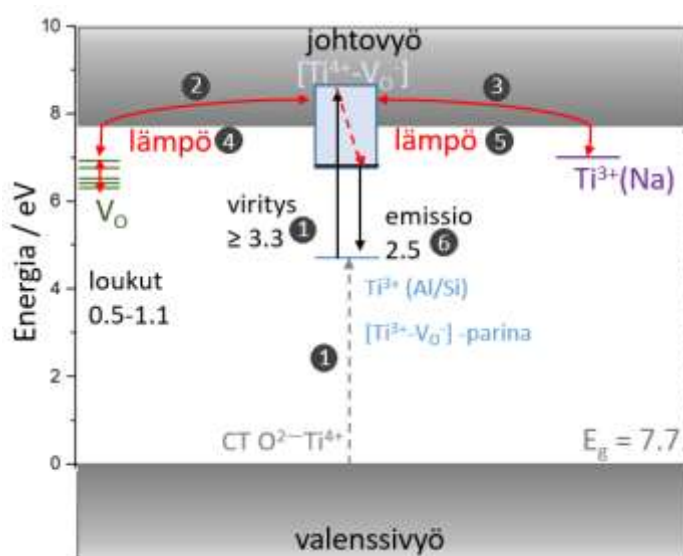
loukkukeskukset ovat yleensä tarkoituksella lisättyjä seosioneja tai tarkoituksettomia epäpuhtauksia ja hilarakenteen vikoja.^{14,18,19} Yleisesti jälkiloisteen mekanismi (kuva 2) voidaan jakaa neljään vaiheeseen: viritys, loukutus, purkaminen ja rekombinaatio. Kun jälkiloistavaa materiaalia viritetään ulkoisella lähteellä, esimerkiksi UV-lampulla, varauksen kantajat (elektronit ja/tai



Kuva 2. Jälkiloisteen mekanismi.

aukot) vapautuvat käytettäessä tiettyä viritysaallonpituutta. UV-lampun tuottama viritysendergia siis nostaa elektronit emissiokeskuksen perustilalta johtovyölle. Loukutusprosessissa johtovyöllä olevat elektronit siirtyvät ei-säteilyllisesti loukkuun, joka sijaitsee lähellä johtovyön alareunaa. Purkamisvaihe tapahtuu, kun loukuttettuja elektroneja stimuloidaan lämmön avulla. Lopulta vapautetut elektronit palaavat emissiokeskukseen, jossa tapahtuu elektronin ja aukon rekombinaatio, jolloin tapahtuu viivästetty emissiokeskukselle ominainen emissio.^{13,20}

Norrbo et al.⁹ julkaisivat vuonna 2017 tutkimuksen, jossa käsiteltiin jälkiloisteen mekanismeista hackmaniitin osalta yksityiskohtaisemmin. Tutkimuksessa valmistettiin $(\text{Li,Na})_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl,S})_2\text{:Ti}$ -näytteitä, ja tehtyjen mittausten perusteella määritettiin jälkiloisteen mekanismi (kuva 3) kyseisen materiaalin osalta. Mekanismin vaiheet on numeroitu kuvaan. Materiaalin viritys alkaa, kun yli 3,3 eV (≤ 365 nm) viritysendergia nostaa elektronit $[\text{Ti}^{3+}\text{-V}_\text{O}]$ -parin perustilalta $[\text{Ti}^{4+}\text{-V}_\text{O}]$:n viritystilolle joko suoraan Ti^{3+} :n virityksen kautta tai



Kuva 3. Jälkiloisteen mekanismi $(\text{Li,Na})_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl,S})_2\text{:Ti}$ -materiaalille. Kuva tehty mukailien lähteen [9] kuvaa, ja mekanismin numeroituid vaiheet ovat selitetty tekstissä.

varauksensiirtosiirtymän kautta lisäelektronin saaneesta Ti^{4+} :sta (vaihe 1). Elektronit liikkuvat näiltä viritystiloilta johtovyölle ja loukkuuntuvat hilarakenteen virheisiin, kuten happivakansseihin (vaihe 2) ja Ti^{4+} :lle (vaihe 3), muodostaen elektronilla miehitetyn happivakanssin tai Ti^{3+} :n. Virityksen purkautuminen alkaa, kun lämpöenergia nostaa elektronit loukuista johtovyölle (vaiheet 4

ja 5). Elektronit liikkuvat johtovyöllä saavuttaen $[\text{Ti}^{4+}\text{-VO}]$ -viritystilat, ja viimein viritystilat purkautuvat emittoiden valkoista valoa (~500 nm).

1.3. Synteesimenetelmät

Hackmaniittia voidaan valmistaa myös synteettisesti. Hackmaniitin synteesi suoritetaan usein samalla tavalla kuin sodaliitin synteesi, mutta lähtöaineiden joukkoon lisätään rikkiä. Erilaisia synteesimenetelmiä on tutkittu, ja niiden yhtäläisyyksinä on usein korkea lämpötila sekä pitkä synteessin kesto. Kaikissa synteesimenetelmissä lähtöaineena käytetään zeoliittia tai muuta piin ja alumiinin lähdettä sekä natriumkloridia. Hackmaniittia syntetisoidessa tarvitaan lisäksi rikkilähde, ja yleisimmin käytetään Na_2SO_4 :a.

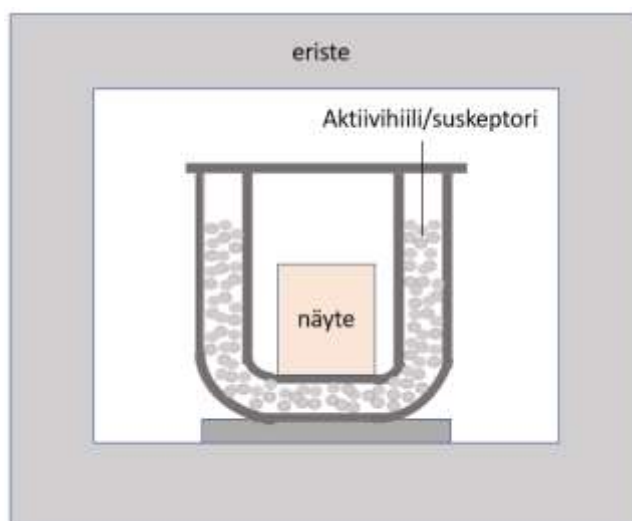
Yleisimmin hackmaniitin synteesi suoritetaan kiinteän olomuodon synteesillä vastusuunissa. Tässä synteessitavassa kiinteät lähtöainejauheet sekoitetaan ja jauhetaan, jonka jälkeen seos kuumennetaan kahdesti, sekä normaalissa huoneilmassa että pelkistävässä ilmapiirissä. Nämä kaksi kuumennusvaihetta voidaan suorittaa kummassa järjestyksessä tahansa. Norrbo et al.⁸ suoritti synteessin kuumentamalla lähtöaineseosta ensin $850\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa 48 tuntia, jonka jälkeen näytteen annettiin jäähtyä vapaasti takaisin huoneenlämpöön. Näytteet jauhettiin ja kuumennettiin uudelleen $850\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa 2 tuntia $12\% \text{ H}_2 + 88\% \text{ N}_2$ kaasuseoksen virratessa. Näin valmistetuilla näytteillä havaittiin violettiä tenebresenssiä, sinistä luminesenssiä sekä jälkiloistetta kestoltaan jopa 60 minuuttia. Kirk et al.²¹ taas suoritti synteessin pelkistäen ensin oksideista valmistetun näytteen, muodostaen NaAlSiO_4 :sta, NaCl :a ja Na_2SO_4 , $900\text{ }^\circ\text{C}$:ssa vetykaasussa. Tämän jälkeen näyte kuumennettiin uudelleen $900\text{ }^\circ\text{C}$:ssa 15 minuutin ajan ilmassa, jotta osa hackmaniitin rikistä hapettuisi. Tällä tavoin valmistetuilla hackmaniiteilla havaittiin kelta-oranssista luminesenssiä sekä voimakasta tenebresenssiä.

Hydroterminen synteesi on yksi tapa valmistaa sodaliittia. Tässä synteesimenetelmässä valmistus voidaan suorittaa matalammissa lämpötiloissa. Mikula et al.²² julkaisivat synteessintavan, jossa aluminaatti- ja silikaattiliuokset sekoitetaan keskenään $95\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa koko ajan ravistellen 5 minuutin ajan, jonka jälkeen näytteen annettiin kiteytyä 24 tuntia sekoittamatta. Valmistetut näytteet pestiin ja kuivattiin, jolloin saavutettiin neutraali pH. Toinen tapa suorittaa hydroterminen synteesi on käyttää autoklaaveja korkeamman paineen saavuttamiseksi. Synteesi suoritetaan sekoittamalla kiinteät lähtöaineet (SiO_2 , Al_2O_3 , NaOH , NaCl ja Na_2SO_4) veteen, jonka jälkeen seos siirretään autoklaaviin ja kuumennetaan $200\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa $12\text{--}48$ tunnin ajan. Tällä tavoin voidaan valmistaa sodaliittia, mutta fotokromisten ominaisuuksien saavuttamiseksi tarvitaan kolmas vaihe, jossa näyte kuumennetaan $900\text{ }^\circ\text{C}$:ssa maksimissaan 30 minuutin ajan inertissä tai pelkistävässä kaasukehässä.²³

Norrbo et al.²⁴ julkaisivat 2018 tutkimuksen, jossa hackmaniittia valmistettiin mikroaaltosynteesillä. Käytetty synteesimenetelmä perustuu mikroaaltoavusteiseen rakenteen muunnokseen materiaalissa (MASC, microwave-assisted structure-conversion). Tutkimuksessa lähtöaineseos (zeoliitti A, MCl ja Na₂SO₄, M: Li⁺, Na⁺ ja K⁺) altistettiin mikroaaltosäteilylle aktiivihiilellä ympäröitynä. Aktiivihiili toimii suskeptorina, ja absorboidessaan mikroaaltoja aktiivihiili muodostaa lämpöä sekä pelkistävän ilmapiirin.²⁵ Pelkistävä kaasukehä aiheutuu aktiivihiilen epätäydellisestä palamisesta, jolloin muodostuu CO-kaasua.²⁶ Norrbo et al.²⁴ selvitti tutkimuksessaan, kuinka nopeasti lämpötila nousee mikroaaltouunissa. Hackmaniitin syntetisointi kiinteän olomuodon synteesillä vaatii 850–900 °C:n lämpötilan, joka saavutettiin mikroaaltouunissa 400 W:n teholla 12–20 minuutissa.

Suosituimmassa synteesitavassa, kiinteän olomuodon synteesissä, kuumennus tapahtuu esimerkiksi vastusuunissa, jolloin ulkoinen lähde kuumentaa näytteen pintaa. Tämä johtaa suureen lämpötilaeroon näytteen pinnan ja ytimen välillä.²⁶ Mikroaaltosynteesin kohdalla kuumennus tapahtuu paikallisesti mikroaaltosäteilyn vuoksi, jolloin lämpötilaerot pinnan ja ytimen välillä tasoittuvat. Tyypillisessä vastusuunissa suoritettu synteesi on kestoiltaan pidempi verrattuna mikroaaltosynteesiin, sillä ytimen ja pinnan lämpötilaerojen vuoksi kokonaisvaltainen näytteen kuumeneminen kestää uunissa pidempään. Tyypillinen uunisynteesi on kestoiltaan muutamasta tunnista kymmeneen tunteihin.²³ Mikroaaltosynteesi on paikallisen kuumennuksen vuoksi nopea ja tehokas kiinteän olomuodon synteesi. Koska synteesiajat ovat lyhyitä, synteesiin kuluu vähemmän energiaa ja tuotteet valmistuvat nopeammin.

Alla (kuva 4) on esitetty poikkileikkauskuva näytteen asetelusta mikroaaltouunin sisälle. Lähtöaineseos asetetaan alumiinioksidista valmistettuun kuppiin, joka ympäröidään aktiivihiilellä.



Kuva 4. Poikkileikkauskuva näytteen asetelusta mikroaaltouunin sisälle.

Yleisimmin hackmaniittia valmistetaan käyttämällä lähtöaineina natriumkloridin ja natriumsulfaatin lisäksi zeoliittia (NaAlSiO₄).^{6,8,9} Zeoliitin kiderakenne on suotuisa hackmaniitin valmistukseen, sillä

hackmaniitin ja zeoliitin rakenteet ovat samankaltaisia. Lähtöaineena käytettynä zeoliitti muodostaa suurimman osan hackmaniitin koostumuksesta. Tällöin kuitenkin ainoastaan natriumkloridi sekä natriumsulfaatti voidaan korvata, tai niiden määrää muuttaa, mikä taas heikentää materiaalin muokattavuutta. Byron et al. julkaisivat vuonna 2021 tutkimuksen, jossa hackmaniittia syntetisoidessa NaCl:n ja NaSO₄:n lisäksi lähtöaineina käytettiin zeoliitin sijasta Al₂O₃:a, SiO₂:a sekä Na₂CO₃:a tai NaOH:a. Kyseisessä tutkimuksessa hackmaniitin valmistus suoritettiin kiinteän olomuodon synteessillä ja selvitettiin synteessin optimaalisia kuumennusaikoja ja –lämpötiloja. Valmistetulla materiaalilla havaittiin hackmaniitille tyypillistä fotoluminesenssia ~460 nm:n aallonpituusalueella, emittoiden sinertävän valkoista valoa. Ensimmäistä kertaa zeoliittomalla hackmaniitilla havaittiin myös valkoista jälkiloistetta ($\lambda_{\text{emissio}} \sim 500 \text{ nm}$), jonka kesto parhaan näytteen osalta oli noin 4 minuuttia. Valkoinen jälkiloiste johtuu Ti³⁺/V_O –parista.⁶ Tutkimuksessa valmistetuista näytteistä vain yhdellä havaitaan silmillä nähtävää tenebresenssiä, absorptiominimin ollessa n. 530–560 nm:n aallonpituusalueella.

1.4. Tämän työn tarkoitus ja tavoite

Tämän tutkimustyön tarkoituksena oli valmistaa hackmaniittia mikroaaltouunisynteessillä ilman zeoliittia lähtöaineena. Mikroaaltosynteessin käyttö vähentäisi synteessin energiankulutusta ja lyhentäisi synteesiaikaa huomattavasti. Kun hackmaniittia voidaan valmistaa käyttämättä zeoliittia lähtöaineena, tulevaisuudessa lähtöaineiden suhteita voidaan kokeilla muuttaa ja alkuaineiden lähteitä korvata muilla yhdisteillä, jolloin saatetaan parantaa materiaalin jo havaittuja ominaisuuksia tai jopa löytää uusia ominaisuuksia. Tämän tutkimuksen aikana selvitettiin optimaaliset synteesiolosuhteet muuttamalla mikroaaltouunin tehoa ja synteessin kestoja, sekä mikroaaltokuumennuksen toistomääriä. Tutkimuksessa selvitettiin myös lähtöaineseoksen joukkoon lisättyjen seosionien vaikutus materiaalin ominaisuuksiin. Lisäksi valmistettiin vertailunäytteet muilla syntetisointimenetelmillä, ja valmistettujen materiaalien ominaisuuksia verrattiin mikroaaltouunissa valmistettujen materiaalien ominaisuuksiin.

2. Kokeellinen osa

2.1. Zeoliittipohjaiset vertailunäytteet ja kokeiluerä

Tutkimuksen alussa valmistettiin vertailunäytteet, joiden lähtöaineina käytettiin zeoliittia, natriumkloridia sekä natriumsulfaattia. Näytteitä valmistettiin kolme kappaletta, sillä saatavilla oli kolmea erilaista zeoliittia: Sigma 4Å (eränumero BCCB8476), Zeochem 3Å (eränumero Z200928P00) ja Zeochem 4Å (eränumero Z190930P01). Lähtöaineita punnittiin stoikiometrinen määrä, ja ne sekoitettiin ja jauhettiin agaattihuhmareessa huolellisesti keskenään. Lähtöaineseos siirrettiin pieneen näytekuppiin, joka asetettiin isompaan astiaan, ja näytekupin ympärille lisättiin

aktiivihiihtä (vrt. kuva 4). Astia asetettiin mikroaaltouunin (Milestone MLS 1200 mega) sisälle, ja uunin asetuksista valittiin tehoksi 440 W ja kestoksi 20 minuuttia. Kun mikroaaltouunin ohjelma oli valmis, näyte irrotettiin kupista ja jauhettiin huolellisesti. Näytteestä otettiin pieni osa talteen, jonka jälkeen loput näytteestä laitettiin takaisin näytekuppiin ja toistettiin synteesi vielä kolme kertaa. Näin valmistettiin neljä näytettä jokaista lähtöainezeoliittia kohtaan. Toistojen välissä otettiin näytteet sen vuoksi, että XRD-mittausten avulla voidaan nähdä lopputuotteen valmistuminen vaihe vaiheelta.

Seuraavaksi valmistettiin samoilla mikroaaltouunin asetuksilla hackmaniittia käyttämättä zeoliittia lähtöaineena. Zeoliitti korvattiin natriumkarbonaatilla, piioksidilla sekä alumiinioksidilla.²⁷ Tämän syntetisoinnin tarkoituksena oli selvittää, voidaanko hackmaniittia valmistaa mikroaaltouunissa ilman zeoliittia lähtöaineena. Synteesi suoritettiin samalla tavoin kuin aiemmin: lähtöaineita punnittiin stoikiometrinen määrä, ja ne sekoitettiin ja jauhettiin agaattihuhmareessa huolellisesti. Punnittu lähtöaineseos jaettiin kolmeen astiaan, ja näin valmistettiin kolme keskenään samanlaista erää, jotta voidaan tutkia synteessin toistettavuutta. Mikroaaltouunin ohjelmaan valittiin samat asetukset kuin zeoliittipohjaisillekin näytteille (440 W, 4 x 20 minuuttia), ja ensimmäisen erän osalta näytettä otettiin talteen jokaisen syklin jälkeen, jotta voidaan verrata toistojen vaikutusta hackmaniitin muodostumiseen.

2.2. Tehosarja

Edellisten synteisien tuloksista saatiin selville, että näytteet, joiden lähtöaineena ei käytetty zeoliittia, sisältävät hackmaniittia. Näin voidaan siis todeta, että hackmaniitin valmistus mikroaaltouunissa ilman zeoliittilähtöainetta on mahdollista. Tuloksia käsitellään yksityiskohtaisemmin kappaleessa 3.1. Seuraavaksi selvitettiin optimaaliset synteesiolosuhteet hackmaniitin syntetisoinnille mikroaaltouunissa. Asetusten kokeilu aloitettiin mikroaaltouunin tehon säätämisestä.

Lähtöaineita (Na_2CO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , NaCl ja Na_2SO_4) punnittiin stoikiometrinen määrä, ne sekoitettiin ja jauhettiin huolellisesti agaattihuhmareessa, ja siirrettiin näytekuppeihin. Mikroaaltouunin asetuksia muutettiin pitämällä synteessin kesto samana kuin aiemmin (20 minuuttia), mutta tehoksi valittiin 360–500 W käyttäen 20 W:n askelta eri näytteiden välillä. Toistokertojen jälkeen näytettä ei otettu talteen, vaan jauhamisen jälkeen näyte asetettiin takaisin näytekuppiin ja toistettiin mikroaaltolämmitys vielä 3 kertaa.

2.3. Aikasarja

Edellisten synteisien tuloksista saatiin selville, että 460 W on paras teho synteessin suorittamiseen. Nämä tulokset käsitellään myöhemmin kappaleessa 3.2. Seuraavaksi selvitettiin optimaalinen synteessin kesto sekä toistojen/sykliden määrä.

Näytteiden valmistus suoritettiin samalla tavalla kuin aiemmin: lähtöaineet punnittiin, sekoitettiin ja jauhettiin, jonka jälkeen lähtöaineseos siirrettiin näytekupissa mikroaaltouuniin. Nyt mikroaaltouunin

asetuksiksi valittiin tehoksi 460 W ja synteesin kestoa muutettiin näytteiden välillä. Synteesi suoritettiin käyttämällä seuraavia kestoajoja: 15 min, 17,5 min, 20 min, 22,5 min, 25 min, 27,5min, 30 min ja 35 min. Jokainen näyte käytettiin mikrossa neljä kertaa, ja toistojen välissä näyte irrotettiin kupista ja jauhettiin. Ennen seuraavaa toistoa pieni osa näytettä otettiin talteen, jotta voitiin tutkia toistokertojen vaikutusta näytteen rakenteeseen ja optisiin ominaisuuksiin.

2.4. Seostussarja

Teho- ja aikasarjan tulosten perusteella tutkimusta jatkettiin lisäämällä lähtöaineseoksen joukkoon muita alkuaineita, ja suorittamalla synteesi parhaiksi todetuilla mikroaaltouunin asetuksilla. Mikroaaltouunin tehona käytettiin 460 W ja kestonä sekä 2 x 15 minuuttia että 2 x 30 minuuttia. Aiempien sarjojen tuloksia käsitellään tarkemmin kappaleissa 3.2. ja 3.3. Aikasarjan osalta näytteet 15min_2 ja 30min_2 olivat melko tasaisia, ja tästä syystä seostussarjassa valmistettiin näytteitä käyttäen molempia synteesin kestoajoja, jotta voidaan määrittää paremmuusjärjestys varmemmin. Seostusatomia lisättiin lähtöaineseoksen joukkoon 2 mol%, 4 mol% ja 6 mol%, jotta voidaan vertailla seosatomien määrän vaikutusta ominaisuuksiin. Seosatomina käytettiin titaania (TiO_2), rautaa (Fe_2O_3), kromia (Cr_2O_3), mangaania ($\text{MnO}_{1,99}$) ja litiumia (LiCl).

Näytteet valmistettiin samalla tavalla kuin aiemminkin, mutta nyt lähtöaineseoksen joukkoon lisättiin edellä mainittuja yhdisteitä. Lähtöaineet punnittiin, sekoitettiin ja jauhettiin huolellisesti agaattihuhmareessa ja siirrettiin mikroaaltouuniin aktiivihilen ympäröimänä.

2.5. Vertailusarja

Tutkimuksen loppupuolella valmistettiin vielä vertailunäytteet käyttämällä muita synteesimenetelmiä. Seostussarjan tulosten (käsitellään myöhemmin kappaleessa 3.4) perusteella valittiin kolme parasta näytettä, ja valmistettiin samanlaiset näytteet kiinteän olomuodon synteesillä vastusuunissa sekä hydrotermisellä synteesimenetelmällä.

Kiinteän olomuodon synteesissä lähtöaineina käytettiin samoja aineita kuin mikroaaltosynteesissä; SiO_2 , Na_2CO_3 , NaCl , Na_2SO_4 ja Al_2O_3 . Lähtöaineita punnittiin stoikiometrinen määrä, ja ne sekoitettiin ja jauhettiin agaattihuhmareessa huolellisesti. Kiinteän olomuodon synteesi suoritettiin vastusuunissa käyttäen olosuhteita, jotka Byron et al.²⁷ totesivat parhaiksi zeoliittoman hackmaniitin valmistamiseen. Näin ollen näytteitä kuumennettiin 900 °C:n lämpötilassa 72 tuntia normaalissa huoneilmassa, kuumennusnopeutena 3 °C minuutissa. Näytteiden annettiin viilentyä normaaliin huonelämpötilaan, jonka jälkeen näytteet jauhettiin ja siirrettiin takaisin uuniin. Näytteitä kuumennettiin 850 °C:n lämpötilassa 2 tuntia pelkistävässä kaasukehässä, kuumennusnopeutena 20 °C:tta minuutissa. Pelkistävässä kaasukehässä käytettiin kaasuseosta, jossa 10 % on vetykaasua (H_2) ja 90 % on typpikaasua (N_2). Tämän jälkeen näytteiden annettiin taas jäähtyä normaaliin huonelämpötilaan.

Hydrotermisessä synteesissä lähtöaineina käytettiin SiO_2 :a, NaAlO_2 :a, NaCl :a, Na_2SO_4 :a sekä seostettujen näytteiden osalta samoja seosatomia kuin seostussarjassa (kts. kappale 2.4.). Hydroterminen synteesi aloitettiin punnitsemalla stoikiometrinen määrä lähtöaineita ja sekoittamalla ja jauhamalla nämä huolellisesti. Tämän jälkeen joukkoon lisättiin pieni määrä (n. 5 ml) vettä, ja näytteet siirrettiin autoklaaveihin. Autoklaavit asetettiin lämpökaappiin $180\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilaan, jossa niiden annettiin olla koskemattomina 48 tuntia. Tämän jälkeen seos siirrettiin laakeaan astiaan ja kuivattiin $60\text{ }^\circ\text{C}$:ssa yön yli. Näytteistä otettiin pieni osa talteen XRD-mittauksia varten, jonka jälkeen näytteet pelkistettiin samalla tavalla kuin aiemmin: näytteet kuumennettiin $850\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa 2 tuntia pelkistävässä kaasukehässä ($10/90\text{ }\%$ H_2/N_2), jonka jälkeen näytteiden annettiin jäähtyä ennen kuin valmiit näytteet jauhettiin huumareessa.

2.6. CaCl_2 -sarja

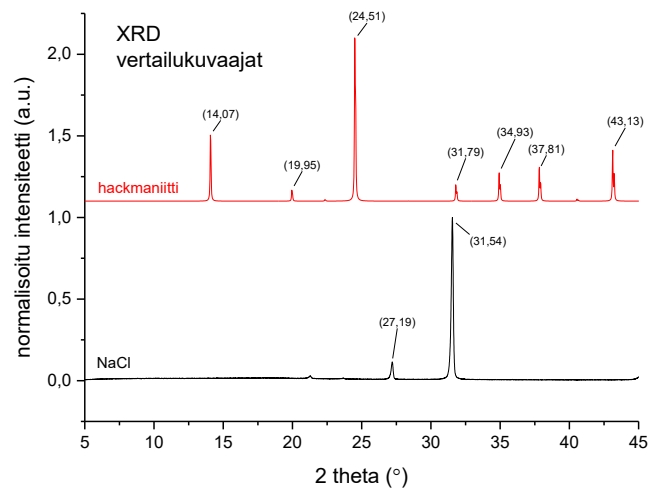
Tutkimuksen loppupuolella mikroaaltouunin laitevikojen vuoksi tutkimusta jatkettiin kiinteän olomuodon synteesillä uunissa. Valmistettiin sarja zeoliittomia hackmaniitteja, joissa osa natriumkloridista on korvattu kalsiumkloridilla. Näytteitä valmistettiin neljä kappaletta, joissa $0\text{ mol}\%$, $11\text{ mol}\%$, $18\text{ mol}\%$ ja $39\text{ mol}\%$ natriumkloridin ainemäärästä korvattiin CaCl_2 :lla. Lähtöaineina käytettiin siis seuraavia yhdisteitä: SiO_2 , Na_2CO_3 , NaCl , CaCl_2 , Al_2O_3 ja Na_2SO_4 . Synteesi suoritettiin uunissa samalla tavalla ja samoilla parametreilla kuin vertailusarjan kiinteän olomuodon synteesi, eli ensin lähtöaineseos kuumennettiin $900\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa 72 tuntia normaalissa huoneilmassa, kuumennusnopeutena $3\text{ }^\circ\text{C}$:tta minuutissa. Näytteiden annettiin jäähtyä normaaliin huonelämpötilaan, jonka jälkeen näytteet jauhettiin ja siirrettiin takaisin uuniin. Näytteitä kuumennettiin $850\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa 2 tuntia pelkistävässä kaasukehässä ja kuumennusnopeutena käytettiin $20\text{ }^\circ\text{C}$:tta minuutissa. Pelkistävänä ilmapiirinä käytettiin Formier10 –kaasua, jossa on $10\text{ }\%$ vetykaasua (H_2) ja $90\text{ }\%$ typpikaasua (N_2). Tämän jälkeen näytteiden annettiin vapaasti jäähtyä takaisin normaaliin huonelämpötilaan.

2.7. Karakterisointimenetelmät

2.7.1. Jauheröntgendiffraktio (X-ray powder diffraction, XRD)

Näytteiden puhtautta ja rakennetta tutkittiin XRD:n avulla. Mitattuja kuvaajia verrataan PDF-4+ tietokannasta löytyvään hackmaniitin vertailudataan (PDF-4+ [04-017-7136]). Mittauksiin käytetty laite on Huber G670, jonka säteilynä toimii kuparin $\text{K}_{\alpha 1}$ -säteily ($\lambda = 1,54060\text{ \AA}$). Säteilytyksen kestoksi valittiin 15 minuuttia, ja detektorin kuva luettiin 10 kertaa. Osa mittauksista (erittely liitteenä 1) suoritettiin myös laitteella Panalytical Aeris, jonka säteilynä toimii kuparin $\text{K}_{\alpha 1,2}$ -säteily ($\lambda = 1,54060\text{ \AA}$ ($\text{K}_{\alpha 1}$) ja $\lambda = 1,5444\text{ \AA}$ ($\text{K}_{\alpha 2}$)). Alla (kuva 5) on esitetty vertailukuvaajat hackmaniitille sekä natriumkloridille, ja näihin kuvaajiin tullaan viittaamaan myöhemmin valmistettujen näytteiden

tuloksia käsiteltäessä. Hackmaniitin kuvaajassa intensiivisin heijastus on kohdassa $24,5^\circ$, eli tämän heijastuksen toivotaan löytyvän myös valmistettujen näytteiden XRD-kuvaajista.



Kuva 5. Hackmaniitin ja natriumkloridin XRD-vertailukuvaajat. Hackmaniitin data PDF-4+ [04-017-7136], NaCl:n vertailukuvaaja on itse mitattu käytetystä lähtöainena natriumkloridista.

2.7.2. Röntgenfluoresenssi (X-ray fluorescence, XRF)

Valmistettujen näytteiden alkuainekoostumusta tutkittiin röntgenfluoresenssimittausten avulla. Käytetty laite on PANalytical Epsilon 1 ja tutkimuksissa käytettiin Na 1h –ohjelmaa. Na 1h –ohjelma koostuu neljästä mittauksesta, joiden asetukset on esitetty alla (taulukko 1). Tulosten kvantifioinnissa käytetään automaattista dekonvoluutiota, joka perustuu laitteen omaan Omnian-kalibraatioon sekä oletukseen, että näyte on jauhetta (Loose powder mylar 36).

Taulukko 1. XRF-mittauksissa käytetyn Na 1h –ohjelman asetukset.

Mittaus	Kiihdytysjännite /kV	Suodin	Detektorin moodi	Mittausaika / s	Mittausalue / eV
1	50	Ag	normaali	120	2-34
2	50	Cu (500 μm)	normaali	300	2-34
3	12	Al (500 μm)	korkea resoluutio	180	automaattinen
4	10	-	korkea resoluutio	3000	0,9-4

2.7.3. Luminesenssi / jälkiloiste

Näytteiden luminesenssia tutkittiin mittaamalla näytteiden fotoluminesenssispektrit. Käytetty laite on Varian Cary Eclipse Fluorescence –spektrometri, sisältäen Hamamatsu R928 valomonistinputken. Mittauksissa käytettiin fosforesenssiohjelmaa seuraavilla parametreilla: viiveenä 0,1 ms, mittausikkunana 5 ms, viritysrakona 10 nm ja emissiorakona 2,5 nm, valomonistinputken jännitteenä 800 V (high), askelkokona 0,2 nm. Jälkiloistemittaukset suoritettiin samalla laitteistolla, käyttäen bio-/kemiluminesenssiohjelmaa seuraavilla parametreilla: viiveenä 0,1 ms, emissiorakona 20 nm, valomonistinputken jännitteenä 800 V (high), askelkokona 1,0 nm. Näytettä säteilytettiin UV-lampulla (254 nm, 302 nm ja 365 nm) 5 minuuttia ennen mittauksen suorittamista.

Osa luminesenssimittauksista (erittely liitteenä 2) suoritettiin käyttäen laitetta Edinburgh Instruments FLS1000 seuraavilla parametreilla: viritysrakona 0,5 nm, emissiorakona 0,5 nm, datavälinä 0,5 nm.

2.7.4. Luminanssi / jälkiloisteen sammuminen

Näytteiden jälkiloisteen sammumista tutkittiin luminanssimittauksilla. Valmistettuja näytteitä säteilytettiin UV-lampulla (254 nm, 302 nm ja 365 nm) ensin 5 minuuttia, jonka jälkeen mitattiin sekunnin välein näytteen luminanssi eli materiaalin pinnalta lähtevän valon voimakkuus. Luminanssin SI-järjestelmän mukainen mittayksikkö on kandela per neliömetri (cd/m^2). DIN 67510 –standardin mukaan on sovittu emission keston määräytyvän sen mukaan, kuinka kauan loisteelta kestää pudota alle rajan $0,32 \text{ mcd}/\text{m}^2$. Tämä raja vastaa 100-kertaisesti pimeään tottuneen silmän herkkyyttä.

2.7.5. Termoluminesenssi

Näytteen kykyä varastoida optista energiaa tutkittiin termoluminesenssimittauksilla, jossa näytteet altistetaan UV-säteilylle (254 nm, 302 nm ja 365 nm) 5 minuutin ajan, ja yhden minuutin viiveen jälkeen suoritetaan mittaus. Käytetty laite on Mikrolab Laboratory Reader-Analyser RA'04 ja mittauksissa valittiin lämmitysnopeudeksi $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$.

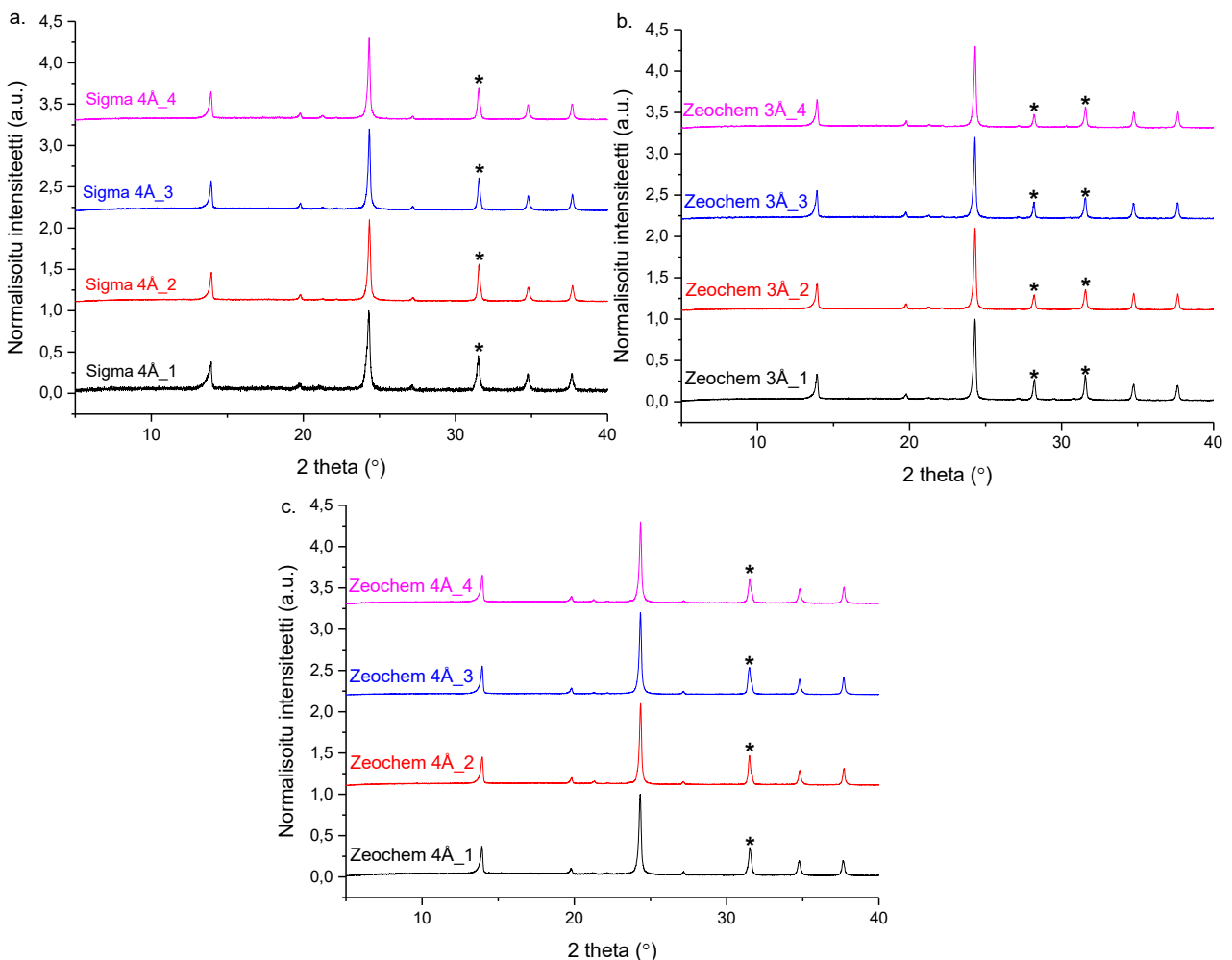
2.7.6. Reflektanssi / tenebresenssi

Näytteiden kykyä absorboida valoa tutkittiin suorittamalla reflektanssimittaukset. Näytteiden väriin vaihto-ominaisuutta (tenebresenssiä) tutkittiin suorittamalla samat mittaukset 5 minuutin UV-säteilyaltistuksen jälkeen. Mittauksissa käytetty laite on Avantes AvaSpec-ULS2048CL-EVO. Reflektanssin vertailuun käytetty valkoinen väri mitattiin normaalista tulostuspaperista, ja musta vertailuväri mitattiin pimeässä huoneessa. Tenebresenssiä tutkittaessa valkoinen vertailu otettiin näytteestä ennen säteilytystä, jotta nähdään UV-säteilyn vaikutus näytteen väriin. Mittaukset suoritettiin 60 W:n hehkulampun valossa.

3. Tulokset

3.1. Zeoliittipohjaiset vertailunäytteet ja kokeiluerä

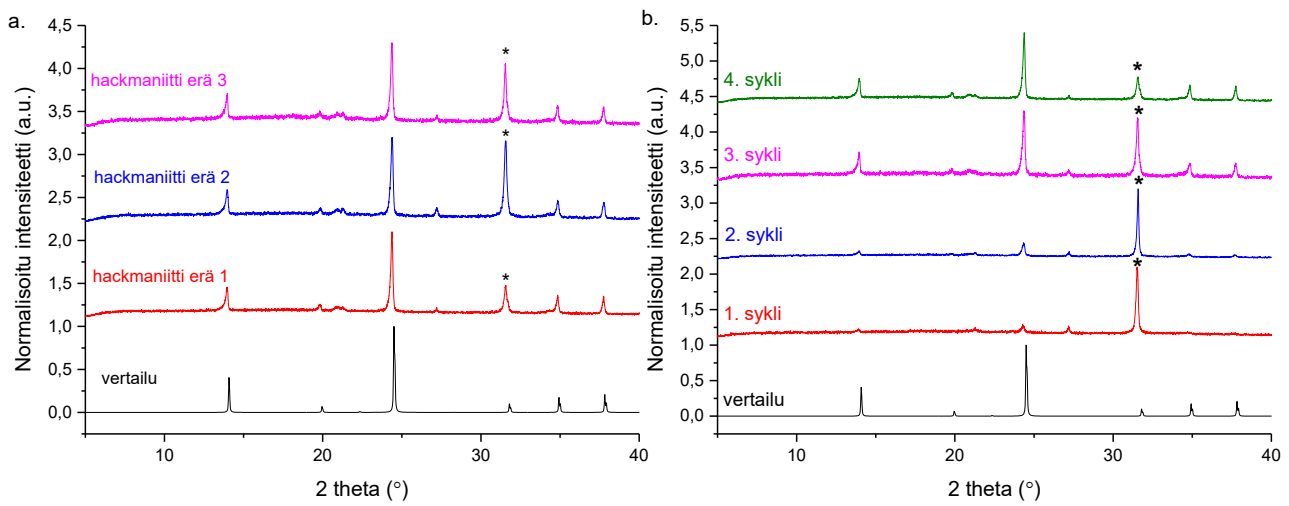
Zeoliittipohjaisten näytteiden XRD-kuvaajista (kuva 6) voidaan osoittaa näytteiden sisältävän hackmaniittia, sillä verrattaessa hackmaniitin XRD-vertailukuvaajaan (kuva 5), kuvaajissa on heijastukset samoissa kohdissa: 14° , $24,5^\circ$, 35° ja 38° . Heijastukset kohdissa 27° ja $31,5^\circ$ viittaavat siihen, että tuotteessa on NaCl-lähtöainejäämiä. Jokaisessa kuvassa a–c kyseisen sarjan (esim. Sigma 4Å –näytteet 1–4) normalisoidut kuvaajat ovat lähes identtiset, josta voidaan päätellä, ettei mikroaaltolämmityskertojen määrällä ole varsinaisesti merkittävää vaikutusta. Eli jo ensimmäisellä mikroaaltolämmityskerralla on muodostunut hackmaniittia, eivätkä synteessin toistot muodosta lopputuotetta merkittävästi enempää.



Kuva 6. Zeoliittipohjaisten vertailunäytteiden XRD-kuvaajat näytteille Sigma 4Å_{1–4} (a), Zeochem 3Å_{1–4} (b) ja Zeochem 4Å_{1–4} (c). *:llä on merkitty NaCl:n heijastukset.

Zeoliittittoman hackmaniitin kokeiluerien XRD-kuvaajista (kuva 7a) nähdään, että muodostunut tuote on hackmaniittia. Erien välillä ei XRD-mittausten tuloksissa ole merkittävää eroa, joten mikroaaltosynteesin toistettavuus on tässä tapauksessa hyvä. Kaikkien näytteiden kuvaajissa on

heijastus kohdassa $31,5^\circ$, joten kaikki näytteet sisältävät epäpuhtautena NaCl-jäämiä. Aiemmin huomattiin (kuva 6), miten zeoliittipohjaisten vertailunäytteiden kohdalla hackmaniitin rakenne muodostuu jo ensimmäisellä mikroaaltolämmityksellä. Kun zeoliittittoman hackmaniitin muodostumista vertaillaan sykli kerrallaan, kuvaajista (kuva 7b) nähdään, miten kohdassa $24,5^\circ$ olevan heijastuksen intensiteetti kasvaa toistokertojen lisääntyessä, eli hackmaniittia muodostuu lisää toistokertojen lisääntyessä. Samalla huomataan kohdassa $31,5^\circ$ olevan heijastuksen intensiteetin pienentyvän. Tämä taas tarkoittaa sitä, että lähtöaineena käytetyn vapaan natriumkloridin määrä näytteessä vähenee.



Kuva 7. XRD-kuvaajat valmistetuille zeoliittittomille hackmaniittieräille (a) sekä ensimmäisen erän toistokertoille (b). Kuvissa myös hackmaniitin vertailukuvaajat (PDF-4+ [04-017-7136]). *:llä on merkitty NaCl:n heijastukset.

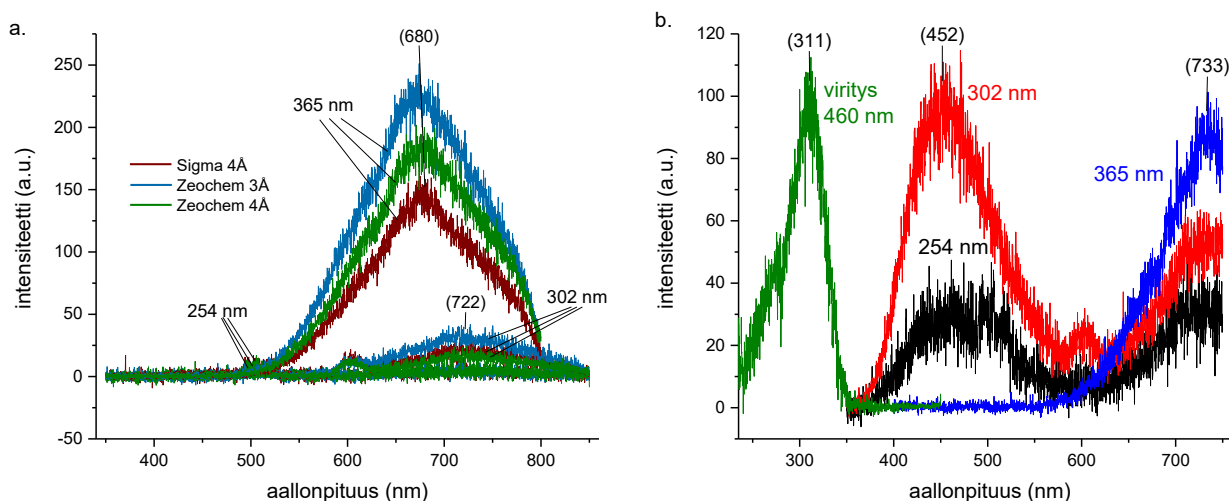
Näytteiden alkuainekoostumuksia tutkittiin XRF-mittauksilla (taulukko 2). Tulosten mukaan näytteet sisältävät magnesiumia, mutta tämän voidaan olettaa olevan virheellinen tulos johtuen mahdollisesti matalan signaalin aiheuttamasta epävarmuudesta ja laitteen automaattisesta dekonvoluutioaliohjelmasta. Zeochem 3\AA -näyte sisältää mittausten mukaan myös n. 20 % kaliumia, mikä johtuu lähtöaineena käytetyn 3\AA -seulojen kaliumpitoisuudesta. Kyseisessä näytteessä on mittausten perusteella vain n. 4 % natriumia, joka on mahdollisesti virheellinen tulos, koska natriumin signaali on juuri laitteen toiminta-alueen rajalla. Loput tuloksista ovat odotetun kaltaisia, sillä tuloksista huomataan, että näytteet koostuvat natriumista, alumiinista, piistä, rikistä sekä kloorista. Hackmaniitin rakennekaava on $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$, joten saatu tulos on odotetun kaltainen.

Sama odotettu tulos huomataan myös zeoliittittoman hackmaniitin XRF-mittausten tuloksista (taulukko 2). Myös nämä näytteet sisältävät mittausten mukaan magnesiumia, mutta tämän voidaan olettaa olevan virheellinen tulos. Jokainen näyte sisältää myös pienet määrät rautaa ja kromia, joiden voidaan olettaa olevan epäpuhtauksia.

Taulukko 2. Vertailunäytteiden ja zeoliittivapaiden kokeiluerien alkuainekoostumukset prosentteina.

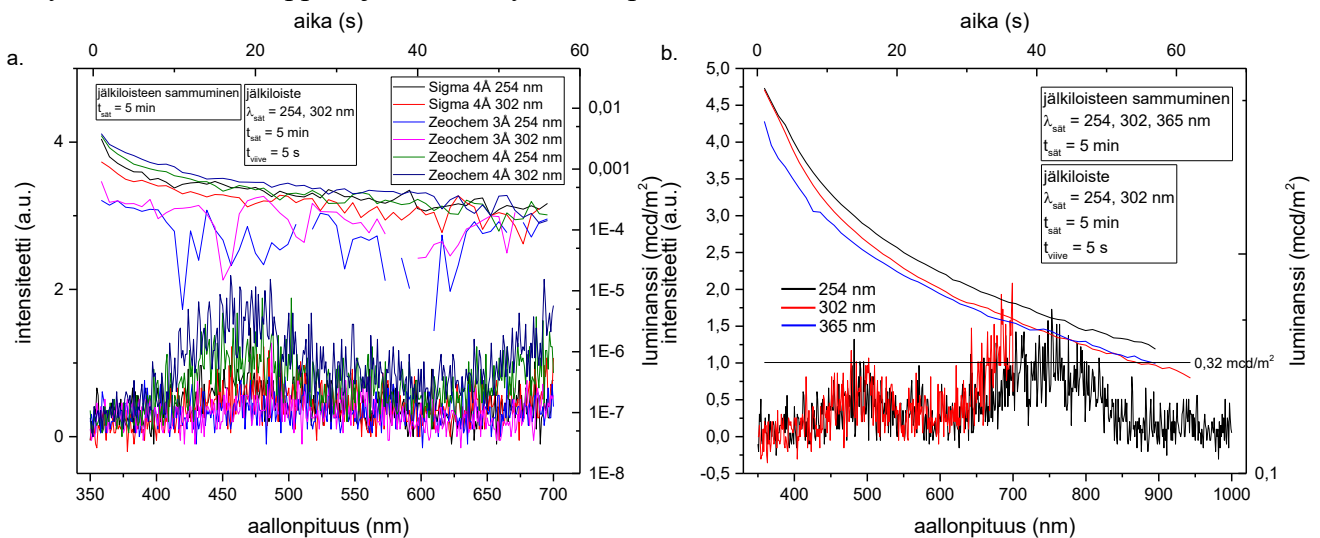
	Sigma 4Å	Zeochem 3Å	Zeochem 4Å	zeoliititon erä 1	zeoliititon erä 2	zeoliititon erä 3
Na	28,57	3,92	17,55	40,81	22,88	23,48
Mg	17,93	11,62	15,65	18,15	21,02	17,08
Al	11,63	11,98	13,71	9,37	9,43	10,99
Si	16,52	18,97	20,57	14,53	13,87	17,20
S	1,70	2,17	2,19	0,64	0,95	0,75
Cl	23,46	30,50	30,20	15,37	31,59	29,02
K	0,00	20,53	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,05	0,08	0,06	0,75	0,17	1,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,23	0,05	0,35

Zeoliittipohjaisten näytteiden luminesenssispektrit mitattiin käyttäen viritysaallonpituuksina 254 nm, 302 nm ja 365 nm (kuva 8a), koska nämä aallonpituudet vastaavat tavallisten laboratorio-UV-lamppujen aallonpituuksia. Jokaisessa spektrissä esiintyy huippu, joka aiheutuu viritysaallonpituuden monikerrasta. Emissiospektreissä, joiden viritysaallonpituutena käytettiin 302 nm, havaitaan lisäksi huippu n. 720 nm kohdalla jokaisella näytteellä. Luonnollisella hackmaniitilla on havaittu vastaavanlainen emissio, ja sen on päätelty johtuvan näytteen sisältämästä raudasta.^{4,7} XRF-mittausten perusteella (taulukko 2) näytteet sisältävät pienen määrän rautaa. Spektreissä, joiden viritysaallonpituutena käytettiin 365 nm, havaitaan jokaisen näytteen osalta intensiivinen huippu kohdassa 670–680 nm, joka myös luultavasti johtuu näytteiden sisältämästä raudasta⁶ (taulukko 2). Zeoliittottomien näytteiden osalta optisia ominaisuuksia tutkittiin vain ensimmäisen erän osalta. Tämän näytteen osalta emissiospektreissä (kuva 8b) korkein intensiteetti on kohdassa 450–460 nm, kun viritysaallonpituutena käytettiin 302 nm. Tämä huippu ja sen viritysspektri ovat tyypillisiä hackmaniitille, toisin kuin punainen loiste (huippu kohdassa 650–750 nm). Tämä huippu saattaa johtua näytteen sisältämästä raudasta ja/tai kromista⁶ (taulukko 2).



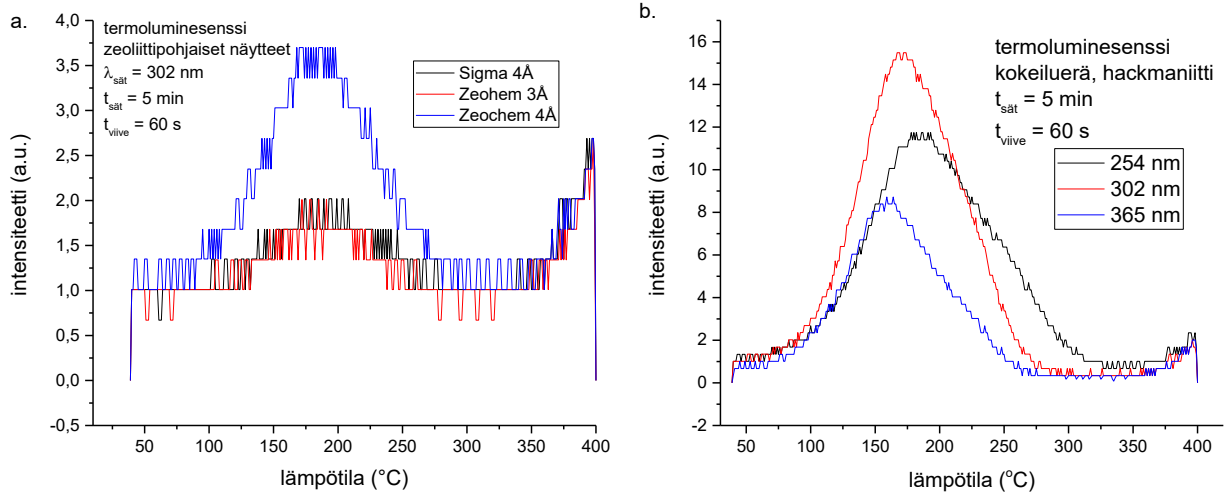
Kuva 8. Zeoliittipohjaisten sekä zeoliittottomien näytteiden luminesenssispektrit.

Zeoliittipohjaisten näytteiden jälkiloistetta tutkittiin mittaamalla emissiospektrit (kuva 9a) 5 minuutin UV-säteilyaltistuksen ja 10 sekunnin viiveen jälkeen. Spektrien intensiteetit ovat erittäin matalia, mutta pienet huiput ovat havaittavissa aallonpituusalueilla 460 nm ja 700 nm. Jälkiloisteen sammumiskäyristä (kuva 9a) huomataan, että millään näytteellä ei ole merkittävää jälkiloistetta edes mittausta aloitettaessa, viritysaallonpituudesta huolimatta. Tämä oli odotettavissa näytteiden jälkiloistespektrien ollessa melko huonoja. Kokeiluerän näytteen jälkiloistespektri on esitettyä alla (kuva 9b). 302 nm:n jälkiloistespektrin data loppuu 700 nm:iin mittauksessa asetettujen parametrien vuoksi. Kuten zeoliittipohjaisillakin näytteillä, myös tämän näytteen jälkiloistespektrit ovat melko heikkoja intensiteetiltään. Pienet huiput ovat kuitenkin havaittavissa samoilla aallonpituusalueilla kuin zeoliittipohjaisillakin näytteillä. Zeoliittittoman näytteen luminanssimittauksissa (kuva 9b) ei havaita merkittävää vaikutusta viritysaallonpituuden osalta, mutta paras tulos saavutettiin käytettäessä UV-lamppua, jonka säteilyn aallonpituus on 254 nm.



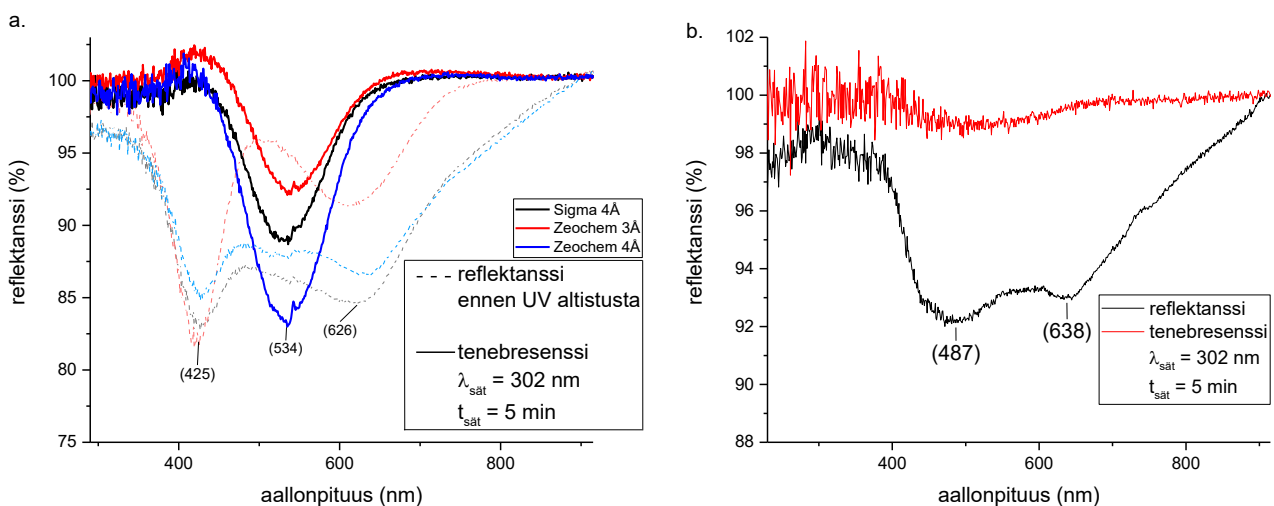
Kuva 9. Zeoliittipohjaisten (a) ja zeoliittittomien (b) näytteiden jälkiloiste- ja luminanssikuvaajat.

Termoluminesenssikuvaaajista (kuva 10) huomataan kaikkien zeoliittipohjaisten näytteiden kuvaajassa olevan huippu kohdassa 180 °C kun viritysaallonpituutena käytettiin 302 nm. Näytteellä Zeochem 4Å on näistä intensiivisin huippu. Zeoliittittoman näytteen termoluminesenssikuvaaajan (kuva 10b) huippu on samassa kohdassa kuin zeoliittipohjaisten näytteiden kuvaajien huiput, ja paras intensiteetti saavutettiin käyttäen viritysaallonpituutena 302 nm. Zeoliittittoman näytteen kuvaajien intensiteetit ovat huomattavasti korkeampia verrattuna zeoliittipohjaisten näytteiden kuvaajien intensiteetteihin.



Kuva 10. Zeoliittipohjaisten (a) ja zeoliittittomien (b) näytteiden termoluminesenssikuvauajat.

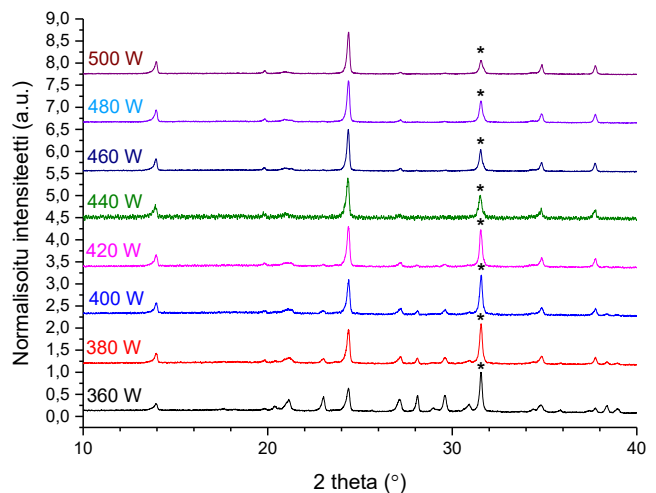
Zeoliittipohjaisten näytteiden reflektanssia tutkittiin sekä hehkulampun valossa ilman viritystä että UV-säteilyaltistuksen jälkeen (kuva 11a). Yhtenäisellä viivalla piirretyistä kuvaajista nähdään siis, miten näyte muuttaa väriä UV-säteilyn vaikutuksesta. Näytteiden absorptiomaksimit ovat lähes samassa kohdassa keskenään (530–540 nm aallonpituusalueella). Zeoliittittoman näytteen reflektanssikuvaajat on esitettyä alla (kuva 11b). 60 W:n hehkulampun valossa mitatussa reflektanssikuvaussa (musta käyrä) absorptiominiimi on kohdassa 480 nm, joka poikkeaa zeoliittipohjaisten näytteiden tuloksista (kuva 11a). Kokeiluerän näytteellä (punainen käyrä) ei havaita juurikaan tenebresenssiä. Pieni laakso kuitenkin voidaan havaita kohdassa n. 530 nm, eli samassa kohdassa kuin vertailunäytteiden absorptiomaksimit.



Kuva 11. Zeoliittipohjaisten (a) ja zeoliittittomien (b) näytteiden reflektanssikuvaajat ennen ja jälkeen UV-altistuksen.

3.2. Tehosarja

Tehosarjan näytteiden jauheröntgen-diffraktiokuvaajista (kuva 12) huomataan, että näytteiden kuvaajien välillä ei ole merkittävää eroa. Kaikkien näytteiden kuvaajissa on heijastus kohdassa $24,5^\circ$, eli näytteet sisältävät hackmaniittia (vrt. kuva 5). Jokaisessa kuvaajassa on heijastus myös kohdassa $31,5^\circ$, joka johtuu lähtöaineena käytetyn natriumkloridin ylijäämästä. Näytteiden 360 W–400 W kuvaajissa on lisäksi ylimääräisiä heijastuksia kohdissa 28° , $29,5^\circ$ ja 31° , mikä viittaa epäpuhtauksiin



Kuva 12. Tehosarjan jauheröntgendiffraktiokuvaajat. Epäpuhtautena esiintyvien NaCl-lähtöainejäämien piikit merkitty *-merkillä.

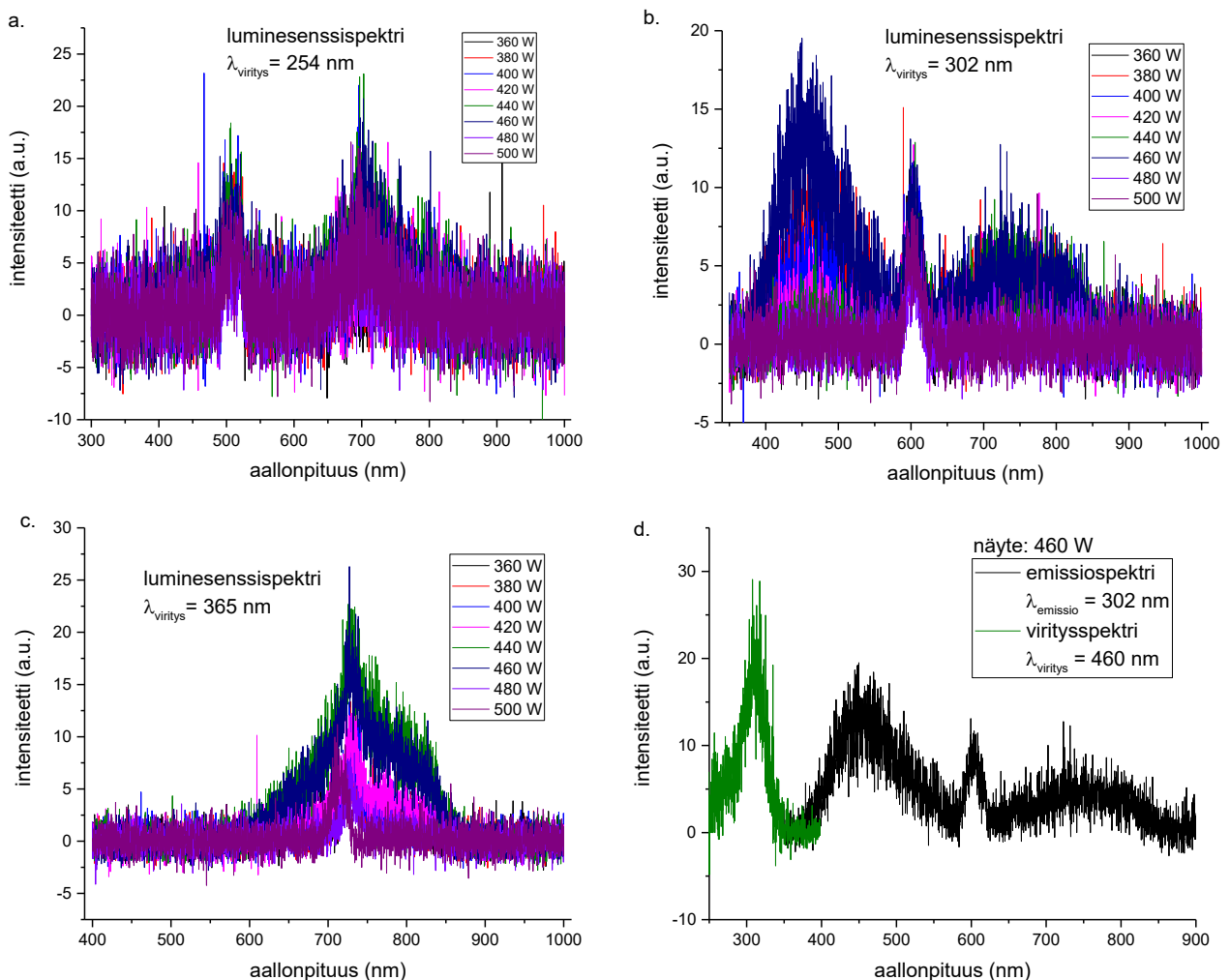
kyseisissä näytteissä. Näitä epäpuhtauksia ei analysoitu tarkemmin, koska korkeammilla tehoilla niitä ei enää havaittu. Kyseessä olevat näytteet syntetisoitiin käyttäen alhaista tehoa, joten epäpuhtauksien määrästä voidaan päätellä tämän tehon olevan riittämätön. Hackmaniittia muodostuu kyseisillä tehomäärillä, mutta suurempi teho tuottaa puhtaampaa lopputuotetta.

Tehosarjan näytteiden alkuainekoostumukset on esitetty alla (taulukko 3). Kuten oli odotettavissa, kaikki näytteet sisälsivät natriumia, alumiinia, piitä, rikkiä ja klooria. Näiden lisäksi huomataan näytteiden sisältävän magnesiumia n. 20 %, jonka voidaan olettaa olevan mittausvirhe, sillä lähtöaineet eivät sisällä magnesiumia. Kaikki näytteet sisälsivät myös pienet määrät rautaa ja kromia, joiden voidaan olettaa olevan epäpuhtauksia.

Taulukko 3. Tehosarjan näytteiden alkuainekoostumukset prosentteina.

	360 W	380 W	400 W	420 W	440 W	460 W	480 W	500 W
Na	30,31	16,83	13,86	21,54	40,81	27,42	16,24	32,27
Mg	22,02	19,90	18,80	20,76	18,15	20,02	17,64	17,98
Al	8,44	10,24	10,98	10,40	9,37	10,92	11,60	11,52
Si	12,98	14,91	16,72	15,29	14,53	16,43	17,39	17,70
S	0,69	0,48	0,52	0,48	0,64	0,33	0,89	0,55
Cl	23,79	35,34	36,21	30,08	15,37	23,73	32,99	16,97
Fe	1,20	1,54	1,91	0,94	0,75	0,74	2,12	2,02
Cr	0,35	0,50	0,65	0,36	0,23	0,26	0,63	0,65

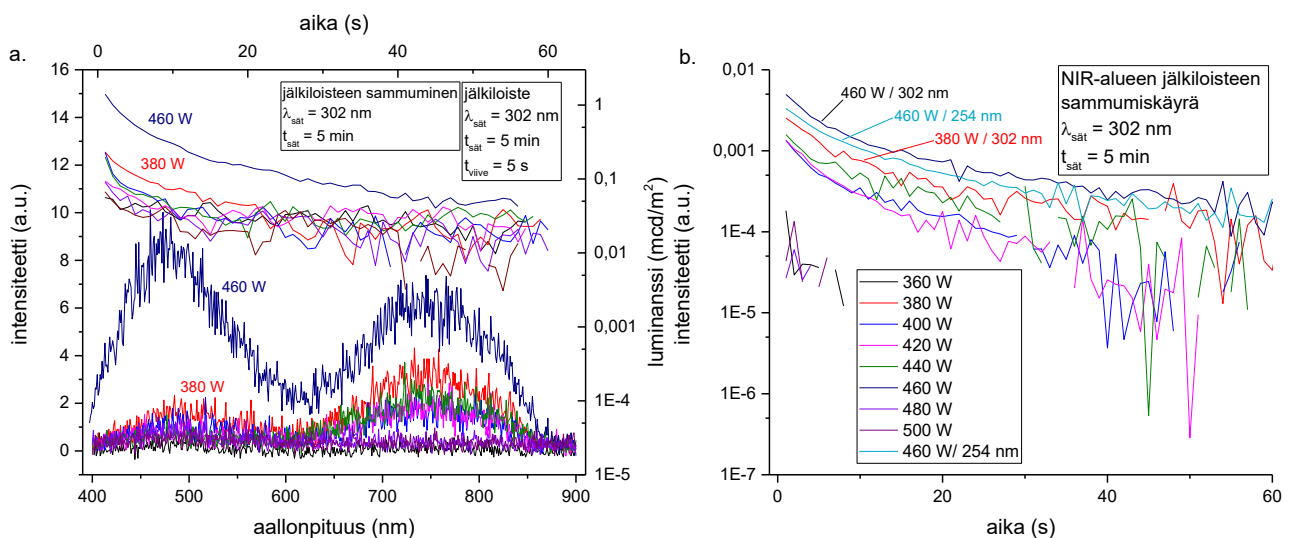
Valmistettujen näytteiden luminesenssia tutkittiin mittaamalla emissiospektrit sekä yhden näytteen viritysspektri. Spektrit ovat esitetty alla (kuva 13). Kuvaajissa huippujen intensiteetit ovat melko huonot, ja osalla näytteistä ei havaita huippua ollenkaan. Jokaisessa kuvaajassa havaitaan terävämpi huippu käytetyn viritysaallonpituuden monikerran kohdalla. Esimerkiksi mittausten, joissa viritysaallonpituutena käytettiin 302 nm:a, kuvaajissa (kuva 13b) havaitaan terävämpi huippu kohdassa 604 nm. Parhaat intensiteetit saatiin mitattua käyttämällä virityssäteilyn aallonpituutena 302 nm, jolloin kuvaajassa nähdään emissiovyö n. 460 nm:n kohdalla. Selkeästi parhaat tulokset olivat näytteellä, jonka synteesi suoritettiin käyttäen tehoa 460 W. Kyseisen näytteen emissio- ja viritysspektri on esitetty alla (kuva 13d).



Kuva 13. Tehosarjan näytteiden emissiospektrit käytetyn virityssäteilyn mukaan: 254 nm (a), 302 nm (b) ja 365 nm (c). Näytteen 460 W viritysspektri sekä paras emissiospektri (d).

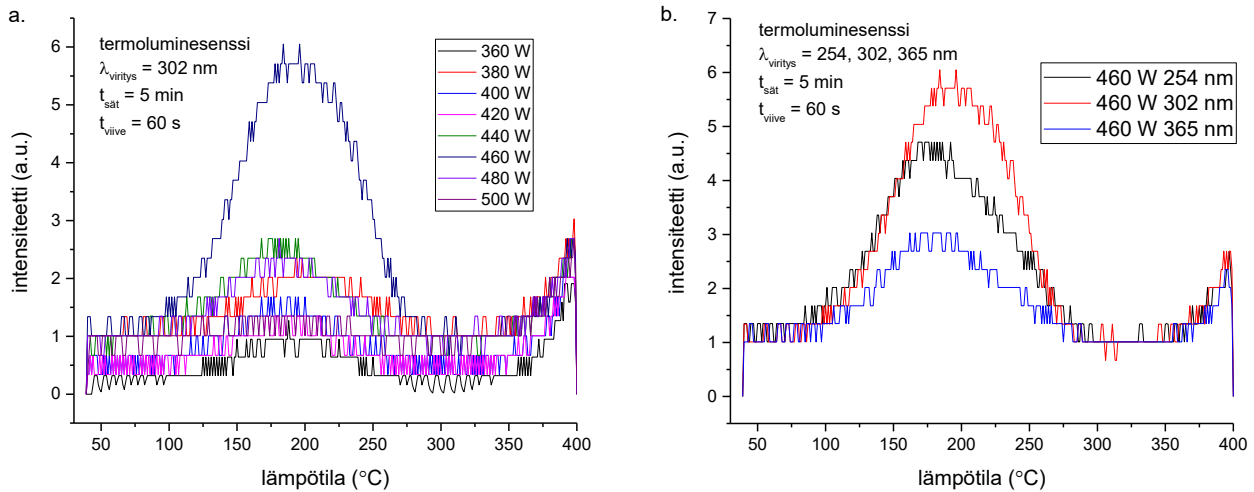
Näytteiden jälkiloistetta tutkittiin ensin suorittamalla luminesenssimittaukset käyttäen säteilylähteenä UV-lamppua. 5 minuutin säteilytyksen ja 5 sekunnin viiveen jälkeen mitattiin emissiospektri. Näytteiden emissiospektrit ovat esitetty alla (kuva 14a). Kuvaajien huippujen intensiteetit ovat edelleen alhaisia, mutta näytteen 460 W spektri on selkeästi muita parempi.

Jälkiloisteen sammumista tutkittiin luminanssimittauksilla. Näytteitä säteilytettiin UV-lampulla viisi minuuttia, jonka jälkeen mitattiin jälkiloisteen sammumiskäyrä. Mittausta jatkettiin 60 sekuntia, vaikka jälkiloistetta ei olisikaan ollut enää havaittavissa. Mitatut kuvaajat ovat esitetty alla (kuva 14a). Mittaukset suoritettiin käyttäen lamppua, jonka aallonpituus on 302 nm, ja tuloksista huomataan, että pisin jälkiloiste on näytteellä 460 W. Luminanssimittaukset suoritettiin myös NIR-alueen osalta (kuva 14b). Intensiteetti-akselin yksikkönä on mielivaltainen, mutta kuitenkin eri näytteiden välillä vertailukelpoinen luku, sillä NIR-detektoria ei ole kalibroitu käyttäen mitään standardia. Pienillä intensiteeteillä detektorin antama lukema saattaa pudota negatiiviseksi, jolloin kaaviossa oleviin sammumiskäyriin tulee tyhjä kohta, sillä y-akseli on muotoiltu näyttämään intensiteetin 10-kantaisen logaritmin. Mittaukset suoritettiin käyttäen lamppua, jonka aallonpituus on 302 nm, mutta tämän lisäksi parhaan näytteen (460 W) osalta suoritettiin mittausta vielä käyttäen aallonpituutta 254 nm.



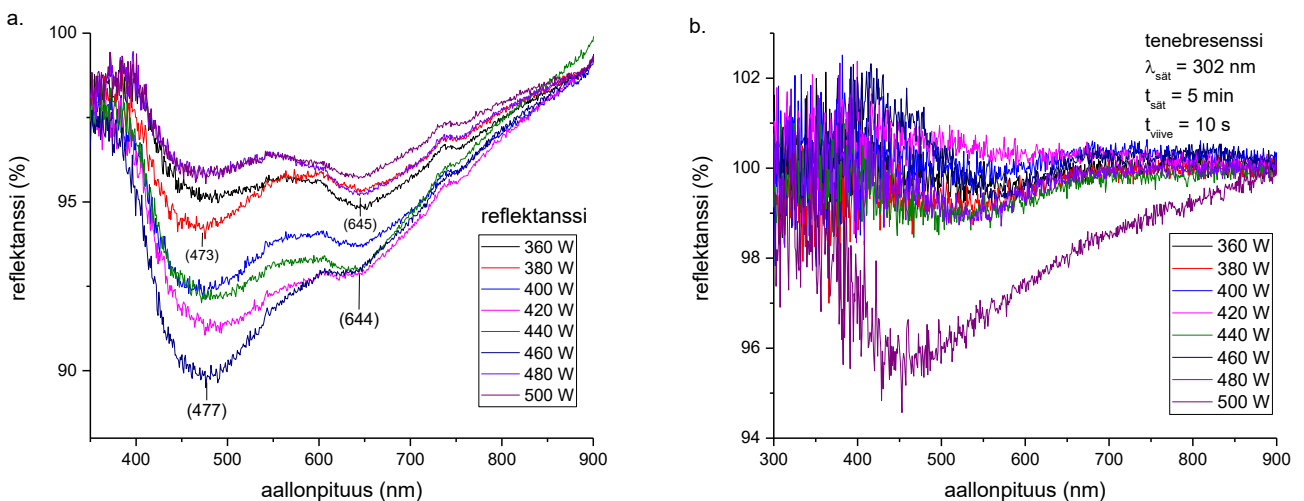
Kuva 14. Tehosarjan näytteiden jälkiloistespektrit sekä jälkiloisteen sammumiskäyrät (a) sekä jälkiloisteen sammumiskäyrät NIR-alueen osalta (b).

Näytteiden termoluminesenssimittaukset suoritettiin, ja kuvaajat on esitetty alla (kuva 15a). Millään näytteellä ei saavutettu suuria intensiteettejä, mutta parhaat tulokset saatiin näytteellä 460 W. Kyseisen näytteen kuvaajista (kuva 15b) kaikkien käytettyjen viritysaallonpituuksien (254 nm, 302 nm, 365 nm) osalta huomataan, ettei viritysaallonpituudella ole merkittävää eroa, 302 nm:n viritysaallonpituus on kuitenkin hiukan muita parempi.



Kuva 15. Tehosarjan termoluminesenssikuvauajat (a) sekä näytteen 460 W kuvauajat eri viritysaallonpituuksilla (b).

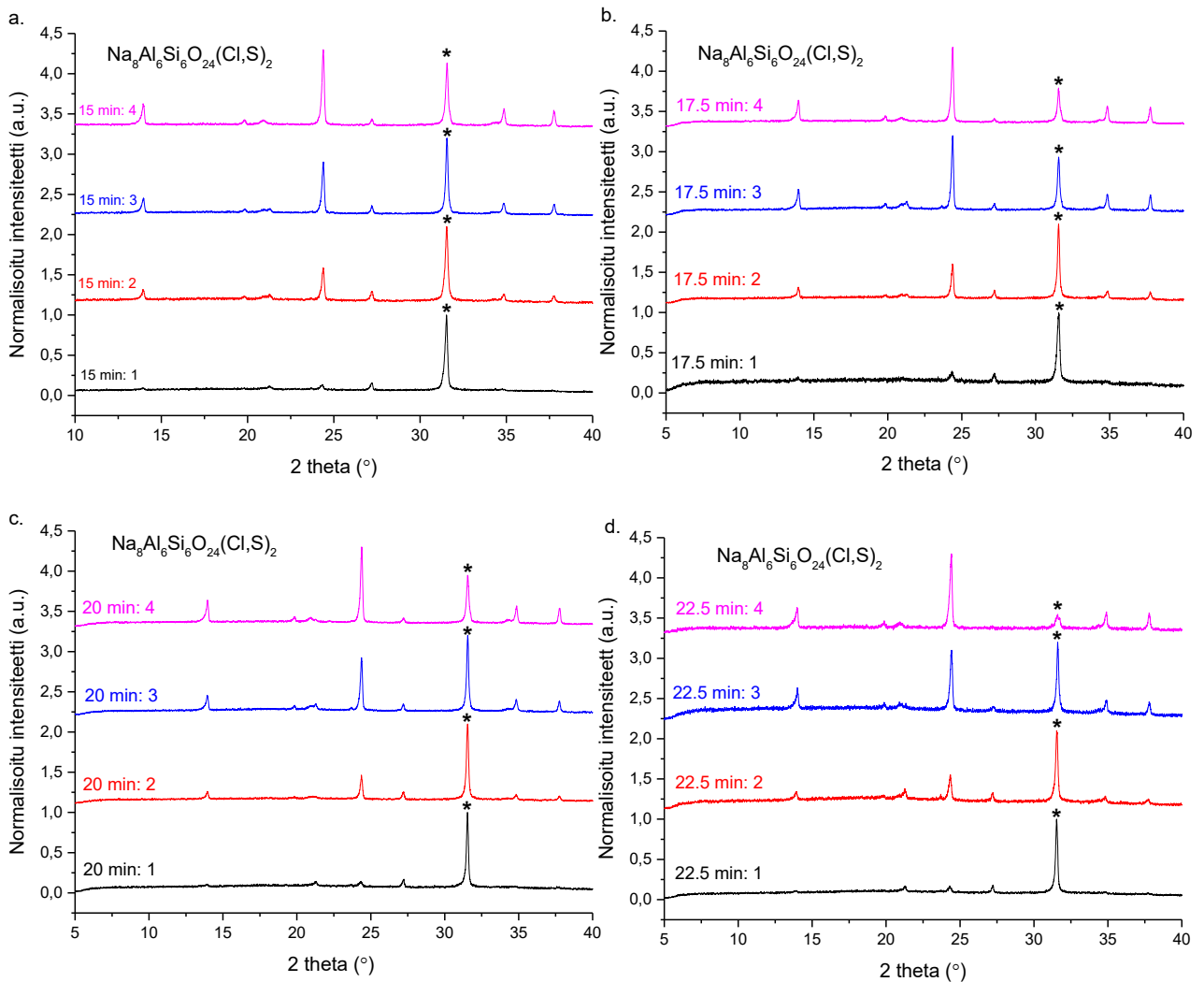
Reflektanssimittaukset suoritettiin ensin 60 W:n hehkulampun valossa (kuva 16a) sekä myös 5 minuutin UV-säteilyaltistuksen jälkeen (kuva 16b). Vertailtaessa kaikkien näytteiden kuvaajia (kuva 16a) huomataan, että näyte 460 W absorboi valoa parhaiten, koska kuvaajia vertaamalla kyseisen näytteen laakson syvyys on suurin. Intensiivisin laakso on kohdassa 470–480 nm, eli hieman matalaenergisemmällä alueella kuin zeoliittipohjaisten vertailunäytteiden laakso (kuva 11a). Näytteillä ei havaita juurikaan tenebresenssiä, mutta 500 W näytteellä on muita näytteitä voimakkaampi laakso kohdassa 450 nm. Zeoliittipohjaisilla vertailunäytteillä absorptiomaksimi havaitaan kohdassa 530–540 nm (kuva 11a).

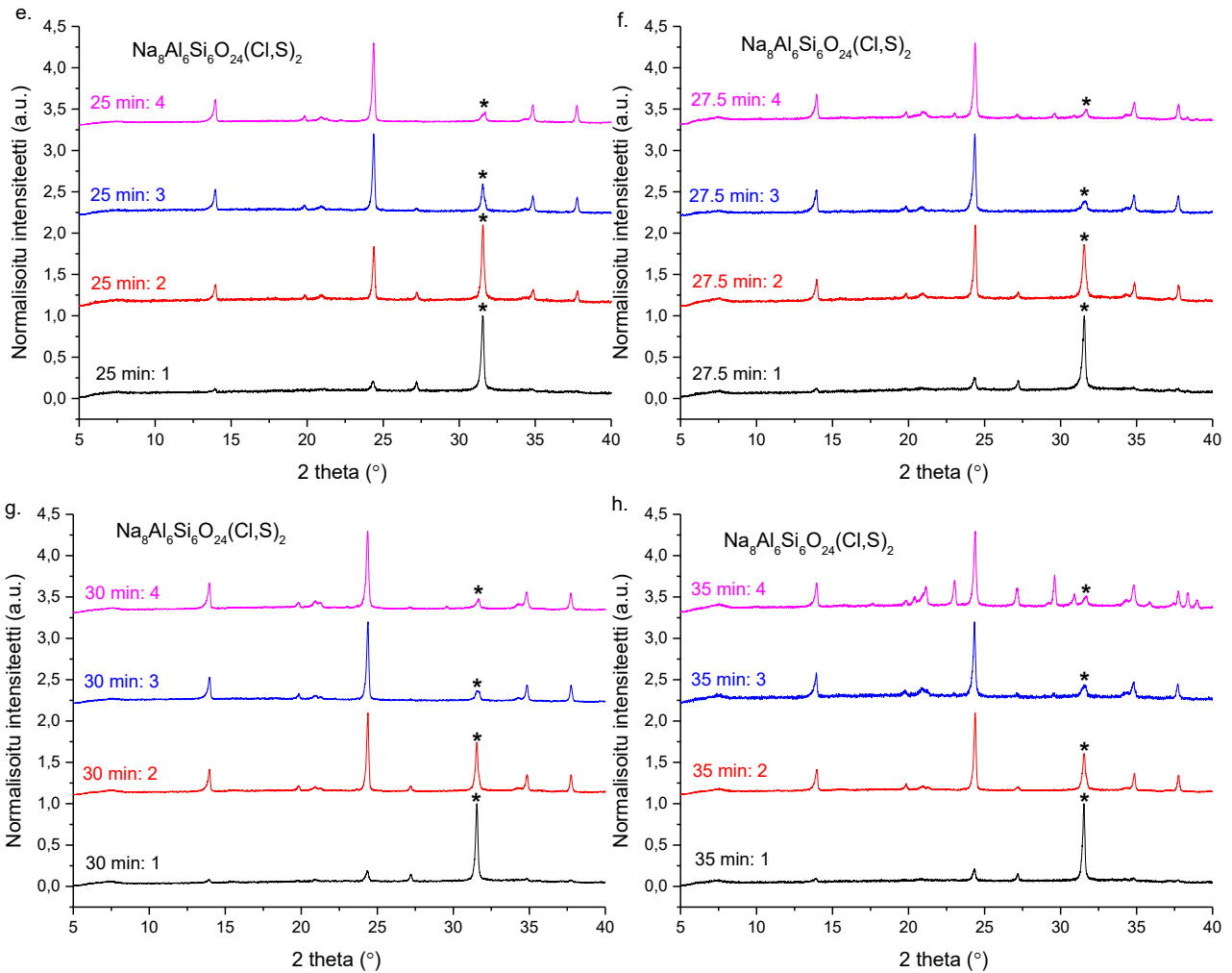


Kuva 16. Tehosarjan näytteiden reflektanssispektrit ennen (a) sekä jälkeen (b) UV-altistuksen.

3.3. Aikasarja

Valmistettujen näytteiden hackmaniitin muodostumista tutkittiin XRD-mittausten avulla. Näytteiden jauheröntgendiffraktiot mitattiin, ja ne ovat esitetty alla (kuva 17a–h). Kun verrataan hackmaniitin XRD-kuvioon (kuva 5), jokaisen näytesarjan (1–4 toistokertaa) osalta huomataan, kuinka hackmaniitille ominainen heijastus kohdassa $24,5^\circ$ kasvaa toistokertojen lisääntyessä, ja vastaavasti kohdassa $31,5^\circ$ olevan natriumkloridille ominaisen piikin intensiteetti pienenee. Tämä selittyy siten, että lähtöaineena käytetyn natriumkloridin määrä näytteessä vähenee toistojen lisääntyessä, kun taas hackmaniitin määrä kasvaa, eli synteesi edistyy toistokertojen lisääntyessä. Millään näytesarjalla ensimmäisen mikroaaltosynteesin jälkeen ei ole havaittavissa suurtakaan heijastusta kohdassa $24,5^\circ$, eli vielä ensimmäisellä toistokerralla hackmaniittia ei muodostu merkittävästi.

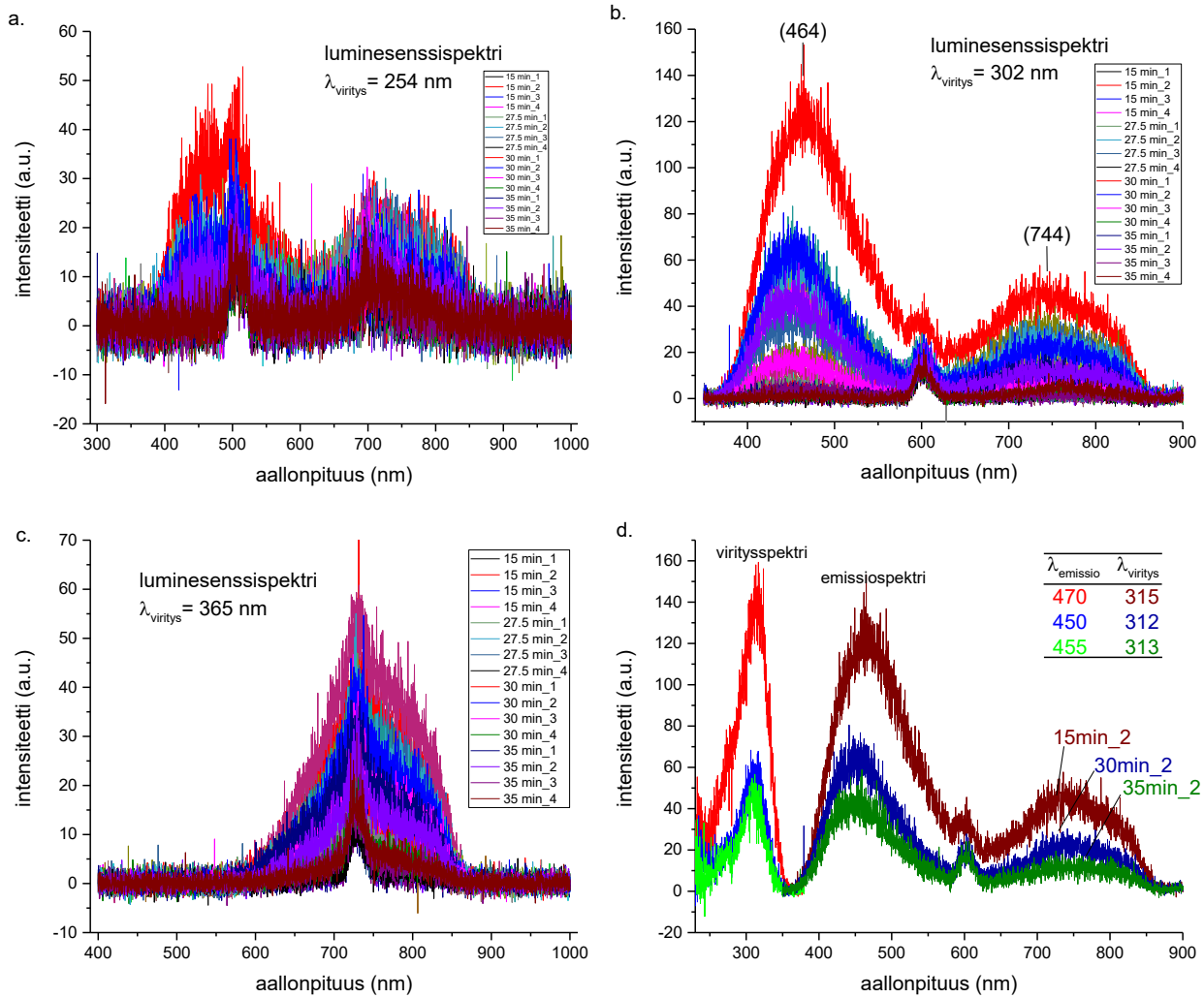




Kuva 17. Aikasarjan XRD-kuvaajat, synteessin kestona 15 min (a), 17,5 min (b), 20 min (c), 22,5 min (d), 25 min (e), 27,5 min (f), 30 min (g) ja 35 min (h). *illä on merkitty NaCl:n heijastukset..

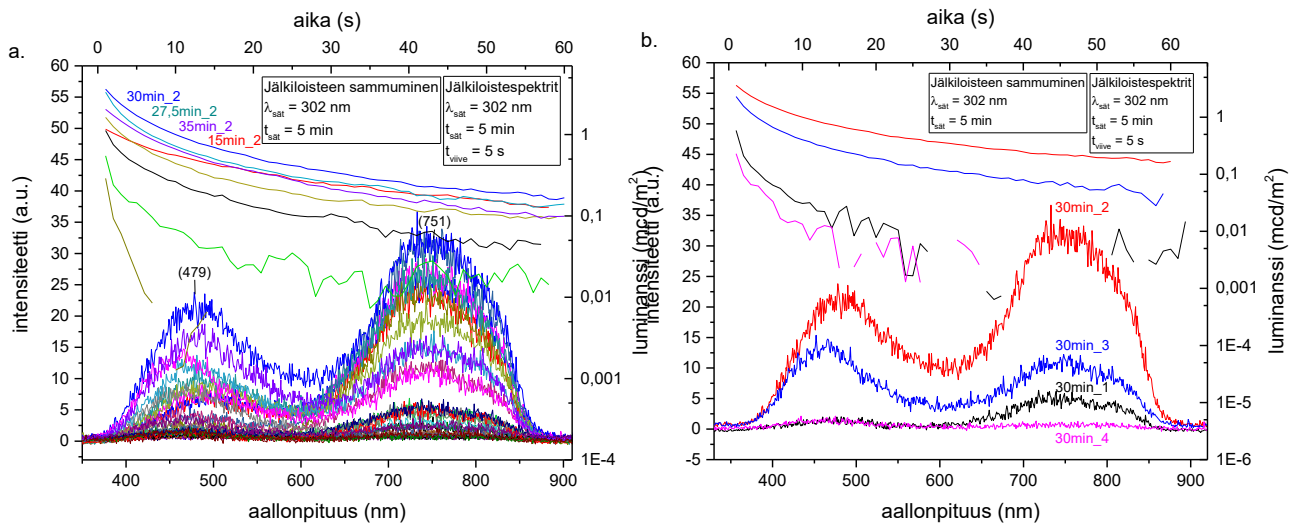
Näytteiden optisia ominaisuuksia tutkittiin aluksi luminesenssimittauksilla. Näytteiden emissiospektrit on esitetty alla (kuva 18a–c). Parhaat intensiteetit ja kuvaajien huiput saatiin käyttämällä viritysaallonpituutena 302 nm:ia. Myös 254 nm:n viritysaallonpituudella havaitaan joidenkin näytteiden kohdalla emissiota, mutta heikompana verrattuna 302 nm:n viritysaallonpituuteen. Kuvaajien huiput ovat n. 460–470 nm sekä n. 750–800 nm aallonpituusalueilla. Parhaimmat intensiteetit saatiin näytteillä 15min_2, 30min_2 sekä 35min_2, ja näiden näytteiden viritysspektrit on esitetty alla (kuva 18d).

Jälkiloistemittaukset suoritettiin käyttäen virityssäteilynä UV-lamppua, jonka säteilyn aallonpituus on 302 nm, ja mittaukset suoritettiin sarjan 2. ja 4. näytteille (esim. 15min_2 ja 15min_4). Kuvaajat ovat esitetty alla (kuva 19a). Myös näissä mittauksissa näytteet 15min_2 ja 30min_2 olivat muita näytteitä parempia. Kaikkien näytteiden jälkiloisteen sammumista tutkittiin luminanssimittauksilla,



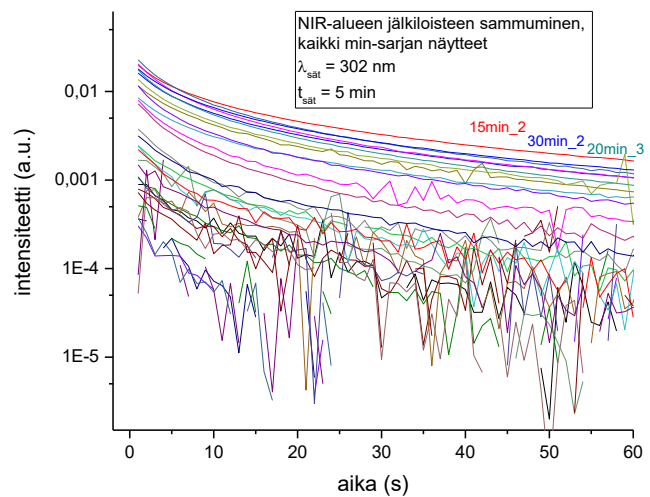
Kuva 18. Aikasarjan emissiospektrit, viritysaallonpituuksina 254 nm (a), 302 nm (b) ja 365 nm (c) sekä parhaiden näytteiden viritysspektrit (d).

ja kuvaajat ovat esitetty samassa kuvassa jälkiloistekuvaajien kanssa (kuva 19a). Luminanssit olivat melko heikkoja, mutta näytteet 15min_2 ja 30min_2 olivat selkeästi parhaimpia. Näytteen 30min_1–4 kuvaajista (kuva 19b) nähdään toisen mikroaaltolämmityksen jälkeisellä näytteellä (30min_2) olevan pitkäkestoisin/vahvin luminanssi. NIR-alueen luminanssimittauksista (kuva 20) huomataan näytteiden 15min_2 ja 30min_2 näytteiden olevan muita parempia.

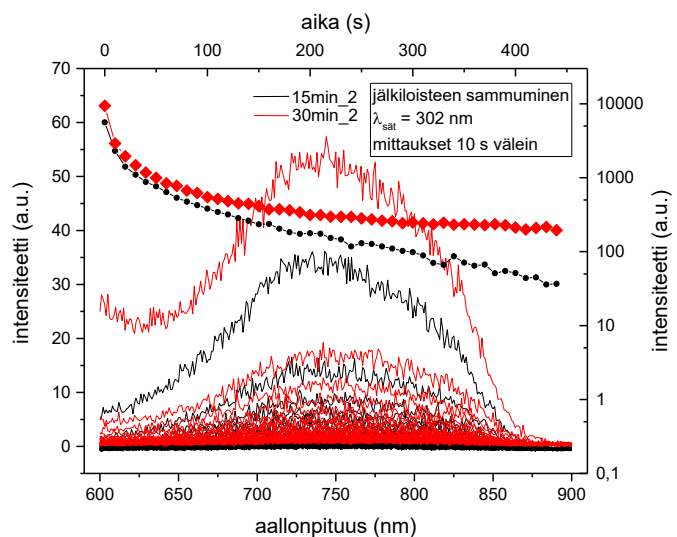


Kuva 19. Aikasarjan näytteiden jälkiloiste- ja luminanssikuvaajat kaikkien näytteiden osalta (a) sekä tarkempaa tutkailua varten näytteen 30min_1–4 osalta (b).

Parhaiden näytteiden (15min_2 ja 30min_2) NIR-alueen jälkiloistetta ja sen kestoä tutkittiin lisää mittaamalla säteilytyksen jälkeen jälkiloistekuvaajat 10 sekunnin välein (kuva 21). Kuvaajan intensiteetti pienenee mittauksen edetessä, joten laskemalla kuvaajien integraalit ja muodostamalla kuvaajat ajan funktiona, saatiin kummallekin näytteelle jälkiloisteen sammumiskäyrä (kuva 21). Tehtyjen mittausten perusteella näytteellä 30min_2 NIR-alueen jälkiloiste kestää pidempään. Mittaukset lopetettiin, kun aikaa oli kulunut 440 s. Tässä vaiheessa jälkiloistespektrissä oli vielä havaittavissa heikko huippu. Näytteen 30min_2 NIR-alueen jälkiloiste on siis mittauslaitteistolla havaittavissa vielä 7 minuuttia virityksen jälkeen.

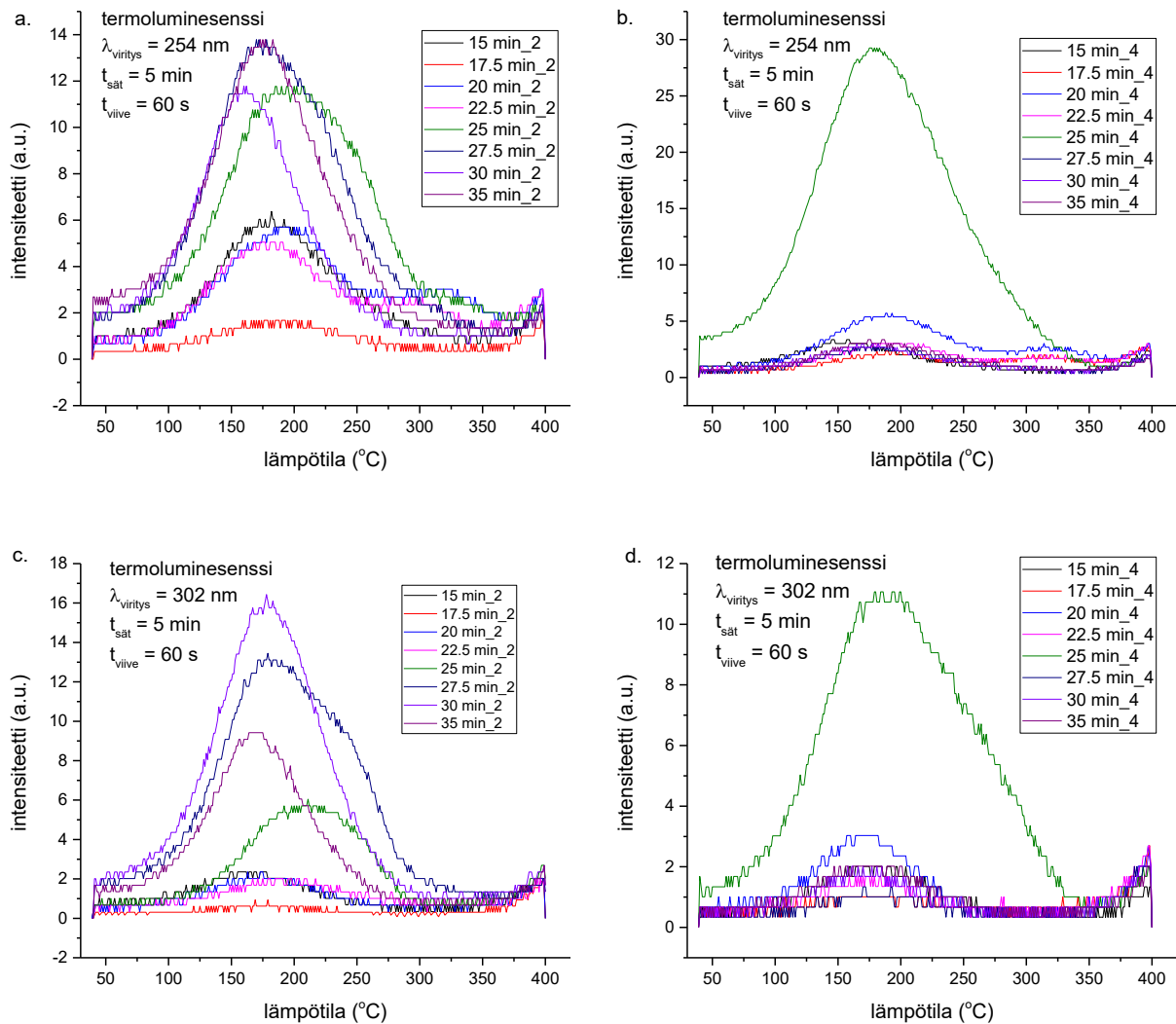


Kuva 20. NIR-alueen jälkiloisteen sammumiskäyrät kaikkien aikasarjan näytteiden osalta.



Kuva 21. NIR-alueen jälkiloisteen sammumisen mittaukset näytteelle 15min_2 (musta) ja 30min_2 (punainen) sekä näiden mittausten avulla muodostetut sammumiskäyrät.

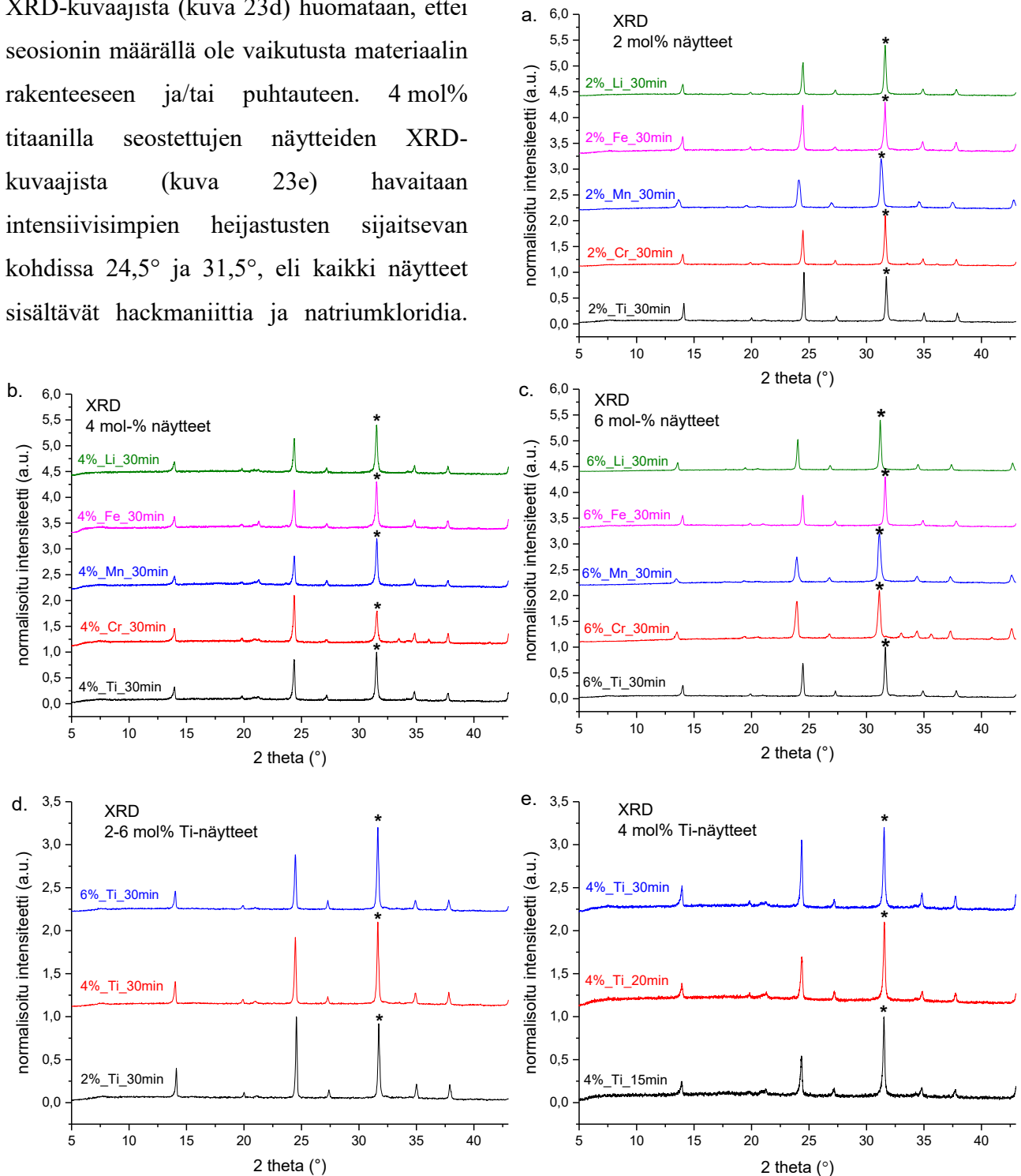
Näytteiden termoluminesenssikuvaajat mitattiin, ja ne on esitetty alla (kuva 22). Mittaukset suoritettiin säteilyttämällä näytteitä 5 minuuttia UV-lampulla (254 nm ja 302 nm), ja minuutin viiveen jälkeen suoritettiin mittausta. Molemmilla lampuilla 2. näytteiden (kuva 22 a ja c) tulokset olivat näytteiden välillä tasaisempia, kun taas 4. näytteiden (kuva 22 b ja d) joukosta erottui näyte 25min_4 muita paremmalla intensiteetillä.



Kuva 22. Termoluminesenssikäyrät aikasarjan 2. näytteille (a) ja 4. näytteille (b), kun viritysaallonpituutena käytettiin 254 nm, sekä 2. näytteille (c) ja 4. näytteille (d), kun käytetty viritysaallonpituus oli 302 nm.

3.4. Seostussarja

Seostettujen näytteiden jauheröntgendiffraktiokuvat mitattiin, ja ne ovat esitettynä alla (kuva 23). Jokaisen näytteen kuvaajista huomataan näytteiden sisältävän lähtöainejääminä natriumkloridia (heijastus kohdassa 31.5°), mutta muuten kuvaajat vastaavat hyvin hackmaniitin vertailukuvaajaa (kuva 5). Titaanilla seostettujen näytteiden XRD-kuvaajista (kuva 23d) huomataan, ettei seosionin määrällä ole vaikutusta materiaalin rakenteeseen ja/tai puhtauteen. 4 mol% titaanilla seostettujen näytteiden XRD-kuvaajista (kuva 23e) havaitaan intensiivisimpien heijastusten sijaitsevan kohdissa $24,5^\circ$ ja $31,5^\circ$, eli kaikki näytteet sisältävät hackmaniittia ja natriumkloridia.



Kuva 23. Seostussarjan XRD-kuvaajat 2 mol% (a), 4 mol% (b), 6 mol% (c), 2–6mol%_Ti_30min (d) ja 4mol%_Ti_15–30min (e) näytteille. *:llä on merkitty NaCl:n heijastukset.

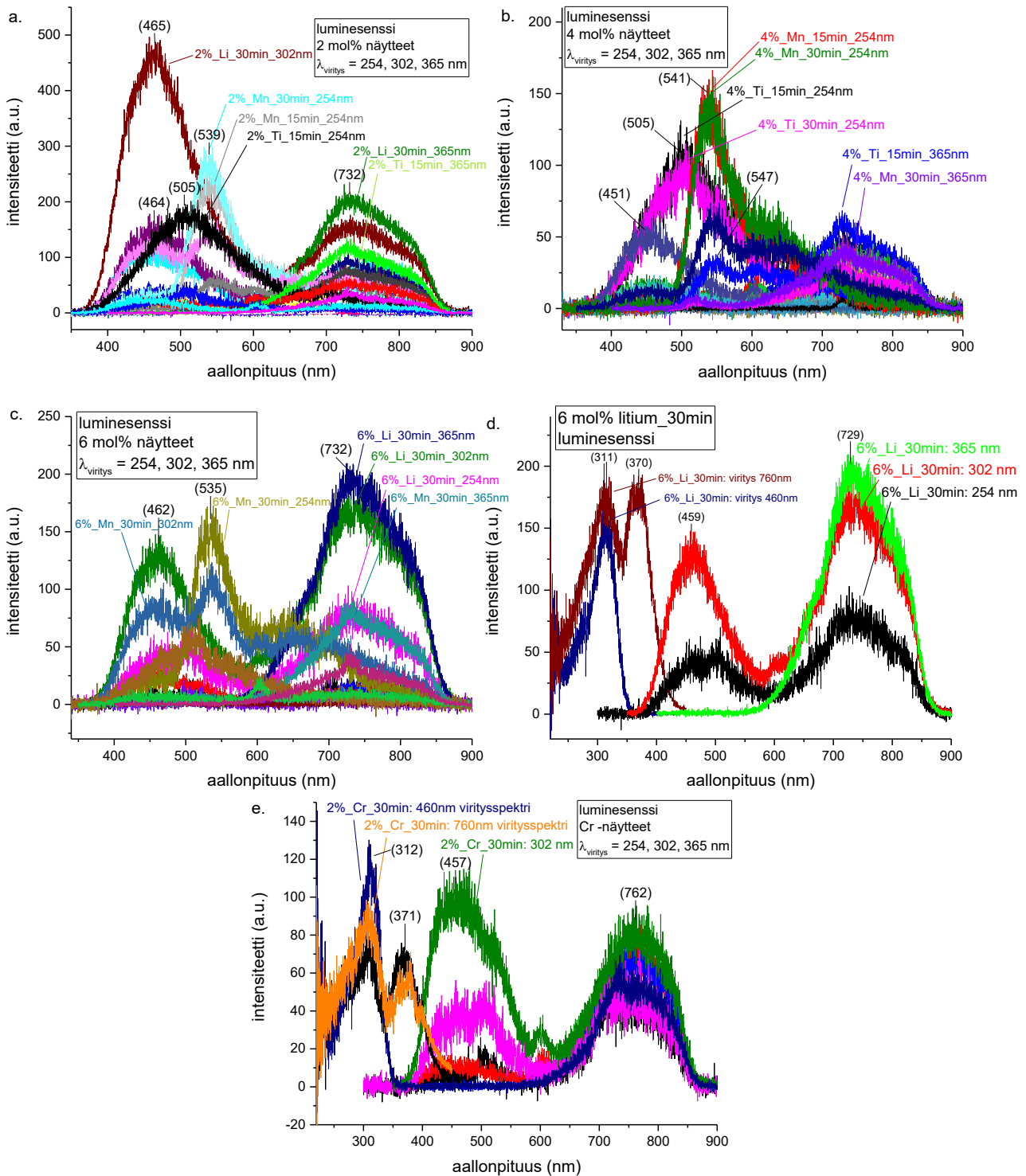
Heijastusten intensiteeteistä huomataan, että pidempi synteessin kesto muodostaa enemmän hackmaniittia (verrattuna natriumkloridin määrään), joten tämän perusteella 30 min kesto aika on lyhyempiä kestoajkoja parempi.

Näytteiden alkuainekoostumuksia tutkittiin XRF-mittausten avulla. Mittaukset suoritettiin vain titaani ja litiumilla seostettujen näytteiden osalta, sillä muiden tutkimusten perusteella näiden kahden näytesarjan alkuainekoostumuksia haluttiin tutkia enemmän. Tulokset ovat esitetty alla (taulukko 4). Tulokset ovat odotetun kaltaisia, sillä titaani seostetuissa näytteissä titaanin pitoisuus kasvaa lisätyn seosionin määrän kasvaessa (vrt. 2 mol% ja 6 mol%). Titaanin määrä näytteessä ei ole kuitenkaan suoraan verrannollinen lähtöaineiden joukkoon lisättyyn seosionin määrään, eli 6 mol% näyte ei sisällä 3 kertaa enemmän titaania kuin 2 mol% näyte. Jokainen näyte sisältää myös pienet määrät rautaa, kromia ja sinkkiä epäpuhtauksina. Näytteellä 4mol%_Li epäpuhtauksien määrä on huomattavasti suurempi kuin muilla näytteillä.

Taulukko 4. Seostussarjan alkuainekoostumukset titaani- ja litiumpitoisille näytteille.

	titaani			litium		
	2 mol%	4 mol%	6 mol%	2 mol%	4 mol%	6 mol%
Na	43,25	40,90	27,52	30,06	28,19	9,66
Al	8,21	8,68	8,42	8,90	12,58	11,06
Si	16,36	16,42	15,32	15,09	17,45	16,52
S	0,46	0,56	0,68	1,87	1,36	1,57
Cl	30,53	30,75	43,13	43,63	38,75	60,34
Ti	0,94	2,36	4,45	-	-	-
Cr	0,04	0,06	0,04	0,04	0,14	0,05
Fe	0,09	0,12	0,09	0,07	0,43	0,13
Zn	0,10	0,09	0,08	0,04	0,11	0,08

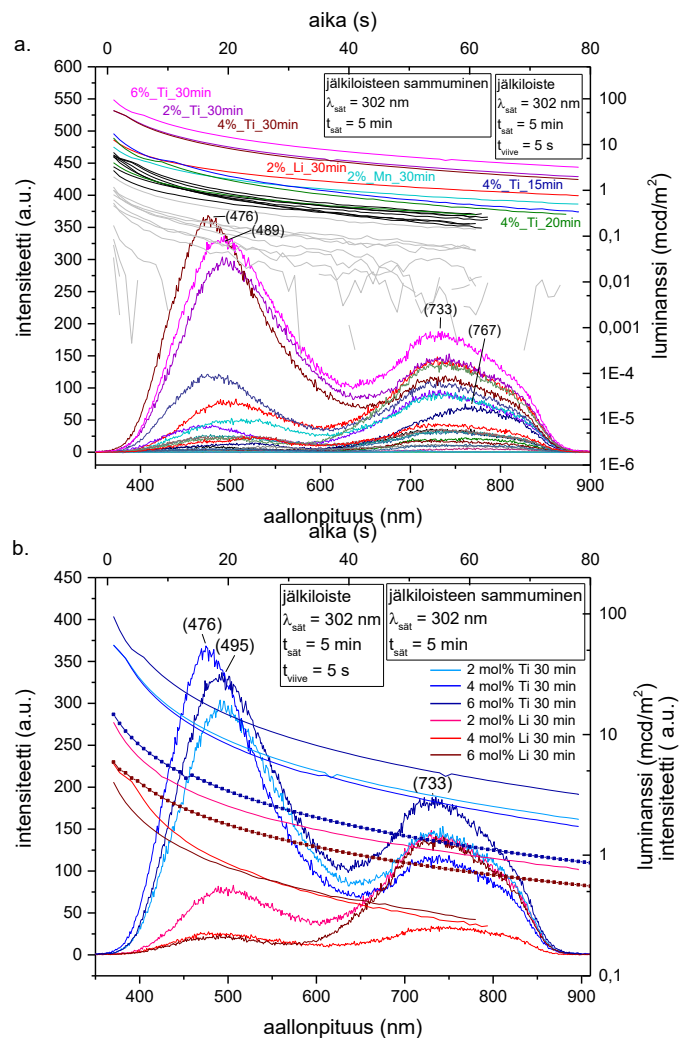
Näytteiden luminesenssia tutkittiin mittaamalla emissiospektrit, jotka ovat esitetty alla (kuva 24a–c). Parhaat intensiteetit saatiin 2 mol% näytteillä (kuva 24a), joista parhaimmaksi osoittautui Li_30min-näyte. Myös 6 mol% näytteistä (kuva 24c) litiumilla seostettu näyte oli paras, ja tämän näytteen viritys- ja emissiospektrit on esitetty alla (kuva 24d). Emissiospektreissä havaitaan intensiivinen huippu ~730 nm aallonpituusalueella. Myös kromipitoisilla näytteillä havaitaan huippu punaisen valon aallonpituusalueella (Kuva 24e). Näiden lisäksi kaikilla näytteillä havaitaan emissiovyö aallonpituudella 460 nm, mikä on hackmaniitille tyypillistä.



Kuva 24. Seostussarjan luminesenssimittaukset 2 mol% näytteille (a), 4 mol% näytteille (b), 6 mol% näytteille (c), näytteelle 6mol%_Li_30min (d) sekä Cr-näytteille (e).

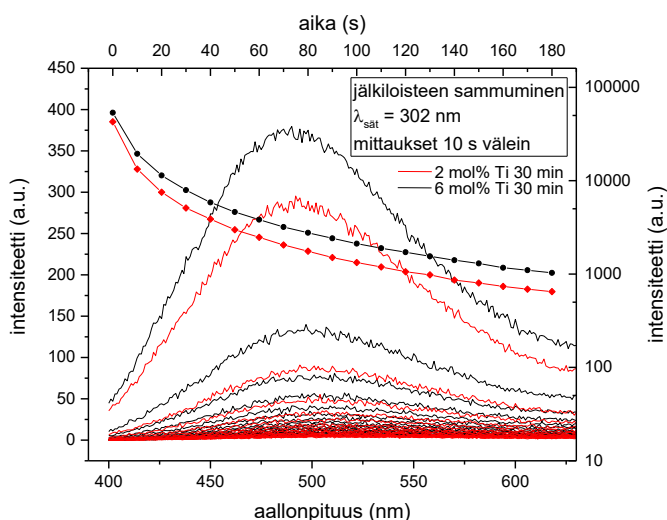
Jälkiloistemittaukset (kuva 25a) suoritettiin kaikille näytteille käyttäen UV-lamppua, jonka säteilyn aallonpituus on 302 nm. Samassa kuvassa on näytteiden luminanssikuvaajat, joiden avulla voidaan vertailla jälkiloisteen kestoja näytteiden välillä. Molemmissa mittauksissa selkeästi parhaat tulokset saatiin titaanilla seostetuilla näytteillä, joiden synteysin kesto oli 30 minuuttia. Jälkiloistespektrien huiput ovat kohdissa 470–490 nm sekä ~730 nm. 470–490 nm alueella paras intensiteetti on

6 mol%_Ti_30min -näytteellä, kun taas punaisen värin alueella (~730 nm) paras intensiteetti saavutettiin näytteellä 4 mol%_Ti_30min. Myös muut titaanilla seostetut näytteet olivat hyviä intensiteetiltään, mutta esimerkiksi raudalla ei havaita jälkiloistetta lähes ollenkaan. Kromilla seostetuilla näytteillä jälkiloiste on heikompaa kuin titaanilla seostetuilla näytteillä, mutta lähes kaikilla Cr-näytteillä havaitaan heikkoa jälkiloistetta ~770 nm aallonpituusalueella. Kromilla seostetuista näytteistä paras on 2 mol%_Cr_30min. Myös näytteellä 2mol%_Li_30min havaitaan jälkiloistetta, joka on kestoaltaan vain hieman titaanilla seostettuja näytteitä heikempi. Titaanilla ja litiumilla seostettujen 30min -näytteiden jälkiloiste-, luminanssi- (jatkuva viiva) sekä NIR-alueen (katkoviiva) luminanssikuvaajista (kuva



Kuva 25. Seostussarjan näytteiden jälkiloiste- ja luminanssikuvaajat

25b) huomataan, että kaikissa mittauksissa titaanilla seostetut näytteet olivat parempia, ja Ti-näytteistä 6mol%_Ti_30min näytteellä oli pitkäkestoisin jälkiloiste.

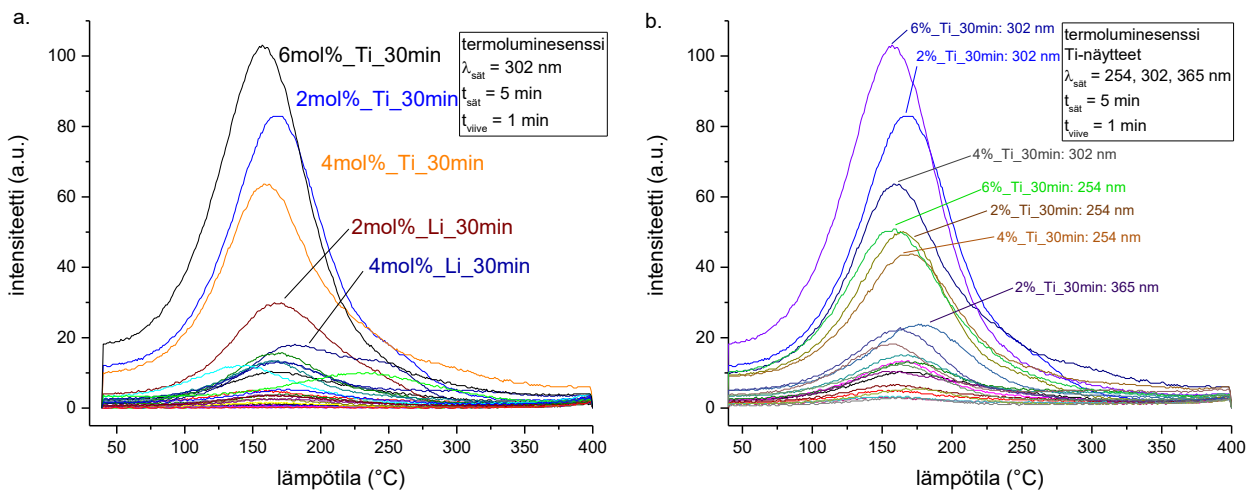


Kuva 26. Seostussarjan parhaiden näytteiden jälkiloisteen sammuminen.

Paras jälkiloiste havaittiin siis titaanilla seostetuilla näytteillä, erityisesti 2mol%_Ti_30min ja 6mol%_Ti_30min näytteillä. Näiden kahden näytteen jälkiloistetta ja sen kestoja tutkittiin lisää suorittamalla jälkiloistemittaus 10 sekunnin välein 5 minuutin UV-altistuksen (302 nm) jälkeen. Mittaukset suoritettiin 400–650 nm aallonpituusalueen osalta. Jälkiloistespektrit sekä niiden intensiteeteistä lasketut sammumiskäyrät ovat esitetty vieressä (kuva 26). Tuloksista huomataan näytteen

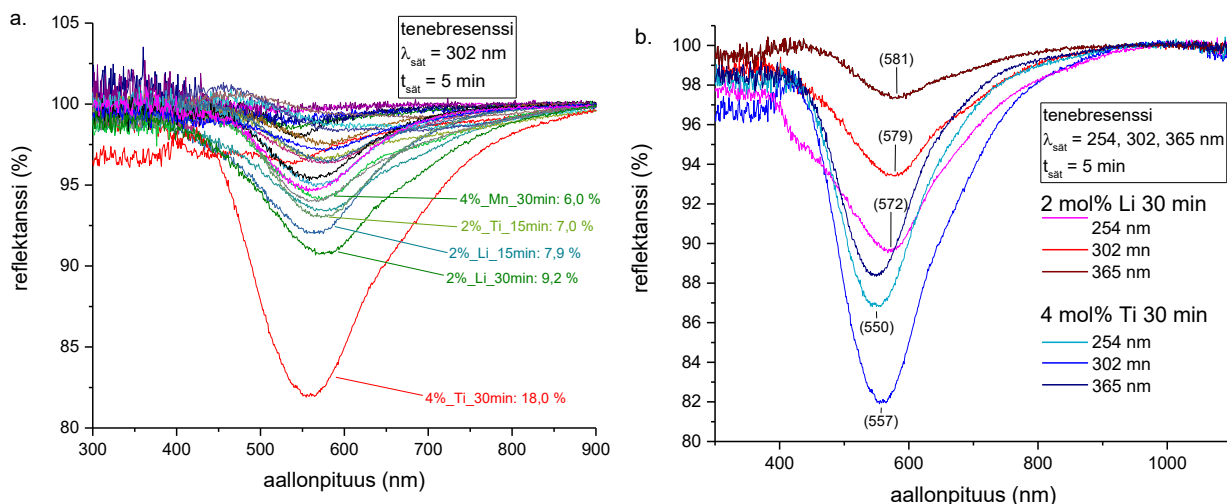
6mol%_Ti_30min jälkiloiston olevan kestoaltaan hieman 2mol%_Ti_30min näytettä parempi. Tämä tukee aiempaa todettua tulosta (kuva 25b).

Näytteiden termoluminesenssikuvaajat mitattiin säteilyttämällä näytteitä ensin 5 minuuttia UV-lampulla (254 nm, 302 nm ja 365 nm), ja minuutin viiveen jälkeen suoritettiin mittausta. Alla (kuva 27a) on kaikkien näytteiden kuvaajat, kun viritysaallonpituutena käytettiin 302 nm. Selkeästi parhaat intensiteetit saavutettiin titaanilla seostetuilla näytteillä, joten niitä tutkittiin lisää muuttamalla viritysaallonpituutta. Alla (kuva 27b) on esitettynä kaikkien Ti-näytteiden termoluminesenssikuvaajat kaikilla viritysaallonpituuksilla. Selkeästi parhaat näytteet olivat 2mol%_Ti_30min sekä 6mol%_Ti_30min, ja parhaat intensiteetit saavutettiin, kun viritysaallonpituutena käytettiin 302 nm.



Kuva 27. Seostussarjan termoluminesenssikuvaajat kaikkien näytteiden osalta (a) sekä titaanipitoisten näytteiden osalta (b).

Seostussarjan reflektanssispektrit mitattiin ja kuvaajat, joiden viritysaallonpituutena käytettiin 302 nm, ovat esitettynä alla (kuva 28a). Kaikilla näytteillä havaitaan absorptiomaksimi kohdassa 560–580 nm. Selvästi intensiivisin laakso (laakson syvyys noin 18 %) on näytteellä 4mol%_Ti_30min. Myös litiumilla seostetuilla näytteillä havaitaan tenebresenssiä (laakson syvyydet noin 7–9 %). Alla (kuva 28b) on parhaimman titaanilla seostetun (4mol%_Ti_30min) sekä parhaimman litiumilla seostetun (2mol%_Li_30min) näytteen tenebresenssispektrit, kun viritysaallonpituutena käytettiin 254 nm, 302 nm ja 365 nm. Titaanipitoisen näytteen osalta intensiivisin laakso saatiin aikaan käyttämällä 302 nm viritysaallonpituutta, kun taas litiumipitoisen näytteen paras tulos saatiin käyttämällä 254 nm viritysaallonpituutta. Absorptiomaksimit havaitaan titaanipitoisilla näytteillä 550–560 nm alueella, kun taas litiumipitoisilla näytteille absorptiomaksimi havaitaan 570–580 nm alueella. Ero absorptiomaksimien sijainnissa ei ole suuri, mutta kuitenkin havaittavissa.

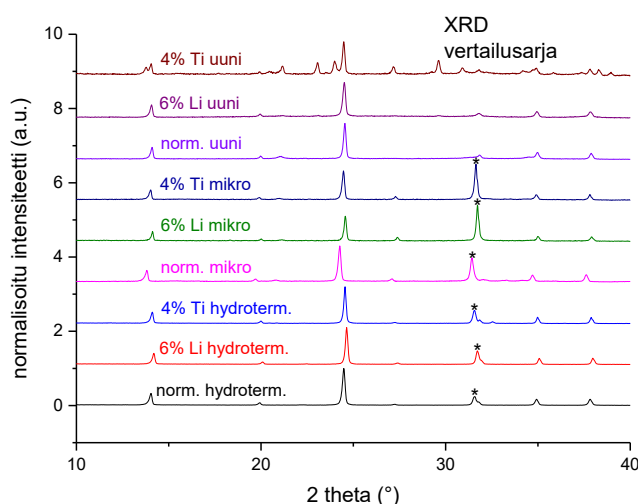


Kuva 28. Seostussarjan reflektanssispektrit kaikille näytteille (a) sekä eri viritysaallonpituuksilla näytteille 4mol%_Ti_30min ja 2mol%_Li_30min (b).

3.5. Vertailusarja

Edellisessä kappaleessa käsiteltyjen seostussarjan tulosten perusteella todettiin, että 4 mol% titaanilla ja 6 mol% litiumilla seostetut zeoliittivapaat hackmaniitit olivat ominaisuuksiltaan muita parempia. Näin ollen valmistettiin samanlaiset näytteet muilla synteesisen menetelmillä; kiinteän olomuodon synteessillä sekä hydrotermisellä synteessillä. Jokaisella synteesisen menetelmällä valmistettiin kolme näytettä; seostamaton, 4 mol% Ti-seostettu ja 6 mol% Li-seostettu. Näitä näytteitä verrataan aiemmin mikroaaltosynteesillä valmistettuihin vastaaviin näytteisiin.

Kaikkien näytteiden jauheröntgendiffraktio-kuvaajista (kuva 29) huomataan näytteiden olevan pääosin hackmaniittia, mutta myös NaCl-lähtöainejäämiä esiintyy erityisesti hydrotermisen synteessin sekä mikroaaltosynteesin näytteissä. Muihin synteesisen menetelmiin verrattuna mikroaaltosynteesillä valmistetut tuotteet sisältävät runsaat määrät natriumkloridia. Näyte 4mol%_Ti_uuni taas sisältää muita epäpuhtauksia, joita ei muissa näytteissä havaita.



Kuva 29. Vertailusarjan XRD-kuvaajat. *illä on merkitty NaCl:n heijastukset.

XRF-mittausten (taulukko 5) perusteella voidaan verrata näytteiden alkuainekoostumuksia. Natriumin määrä pysyy 35–39 % välillä, poikkeuksina näytteet 4%Ti_mikro, 6%Li_uuni sekä

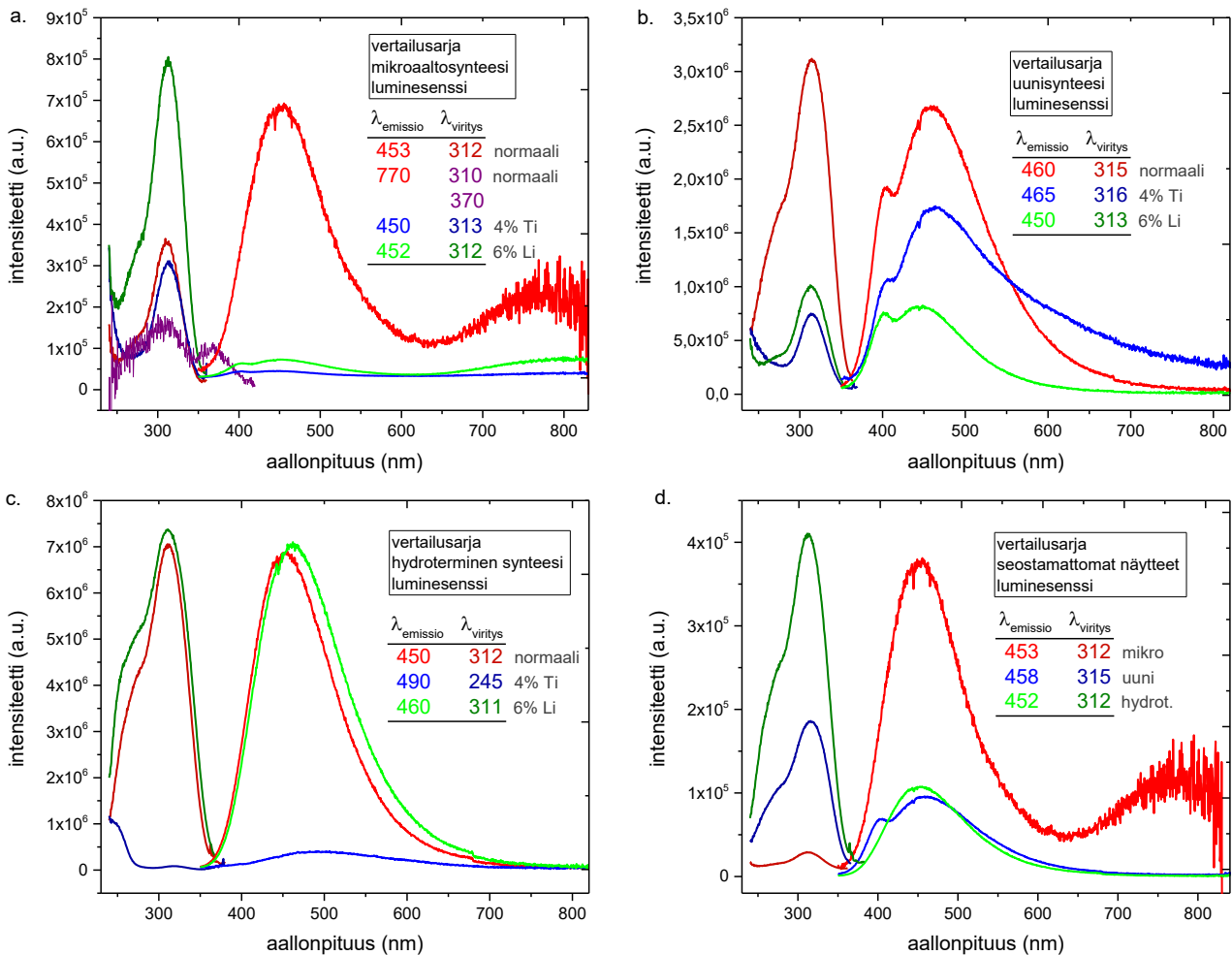
normaali_hydro, joissa natriumia on vain 24–29 %. Uunissa valmistetuissa näytteissä on piitä noin 10 prosenttiyksikköä enemmän kuin muissa näytteissä, kun taas klooria on kyseisissä näytteissä muita näytteitä reilusti vähemmän. Titaanilla seostetuissa näytteissä titaanin osuus on yhtä paljon uunisynteeseillä ja hydrotermisesti valmistetuilla näytteillä, mutta mikroaaltosynteesillä valmistetuissa näytteissä titaanin osuus on lähes puolet pienempi. Mikroaaltosynteesillä valmistetuissa näytteissä on lisäksi epäpuhtautena pienet määrät kromia ja rautaa.

Taulukko 5. Vertailusarjan näytteiden alkuainekoostumukset.

	mikro			uuni			hydroterminen		
	normaali	4% Ti	6% Li	normaali	4% Ti	6% Li	normaali	4% Ti	6% Li
Na	38,76	29,80	35,51	37,89	38,49	23,58	28,18	37,84	37,56
Al	10,34	9,68	8,25	14,19	16,32	22,89	12,40	9,10	9,45
Si	15,13	14,66	12,42	24,87	22,70	31,79	21,88	16,02	15,72
S	3,59	2,98	3,21	3,37	3,73	3,81	2,52	3,22	3,00
Cl	31,92	39,95	40,54	19,68	13,67	17,94	35,02	28,69	34,27
Ti	0,00	2,67	0,00	0,00	5,10	0,00	0,00	5,14	0,00
Cr	0,08	0,08	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,20	0,17	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Vertailusarjan emissio- ja virityspektrit mitattiin (kuva 30) ja niistä huomataan, että jokaisen synteesitavan seostamattomalla näytteellä on parhaat luminesenssiominaisuudet. Mikroaaltosynteesillä valmistetuilla näytteillä ero seostamattoman ja seostettujen näytteiden välillä on iso, kun taas uunisynteeseillä valmistetuilla näytteillä erot ovat tasaisempia. Hydrotermisesti syntetisoitujen näytteiden osalta 6%Li-seostetun näytteen emissio on intensiteetiltään seostamattoman näytteen kanssa yhtä voimakas. Kaikkien synteesitapojen seostamattomien näytteiden luminesenssispektreistä (kuva 30d) huomataan mikroaaltosynteesillä valmistetun näytteen olevan intensiteetiltään voimakkain. Emissio- ja viritysaallonpituudet pysyvät kuitenkin samana riippumatta synteesitavasta.

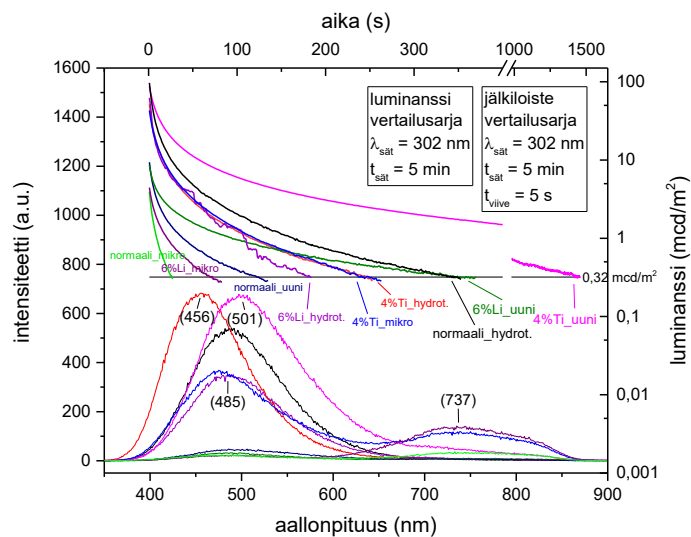
Kuvaajien huiput ovat kaikkien näytteiden osalta hackmaniitille tyypillisellä aallonpituusalueella, viritysspektrin huippu ~310–315 nm alueella ja emissiohuippu ~450–465 nm alueella. Suurimpana poikkeuksena joukosta erottuu hydrotermisesti valmistettu 4%Ti-näyte, joka virittyy parhaiten aallonpituudella 245 nm ja heikohko emissiohuippu havaitaan 490 nm aallonpituudella. Mikroaaltosynteesillä valmistetuilla näytteillä, erityisesti seostamattomalla näytteellä, havaitaan toinen emissiohuippu kohdassa 770 nm, jonka viritysspektrissä havaitaan huiput kohdissa 310 nm sekä 370 nm (kuva 30a).



Kuva 30. Vertailusarjan emissio- ja viritysspektrit näytteille, jotka valmistettiin mikroaaltosynteesillä (a), uunisynteesillä (b), hydrotermisesti (c) sekä kaikkien synteetitapojen seostamattomille näytteille (d).

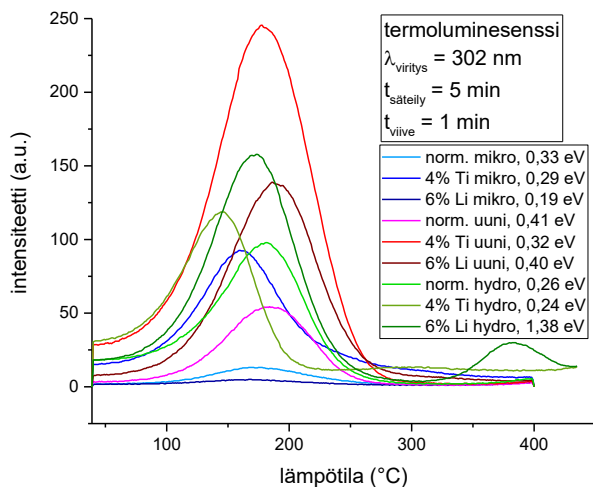
Jälkiloistemittaukset suoritettiin vertailusarjan näytteille virittämällä näytteitä ensin 5 minuuttia UV-lampulla, jonka säteilyn aallonpituus on 302 nm. Viiden sekunnin viiveen jälkeen mitattiin emissiospektrit (kuva 31). Parhaat intensiteetit 450–500 nm aallonpituusalueella havaitaan titaanilla seostetuilla näytteillä, erityisesti niillä näytteillä, jotka valmistettiin hydrotermisellä synteesillä sekä uunissa. Hydrotermisesti valmistetun näytteen huippu havaitaan kohdassa ~455 nm, kun taas uunissa valmistetun näytteen huippu on hieman matalaenergisemmällä alueella, aallonpituudella 500 nm. Mikrossa valmistetun 4%_Ti-näytteen jälkiloisteen intensiteetti on hieman muita 4%_Ti-näytteitä

heikompi, mutta silti selkeästi havaittavissa. Kaikilla mikroaaltosynteesillä valmistetuilla näytteillä havaitaan lisäksi leveä huippu kohdassa 740 nm. Jälkiloistespektrien kanssa samassa kuvassa (kuva 31) on myös näytteiden luminanssikäyrät. Näytteellä 4%_Ti_uuni on selkeästi pisin jälkiloisteen kesto, sillä se pysyy rajan ($0,32 \text{ mcd/m}^2$) yläpuolella n. 1450 sekuntia, eli jopa 24 minuuttia. Toiseksi paras näyte on 6%_Li, jonka jälkiloiste kestää n. 360 sekuntia, eli 6 minuuttia.



Kuva 31. Jälkiloistespektrit sekä luminanssikuvaajat vertailusarjan näytteille.

Myös seostamattoman hydrotermisesti valmistetun näytteen jälkiloiste on kestoalta lähes 6 minuuttia. Mikroaaltosynteesillä valmistettujen näytteiden osalta paras tulos saavutettiin titaanilla seostetulla näytteellä, jälkiloisteen keston ollessa hieman yli 4 minuuttia.

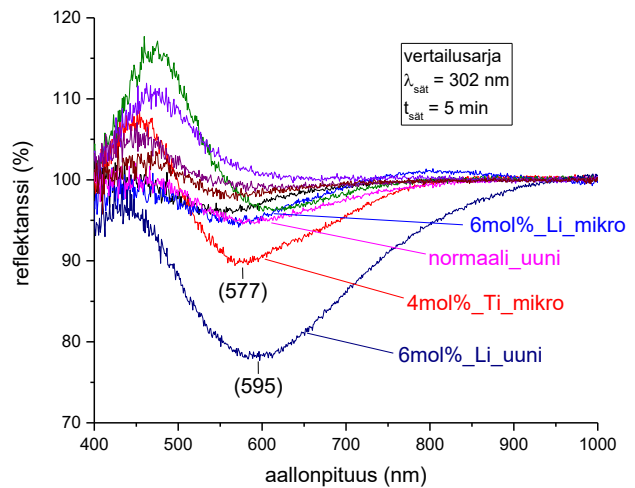


Kuva 32. Vertailusarjan termoluminesenssikuvaajat sekä kuvaajista lasketut termoluminesenssin aktivaatioenergiat.

Hackmaniitille ominaisten elektroniloukkujen osalta (kuvaajissa näkyvä intensiivinen huippu) korkein aktivaatioenergia on näytteillä normaali_uuni (0,41 eV) sekä 6%Li_uuni (0,40 eV). Laskujen perusteella matalin loukku taas havaitaan näytteellä 6%Li_mikro, aktivaatioenergian ollessa 0,19 eV. Seostetuilla hydrotermisen synteesin näytteillä havaitaan lisäksi toinen huippu korkeammalla lämpötila-alueella, erityisesti 6%Li_hydro –näytteen toinen huippu on selkeästi havaittavissa. Tämän perusteella voidaan todeta, että kyseisellä näytteellä on toinenkin elektroniloukku, ja sen osalta aktivaatioenergia on jopa 1,38 eV.

Näytteiden termoluminesenssikuvaajat (kuva 32) mitattiin käyttäen viritysaallonpituutena 302 nm. Selkeästi paras intensiteetti saavutettiin näytteellä 4%Ti_uuni. Mikroaaltouunissa valmistetuilla näytteillä intensiteetit olivat alhaisempia verrattuna muihin näytteisiin. 6%Li_mikro –näytteellä intensiteetti on erityisen alhainen, mutta huippu on kuitenkin havaittavissa. Muodostetuista kuvaajista saatiin laskettua näytteille termoluminesenssin aktivaatioenergiat.

Vertailusarjan näytteillä havaitaan tenebresenssiä UV-altistuksen jälkeen (kuva 33). Mittaukset suoritettiin käyttäen valkoisena taustareferenssinä magnesiumoksidia, ja viereisessä kuvassa näkyvät kuvaajat on saatu yhdistämällä ennen ja jälkeen UV-säteilytystä mitatut reflektanssikuvaajat. Tällöin kuvaajista nähdään säteilyn aikaansaama värimuutos. Mittaukset suoritettiin käyttämällä viritysaallonpituutena 302 nm. Intensiivisin absorptiomaksimi havaitaan näytteellä

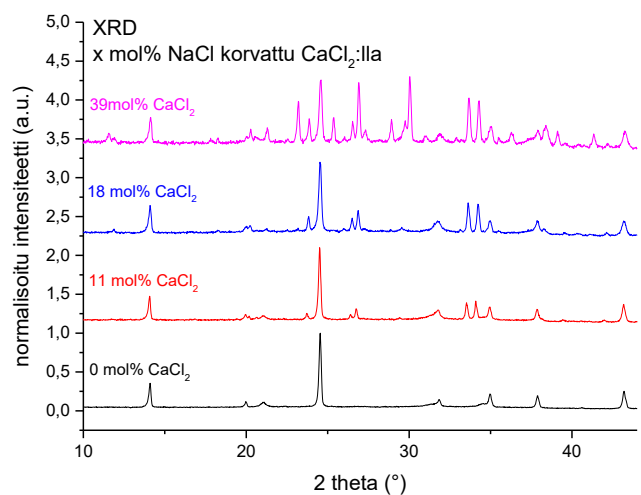


Kuva 33. Vertailusarjan tenebresenssikuvaajat, kun viritysaallonpituutena käytettiin 302 nm.

6%Li_uuni, absorptiomaksimin ollessa n. 600 nm aallonpituusalueella. Kuvaajista huomataan, että mikroalouunissa valmistetuilla näytteillä absorptiomaksimi sijaitsee hieman korkeenergisemmällä alueella (~575 nm) verrattuna uunissa valmistettuihin näytteisiin (~600 nm), mutta ero ei ole kovinkaan suuri. Hydrotermisesti valmistetuilla näytteillä ei juurikaan havaita tenebresenssiä. Kuvaajissa näkyy huippu 450–500 nm aallonpituusalueella, mikä aiheutuu näytteiden jälkiloisteesta.

3.6. CaCl₂-sarja

Näytteiden jauheröntgendiffraktiokuvaajista (kuva 34) sekä XRF-mittausten tuloksista (taulukko 6) nähdään, miten natriumkloridin osittainen korvaaminen CaCl₂:lla vaikuttaa materiaalin rakenteeseen, puhtauteen sekä alkuainekoostumukseen. XRD-kuvaajista nähdään 0 mol% -näytteen olevan puhdasta hackmaniittia (vrt. kuva 5). Näytteiden 11 mol% ja 18 mol% XRD-kuvaajien välillä ei ole merkittävää eroa, mutta 39 mol% -näytteen kuvaajasta nähdään näytteen sisältävän hackmaniitin lisäksi monia muitakin yhdisteitä. PDF-4+-tietokannasta löytyviin kuvaajiin verrattaessa materiaali vaikuttaisi sisältävän hackmaniitin lisäksi kombeiittia (Na₂Ca₂Si₃O₉), nefeliiniä (NaAlSiO₄) sekä wollastoniittia (CaSiO₃).

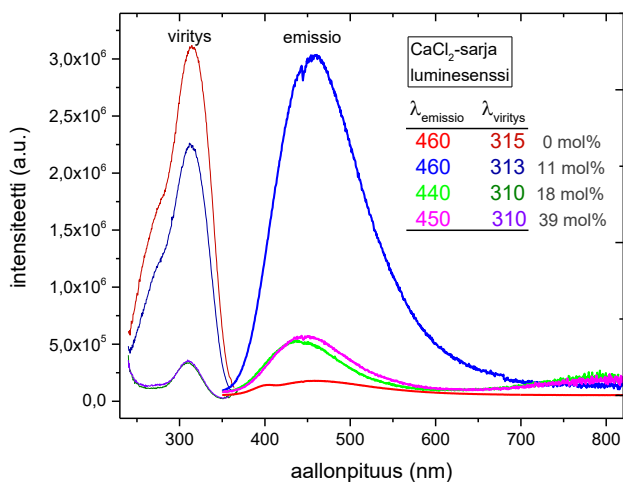


Kuva 34. XRD-kuvaajat CaCl₂-sarjan näytteille.

XRF-mittausten tuloksista (taulukko 6) nähdään, miten natriumin osuus näytteessä pienenee korvatus NaCl:n määrän noustessa odotetusti, sillä natriumia lisättiin lähtöaineseokseen vähemmän. Kloorin prosentuaalinen osuus näytteessä pienenee, kun korvatus NaCl:n määrä nousee, mikä ei ollut odotettua, sillä kloorin määrä tulisi teoreettisesti pysyä samana, kun osa NaCl:sta korvataan CaCl₂:lla. Kalsiumin määrä muuttuu odotetun kaltaisesti.

Taulukko 6. CaCl₂-sarjan näytteiden alkuainekoostumukset.

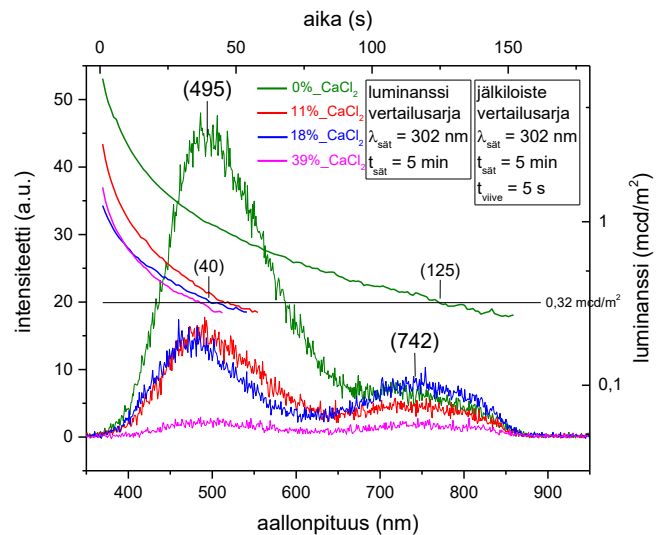
	0 mol%	11 mol%	18 mol%	39 mol%
Na	37,89	33,26	30,41	30,50
Al	14,19	19,72	30,02	19,21
Si	24,87	26,75	23,89	24,74
S	3,37	0,34	0,21	0,25
Cl	19,68	12,73	7,94	3,56
Ca	0,00	7,20	7,54	21,75



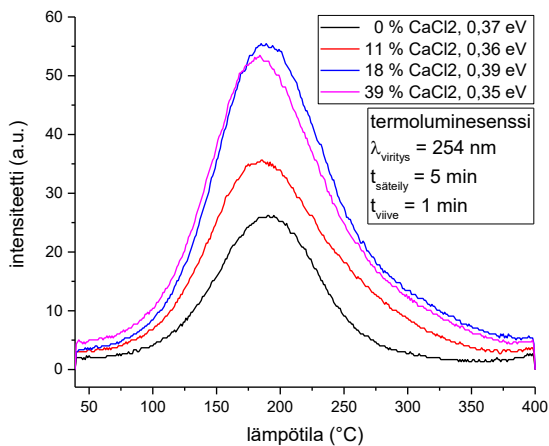
Kuva 35. Luminesenssispektrit CaCl₂-sarjan näytteille.

Luminesenssimittauksista (kuva 35) huomataan, että näytteellä 11 mol% on intensiivisin emissio kohdassa 460 nm, kun taas 0 mol% -näytteellä emissio on heikkoa. Näytteiden 18 mol% ja 39 mol% kuvaajat ovat keskenään lähes identtisiä, ja huipun maksimi sijaitsee hieman korkeaaenergisemmällä alueella muihin näytteisiin verrattuna. Ero on kuitenkin vain n. 20 nm luokkaa. Kaikki näytteet virittyvät parhaiten aallonpituusalueella 310–315 nm, mikä on hackmaniitille tyypillistä.

Jälkiloisten ja sen keston osalta näyte 0 mol% on selkeästi muita parempi (kuva 36). Kyseisen näytteen jälkiloiste pysyy raja-arvon $0,32 \text{ mcd/m}^2$ yläpuolella 125 sekuntia, kun muilla näytteillä kesto oli n. 40 sekuntia. Jokaisella näytteellä jälkiloistespektreissä havaitaan kaksi huippua kohdissa 495 nm ja 740 nm, korkeaaenergisemmällä alueella olevan huipun ollessa intensiivisempi. Jälkiloistespektreistä voidaan todeta korvatusen NaCl:n määrän vaikuttavan negatiivisesti ominaisuuteen, sillä jälkiloisten intensiteetti heikkenee, kun korvatusen mooliosuuden määrä kasvaa.



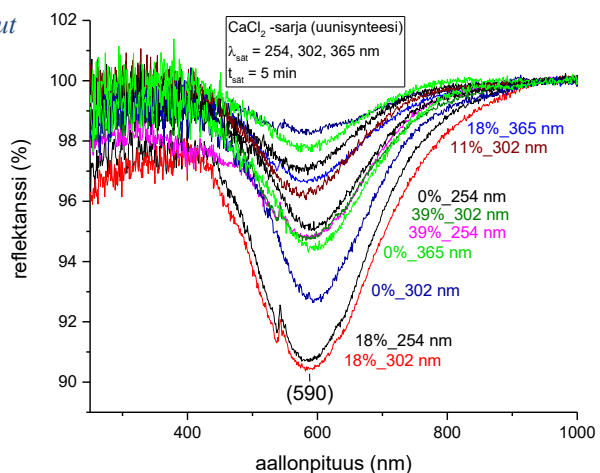
Kuva 36. Jälkiloistespektrit sekä luminanssikuvaajat CaCl_2 -sarjan näytteille.



Kuva 37. Termoluminesenssikäyrät sekä niistä lasketut aktivaatioenergiat CaCl_2 -sarjan näytteille.

Näytteiden reflektanssikuvaajista (kuva 38) nähdään, että tenebresenssiä havaitaan kaikilla näytteillä riippumatta viritysaallonpituudesta. Syvimmät laaksot saavutettiin käyttäen 302 nm viritysaallonpituutta, mutta myös 254 nm aallonpituudella tulokset ovat lähes yhtä hyviä. 365 nm on selkeästi heikoin viritysaallonpituus. Tenebresenssin osalta

CaCl_2 -sarjan näytteiden termoluminesenssi-kuvaajat ovat keskenään melko samanlaisia (kuva 37). Intensiiteetti kasvaa hieman, kun korvatusen prosentiosuus nousee, mutta kuvaajista lasketut aktivaatioenergiat ovat keskenään erittäin lähellä toisiaan. Aktivaatioenergiat vaihtelevat välillä 0,35–0,39 eV, mikä on hackmaniitille tyypillistä^{6,9,27}.



Kuva 38. CaCl_2 -sarjan näytteiden reflektanssikuvaajat UV-aktistuksen jälkeen.

18 mol% -näytteellä havaitaan syvin laakso, kun taas 11 mol% -näyte on tenebresenssin osalta heikoin. Kaikkien näytteiden osalta tenebresenssiabsorptiominimi havaitaan aallonpituudella 590 nm, joten korvatun NaCl:n määrä ei vaikuta tenebresenssin väriin.

4. Johtopäätökset

Tutkimuksessa valmistettiin zeoliittipohjaiset vertailunäytteet, jonka jälkeen valmistettiin onnistuneesti kokeiluerä zeoliitonta hackmaniittia. Tämän jälkeen tehtiin sarjat näytteitä, joiden avulla optimoitiin mikroaaltouunin asetukset. Tuloksista todettiin mikroaaltouunin tehoksi valittavan 460 W ja synteesiajaksi 2 x 30 minuuttia. Valmistettujen näytteiden ominaisuudet olivat zeoliittittomiin vertailunäytteisiin verrattuna paljon paremmat. Täytyy kuitenkin muistaa, että synteesin parametrit optimoitiin vain zeoliittittomalle hackmaniitille, joten mikroaaltouunin optimaaliset parametrit olisivat luultavasti erilaiset, jos lähtöaineena käytettäisiin zeoliittia. Valmistetuilla materiaaleilla havaitaan luminesenssia, emissiovöiden ollessa aallonpituuksilla 465 nm ja 745 nm, virittyen aallonpituudella 315 nm. Seostussarjassa valmistetuilla titaani- ja litiumpohjaisilla näytteillä luminesenssin emissio- ja viritushuiput esiintyvät samalla aallonpituusalueella kuin seostamattomillakin näytteillä, mutta luminesenssi on intensiivisempää. Titaanilla seostaminen parantaa jälkiloisteen intensiteettiä ja kestoja huomattavasti. Zeoliittipohjaisilla näytteillä absorptiomaksimi havaitaan aallonpituudella 535 nm. Titaanilla seostetuilla näytteillä minimi havaitaan aallonpituudella 550 nm ja litiumpitoisilla näytteillä taas aallonpituudella 580 nm. UV-säteilyn aiheuttaman värimuutoksen aallonpituutta voidaan siis muuttaa seostamalla zeoliitonta hackmaniittia, mutta muutos ei ole kovinkaan merkittävää. Vertaillen mikroaaltosynteesiä muihin synteesitapoihin huomataan, että luminesenssi on mikroaaltouunissa valmistetuilla näytteillä intensiivisempää. Emissiohuippujen sijainnit eivät eroa toisistaan synteesitavasta riippuen, vaan pysyvät hackmaniitille tyypillisillä alueilla ($\lambda_{\text{emissio}} = 460 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{viritys}} = 315 \text{ nm}$). Jälkiloisteen osalta uunissa sekä hydrotermisesti syntetisoidut näytteet ovat mikroaaltouunissa valmistettuja näytteitä parempia. Uunissa valmistetulla titaanipitoisella näytteellä luminanssi pysyy rajan $0,32 \text{ mcd/m}^2$ yläpuolella jopa 24 minuuttia. Myöskään lähtöaineena käytetyn natriumkloridin osittainen korvaaminen kalsiumkloridilla ei vaikuta merkittävästi luminesenssin väriin, mutta intensiteetti on voimakkain kun 11 mol% NaCl:sta on korvattu CaCl_2 :lla. Kloorin lähteen korvaaminen heikentää jälkiloisteen kestoja, kun taas tenebresenssi on intensiivisintä, kun korvatun natriumkloridin määrä on 18 mol%.

Mikroaaltouunissa valmistetuissa näytteissä havaitaan pienet määrät rautaa ja kromia (taulukko 5) epäpuhtauksina, jotka saattavat vaikuttaa materiaalien luminesenssin väriin. Nämä epäpuhtaudet ovat luultavasti peräisin näytteiden käsittelyssä käytetystä spaattelista, joka on valmistettu ruostumattomasta teräksestä eli se sisältää raudan lisäksi kromia suuremman määrän normaaliin

teräkseen verrattuna. Mikroaaltouunissa valmistetut näytteet olivat erittäin kovia, jolloin spaattelin käyttö oli välttämätöntä materiaalin irrottamiseksi näytekupista. Tutkimusta liittyen zeoliittittoman hackmaniitin valmistamiseen mikroaaltosynteesillä voisi jatkaa pyrkimyksenä tehdä materiaalista helpommin käsiteltävää.

Materiaalin käsiteltävyyden lisäksi jatkotutkimuksen lähtökohtana voisi pitää myös fotokromismin parantamista. Tässä tutkimuksessa keskityttiin lähtökohtaisesti parantamaan luminesenssia ja jälkiloistetta, mutta aiempien tutkimuksien perusteella hackmaniitin yhtenä tärkeimmistä ominaisuuksista pidetään näiden lisäksi myös sen värinmuutosominaisuutta. Tenebresenssiä voitaisiin mahdollisesti parantaa jatkamalla synteesiä mikroaaltosynteesin lisäksi pelkistysvaiheella vastusuunissa, jolloin näytettä kuumennettaisiin pelkistävässä ilmatilassa mikroaaltolämmityksen jälkeen. Toisena mielenkiintoisena ominaisuutena valmistetuilla näytteillä havaittiin jälkiloistespektrissä huippu punaisen valon aallonpituusalueella. Tämän ominaisuuden parantamista voisi tutkia lisää esimerkiksi seostamisen jatkotutkimuksilla. Raudalla ja kromilla seostettuja materiaaleja voisi valmistaa ja tutkia lisää esimerkiksi valmistamalla näytteet, joissa seosionin mooliosuus olisi pienempi. Mikroaaltosynteesillä valmistetuissa näytteissä epäpuhtautena esiintyvät rauta- ja kromimäärät ovat pieniä, joten tutkimuksessa valmistetut rauta- ja kromipitoiset näytteet sisältävät luultavasti liikaa seosioneja ja siksi heikentävät materiaalien ominaisuuksia. Seostamissarjaa voisi jatkaa ylipäättään toistamalla jo tehtyjä synteesejä, sillä tutkimuksessa valmistettiin vain yhdet näytteet jokaista seosionin prosenttiosuutta kohtaan, joten poikkeavien tulosten todennäköisyys on merkittävä. Titaanilla seostettujen näytteiden osalta huomataan, että 2 mol% ja 6 mol% on jälkiloisteen osalta hyviä näytteitä, kun taas 4 mol% -näytteellä havaitaan selkeästi muita intensiivisempi tenebresenssi. Jatkotutkimuksissa voitaisiin valmistaa titaanipohjaisia näytteitä muillakin prosenttiosuuksilla, ja selvittää, onko tietyllä prosenttiosuudella tietynlaiset optiset ominaisuudet. Mikroaaltosynteesillä valmistetut näytteet sisältävät muihin synteositapoihin verrattuna korkeat määrät natriumkloridia lähtöainejääminä, joista voidaan hankkiutua eroon synteesin jälkeen pesemällä näytteet. Tutkimusta jatkettaessa voitaisiin selvittää, miten lähtöainejäämien määrää saisi madallettua esimerkiksi muuttamalla lähtöaineiden suhteita tai muuttamalla synteesiparametreja. Tässä tutkimuksessa kuitenkin onnistuttiin valmistamaan hackmaniittia mikroaaltosynteesillä ilman zeoliittilähtöainetta. Hackmaniitin ominaisuuksien osalta saatiin lupaavia tuloksia, mutta lisätutkimukset ovat tarpeellisia.

Viitteet

1. Williams ER, Simmonds A, Armstrong JA, Weller MT. Compositional and structural control of tenebrescence. *J Mater Chem*. 2010;20(48):10883-10887. doi:10.1039/c0jm02066d
2. Allan R. A Manual of Mineralogy. *Adam and Charles Black, Edinburgh*. 1834.
3. Kondo D, Beaton D. Hackmanite/Sodalite from Myanmar and Afghanistan. *Gems Gemol*. 2009;45(1):38-43. doi:10.5741/GEMS.45.1.38
4. Agamah C, Vuori S, Colinet P, Norrbo I, Carvalho J M, Nakamura L, Lindblom J, van Goethem L, Emmermann A, Saarinen T, Laihinen T, Laakkonen E, Lindén J, Konu J, Vrielinck H, Van der Heggen D, Smet PF, Le Bahers T, Lastusaari M. Hackmanite - The Natural Glow-in-the-Dark Material. *Chem Mater*. 2020;32:8895-8905.
5. Sidike A, Sawuti A, Wang XM, Zhu HJ, Kobayashi S, Kusachi I, Yamashita N. Fine structure in photoluminescence spectrum of S²⁻ center in sodalite. *Phys Chem Miner*. 2007;34(7):477-484. doi:10.1007/s00269-007-0161-y
6. Norrbo I, Gluchowski P, Hyppänen I, Laihinen T, Laukkanen P, Mäkelä J, Mamedov F, Santos HS, Sinkkonen J, Tuomisto M, Viinikanoja A, Lastusaari M. Mechanisms of Tenebrescence and Persistent Luminescence in Synthetic Hackmanite Na₈Al₆Si₆O₂₄(Cl,S)₂. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016. doi:10.1021/acsami.6b01959
7. Gaft M, Panczer G, Nagli L, Yeates H. Laser-induced time-resolved luminescence of tugtupite, sodalite and hackmanite. *Phys Chem Miner*. 2009;36(3):127-141. doi:10.1007/s00269-008-0263-1
8. Norrbo I, Gluchowski P, Paturi P, Sinkkonen J, Lastusaari M. Persistent Luminescence of Tenebrescent Na₈Al₆Si₆O₂₄(Cl,S)₂: Multifunctional Optical Markers. *Inorg Chem*. 2015;54(16):7717-7724. doi:10.1021/acs.inorgchem.5b00568
9. Norrbo I, Carvalho JM, Laukkanen P, Mäkelä J, Mamedov F, Peurla M, Helminen H, Pihlasalo S, Härmä H, Sinkkonen J, Lastusaari M. Lanthanide and Heavy Metal Free Long White Persistent Luminescence from Ti Doped Li–Hackmanite: A Versatile, Low-Cost Material. *Adv Funct Mater*. 2017;27(17). doi:10.1002/adfm.201606547
10. Hölsä J. Persistent Luminescence Beats the Afterglow: 400 Years of Persistent Luminescence. *Electrochem Soc Interface*. 2009;(18):42-45.
11. Lastusaari M, Laamanen T, Malkamäki M, Eskola K O, Kotlov A, Carlson S, Welter E, Brito HF, Bettinelli M, Jungner H, Hölsä J. The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material. *Eur J Mineral*. 2012;24(5):885-890. doi:10.1127/0935-1221/2012/0024-2224

12. Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, Murayama Y. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺. *Electrochem Soc Interface*. 1996;143(8):2670.
13. Xu J, Tanabe S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective. *J Lumin*. 2019;205:581-620.
14. Yamamoto H, Matsuzawa T. Mechanism of long phosphorescence of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ and CaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺. *J Lumin*. 1997;72-74:287-289. doi:10.1016/S0022-2313(97)00012-4
15. Lin Y, Tang Z, Zhang Z, Wang X, Zhang J. Preparation of a New Long Afterglow Blue-Emitting Sr₂MgSi₂O₇-Based Photoluminescent Phosphor. *J Mater Sci Lett*. 2001;20:1505-1506.
16. Kang CC, Liu RS, Chang JC, Lee BJ. Synthesis and Luminescent Properties of a New Yellowish-Orange Afterglow Phosphor Y₂O₂S:Ti,Mg. *Chem. Mater*. 2003;15(21):3966-3968.
17. Clabau F, Rocquefelte X, Jobic S, et al. On the phosphorescence mechanism in SrAl₂O₄:Eu²⁺ and its codoped derivatives. *Solid State Sci*. 2007;9(7):608-612. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2007.03.020
18. Yuan S, Yang Y, Fang B, Chen G. Effects of doping ions on afterglow properties of Y₂O₂S:Eu phosphors. *Opt Mater (Amst)*. 2007;30(4):535-538. doi:10.1016/j.optmat.2006.06.024
19. Xu J, Ueda J, Kuroishi K, Tanabe S. Fabrication of Ce³⁺-Cr³⁺ co-doped yttrium aluminium gallium garnet transparent ceramic phosphors with super long persistent luminescence. *Scr Mater*. 2015;102:47-50. doi:10.1016/j.scriptamat.2015.01.029
20. Li Y, Gecevicus M, Qiu J. Long persistent phosphors - From fundamentals to applications. *Chem Soc Rev*. 2016;45(8):2090-2136. doi:10.1039/c5cs00582e
21. Kirk RD. The luminescence and tenebrescence of natural and synthetic sodalite. *Am Mineral*. 1955;40 (1-2):22-31.
22. Mikula A, Król M, Koleżyński A. Experimental and theoretical spectroscopic studies of Ag-, Cd- and Pb-sodalite. *J Mol Struct*. 2016;1126:110-116. doi:10.1016/j.molstruc.2016.03.004
23. Williams EF, Hodgson WG, Brinen JS. Synthetic Photochromic Sodalite. *J Am Ceram Soc*. 1969;52(3):139-144. doi:10.1111/j.1151-2916.1969.tb11200.x
24. Carvalho JM, Norrbo I, Ando RA, Brito HF, Fantini MCA, Lastusaari M. Fast, low-cost preparation of hackmanite minerals with reversible photochromic behavior using a microwave-assisted structure-conversion method. *Chem Commun*. 2018;54(53):7326-7329. doi:10.1039/c8cc03033b
25. Norrbo I. Synthetic Hackmanites and Their Optical Properties – From Theory To Applications.

PhD Thesis, University of Turku, Turku, Finland, 2019.

26. Miranda de Carvalho J, Pedroso CCS, Saula MS de N, Felinto MCFC, de Brito HF. Microwave-assisted preparation of luminescent inorganic materials: A fast route to light conversion and storage phosphors. *Molecules*. 2021;26(10). doi:10.3390/molecules26102882
27. Byron H, Norrbo I, Lastusaari M. A zeolite-free synthesis of luminescent and photochromic hackmanites. *J Alloys Compd*. 2021;872:159671. doi:10.1016/j.jallcom.2021.159671

LIITTEET

LIITE 1: XRD-mittauksiin käytetty laite kunkin synteesisarjan osalta.

näytesarja	Huber G670	Panalytical Aeris
zeoliittipohjaistet vertailunäytteet	x	
kokeiluerä	x	
tehosarja	x	
aikasarja	x	
seostussarja	x	
vertailusarja		x
CaCl ₂ -sarja		x

LIITE 2: luminesenssimittauksiin käytetty laite kunkin synteesisarjan osalta.

näytesarja	Varian Cary Eclipse Fluorescence	Edinburgh Instruments FLS1000
zeoliittipohjaistet vertailunäytteet	x	
kokeiluerä	x	
tehosarja	x	
aikasarja	x	
seostussarja	x	
vertailusarja		x
CaCl ₂ -sarja		x