

Gallosilikaattisodaliitti ja sen optiset ominaisuudet

Samu Raunio

Pro Gradu -tutkielma

Turun yliopisto

Kemian laitos

Älykkäiden materiaalien kemian ryhmä

Päiväys: 22.5.2026

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu

Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Pro gradu -tutkielma

Koulutusohjelma, oppiaine: Kemia

Tekijä(t): Samu Raunio

Otsikko: Gallosilikaattisodaliitti ja sen optiset ominaisuudet

Ohjaaja(t): Professori Mika Lastusaari, Dosentti Anssi Peuronen

Sivumäärä: 26 sivua

Päivämäärä: 22.5.2026

Sodaliitit ovat luonnosta löytyviä kivimateriaaleja, joilla on useita kemiallisesti kiinnostavia ominaisuuksia, kuten kyky katalysoida erilaisia reaktioita, useat optiset ominaisuudet sekä kyky toimia adsorptioaineena. Hackmaniitti eli fotokrominen aluminosilikaattisodaliitti on hyvä esimerkki sodaliitista, jolla on monenlaisia optisia ominaisuuksia, sillä se voi osoittaa luminesenssia, jälkiloistetta ja tenebresenssiä samassa materiaalissa. Nämä ominaisuudet johtuvat sodaliitin huokoisen häkkirakenteen kyvystä olla isäntänä rakenteellisille vioille, poikkeavuuksille ja vakansseille, minkä takia atomien korvaaminen rakenteessa on hyvä tapa yrittää muokata sodaliitin optisia ominaisuuksia. Koko rakenteen muokkaamisella on myös huomattavia mahdollisuuksia, sillä atomien korvaaminen rakenteessa tuottaa sodaliitteja joilla on erilaiset optiset ominaisuudet ja erilainen kyky poiketa niistä, mahdollistaen ominaisuuksien säätämistä eri tavalla. Gallosilikaattisodaliiteissa sodaliittirakenteessa yleisesti käytetty alumiini on vaihdettu galliumiin, joka on kemiallisilta ominaisuuksiltaan alumiiniin verrattuna hyvin samanlainen, mutta jonka suurempi ionisäde aiheuttaa eroja alkeiskoppiin ja sen kautta materiaalin optisiin ominaisuuksiin. Tässä työssä keskityttiin hackmaniitin kaltaisen gallosilikaattisodaliitin valmistamiseen hydrotermisellä synteisillä. Tuotteiden rakennetta ja puhtautta tutkittiin jauheröntgendiffraktion ja röntgenfluoresenssispektroskopian avulla, joiden perusteella tuotteet todettiin puhtaksi ennen titaanin läsnä ollessa suoritettuja reaktioita, jonka lisäys aiheutti sivutuotteen muodostumista. Röntgenfluoresenssilla havaittiin kaikkien tuotettujen gallosilikaattisodaliittien kehysrakenteen muodostavien galliumin ja piin määrien poikkeavan ideaalisesta 1:1-suhteesta, painottuen galliumin ylimäärään rakenteessa. Kaikilla rikkiä sisältävillä tuotteilla havaittiin hackmaniitille tyypillistä fotokromista värinvaihdosta. Värinvaihdokseen vaikuttaa alkeiskopin ja edelleen värikeskuksen koko, minkä takia piin ja galliumin epätasapaino on mahdollisesti heikentänyt värinvaihdoksen tapahtumista. Kaikilla tuotteilla oli luminesenssia, jonka aallonpituudet olivat yleisesti ottaen samoilla alueilla kuin sodaliiteissa yleensä, mutta siirtyneinä. Rikittömillä tuotteilla havaittiin 700 nm:n punainen emissio, joka voi olla peräisin rautaepäpuhtaudesta. Tässä työssä valmistettujen gallosilikaattisodaliittien ominaisuudet ovat samankaltaiset kuin hackmaniitilla, mutta rakenteen epätasapaino tekee siitä hankalamman syntetisoida ja heikentää sen tenebresenssin mahdollisuuksia, mutta alkeiskopin kokoeron takia sen rakenteessa voi mahdollisesti korvata anioneja ja kationeja isommilla alkuaineilla.

Avainsanat: Gallosilikaattisodaliitti, Hackmaniitti, Sodaliitti, Tenebresenssi, Luminesenssi, Jälkiloiste

Sisällysluettelo

1	Johdanto	1
1.1	Sodaliitti.....	1
1.2	Hackmaniitti ja sodaliittien ominaisuudet.....	2
1.3	Sodaliitin luminesenssi	3
1.4	Sodaliitin jälkiloiste	4
1.5	Sodaliitin tenebresenssi.....	5
1.6	Sodaliittirakenteen muokkaaminen.....	6
2	Kokeellinen osuus	7
2.1	Tuotteiden valmistus	7
2.1.1	NaGaO ₂ -lähtöaineen synteesi	7
2.1.2	Na ₈ (GaSiO ₄) ₆ (Cl) ₂ :n hydrotermisen synteessin toisto.....	7
2.1.3	Na ₈ (GaSiO ₄) ₆ (Cl,S) ₂ : Rikin lisäys hydrotermiseen synteisiin.....	8
2.1.4	Titaanin seostus.....	8
2.2	Karakterisointi.....	8
2.2.1	Jauheröntgendiffraktio (XRD)	9
2.2.2	Röntgenfluoresenssispektroskopia (XRF)	9
2.2.3	Tenebresenssimittaukset.....	9
2.2.4	Luminesenssimittaukset.....	9
3	Havainnot ja Laskut	10
3.1	XRD	10
3.1.1	Kuvaajat	10
3.2	XRF	14
3.3	Tenebresenssi	15
3.3.1	Reflektanssispektrien mittaukset.....	16
3.4	Luminesenssi.....	18
3.4.1	Luminesenssikuvat.....	18

3.4.2	Emissio- ja viritysspektrit	19
3.4.3	Jälkiloiste	24
4	Johtopäätös.....	25
	Lähteet.....	26
	Liitteet	27
	Liite 1. XRF-tulosten taulukko	27
	Liite 2. Luminesenssikuvat 254 nm:n UV-valolla	28
	Liite 3. Luminesenssikuvat 365 nm:n UV-valolla	29
	Liite 4. Tenebresenssikuvat.....	29

Lyhenteet

PL – Fotoluminesenssi

CL – Katodiluminesenssi

PeL – Jälkiloiste

UV – Ultravioletti

PPL – polyparafenoli

XRF – Röntgenfluoresenssi

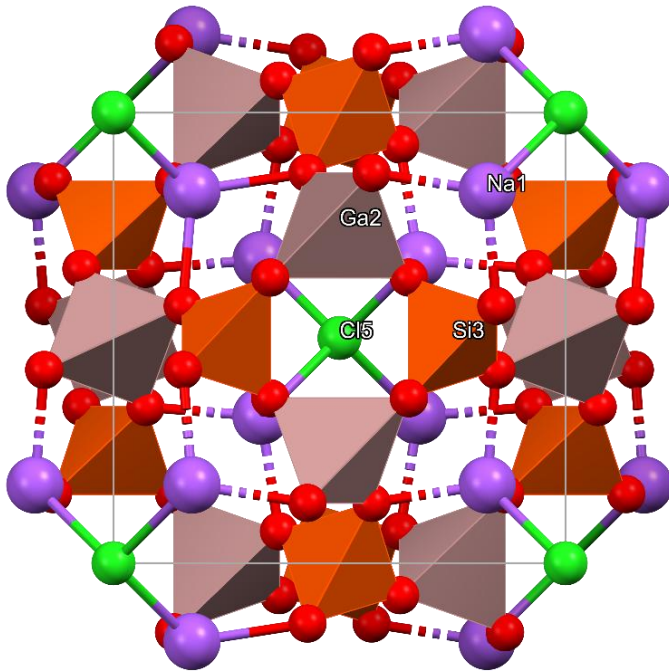
XRD – Röntgendiffraktio

1 Johdanto

Gallosilikaattisodaliitit ovat zeoliitteihin liittyviä SOD-kehysrakenteisia sodaliitteja joilla on hyvin samanlaisia ominaisuuksia verrattuna aluminosilikaattisodaliitteihin. Sodaliitit muodostavat mikrohuokoisia materiaaleja, joilla on todettu olevan käyttöä adsorbenttimateriaaleina, esimerkiksi vedyn säilömisessä, sekä katalyytteina useissa emäskatalysoiduissa reaktioissa.¹ Lisäksi joillain sodaliiteilla, kuten fotokromisella aluminosilikaattisodaliitilla eli hackmaniitilla, on optisia ominaisuuksia kuten luminesenssia ja palautuvaa värinvaihdosta eli tenebresenssiä.²

1.1 Sodaliitti

Sodaliitti on luonnosta löytyvä kivimateriaali, jonka yleinen rakennekaava on $M_8(ABO_4)_6(X)_2$, jossa M on kehysrakenteen väliin jääviä aukkoja täyttävä metallikationi, joka muodostaa yhden tai kaksi sidosta. A ja B ovat puolestaan hapen kanssa tetraedrisesti järjestäytyviä häkkimäisen kehysrakenteen muodostavia ioneja, ja X on muodostuneen häkkimäisen rakenteen aukkoja täyttävä anioni, jolla on eniten vaihtoehtoisuutta. Kehysrakenteen AO_4 - ja BO_4 -osat vuorottelevat kuuden ketjuna muodostaen rakenteen kuutiomaisen alkeiskopin. Yleinen zeoliittipohjainen sodaliitti on $Na_8(AlSiO_4)_6(Cl)_2$, joka voidaan esittää myös muodossa $Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2$.² Luonnosta löytyvät sodaliitit ovat usein eri runkorakenteen muodostavien epäorgaanisten yhdisteiden sekoituksia, minkä seurauksena luonnosta löydettävien sodaliittikivien optiset ominaisuudet voivat hieman vaihdella samassa massassa.²



Kuva 1: Gallosilikaattisodaliitti 01-071-5177 PDF4+-tietokannasta

1.2 Hackmaniitti ja sodaliittien ominaisuudet

Synteettisesti tuotettuina sodaliitit ovat rakenteellisesti puhtaampia kuin luonnosta löytyvät sodaliitit, mutta optiset ominaisuudet kuten luminesenssi, jälkiloiste ja tenebresenssi usein johtuvat tai ovat ainakin voimakkaasti riippuvaisia materiaalin jatkuvasta rakenteesta ja siinä esiintyvistä vioista, vakansseista ja epäpuhtauksista. Tämän takia synteettisiä sodaliitteja kehitettäessä niiden puhdasta rakennetta yritetään osittain korvata muilla alkuaineilla, jotta tuotetuissa sodaliiteissa saataisiin esiintymään intensiivisempiä tai muokattuja optisia ominaisuuksia. Tutkimuksien perusteella on todettu, että haasteeksi muodostuu usein eri korvaavien alkuaineiden tapa tehdä mahdolliseksi tai voimistaa jotain optista ominaisuutta, mutta samalla heikentäen tai jopa sammuttaen toisen optisen ominaisuuden.² Tämän takia materiaalin rakenteen muodostavien alkuaineiden suhteellisten osuuksien säätäminen on tärkeä osa materiaalin optisten ominaisuuksien optimointia.

Aluminosilikaattisodaliitit, joissa anionipaikat on osittain täytetty rikki-ioneilla, tunnetaan yleisesti hackmaniitteina, joilla on ominaisia optisia ominaisuuksia. Hackmaniitin erityinen ominaisuus on sen voimakkaassa tenebresenssissä, eli palautuvassa fotokromisessa värinvaihdoksessa. Röntgen- tai UV-säteily kykenee aiheuttamaan materiaalissa huomattavan värinmuutoksen valkoisesta pinkkiin tai purppuraan, joka palautuu takaisin valkoiseksi näkyvän valon altistuksella.² Tämän värinvaihdoskyvyn on havaittu olevan myös toistettavissa loputtomasti ilman ominaisuuden

menettämistä tai heikkenemistä, sillä vain joidenkin luonnollisten hackmaniittien on havaittu menettävänsä niiden tenebrenssin.³

1.3 Sodaliitin luminesenssi

Luminesenssia omaavan materiaalin kyky tuottaa valona havaittavaa emissiota liittyy materiaaliin muodostuneisiin luminesenssikeskuksiin. Kyseiset keskukset muodostuvat poikkeavuuksista muuten jatkuvassa rakenteessa, jossa poikkeavuudet voivat olla joko hilavikoja, vakansseja tai kemiallisia epäpuhtauksia. Nämä keskukset eivät kuitenkaan kykene tuottamaan luminesenssia itsestään vaan tarvitsevat ympäröivää perusrakennetta. Sodaliittien luminesenssia saadaan aikaan kahdella yleisellä tavalla, joiden mukaan saadaan aktivoitua yleisesti eri alueiden luminesenssikeskuksia materiaalissa.³

Fotoluminesenssi tai lyhennetyksi PL on emissiota, joka tapahtuu luminesenssikeskusten virittyessä säteilyn vaikutuksesta, kuten UV-valolle altistuksesta. Säteilyn energia voi saada aikaan materiaalissa virittymistä materiaalin valenssivyön ja johtovyön välillä tai luminesenssikeskusten energiatiloilla. Lisäksi säteilyaltistuksessa materiaalin pinnan ja pinnanalaisen osan luminesenssikeskukset voivat kaikki virittyä, täten antaen tietoa koko materiaalista.³

Katodiluminesenssi tai lyhennetyksi CL sen sijaan saadaan tapahtumaan pommittamalla materiaalia elektroneilla, mikä saa aikaan emissiota yleisesti vain materiaalin pintakerroksesta. Eli elektronit virittävät vain pinnalla tai pinnan läheisyydessä olevat luminesenssikeskukset, rajoittaen saatavan tiedon pinnan läheisyyteen.³

Sodaliittien emittoituvan valon aallonpituus vaihtelee huomattavasti, mutta yleisimmät ovat sinisen, oranssin ja valkoisen värinen emissio. Valkoisena näkyvä emissio havaitaan kun rakenteen eri osat tuottavat samaan aikaan usean eri aallonpituuden emissiota, jotka silmin katsottuna yhdistyvät valkoisen väriseksi. Hackmaniiteille ja muille rikkianioneja sisältäville rakenteille on tyypillistä oranssinvärinen emissio n. 615 nm aallonpituudella, joka havaitaan yleensä varsinkin silloin, kun virittymisen aiheuttavan säteilyn aallonpituus on matalaenergistä UV-säteilyä noin 360 nm alueella. Yleisten emissioiden lisäksi luminesenssia voi tapahtua runkorakenteen hilavirheissä, kuten happivakanssin ja sen läheisen Al^{3+} -ionin välillä, jonka on todettu aiheuttavan katodiluminesenssissa voimakasta UV:n ja sinisen aallonpituuden emissiota. Monissa luonnollisissa sodaliiteissa on Fe^{3+} -ioneja runkorakenteessa, mikä saa aikaan voimakasta punaisen väristä noin 720 nm:n emissiota. Luonnollisten sodaliittien moninaiset voimakkaat perusvärit voivat aiheuttaa emissiospektrissä siirtymän, kun voimakkaan perusvärin omaava materiaali absorboi toista aallonpituutta voimakkaasti

ja johtaa täten itseabsorptioon emission ollessa aallonpituudeltaan kyseisen sodaliitin absorboivalla aallonpituusalueella.²

1.4 Sodaliitin jälkiloiste

Monilla sodaliiteilla ja varsinkin hackmaniitilla on todettu luminesenssin lisäksi jälkiloistetta. Sodaliitteissa jälkiloiste ei tapahdu fosforesenssin ei-sallittujen energiasiirtymien kautta, vaan rakenteessa tapahtuvan energian loukkuuntumisen ja hitaan purkautumisen kautta. Tämän on todettu tapahtuvan esimerkiksi, kun todella pieni määrä titaania on mukana rakenteessa, jolloin Ti^{3+} voi tehdä parin lähellä olevan happivakanssin kanssa, jolloin varauksenkantaja voi jäädä titaanin kautta loukkuun happivakanssiin. Varauksenkantajalla kestää hieman aikaa loukussa ennen kuin se pääsee purkautumaan Ti^{3+} :n suuntaan, aiheuttaen havaittavan emission ja sen viiveen.²

Luonnollisten ja synteettisten sodaliittien jälkiloisteen tapahtuminen on hyvin samanlaista, tarkoittaen että jälkiloisteen tapahtuminen perustuu samoihin ioneihin ja rakennemuotoihin, jotka löytyvät kummaltakin. Luonnollisten sodaliittien perusväri voi aiheuttaa jälkiloisteen emissiospektrin kaventumista, kun emission aallonpituus on päällekkäin materiaalin absorboivalla aallonpituudella, varsinkin jos perusväri eli siis absorptiointensiteetti on voimakas.² Yleisellä tasolla luonnolliset hackmaniitit vaikuttavat olevan tehokkaampia tenebresenssissä kuin jälkiloisteissa, eli ne muodostavat värikeskuksia herkemmin kuin varastoivat energiaa jälkiloistetta varten.²

Jälkiloisteominaisuuden ilmeneminen materiaalissa on osoitettu olevan riippuvainen eri alkuainepareista samassa rakenteessa, joiden suhteet toisiinsa vaikuttavat jälkiloistetta aiheuttavan virittymisen tapahtumiseen. Esimerkiksi titaani ja rauta ovat yksi pari, jota on tutkittu hackmaniiteissa, joissa titaanin on havaittu olevan osana varauksen absorptiota ja purkautumista aiheuttaen sinisen värisen emission. Rautaionit aiheuttavat titaanin kanssa kilpailevia varauksensiirtosiirtymiä, minkä takia liian suuri määrä rautaa suhteessa titaaniin sammuttaa jälkiloisteen.² Toinen samoissa materiaaleissa tutkittu pari on rikki ja kalium, joiden suhteellinen käyttäytyminen on hieman erilainen, koska ne vaikuttavat eri ominaisuuksiin kuin rauta ja titaani. Rikki-ionit ovat isoin tekijä väriä vaihtavien sodaliittien tenebresenssiominaisuudessa, ja tämän värinvaihdosreaktio, joka tapahtuu rikki-ionien kautta, kilpailee jälkiloisteen kanssa virittävästä säteilyenergiasta. Eli rikin ylimäärä rakenteessa sammuttaa jälkiloistetta. Osittainen kationin korvaaminen kaliumilla alentaa S_n^{2-}/V_{Cl} -värikeskuksen muodostamisen tarvittavaa energiaa, mikä vähentää sen kilpailua Ti^{3+} -johtovyö-energiansiirron kanssa, eli kalium vähentää jälkiloisteen ja tenebresenssin kilpailua.² Mutta on kuitenkin havaintoja jälkiloisteen puutteesta tuotteissa, joissa on

havaittu ylimäärä kaliumia, joten on mahdollista, että sen ylimäärä rakenteessa voi aiheuttaa jälkiloisteen sammumisen.²

1.5 Sodaliitin tenebresenssi

Sodaliiteissa tenebresenssi eli palautuva fotokrominen värinvaihdos on yleinen hackmaniittien ominaisuus, jonka takia se tunnetaan fotokromisena sodaliittina. Tämä värinvaihto-ominaisuus tulee kuten aikaisemmin mainittiin osittain anionin korvaavien rikki-ionien seurauksena. Kun yksi rikki-ioni korvaa kaksi kloridianionia sodaliitin häkkirakenteen sisällä, se aiheuttaa varauseron takia helpommin kloridivakanssin viereiseen häkkirakenteen aukkoon, kun rakenne muodostuessaan yrittää tasata varauksen.² Fotokromisen värinvaihdon mekanismi selittyy juuri näiden rikki-ionien ja niiden viereisten kloridivakanssien avulla. Nämä muodostuvat S_n^{2-}/V_{Cl} -parit muodostavat yhdessä elektroninsiirron kautta niin kutsutun värikeskuksen eli F-keskuksen.³ Värikeskus muodostuu säteilyn, kuten UV-valon vaikutuksesta, jolloin rikki-ionilla oleva elektroni saa absorption kautta säteilyltä tarpeeksi energiaa noustakseen materiaalin johtovyölle, jolloin se pääsee liikkumaan pois rikiltä ja kohdatessaan viereisen anionipaikalla olevan kloridivakanssin se jää loukkuun vakanssiin. Elektronisiirtymän seurauksena rakenteen varaustasapaino muuttuu, josta seuraa sidospituuksien muutoksia, jotka sodaliittien kuutiomaisessa alkeiskopissa tarkoittaa muutoksia sen ainoan hilaparametrin a :n pituudessa. Vakanssiin loukkuun jäänyt elektroni pysyy siellä, kunnes se saa uudesta energian absorptiosta, kuten auringonvalolle altistuksesta, tarpeeksi energiaa päästäkseen takaisin johtovyölle, josta se purkautuu takaisin rikille palauttaen alkeiskopin sivupituuden ja niin materiaalin alkuperäisen tilan.³

Värikeskuksen muodostuessa alkeiskopin koko muuttuu, koska materiaalin elektroniset ominaisuudet muuttuvat alkeiskopin koon muuttuessa. Hackmaniitissa valkoinen perusväri vaihtuu pinkin tai purppuran suuntaan, kun materiaali alkaa absorboida vihreän valon aallonpituuksia.¹ Värikeskujen purkautuessa materiaali palautuu takaisin perustilaan saaden takaisin alkuperäisen värinsä.

Havaintojen mukaan mitä enemmän rikkiä on materiaalissa, sitä isommaksi alkeiskoppi tulee, mutta voimakkaimmat värinvaihdokset tapahtuvat pienemmillä alkeiskopin ko'oilla.³ Tämän takia parhaimman värinvaihdoksen saamiseksi rikkiä pitää olla rakenteessa vain hyvin pieni määrä. Rikin määrän lisäksi materiaalin symmetrinen muoto on toinen tenebresenssiin vaikuttava tekijä, jonka on havaittu suosivan ideaalista sodaliittirakennetta paremman värinvaihdon saamiseksi.³ Tämä rakenteellinen riippuvuus johtuu arvion mukaan alkeiskopin laajenemis- tai tiivistymiskyvystä, koska värinvaihto tapahtuu alkeiskopin jatkuvan rakenteen laajenemisen seurauksena. Eli mitä helpommin alkeiskoppi pystyy laajenemaan sitä enemmän värinvaihdosta voi tapahtua, kun taas rakenteelliset

korvautumiset, viat ja epäpuhtaudet voivat tehdä alkeiskopin laajenemisesta hankalampaa täten rajoittaen väriinvaihdosta.³ Kehysrakenteen muodostavien ionien suhde kannattaa siis olla 1:1 ilman suuria epäpuhtauksia paremman väriinvaihdoksen saamiseksi. Sekä rikin määrän että rakenteen stoikiometrian vaikutukset ovat fyysisiä ja elektronisia ominaisuuksia muokkaavia, minkä takia ne eivät vaikuta sammuttavan tenebresenssiä, vaan sen sijaan joko estävät värikeskusten muodostumisen, tai muuttuneet ominaisuudet aiheuttavat värikeskusten purkautumisen ilman ulkoista energiaa.³

Hackmaniitin tenebresenssi on toistettavissa oleva ominaisuus, mutta mikä tekee siitä ominaisen kyvyn hackmaniitissa on, että se ei menetä tätä ominaisuuttaan ajan myötä, kuten monet muut materiaalit. Fotokromiset reaktiot voivat olla yksisuuntaisesti palautumattomia, ja vaikka tenebresenssi tarkoittaa vaihdoksen palautuvuutta, monet sen omaavat materiaalit voivat menettää kykynsä vaihtaa väriä, kun reaktiota toistetaan tarpeeksi monta kertaa. Väriinvaihtokyvyn menetys johtuu yleensä palautumattomasta rakenteellisesta muutoksesta.³

1.6 Sodaliittirakenteen muokkaaminen

Sodaliittirakenteessa, $M_8(ABO_4)_6(X)_2$, on neljä korvattavaa osaa, joista yksi on sen aukkoja täyttävä anioni X, joka yleensä lisätään tarkoituksenmukaisena epäpuhtautena koska se vaikuttaa huomattavasti varsinkin materiaalin optisiin ominaisuuksiin. Rakenteeseen lisätyn anionin täytyy mahtua runkorakenteen aukkoihin, joten sen vangitsemisen mahdollisuus on riippuvaista zeoliittimaisen runkorakenteen koosta, muodosta ja kyvystä poiketa ideaalisista sidoskulmista. Siksi runkorakenteen muokkaamisella on iso merkitys erikokoisten anionien sisällyttämiseksi rakenteeseen. Runkorakenteen kehyksen sisään jäävien aukkojen täyttävän kationin M korvaamista voidaan tehdä myös valmiille rakenteelle käyttäen ioninvaihtoa, esimerkiksi litiumnitraatin avulla. Kationin korvaaminen tällä tavalla vaatii runkorakenteen osittaisen reaktionaikaisen hajoamisen, jonka on havaittu alumiinigermanaattikehyksen kanssa johtavan hyvin helposti runkorakenteen kokonaiseen hajoamiseen, kun yleisesti käytettyä natriumkationia yritetään korvata pienemällä litiumilla.⁴

Rungon rakenneosien korvaamisesta aiheutuvat happiatomiin liittyvät sidoskulmien muutokset voivat aiheuttaa epästabiilimman rakenteen, minkä seurauksena sodaliittirakenteen muodostuminen vaikeutuu.⁵ Tämän takia synteessimenetelmän valinta hankaloituu, vaatien usein korkeampia lämpötiloja tai painetta, jolloin epästabiilimpien rakenteiden synteesi joillain menetelmillä ei enää onnistu. Kun kehysrakenteen alumiini on korvattu galliumilla, saadaan gallosilikaattisodaliitti joka on yksi näistä muokatuista sodaliiteista, joille on tutkittu useita synteessimenetelmiä. Kiinteän

olomuodon synteessillä voidaan valmistaa sodaliittirakenteista alumiinisilikaattia, mutta gallosilikaatin valmistus ei sillä menetelmällä onnistu. Paineistettua reaktiokammiota käyttävä hydroterminen synteesi sen sijaan kykenee tuottamaan galliumia sisältävää sodaliittia pienemmällä lämpötilalla, mutta tuote täytyy puhdistaa vedellä imusuodatuksessa jäljelle jääneistä reagoimattomista hygroskooppisista lähtöaineista.^{4,5}

Synteeseissä käytettävien lähtöaineiden valinnassa on mahdollista käyttää monia erilaisia yhdisteitä varsinkin anionin korvaamisessa, mutta pääsääntöisesti runkorakenteessa mukana olevien kationien ja happiatomien pitää olla runkorakenteen A- ja B-osien lähtöaineiden mukana. Aluminosilikaattisodaliitin valmistuksessa pystytään käyttämään zeoliitti A:ta, tai se voidaan korvata kahdella erillisellä alumiinia ja piitä sisältävällä lähtöaineella, kuten alumiinioksidilla ja piidioksidilla.⁶ Gallosilikaatin hydrotermisessä synteessissä käytetään runkorakenteen piin lähteenä natriumsilikaattipentahydraattia ja galliumin lähteenä natriumgalliumoksidia. Hygroskooppisen natriumgalliumoksidin rakenteelliset ominaisuudet aiheuttavat ajan myötä tapahtuvan palautumattoman rakenteellisen muutoksen tetraedrimuodosta oktaedrimuotoon vähentäen halutulla tavalla reagoivaa lähtöainetta.⁷ Tämän takia natriumgalliumoksidia kannattaa valmistaa galliumoksidista ja natriumkarbonaatista kiinteän olomuodon synteessillä välituotteena ja käyttää hydrotermisessä reaktiossa mahdollisimman pian, paremman saannon saamiseksi.

2 Kokeellinen osuus

2.1 Tuotteiden valmistus

2.1.1 NaGaO₂-lähtöaineen synteesi

NaGaO₂:n synteessissä käytettiin lähtöaineina kuivattuja Ga₂O₃:a ja Na₂CO₃:a, joita sekoitettiin yhteen 1:1-suhteessa. Reaktio tehtiin 850 °C:n lämpötilassa kiinteän olomuodon reaktiolla. Ensimmäinen erä valmistettiin kuuden tunnin synteessillä Nabertherm-uunissa, ja oikean NaGaO₂-rakenteen muodostuminen todennettiin jauheröntgendiffraktion avulla. Putkiuunia käytettiin toisten erien valmistamisessa samalla ajalla ja lämpötilalla.

2.1.2 Na₈(GaSiO₄)₆(Cl)₂:n hydrotermisen synteessin toisto

Käytettiin aikaisemmin valmistettua NaGaO₂:ta, jota punnittiin noin 1,39 g ja toisena kehysrakenteen lähtöaineena käytettiin Na₂SiO₃ • 5H₂O:ia, jota punnittiin noin 2,46 g. Lähtöaineet siirrettiin 20 ml:n

autoklaavin PPL-reaktioastiaan (polyparafenoli). Nämä lähtöaineet ja niiden määrät toistettiin kaikissa valmistetuissa tuotteissa. Pelkkää kloridia anionina sisältävien gallosilikaattisodaliittien synteesien kloridilähdettä natriumkloridia lisättiin PPL-kuppeihin kolmessa eri määrässä: 15 g, 10 g ja 5 g. Lopuksi lisättiin hydrotermisen reaktion liuotin eli vesi, jota mitattiin 5 ml Milli-Q-laitteella puhdistettuna. PPL-reaktioastia asetettiin autoklaavin sisälle ja kierrettävä kansi ja sen kiristyskappale suljettiin tiukasti. Lämmitystä varten autoklaavi asetettiin Termaks TS 8056 -lämpökaappiin, joka asetettiin 180 °C:seen ja asetettiin 48 tunnin ajastus. Lämmityksen loputtua ja autoklaavin jäähtyttyä lähelle huoneenlämpötilaa muodostunut seos imusuodatettiin kiinteän tuotteen erottamiseksi, ja pestiin noin 200 ml:lla Milli-Q-puhdistettua vettä. Puhdistuksen jälkeen kiinteä tuote jätettiin kuivumaan yön yli 110 °C:ssa. Kuivatut tuotteet pelkistettiin putkiuunissa, jossa oli Formier-kaasuvirtaus, ja jonka lämpötilaksi asetettiin 850 °C ja lämmitysajaksi 2 tuntia.

2.1.3 $\text{Na}_8(\text{GaSiO}_4)_6(\text{Cl,S})_2$: Rikin lisäys hydrotermiseen synteisiin

Rikkiä sisältävien tuotteiden synteesissä runkorakenteen muodostavien NaGaO_2 :n ja $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:n määrät toistettiin kuten puhtaasti kloridia sisältävissä tuotteissa, mutta anionilähdettä NaCl :ia korvattiin Na_2SO_4 :lla. Anionilähteiden määrät mitattiin niin, että kumpaakin oli yhteensä ainemäärässä saman verran kuin aikaisemmin valmistetussa 5 g:n NaCl -tuotteessa. Na_2SO_4 -määrät olivat 1 %, 2 %, 5 %, 10 % ja 15 %. Kuten aikaisemmin lähtöaineet pistettiin PPL-astiaan 20 ml:n autoklaavissa, johon lisättiin 5 ml Milli-Q-puhdistettua vettä. Synteesireaktion vaiheet, ajat ja lämpötilat olivat samat kuin aikaisemmin tehdyissä pelkkää kloridia sisältävissä tuotteissa, ja lopuksi tuotteille tehtiin pelkistys samalla tavalla.

2.1.4 Titaanin seostus

Titaanin seostaminen tehtiin toistamalla 2 % Na_2SO_4 -tuotteen synteesi lisäten eri määriä titaanidioksidia. Lisätyt määrät olivat suhteessa anionilähteiden ainemäärään, jossa lisätyt titaanidioksidimäärät olivat +2 %, +5 % ja +10 %. Vertailua varten samalla valmistettiin tuote ilman titaanilisäystä, eli 2 % Na_2SO_4 -tuotteen toisto. Synteesireaktion vaiheet, ajat ja lämpötilat toistettiin kuten aikaisemmin, ja tuotteet pelkistettiin samoin kuin aikaisemmin.

2.2 Karakterisointi

Tuotteista tutkittiin koostumusta XRF:llä ja rakennetta XRD:llä, sekä sodaliittien ominaisuuksia fotoluminesenssia, jälkiloistetta ja tenebresenssiä.

2.2.1 Jauheröntgendiffraktio (XRD)

Tuotteiden puhtautta tutkittiin mittaamalla niille diffraktiokuvioit käyttäen Panalytical Aeris - diffraktometriä. Havaittuja diffraktiokuvia verrattiin PDF-4+-tietokannan laskettuihin kuvioihin gallosilikaattisodaliittien muodostumisen ja puhtauden selvittämiseksi.

Mittauksessa käytetty anodimateriaali oli Cu, ja valitun mittausohjelman asetukset olivat: Start Position [2 θ] 5,0119°, End Position [2 θ] 84,9819°, Step Size [2 θ] 0,0220°, Scan Step Time 29,0700 s, Divergence Slit Size 0,2292°.

2.2.2 Röntgenfluoresenssispektroskopia (XRF)

Tuotteiden alkuainekoostumusta tutkittiin röntgenfluoresenssispektroskopiolla, käyttäen Panalytical Epsilon 1 -laitetta. Laiteominaisuudet mahdollistivat natriumia raskaampien alkuaineiden havainnoinnin, mutta laitteiston kyky havaita natriumia on heikentynyt huomattavasti. Tuotteiden puhtautta tutkittiin vertaamalla havaittuja alkuainekoostumuksia oletettuihin koostumuksiin.

2.2.3 Tenebresenssimittaukset

Tuotteiden fotokromisten ominaisuuksien tutkimiseksi näytteiden reflektanssispektrit mitattiin Avantes Avaspec HS-TEC -spektrometrillä. Pimeää ja valkoista referenssiä vasten verrattuna tuotteille mitattiin kuvaajat perustilassa ja 5 minuutin UV-valolla värjäyksen jälkeen. Ennen värjäystä ja värjäyksen jälkeisten reflektanssispektrien muutoksista voitiin havainnoida kunkin tuotteen fotokromista kykyä.

2.2.4 Luminesenssimittaukset

Tuotteiden luminesenssiominaisuuksia havainnoitiin aluksi käyttäen UV-lamppuja 254, 302 ja 365 nm:n aallonpituuksilla. Tämän jälkeen tuotteista mitattiin emissio- ja v eritysspektrit Varian Cary Eclipse -luminesenssispektrometrillä. Luminesenssispektrien mittaukset tehtiin asettamalla laite fosforesenssitilaan käyttämällä seuraavia asetuksia: total decay time 0,0051 s, delay time 0,1 ms, gate time 5,0 ms, number of flashes 1, excitation slit 20 nm, emission slit 5 nm, data interval 0,2000 nm, delay time 0,0050 s ja PMT voltage 800 V (high). Emissiospektrit mitattiin 254, 302 ja 365 nm:n aallonpituuksilla, ja muodostuneilta käyriltä havaittiin korkeimpien maksimien aallonpituudet, ja

näiden havaintojen perusteella valittiin virityspektrien emissioaallonpituus. Näin virityspektreillä voitiin havainnoida emissiospektrien maksimien viritysmaksimit.

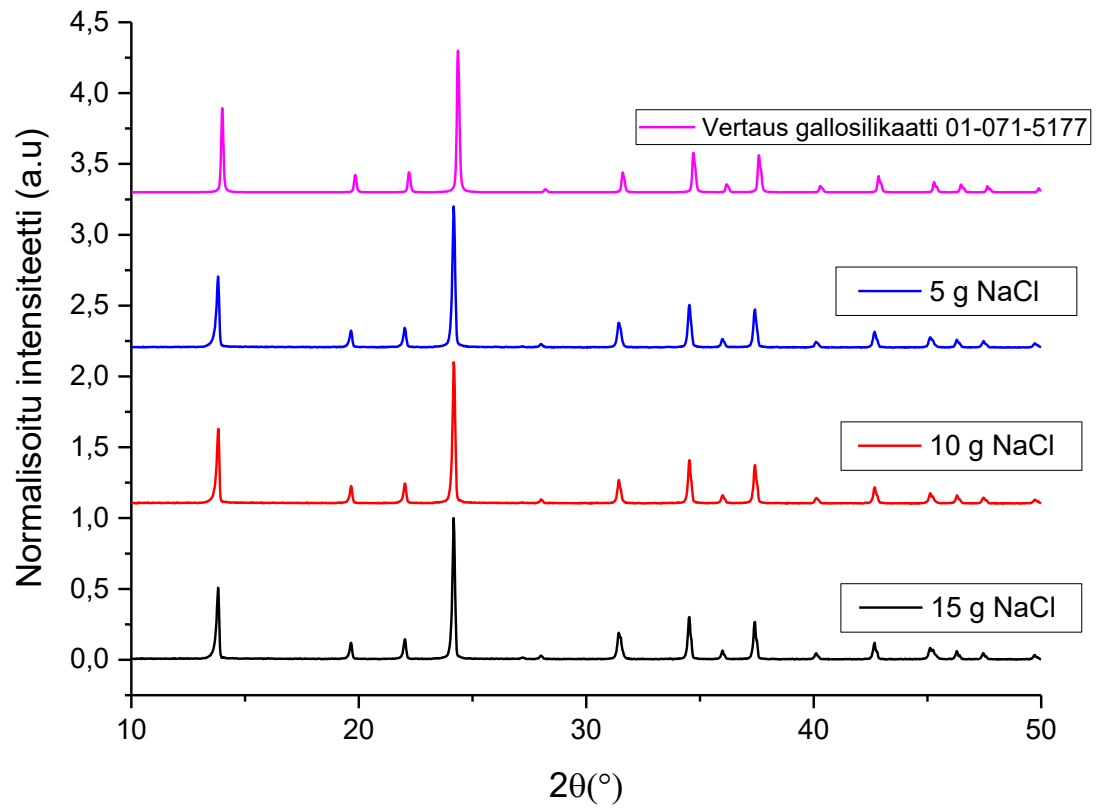
3 Havainnot ja Laskut

Gallosilikaattisodaliitin hydrotermisen synteesin reaktio päätettiin toistaa Geoffrey'n ym.⁴ artikkelin perusteella. Artikkelin reaktioreitin toimivuuden toteamiseksi artikkelin ohjeiden mukaisesti valmistetun synteesituotteen pitäisi vastata artikkelin tuloksia ja täten tuottaa haluttu hackmaniittirakenteinen gallosilikaatti. Yksi lähtöaineista, NaGaO_2 , ei ole kaupallisesti saatavilla, joten tätä työtä varten sitä piti syntetisoida ensin ennen kuin artikkelin synteesiä pystyttiin toistamaan. Tätä varten NaGaO_2 :n synteesireaktio suoritettiin Sobottan ym.⁸ artikkelissa esitellyllä tavalla. Artikkelissa reaktioastiana käytettyä platinaupokasta ei ollut saatavilla, joten se korvattiin alumiinioksidiruuhella, ja reaktioastian erilaisuutta kompensoitiin reaktio-olosuhteissa lisäämällä reaktioaikaa muutamasta tunnista kuuteen tuntiin. Koska toistettu synteesi ei mainitse lähtöaineiden määriä muuten kuin niiden suhteet, päätettiin määrät valmistettavan NaGaO_2 :n painon mukaan. Lisäksi NaGaO_2 :n säilyttävyyteen liittyi mahdollisia ongelmia sen voimakkaan hygroskooppisuuden vuoksi, joten sitä päätettiin valmistaa aluksi vain 1,2-kertainen määrä hydrotermiseen reaktioon tarvittavaan määrään verrattuna.

3.1 XRD

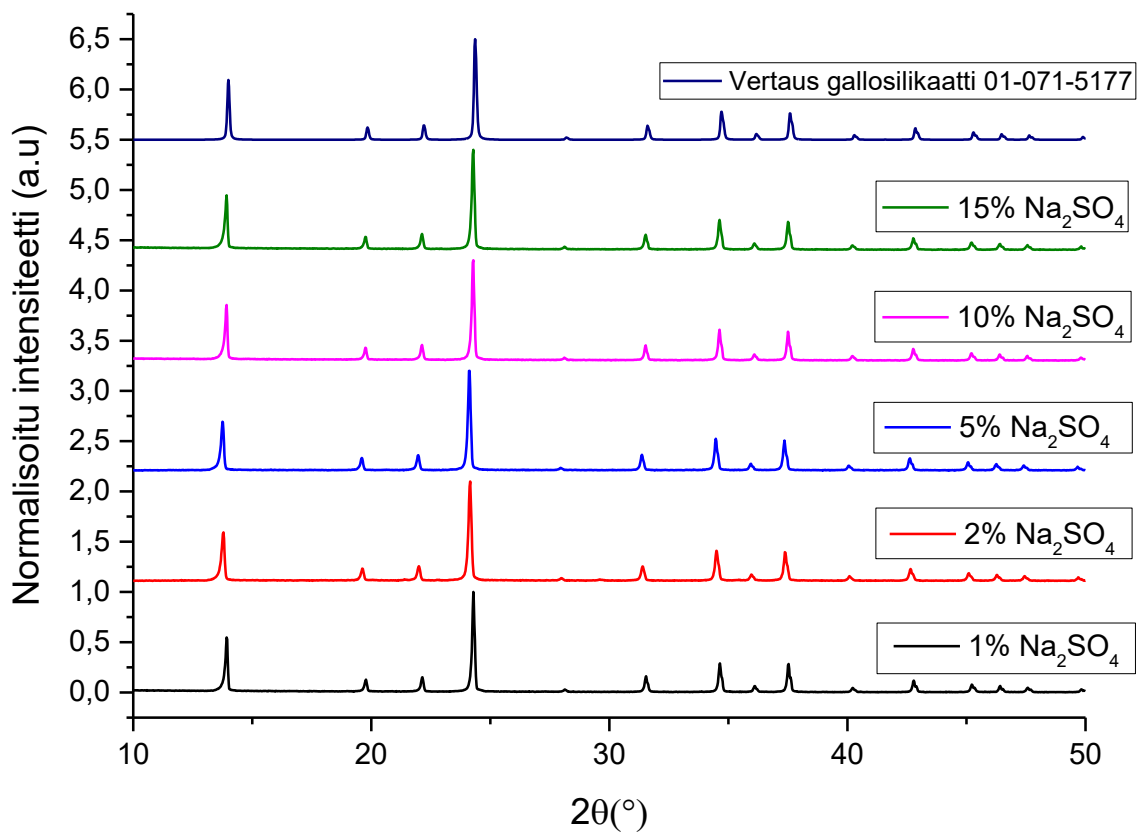
3.1.1 Kuvaajat

PDF4+-tietokannasta etsittiin hyvälaatuinen esimerkki gallosilikaattisodaliitista, jota pystyttiin vertaamaan tuotettujen gallosilikaattien diffraktiokuvioihin oikean rakenteen toteamiseksi. Kuvassa 2 esitetään pelkkiä kloridianioneja sisältävien tuotteiden diffraktiokuviot yhdessä vertailukuvion kanssa. Tämän vertailun perusteella kuviot ovat lähes identtiset riippumatta natriumkloridin määrästä reaktiossa. Hydrotermisellä synteesillä tuotetut gallosilikaatit muodostivat halutun sodaliittirakenteen ilman sivutuotteiden muodostumista, ja imusuodatus oli riittävä puhdistamaan tuotteet reagoimattomista lähtöaineista.



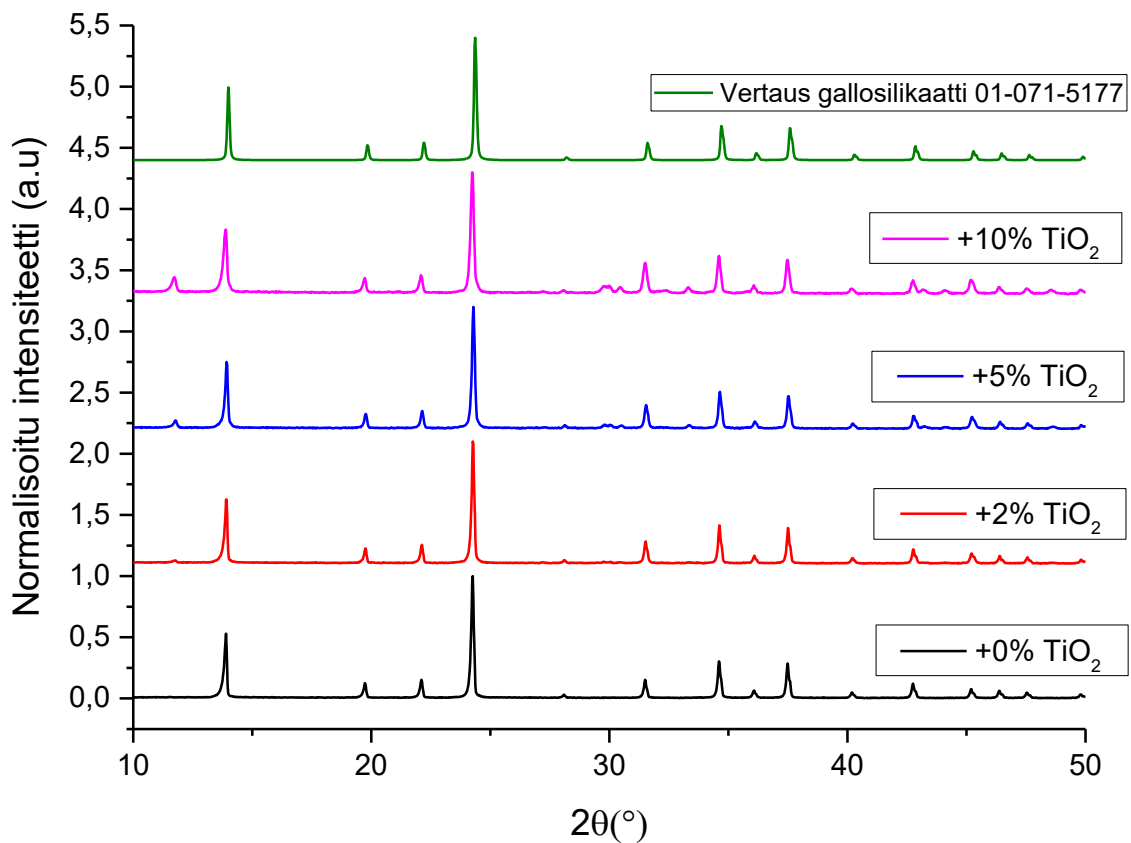
Kuva 2: Gallosilikaattisodaliitin diffraktiokuvion natriumkloridin määrän vertailu.

Osittainen natriumkloridin korvaaminen natriumsulfaatilla reaktiossa saa tuotetun rakenteen sisältämään sekä kloridia että rikkiä anionipaikoillaan, mutta rakenne on muuten sama, joten diffraktiokuvion odotettiin pysyvän samanlaisena verrattuna vertailukuvioon. Reaktiossa käytetyn natriumsulfaatin määrän vaikutusta verrataan vertailukuvioon kuvassa 3, josta nähdään anionin korvaamisen vaikutus. Kuvaajasta huomataan, että diffraktiokuvioihin ei ilmestynyt uusia piikkejä ja kaikki piikit vastasivat yhä vertailukuviota kuten pelkkiä kloridianioneja sisältävissä tuotteissa. Rikkiä sisältävät gallosilikaatit ovat myös muodostaneet halutun sodaliittirakenteen, ja sivutuotteita tai lähtöaineita ei ole mukana, eli tuotteiden haluttu rakenne ja puhtaus pysyi, riippumatta siitä kuinka suuri osuus anionilähteestä korvattiin.



Kuva 3: Gallosilikaattisodaliitin diffraktiokuvion natriumsulfaatin määrän vertailu.

Titaanidioksidin lisäämisellä reaktioon oli tarkoitus yrittää saada titaani-ioneja seostumaan rakenteeseen, minkä seurauksena odotettiin parantuneita optisia ominaisuuksia ilman sodaliittihäkkirakenteen muutosta. Titaaniseostetuille tuotteille mitattiin XRD-kuvaajat, jotka ovat esitetty kuvassa 4 vertailukuvion kanssa. Gallosilikaattisodaliittirakenteen piikit ovat yhä kuvaajassa riippumatta lisätyn titaanidioksidin määrästä, mutta ylimääräisiä piikkejä on havaittavissa kaikissa titaania sisältävissä tuotteissa, joissa kyseisten piikkien intensiteetit kasvavat titaanidioksidilähtöaineen määrän kasvaessa. Ylimääräiset piikit eivät vastaa gallosilikaattisodaliitin vertailukuviota. Intensiivinen piikki noin 12° :n alueella ei ole gallosilikaatille mahdollinen piikki, mikä tarkoittaa että ylimääräiset signaalit johtuvat tunnistamattoman sivutuotteen muodostumisesta. Kuvaajien perusteella titaania sisältävät tuotteet ovat aikaisemman gallosilikaattisodaliittirakenteen ja tunnistamattoman sivutuotteen sekoituksia, ja täten eivät enää puhtaita.



Kuva 4: Titaanidioksidin lisäyksen vaikutus 2 % natriumsulfaattia sisältävän gallosilikaattisodaliitin diffraktiokuvioon.

3.2 XRF

Vaikka rikki korvaa rakenteessa olevia kloridi-ioneja, se ei aiheuta muutosta sodaliittirakenteeseen, minkä takia rikin määrä ei ole havaittavissa XRD-kuvaajista. Täten tuotteiden alkuainekoostumuksia tutkittiin XRF:llä, josta saatiin tuotteiden suhteelliset alkuainekoostumukset. Taulukossa 1 on esitetty natriumsulfaattia lähtöaineena käyttäen valmistettujen tuotteiden prosentuaaliset rikkipitoisuudet. Rikkiä sisältävän lähtöaineen määrän kasvaessa, havaittavan rikin määrä tuotteessa kasvaa, varsinkin kun anionista korvataan yli 10 %, jolloin 15 %:n tuotteessa havaittava rikkipitoisuus yli kaksinkertaistuu. Tämä voi tarkoittaa, että rikki-ionit seostuvat rakenteeseen sitä helpommin mitä enemmän rikkiä sisältävää lähtöainetta on. Rikittömilläkin tuotteilla on havaittavissa rikkiä, mutta muiden mittausten perusteella se johtuu vain laitteen virheestä, tai se ei ole osa rakennetta.

Kaikissa titaania sisältävissä tuotteissa oli saman verran rikin lähtöainetta natriumsulfaattia, joka on sama kuin 2 %:n rikki-ionikorvaamisissa, eli niiden rikkipitoisuuksien pitäisi vastata toisiaan. 2 %:n titaanidioksin lisäyksellä on vastaava rikkipitoisuus, mutta 5 %:n ja 10 %:n lisäyksillä pitoisuus eroaa. Kiinnostavasti 5 %:n titaanilisäys on saanut tuotteen rikkipitoisuuden kasvamaan, kun taas 10 %:n lisäyksessä pitoisuus on mennyt nolnaan. XRF-mittaukset ennen tuotteiden pelkistystä osoittivat kuitenkin että 10 %:n titaanilisäyksen tuotteessa oli odotettava kaksinkertainen määrä rikkiä verrattuna 5 %:n tuotteeseen, joka on pelkistyksen jälkeen poistunut. Tämän perusteella voidaan päätellä kaksi asiaa, joista ensimmäinen on, että titaanidioksidin lisäys saa enemmän rikkiä pysymään tuotteessa tunnistamattoman sivutuotteen muodostuessa, ja toiseksi, että näitä sivutuotteita sisältävien tuotteiden pelkistys kaasuvuossa voi aiheuttaa reaktioita, jotka poistavat rikin titaania sisältävältä tuotteelta.

Piin ja galliumin moolimassojen suhde on noin 1:2,5, jolloin näiden alkuaineiden suhde rakenteessa on taulukossa 1 esitettyjen havaittujen arvojen perusteella n.1:1,3–1,7 joka vaihtelee huomattavasti riippuen siitä, onko tuotteessa rikkiä. Lisäksi titaanin määrän kasvaessa galliumin määrä pienenee suhteessa enemmän kuin piin, eli titaani mahdollisesti korvaa galliumia rakenteessa. Gallosilikaattisodaliittien rakenne kuitenkin vaikuttaa suosivan galliumpainotteista rakennetta.

Taulukko 1: XRF-mittausten perusteella määritetyt rikin, piin ja galliumin suhteelliset massaprosenttiosuudet eri näytteissä.

Alku- aine	15 g NaCl [%]	10 g NaCl [%]	5 g NaCl [%]	1 % Na ₂ SO ₄ [%]	2 % Na ₂ SO ₄ [%]	2 % Na ₂ SO ₄ [%] uudestaan	5 % Na ₂ SO ₄ [%]	10 % Na ₂ SO ₄ [%]	15 % Na ₂ SO ₄ [%]	2 % TiO ₂ [%]	5 % TiO ₂ [%]	10 % TiO ₂ [%]
S	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,03	0,46	1,33	0,02	0,09	0,00

Si	15,04	16,79	16,62	18,79	20,13	19,09	19,00	18,90	17,71	16,25	15,93	13,94
Ga	64,22	72,00	70,21	68,53	70,31	71,49	69,35	70,65	69,94	65,87	57,05	46,55

3.3 Tenebresenssi

Hackmaniitit ovat fotokromisia, joka tarkoittaa, että niillä on ominaisuus muuttaa väriä, kun ne altistetaan UV-valolle. Tätä ominaisuutta testattiin näytteistä aluksi silmämääräisesti ja katsomalla uudestaan viiden minuutin UV-valoaltistuksen jälkeen. Tuote puolittain peittämällä altistuksen ajaksi saatiin kuvassa 5 esitetty näkyvän värinvaihdoksen vertailu, jossa vasemmalla näkyy 1 % Na₂SO₄ -tuotteen valkoinen perusväri ja oikealla puolella sen UV-valolle altistettu puoli, jonka väri on vaihtunut purppuran suuntaan. Silmin havaittu värinvaihto on voimakkuutta lukuun ottamatta vastaava värinmuutos hackmaniittiin verrattuna. UV-valoaltistusta toistettiin samoille näytteille useita kertoja tutkimusten ja kuvaamisen aikana, jossa väriään vaihtavat tuotteet jatkoivat värinvaihtoa menettämättä voimakkuuttaan ja kyeten aina palaamaan takaisin perustilan väriinsä, osoittaen että gallosilikaattisodaliittien fotokromisuus on palautuvaa kuten hackmaniitilla.

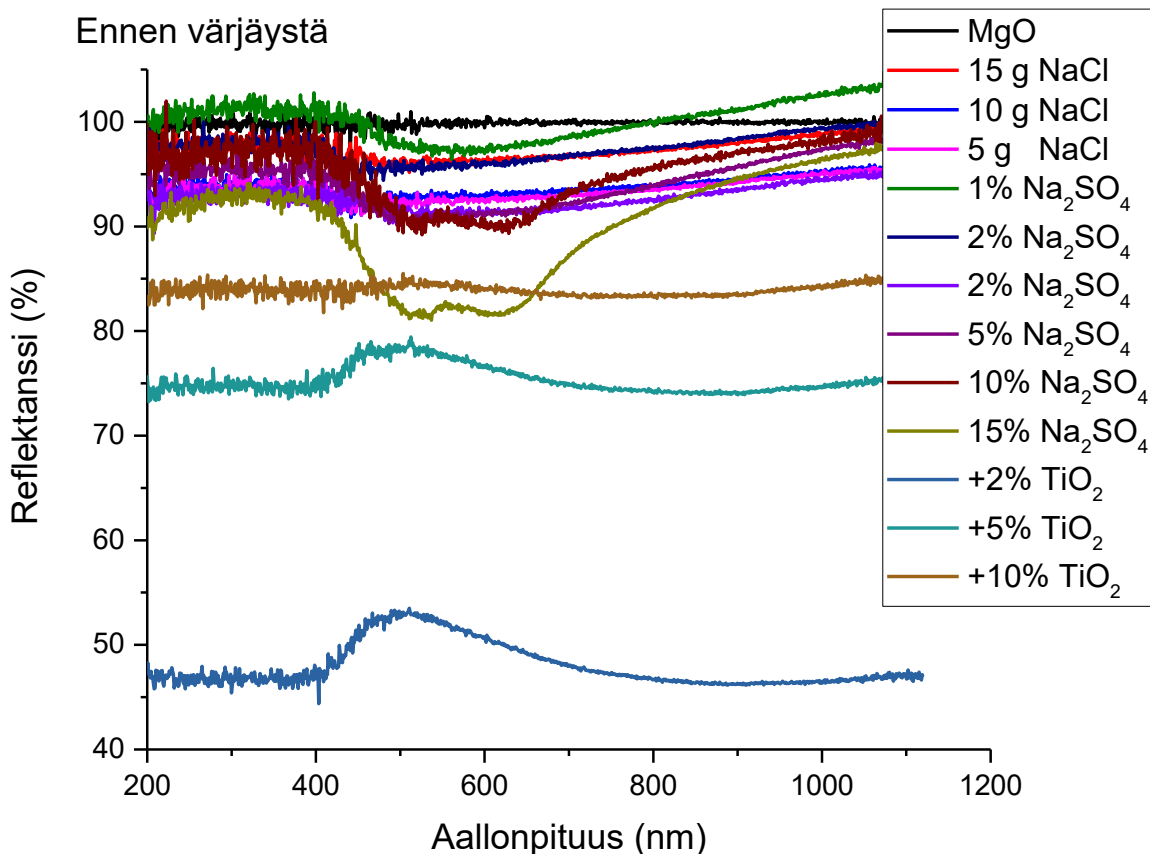


Kuva 5: 1 % Na₂SO₄ värinvaihdos 5 min:n 254 nm:n UV-valoaltistuksen jälkeen.

Tenebresenssin tutkimiseksi tarkemmin, näytteille tehtiin reflektanssispektrien mittaukset HS-TEC-laitteistolla. Mittauksien asteikossa reflektanssi vaihtuu pimeään 0 % ja täysin valkoisen 100 % välillä, jota varten tarvittiin referenssimittaukset. Pimeä referenssi mitattiin laitteistoon liitetty lamppu sammutettuna, ja valkoinen referenssi mitattiin puolestaan MgO-näytteestä. Tuotteiden värjäys tehtiin säteilyttämällä niitä 5 minuuttia 254 nm:n UV-lampun alla.

3.3.1 Reflektanssispektrien mittaukset

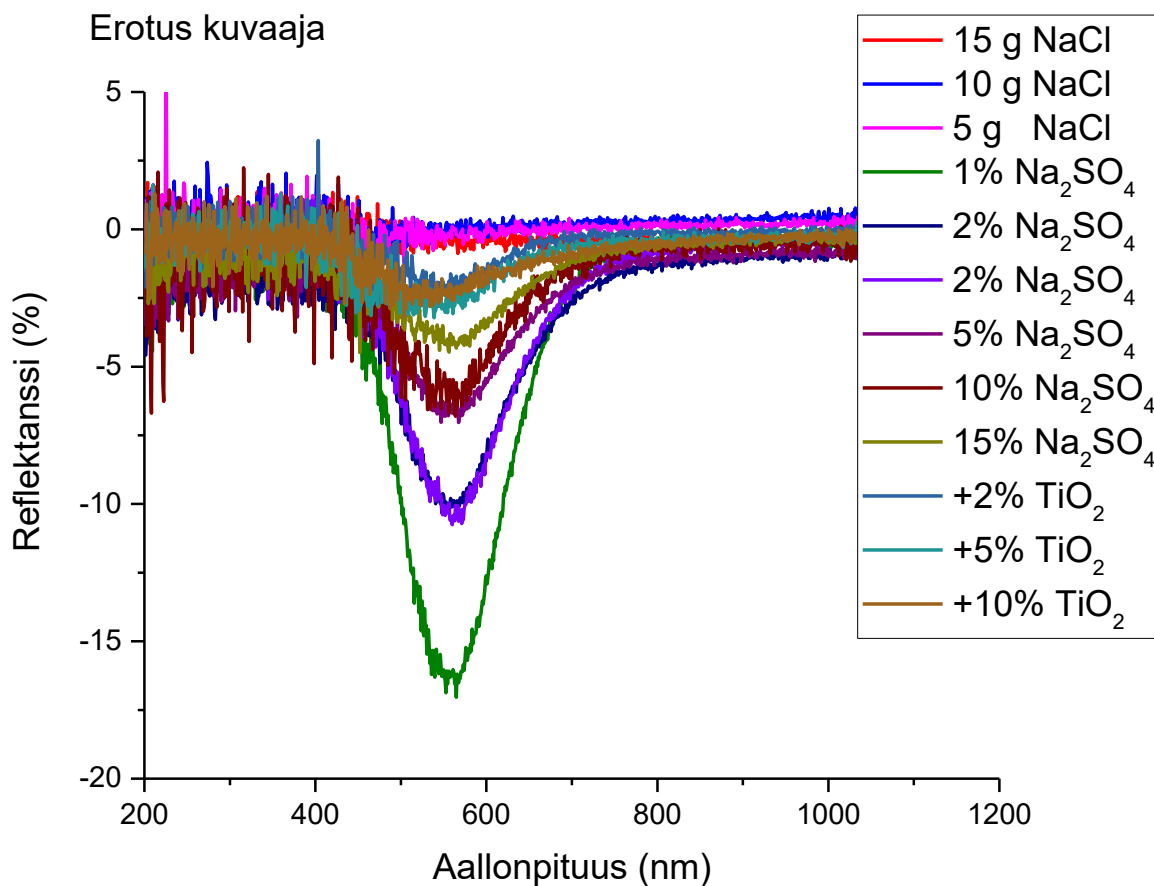
Valkoisena referenssinä käytetyn magnesiumoksidin käyrä on melkein suora viiva, joka näkyy kuvassa 6 mustalla värillä esitettynä. MgO absorboi hyvin vähän valoa, mikä tekee siitä hyvän referenssin. Rikittömien ja rikkilisättyjen tuotteiden reflektanssispektrit ovat samanmuotoisia lukuun ottamatta 10 ja 15 %:n Na₂SO₄-tuotteita, joissa vihreäkeltainen absorptioalue on syvämpi ja toinen absorptiohuippu on havaittavissa. Titaanilisättyjen tuotteiden perusväri on tummempi kuin muiden tuotteiden. Näissä pienempi määrä lisättyä titaanidioksidia saa tuotteen näyttämään harmaalta valkoisen sijaan. Lisäksi titaanilisätyt tuotteet heijastavat enemmän sinistä aallonpituutta, mikä antaa +2 %:n tuotteelle pienen sinisen sävyn. Titaanin lisäyksessä voimakkaampi ero pienellä määrällä voi tarkoittaa, että pienemmällä määrällä titaani on seostunut sodaliittirakenteeseen muokaten sitä ja aiheuttaen voimakkaan eron perustilan väriin, ja määrän kasvaessa muodostuu sivutuotetta, joka ei liity sodaliittirakenteeseen, vaan muodostaa oman faasinsa.



Kuva 6: Gallosilikaattisodaliittien reflektanssispektrit ennen UV-altistusta verrattuna valkoiseen magnesiumoksidiin.

Mittaamalla tuotteiden reflektanssispektrit ennen ja jälkeen värjäyksen saadaan mittausten perusteella laskettua niiden erotuskäyrät, joista voidaan havaita värjäyksen vaikutus tuotteen väriin. Näin tuotetut erotuskäyrät on esitetty kuvassa 7. Reflektanssin muutosta tai värinvaihdosta on havaittavissa

ainoastaan tuotteissa, jotka valmistettiin lisäämällä reaktioseokseen natriumsulfaattia. Lisäksi mitä pienempi määrä rikkiä on tuotteessa, sitä suurempi värinvaihdos tapahtuu. Muutoskäyrien perusteella gallosilikaattisodaliitit absorboivat vihreällä ja keltaisella aallonpituusalueella, josta seuraa kuvassa 5 näkyvä purppura väri. Tämä vastaa hyvin hackmaniitissa tapahtuvaa värinvaihdosta, eli niiden mekanismi on sama. Myös titaanilisätyissä tuotteissa reflektanssin muutos tapahtuu, mutta se on lisäyksen määrästä riippumatta kaikilla samanlainen. Värin voimakkuus ei kuitenkaan enää vastaa 2 %:n Na_2SO_4 -tuotteita, eli niitä joissa on titaanilisätyjä näytteitä vastaava määrä rikkiä. Lisäksi niiden absorptiolaakso on siirtynyt hieman alemmalle aallonpituudelle. Eli titaanin määrä ei vaikuta värinvaihdoksen voimakkuuteen, mutta sen läsnäolo materiaalissa pienentää voimakkuutta huomattavasti. Värinvaihdoksen voimakkuus on hackmaniitteihin verrattuna huono, minkä voi selittää XRF:n tulos, jonka perusteella kaikkien tuotteiden Ga:Si-suhde on voimakkaasti galliumin puolella, mikä tekee jatkuvasta alkeiskoppiarakenteesta epäsymmetrisen, vähentäen sen koon vaihtamiskykyä ja täten vähentäen tapahtuvaa värinvaihdosta.



„

Kuva 7: Gallosilikaattien reflektanssispektrien muutoskäyrät 5 min:n 254 nm:n UV-altistuksen jälkeen.

3.4 Luminesenssi

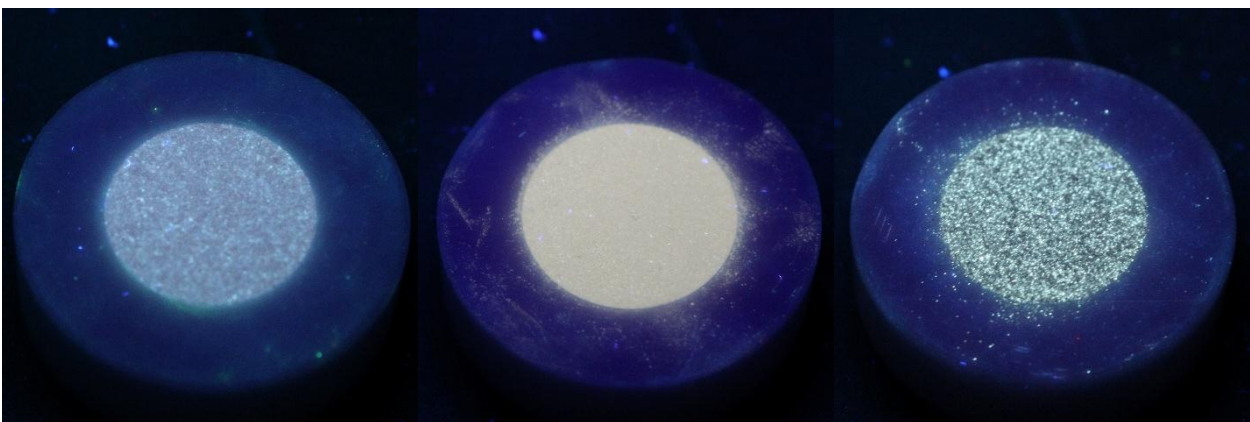
Joissakin emissiospektreissä on huomattavissa viritysaallonpituuden monikerta. Viritysaallonpituuden ollessa 254 nm kuvaajassa näkyy heikko piikki noin 500 nm:n alueella. Samoin 302 nm:n ja 365 nm:n virityksillä näkyy vastaavasti piikit 600 nm:n ja 730 nm:n lähellä.

Emissiospektreistä nähdään kuinka intensiivinen emissio saadaan valitulla virittäväällä aallonpituudella. Näistä spektreistä määritettiin emissiomaksimi, eli minkä aallonpituuden valo näyte emittoi eniten, mikä on emissiopiikin korkeimman kohdan aallonpituus.

Viritysspektreistä taas havainnoidaan näytteen virittäytymistä valitulla emissioaallonpituudella. Näistä spektreistä määritettiin näytteen viritysmaksimit, eli minkä aallonpituuden valo virittää näytteen parhaiten ja saa aikaan voimakkaimman emission, joka löytyy virityspiikin korkeimman kohdan aallonpituutena. Nämä viritysspektrit ovat yhdistetty 254 nm:n virityksellä tehtyihin emissiospektreihin, jotka on esitetty kuvissa 9–11.

3.4.1 Luminesenssikuvat

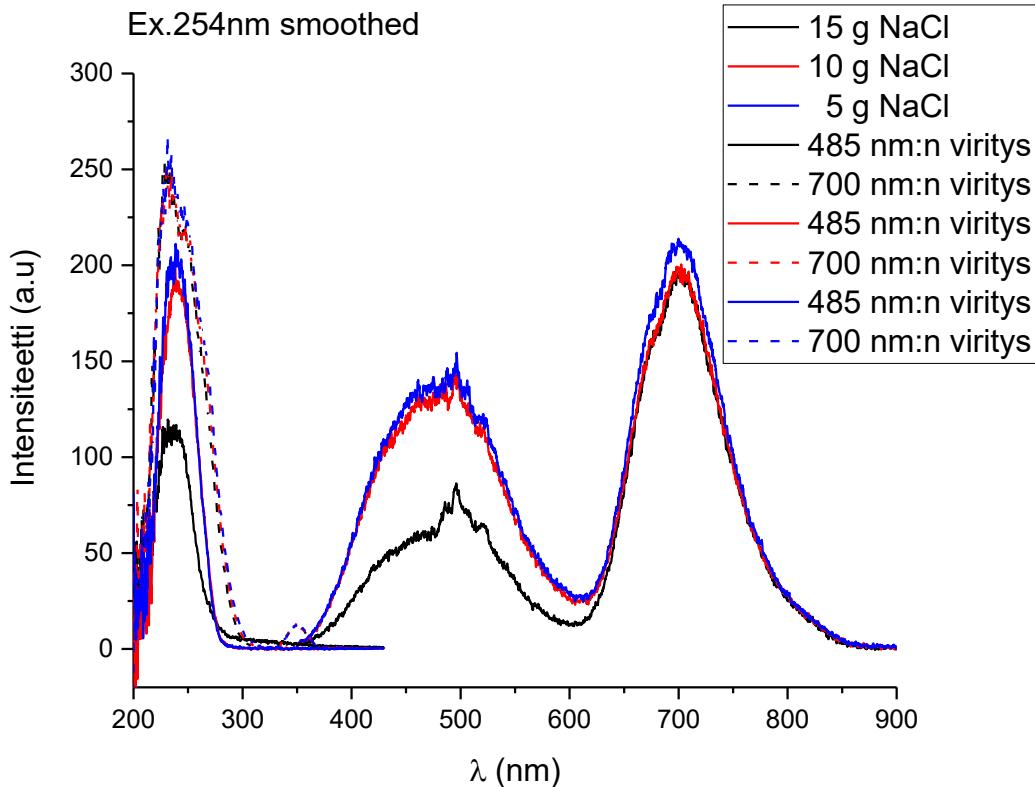
Tarkasteltaessa tuotteiden luminesenssia UV-lampun alla silmin havaittavan värin määrittämiseksi, havaittiin pääsääntöisesti kolme eri väriä, jotka on esitetty kuvassa 8. Rikittömien ja rikkikorvaustuotteiden näkyvä väri on kahden emission yhdistymä, kun taas titaanilisätyissä tuotteissa on vain yksi vihreänvärinen emissio, mutta sen rakeisuuden perusteella materiaalissa on ainakin kahdesta yhdisteestä, joista vain toinen luminoi.



Kuva 8: Luminesenssikuvat 254 nm:n UV-valon säteilytyksen alla. Näytteet vasemmalta oikealle: NaCl 5 g, 2 % Na₂SO₄, +10 % TiO₂.

3.4.2 Emissio- ja viritysspektrit

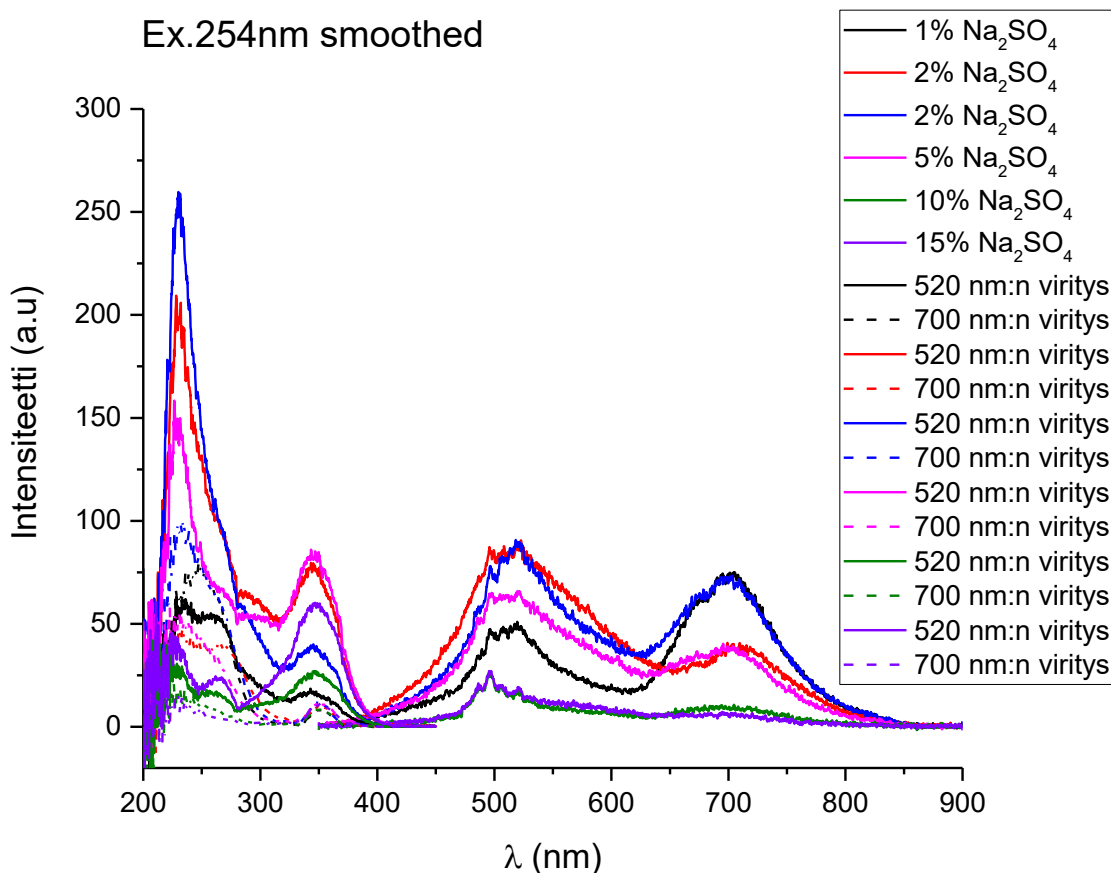
Gallosilikaattisodaliittien luminesenssin oletettiin pysyvän samanlaisena riippumatta lähtöaineena käytetyn natriumkloridin määrästä, ja kuten kuvassa 9 näkyy, kaikkien kolmen tuotteen piikit vastaavat aallonpituuksiltaan toisiaan. Kahden eri emissioalueen johdosta tuotteen luminesenssi havaitaan valkosinisenä, kuten näkyy kuvassa 8. ainoastaan 15 g:n NaCl-tuotteen 485 nm:n virittyminen ja emissio on alentunut huomattavasti, mikä voi johtua kloridin ylimäärästä rakenteessa, koska kyseisen tuotteen XRF-mittauksen perusteella sen rakenteeseen on sitoutunut enemmän kloridia kuin muilla, joilla taas määrät ovat lähellä toisiaan. 485 nm:n emissiopiikin aleneminen suhteessa 700 nm:n piikkiin aiheuttaa silmin havaittavan punertavan värin 15 g:n NaCl-tuotteen luminesenssiin. Tämä voi tarkoittaa, että rakenteen vakanssien liian suuri täyttäminen voi aiheuttaa 485 nm:n emission osittaista sammumista. Emission näkyvä väri on kummankin emissiopiikin yhdistelmä, joka yhdistää 485 nm:n sinivihreän ja 700 nm:n punaisen emission, saaden aikaan silmin nähtävän melkein valkoisen valon, joka on mahdollista emissiopiikkien leveyden ansiosta. 485 nm:n emissio on verrattavissa hackmaniitin emissioon, joka on leveydeltään ja huipun sijainniltaan hyvin samanlainen. 700 nm:n emissio ei vastaa tyypillisesti sodaliiteissa näkyviä emissioita, koska yleensä punaisen emission aiheuttaa noin 720 nm:n alueella $\text{Fe}^{3+}/\text{V}_\text{O}$ -pari, ja vaikka XRF-tuloksien perusteella tuotteissa on 100–200 ppm rautaepäpuhtautta, on määrä laitteen havaitsemisvirheen marginaalissa.



Kuva 9: Gallosilikaattisodaliitin luminesenssi 254 nm:n virityksellä: kloridin määrän vaikutuksen vertailu.

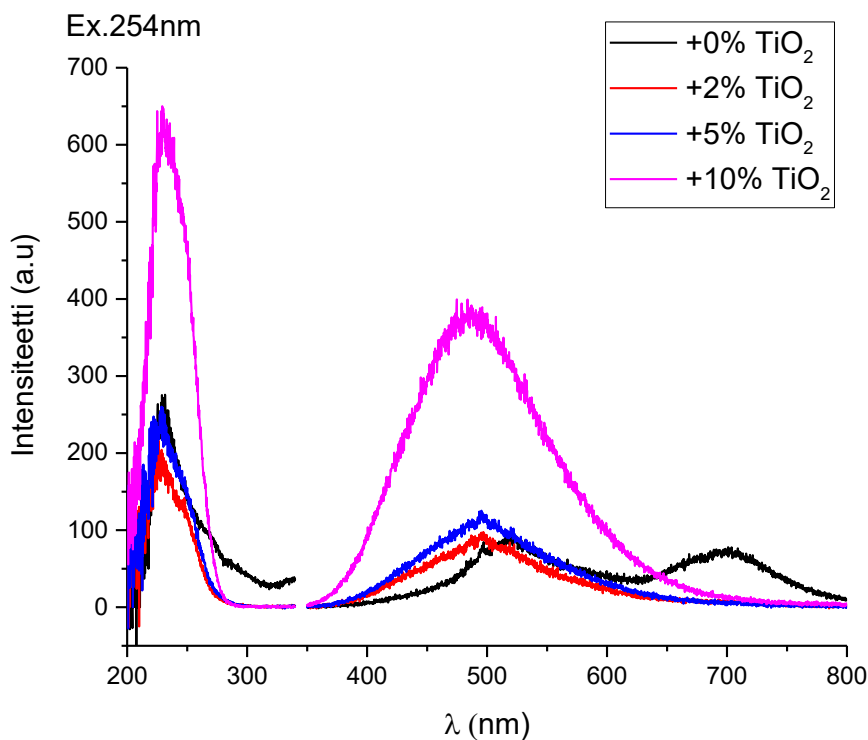
Rikinlisäys gallosilikaattisodaliittiin saa aikaan värinvaihtominaisuuden, mutta lisäksi sillä on vaikutus luminesenssiominaisuuksiin, joita voidaan havainnoida kuvasta 10, jossa on esitettyinä rikkilisäyksellä tuotettujen näytteiden emissiot 254 nm:n virityksellä sekä esiintyvien emissiohuippujen viritysspektrit. Verrattuna aikaisempiin gallosilikaattisodaliittituotteisiin rikin lisäys on siirtänyt 485 nm:n emissiohuippua korkeammalle 520 nm:n aallonpituudelle, ja huipusta on tullut paljon epäselvempi. Tämä ei kuitenkaan vastaa rikki-ioneille yleistä 615 nm:n emissiota, mahdollisesti johtuen muun rakenteen aiheuttamasta vaikutuksesta. 700 nm:n emissio on sen sijaan pysynyt samalla aallonpituudella, mikä tarkoittaa, että emissio tulee muusta rakenteesta kuin anioniosasta. Rikin määrän lisääminen tuotteessa näyttää sammuttavan kumpaakin emissiota. Viritysspektrin intensiivisin aktivoitumisalue on kaventunut, parhaan emission saamiseksi tarvittaisiin mahdollisesti virityslähde hieman alle 250 nm:n aallonpituudella. Uudelleen valmistetun 2 %:n rikkituotteen 700 nm:n emission intensiteetti on noin kaksinkertainen alkuperäiseen 2 %:n tuotteeseen, mikä voi johtua eroista käytetyssä Ga_2O_3 -lähtöaineessa, sillä toistetussa synteesissä

galliumoksidi otettiin eri purkista kuin aiempi. Kyseinen lähtöaineen muutos pätee ainoastaan 2 %:n uudelleen valmistettuun tuotteeseen sekä titaanilisäyksiin.



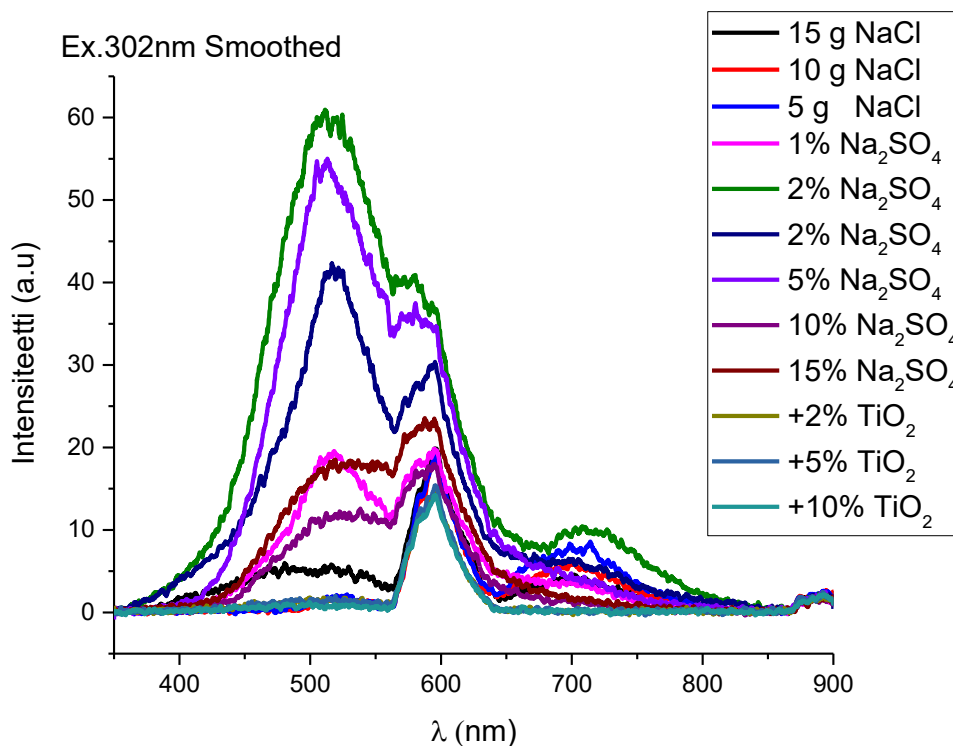
Kuva 10: Gallosilikaattisodaliitin luminesenssi 254 nm:n virityksellä: rikin määrän vaikutuksen vertailu.

Kuvassa 11 kaikkien titaanilisätyjen tuotteiden alemman aallonpituuden huippu on siirtynyt takaisin alle 500 nm:n, mutta isompi muutos on 700 nm:n huipun katoaminen. Jos 700 nm:n emissio tulee joltain runkorakenteen osalta gallosilikaattisodaliitissa sen katoamisen voisi selittää titaanin seostuminen samoilta rakennepaikoille, joissa se sammuttaa tai estää 700 nm:n emission. Noin 500 nm:n emissio havaitaan sinivihreänä, kuten kuvassa 8 on esitetty, ja voi aikaisemman tiedon perusteella mahdollisesti johtua Ti³⁺/V_O-parin energiansiirrosta.² Huomattavaa on myös, että 500 nm:n emission intensiteetti kasvoi moninkertaisesti, kun titaanidioksidia lisättiin viiden prosentin lisäyksestä kymmeneen prosenttiin, verrattuna kahdesta prosentista viiteen. Tämä antaa syytä olettaa, että reaktiossa mukana ollut titaanidioksidin ylimäärä on joko alkanut priorisoida emissiota tuottavan sivutuotteen muodostumista tai titaani on onnistuneesti korvannut osan sodaliittirakenteesta, jossa se on alkanut vuorovaikuttaa happivakanssien kanssa.



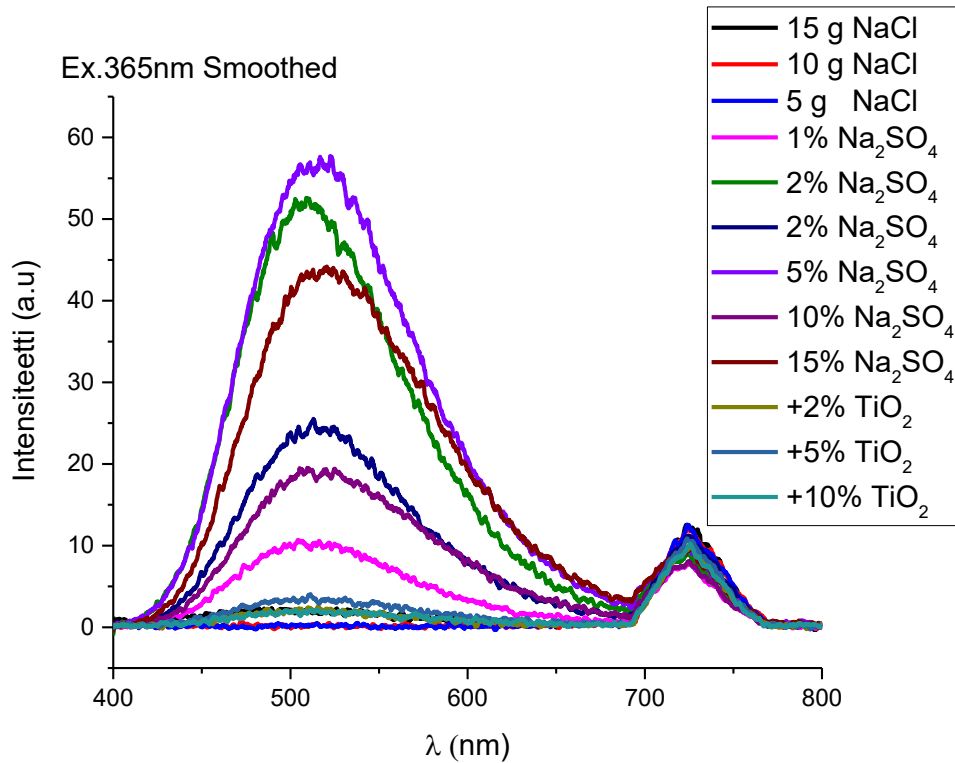
Kuva 11: Gallosilikaattisodaliitin luminesenssi 254 nm:n virityksellä: titaanilisäyksen vaikutuksen vertailu.

Käytettäessä korkeamman aallonpituuden virittävää säteilyä, mikä on näytetty kuvassa 12, rikkittömien ja titaanilisättyjen tuotteiden emissio katosi kokonaan, mutta rikkituotteiden n. 520 nm:n emissio säilyy. Tuotteiden 700 nm:n emissio on yhä havaittavissa, mutta huipun intensiteetti on pienentynyt huomattavasti, mikä on saman mukaista kuvassa 10 esitetyn viritysspektrin kanssa, jossa 700 nm:n emission virityksen matalin kohta on vähän yli 302 nm:ssä. Kuvan 12 rikkituotteiden emissioiden huiput ovat vaikuttaneet pysyvän samoilla aallonpituuksilla ja korkeimmat intensiteetit ovat yhä 2 %:n ja 5 %:n tuotteilla, mutta uudelleentuotetun 2 %:n rikkituotteen intensiteetti on pienentynyt suhteellisesti enemmän, mikä voi tarkoittaa, että rakenteessa tapahtunut ero alkaa vaikuttaa pienentäen uudelleenvalmistetun tuotteen virittymistä korkeammilla virittävillä aallonpituuksilla. 10 %:n ja 15 %:n tuotteiden emissiossa on myös tapahtunut muutos verrattuna 254 nm:n viritykseen. Viritettäessä korkeammalla 302 nm:n aallonpituudella 15 %:n tuotteen intensiteetti ei pienentynyt yhtä paljon kuin muiden emissioiden intensiteetit. Matalan intensiteetin takia virityksen monikerta on selvästi esillä kuvassa 12 n. 600 nm:n aallonpituudella.



Kuva 12: Gallosilikaattisodaliitin luminesenssi 302 nm:n virityksellä.

Käytettäessä korkeampaa 365 nm:n viritysaallonpituutta ei emissiospektreissä ole enää havaittavissa n. 700 nm:n huippua (kuva 13). Rikittömät tuotteet eivät tuottaneet ollenkaan emissiota tälläkään virityksellä, mutta titaanilisätyt tuotteet tuottivat heikon emission. Rikkituotteiden emissiopeikit ovat laajentuneet verrattuna 302 nm:llä viritettyihin, ja virityksen monikerta on siirtynyt yli 700 nm:n, joten se ei enää ole yhtä päällekkäin, vaikka onkin yhä hyvin esillä alhaisien intensiteettien takia. Kuten 302 nm:n virityksellä huomattiin, uudelleen valmistetun 2 %:n tuotteen intensiteetti pienenee paljon enemmän suhteessa ensimmäiseen 2 %:n tuotteeseen, mikä liittyy luultavasti lähtöaineiden epäpuhtauksiin. Toinen aikaisemmin tehty huomio oli 15 %:n tuotteen emission kasvava intensiteetti, joka on tullut 365 nm:n virityksessä voimakkaammaksi kuin 254 nm:n virityksessä, ja samoin 10 %:n tuote osoittaa samanlaista kasvua mutta pienempänä. Rikki-ionin 615 nm:n emissio tapahtuu luonnollisissa ja synteettisissä hackmaniiteissa aina 365 nm:n virityksellä.² Natriumsulfaatin ylimäärän aiheuttama intensiteetin nousu korkeammalla viritysaallonpituudella voi tarkoittaa, että rikin osuus emission aiheuttajana kasvaa, mikä näkyy kuvan 13 spektreissä korkean rikkipitoisuuden tuotteiden käyrien pienestä siirtymästä korkeamman aallonpituuden suuntaan. Gallosilikaattisodaliitissa rikki-ionien emissio voi mahdollisesti tapahtua muun rakenteen kautta, mutta rikin isompi määrä siirtää emissiota rikin oletetun 615 nm:n aallonpituuden suuntaan.



Kuva 13: Gallosilikaattisodaliitin luminesenssi 365 nm:n virityksellä.

3.4.3 Jälkiloiste

Pitkäkestoista luminesenssia tutkittaessa havaittiin, että intensiivisimmän luminesenssin omaavilla tuotteilla oli jälkiloistetta, mutta se himmeni jo 2–3 sekunnissa UV-valon poistamisen jälkeen. Tämän takia jälkiloisteen mittaaminen tarvitsisi laitteistoa, joka kykenee virittämään ja mittaamaan emission vähenemisen heti virityksen jälkeen. Jälkiloisteen havaitseminen johtuu siitä, että rakenteessa tapahtuu loukkuun jäävä varauksensiirto, mutta se on hyvin lyhytaikaista koska varaus purkautuu loukuista hyvin nopeasti. Titaanin lisäys ei parantanut jälkiloistetta havaittavasti, mikä tukee sivutuotteen muodostumisen mahdollisuutta, sillä jos titaani ei ole osana sodaliittirakennetta, ei se pysty vaikuttamaan sen jälkiloisteen aiheuttavaan sisäiseen varauksensiirtoon.

4 Johtopäätös

Tämän työn perusteella sodaliittirakenteinen gallosilikaattisodaliitti on valmistettavissa hydrotermisellä synteesillä, ja sen ominaisuudet ovat hyvin vastaavia muihin sodaliitteihin, mikä XRD:llä varmistettuna kertoo onnistuneesta sodaliitin häkkirakenteen muodostumisesta. Lisäksi lähtöaineiden vesiliukoisuuden takia tuotteesta saadaan erittäin puhdasta, jos ei muodostu sivutuotetta epäpuhtautena. Rikittömällä gallosilikaattisodaliitilla havaittiin yllättävän hyvä, lähes valkoisena näkyvä luminesenssi, ja odotetusti sillä ei ole tenebresenssiä. Rikin lisäys sai aikaan saman hackmaniitille tyypillisen fotokromisen värinvaihtumisen, tenebresenssin, kaikissa tuotteissa odotetulla tavalla, tarkoittaen että sen mekanismi on sama. Toisaalta XRF-tuloksien perusteella gallosilikaattisodaliittien kehysrakenne suosii enemmän galliumylimäärää, aiheuttaen epätasaisen stoikiometrian, mikä heikentää tenebresenssiä. Rikkilisätyjen tuotteiden luminesenssi on lähellä rikittömien tuotteiden luminesenssia, eli rikki-ionien oma emissio ei pääse tapahtumaan, mutta niiden läsnäolo siirtää emissiota keltaiseen suuntaan. Myös gallosilikaattisodaliittien tapauksessa havaitaan hackmaniiteille tyypillinen ilmiö, jossa liian suuri määrä rikkiä aiheuttaa luminesenssin itsesammumisen alemmilla viritysaallonpituuksilla, ja vaikka jälkiloistetta havaittiin silmin, se on kaikilla valmistetuilla tuotteilla liian lyhytkestoista mitattavaksi. Titaanin lisäyksen ylimäärä aiheutti XRD:n perusteella epäpuhtaussivutuotteen muodostumisen, minkä takia kehysrakenteen piin ja galliumin korvautuminen titaanilla jäi epäselväksi. Jos jälkiloistetta parantava titaani onnistui seostumaan rakenteeseen, se tarkoittaisi, että jälkiloisteen loukkuuntuneet elektronit purkautuvat nopeammin ei-stoikiometrisen gallosilikaattisodaliittirakenteen takia. Kokonaisuudessaan gallosilikaattisodaliitti on ominaisuuksiltaan hyvin samanlainen hackmaniitin kanssa, mutta mahdollistaen kiinnostavia poikkeavuuksia, jossa erityinen kiinnostus liittyy rakenneosien korvaamisella rakennetta stabiloivilla alkuaineilla tai jopa mahdollisesti sodaliiteille uusilla alkuaineilla.

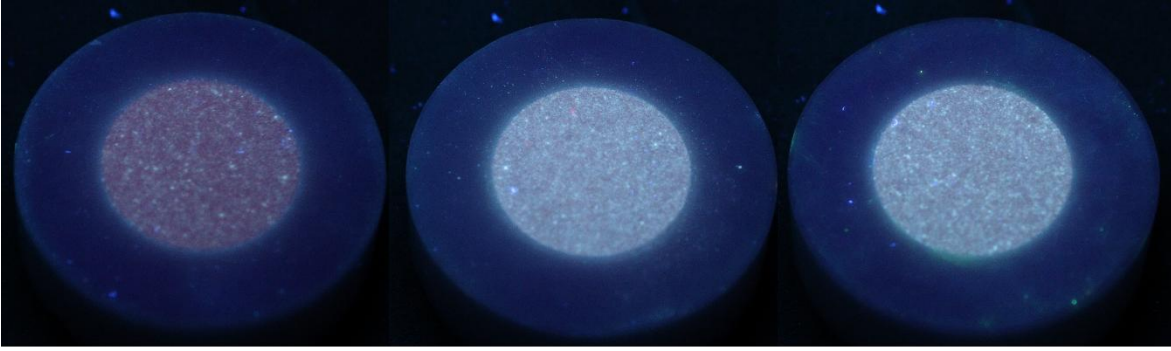
Lähteet

1. Byron, H., Norrbo, I. & Lastusaari, M. A zeolite-free synthesis of luminescent and photochromic hackmanites. *J. Alloys Compd.* **872**, 159671 (2021).
2. Agamah, C. *et al.* Hackmanite-the natural glow-in-the-dark material. *J. Mater. Chem.* **32**, 8895–8905 (2020).
3. Zahoransky, T., Friis, H. & Marks, M. A. W. Luminescence and tenebrescence of natural sodalites: a chemical and structural study. *Phys. Chem. Miner.* **43**, 459–480 (2016).
4. Johnson, G. M. & Weller, M. T. A powder neutron diffraction study of lithium-substituted gallosilicate and aluminogermanate halide sodalites. *Inorg. Chem.* **38**, 2442–2450 (1999).
5. Johnson, G. M., Mead, P. J. & Weller, M. T. Structural trends in the sodalite family. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3709–3714 (1999).
6. Johnson, G. M., Mead, P. J. & Weller, M. T. Synthesis of a range of anion-containing gallium and germanium sodalites. *Microporous Mesoporous Mater.* **38**, 445–460 (2000).
7. Weise, S. & Neumann, H. Thermal Analysis of LiGaO₂ and NaGaO₂. *Cryst. Res. Technol.* **31**, 659–664 (1996).
8. Sobotta, H., Neumann, H., Schumann, B., Kuhn, G. & Riede, V. Infrared Lattice Vibrations in NaGaO. *Cryst. Res. Technol.* **26**, 735–738 (1991).

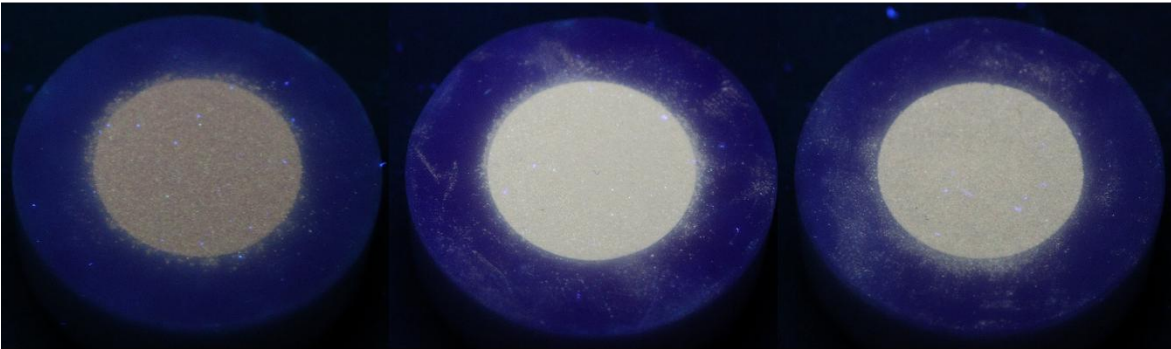
Liitteet

Liite 1. XRF-tulosten taulukko

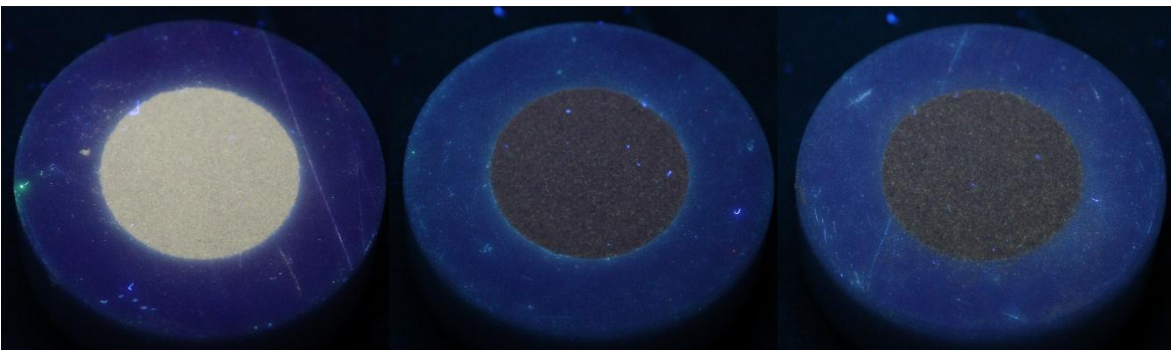
Alku- aine	15 g NaCl [%]	10 g NaCl [%]	5 g NaCl [%]	1 % Na ₂ SO ₄ [%]	2 % Na ₂ SO ₄ [%]	2 % Na ₂ SO ₄ [%] uudestaan	5 % Na ₂ SO ₄ [%]	10 % Na ₂ SO ₄ [%]	15 % Na ₂ SO ₄ [%]	2 % TiO ₂ [%]	5 % TiO ₂ [%]	10 % TiO ₂ [%]
Na	1,09	0,26	0,02	1,29	0,23	0,00	2,25	0,55	1,69	0,00	0,00	0,00
Si	15,04	16,79	16,62	18,79	20,13	19,09	19,00	18,90	17,71	16,25	15,93	13,94
S	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,03	0,46	1,33	0,02	0,09	0,00
Cl	19,62	10,93	13,15	11,38	9,30	9,41	9,37	9,45	9,33	11,57	12,20	13,66
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,29	14,72	25,85
Ga	64,22	72,00	70,21	68,53	70,31	71,49	69,35	70,65	69,94	65,87	57,05	46,55

Liite 2. Luminesenssikuvat 254 nm:n UV-valolla

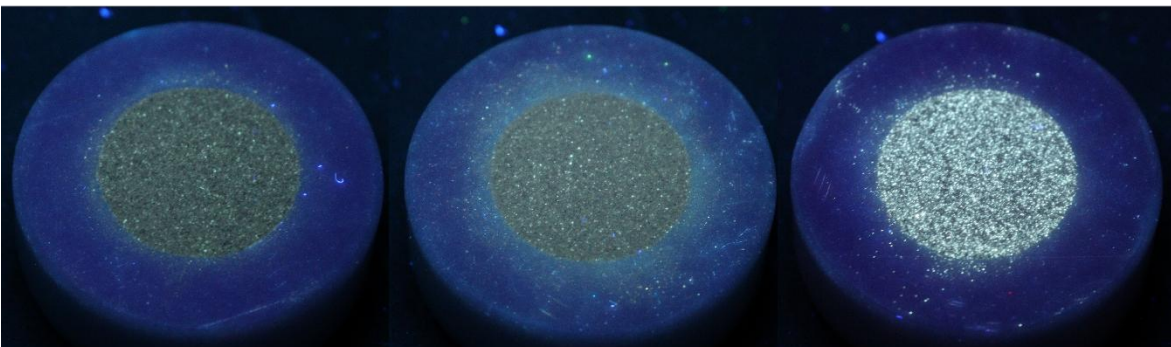
254 nm UV, NaCl tuotteet alkaen vasemmalta 15 g, 10 g, 5 g.



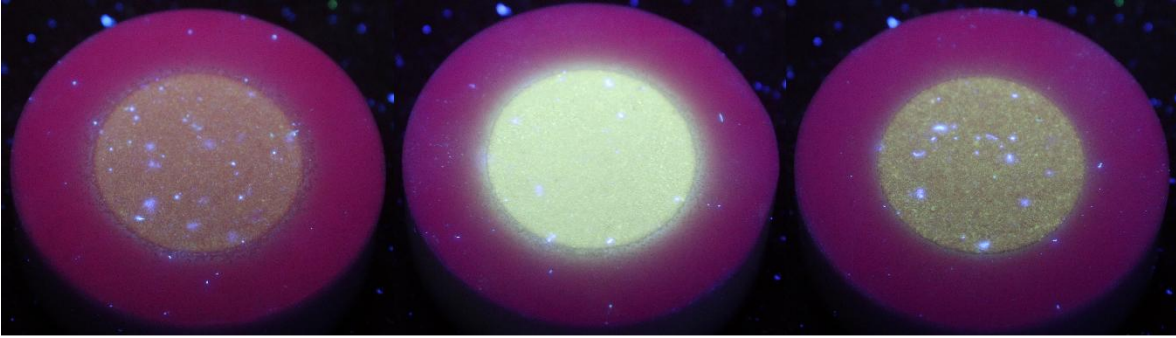
254 nm UV, Na₂SO₄ tuotteet alkaen vasemmalta 1 %, 2 %, 2 % uudestaan.



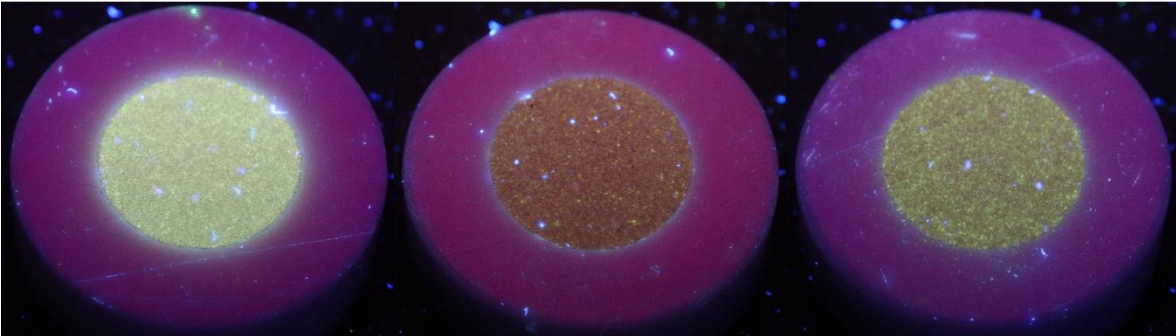
254 nm UV, Na₂SO₄ tuotteet alkaen vasemmalta 5 %, 10 %, 15 %.



254 nm UV, TiO₂ tuotteet alkaen vasemmalta +2 %, +5 %, +10 %.

Liite 3. Luminesenssikuvat 365 nm:n UV-valolla

365 nm UV, Na₂SO₄ tuotteet alkaen vasemmalta 1 %, 2 %, 2 % uudestaan.



365 nm UV, Na₂SO₄ tuotteet alkaen vasemmalta 5 %, 10 %, 15 %.

Liite 4. Tenebresenssikuvat

254 nm UV-valo 5-min, Na₂SO₄ tuotteet alkaen vasemmalta 1 %, 2 %, 2 % uudestaan.



254 nm UV-valo 5-min, Na₂SO₄ tuotteet alkaen vasemmalta 5 %, 10 %, 15 %.