



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za strojništvo

Tilen ŠVARC

**PROCES SINTEZE NANOKOMPOZITA  
Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Z ULTRAZVOČNO RAZPRŠILNO  
PIROLIZO IN LIOFILIZACIJO**

Magistrsko delo

študijskega programa 2. stopnje

Strojništvo

Maribor, avgust 2022



Univerza v Mariboru

Fakulteta za strojništvo

# PROCES SINTEZE NANOKOMPOZITA $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ Z ULTRAZVOČNO RAZPRŠILNO PIROLIZO IN LIOFILIZACIJO

Magistrsko delo

Študent: Tilen ŠVARC

Študijski program: študijski program 2. stopnje  
Strojništvo

Smer: Energetsko procesno in okoljsko strojništvo

Mentor: doc. dr. Matej ZADRAVEC

Somentorica: izr. prof. dr. Rebeka RUDOLF

Licenca Creative Commons BY-NC-ND

Maribor, avgust 2022

## **ZAHVALA**

Zahvaljujem se mentorju doc. dr. Mateju Zdravcu in somentorici izr. prof. dr. Rebeki Rudolf za pomoč, strokovno vodenje, svetovanje in diskusije tekom opravljanja zaključnega dela ter za omogočanje dela na interdisciplinarnem področju procesnega strojništva in nanomaterialov.

Zahvaljujem se Žigi Jelenu in Blažu Kameniku za pomoč in vodenje pri eksperimentalnem delu.

Zahvaljujem se tudi dr. Petru Majeriču za opravljene SEM/EDX analize in dr. Silvu Hribniku za opravljene reološke meritve.

Zahvala gre tudi staršem in družini, ki mi je omogočila študij, ter ostalim, ki so mi med študijem stali ob strani.

# Proces sinteze nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z ultrazvočno razpršilno pirolizo in liofilizacijo

**Ključne besede:** ultrazvočna razpršilna piroliza, liofilizacija, nanokompozit, karakterizacija

**UDK:** 620.168:620.3(043.2)

## Povzetek

*Magistrsko delo obsega proces sinteze nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z ultrazvočno razpršilno pirolizo in liofilizacijo, študijo vpliva tehnoloških parametrov na sestavo delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in vpliva stabilizatorja na potek sušenja. Za karakterizacijo nanokompozita so bile uporabljene naslednje tehnike: analiza z induktivno sklopljeno plazmo z masnim spektrometrom, vrstična elektronska mikroskopija, energijsko disperzijska spektroskopija, presečna elektronska mikroskopija, CIELAB meritve barve in optična mikroskopija. Suspenzija nanokompozita je bila analizirana s pomočjo dinamičnega sipanja svetlobe. Raziskan je bil vpliv koncentracije vhodnih surovin itrijeva in nikljeva nitrata pri nespremenjenih procesnih pogojih na kemijsko sestavo in velikost delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ugotovljeno je bilo, da povečana koncentracija stabilizatorja v procesu ultrazvočne razpršilne pirolize vpliva na bolj homogeno porazdelitev delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v končnem osušenem materialu. Povečanje koncentracije stabilizatorja vpliva na daljši čas sušenja v procesu liofilizacije, saj so eksperimenti potrdili, da se suspenzija delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z nižjo koncentracijo stabilizatorja posuši bistveno hitreje.*

# Process for the Synthesis of Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Lyophilization

**Keywords:** ultrasonic spray pyrolysis, lyophilization, nanocomposite, characterization

**UDK:** 620.168:620.3(043.2)

## Abstract

*The master's thesis deals with the synthesis process of Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite by ultrasonic spray pyrolysis and lyophilization, a study of the influence of technological parameters on the composition of Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite particles, and the influence of the stabilizer on the drying process. The following techniques were used to characterize the nanocomposite: inductively coupled plasma mass spectrometer analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, transmission electron microscopy, CIELAB colour measurements, and optical microscopy. The nanocomposite suspension was analysed by dynamic light scattering. The influence of the concentration of the input raw materials yttrium and nickel nitrate under unchanged process conditions on the chemical composition and particle size of the Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite was investigated. It was found that the increased concentration of the stabilizer in the ultrasonic spray pyrolysis process affects a more homogeneous distribution of Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite particles in the final dried material. An increase in the concentration of the stabilizer affects a longer drying time in the lyophilization process, as experiments confirmed that the suspension of Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite particles with a lower concentration of the stabilizer dries significantly faster.*



Univerza v Mariboru

Fakulteta za strojništvo

(ime članice UM)

### IZJAVA O AVTORSTVU ZAKLJUČNEGA DELA

Ime in priimek študenta/-ke: Tilen Švarc

Študijski program: 2. STOPNJA STROJNIŠTVO

Naslov zaključnega dela: Proces sinteze nanokompozita Ni/Y2O3 z ultrazvočno razpršilno pirolizo in  
liofilizacijo

Mentor/-ica: Matej Zadavec

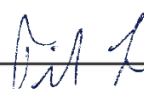
Somentor/-ica: Rebeka Rudolf

Podpisani/-a študent/-ka Tilen Švarc

- izjavljam, da je zaključno delo rezultat mojega samostojnega dela, ki sem ga izdelal/-a ob pomoči mentorja/-ice oz. somentorja/-ice;
- izjavljam, da sem pridobil/-a vsa potrebna soglasja za uporabo podatkov in avtorskih del v zaključnem delu in jih v zaključnem delu jasno in ustrezno označil/-a;
- na Univerzo v Mariboru neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve avtorskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi zaključno delo javnosti na svetovnem spletu preko DKUM; sem seznanjen/-a, da bodo dela, deponirana/objavljena v DKUM, dostopna široki javnosti pod pogoji licence Creative Commons BY-NC-ND, kar vključuje tudi avtomatizirano indeksiranje preko spleta in obdelavo besedil za potrebe tekstovnega in podatkovnega rudarjenja in ekstrakcije znanja iz vsebin; uporabnikom se dovoli reproduciranje brez predelave avtorskega dela, distribuiranje, dajanje v najem in priobčitev javnosti samega izvirnega avtorskega dela, in sicer pod pogojem, da navedejo avtorja in da ne gre za komercialno uporabo;
- dovoljujem objavo svojih osebnih podatkov, ki so navedeni v zaključnem delu in tej izjavi, skupaj z objavo zaključnega dela.

Uveljavljam permisivnejšo obliko licence Creative Commons: BY-NC-ND  
(navedite obliko)

Kraj in datum:  
Maribor, 20.08.2022

Podpis študenta/-ke:  




Univerza v Mariboru

Fakulteta za strojništvo

Številka: 42-85-185/2022-SF

Kraj in datum: MARIBOR, 05.04.2022

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Uradni list RS, št. 41/2021-UPB13) izdajam

### SKLEP O ZAKLJUČNEM DELU

TILEN ŠVARC, študent študijskega programa 2. stopnje MAG STROJNIŠTVO, smer ENERGETSKO, PROCESNO IN OKOLJSKO STROJNIŠTVO, izpolnjuje predpisane pogoje in se mu dovoljuje izdelati zaključno delo.

Tema zaključnega dela je pretežno s področja katedre/oddelka/inštituta: KATEDRA ZA ENERGETSKO, PROCESNO IN OKOLJSKO INŽENIRSTVO.

Mentorji:

doc. dr. MATEJ ZADRAVEC, univ. dipl. inž. str., mentor  
izr. prof. dr. REBEKA RUDOLF, univ. dipl. inž. str., somentorica

Naslov zaključnega dela:

Proces sinteze nanokompozita Ni/Y2O3 z ultrazvočno razpršilno pirolizo in liofilizacijo

Naslov zaključnega dela v angleškem jeziku:

Process for the Synthesis of Ni/Y2O3 Nanocomposites by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Lyophilization

Rok za izdelavo in oddajo zaključnega dela je 05.04.2023. Zaključno delo je potrebno izdelati skladno z navodili: *Navodila za pripravo diplomskega/magistrskega dela*, in ga oddati v pristojnem referatu članice. Število izvodov: 1. Hkrati se odda tudi izjava mentorja in somentorice o ustreznosti zaključnega dela.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na Senat članice v roku 10 delovnih dni od dneva prejema sklepa.



red. prof. dr. Bojan Dolšak, dekan

Obvestiti:

- kandidata,
- mentorja,
- somentorico,
- arhiv.

# KAZALO VSEBINE

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>UVOD</b> .....   | <b>1</b>  |
| 1.1      | Opis problema magistrskega dela .....                               | 1         |
| 1.2      | Cilji in teze magistrskega dela .....                               | 2         |
| 1.3      | Zgradba magistrskega dela .....                                     | 3         |
| 1.4      | Predpostavke in omejitve .....                                      | 3         |
| <b>2</b> | <b>PREGLED STANJA</b> .....   | <b>5</b>  |
| 2.1      | Nanomateriali .....   | 5         |
| 2.2      | Ultrazvočna razpršilna piroliza .....                               | 7         |
| 2.2.1    | Generiranje aerosola .....  | 8         |
| 2.2.2    | Nastanek delcev .....   | 8         |
| 2.2.3    | Zbiranje delcev .....   | 9         |
| 2.3      | Liofilizacija .....   | 10        |
| 2.4      | Predstavitev zgradbe in lastnosti Ni in $Y_2O_3$ .....              | 11        |
| <b>3</b> | <b>EKSPERIMENTALNI DEL</b> .....                                    | <b>14</b> |
| 3.1      | Predstavitev vhodnih snovi .....                                    | 14        |
| 3.2      | Ultrazvočna razpršilna piroliza .....                               | 14        |
| 3.2.1    | Priprava prekurzorja .....  | 14        |
| 3.2.2    | Določitev tehnoloških parametrov .....                              | 15        |
| 3.2.3    | Zbiranje delcev nanokompozita .....                                 | 15        |
| 3.2.4    | Predstavitev izvedenih sintez .....                                 | 16        |
| 3.3      | Liofilizacija .....   | 18        |
| 3.4      | Izdelava črnila .....   | 19        |
| 3.5      | Karakterizacijske metode .....                                      | 20        |
| 3.5.1    | Termogravimetrična analiza .....                                    | 20        |
| 3.5.2    | Analiza z induktivno sklopljeno plazmo z masnim spektrometrom ..... | 20        |
| 3.5.3    | Vrstična elektronska mikroskopija .....                             | 21        |
| 3.5.4    | Energijsko disperzijska spektroskopija .....                        | 23        |
| 3.5.5    | Presevna elektronska mikroskopija z elektronsko difrakcijo .....    | 23        |
| 3.5.6    | Rentgenska fotoelektronska spektroskopija .....                     | 25        |
| 3.5.7    | CIELAB meritev barve nanosa nanokompozita .....                     | 26        |



|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 3.5.8    | Reološke meritve zbiralnih suspenzij .....                                       | 26        |
| 3.5.9    | Analiza z dinamičnim sipanjem svetlobe.....                                      | 27        |
| 3.5.10   | Optična mikroskopija posušenih pogač.....  | 28        |
| 3.5.11   | Analiza vpliva stabilizatorja na potek liofilizacije .....                       | 29        |
| <b>4</b> | <b>REZULTATI KARAKTERIZACIJE.....</b>  | <b>30</b> |
| 4.1      | Termogravimetrična analiza .....   | 30        |
| 4.2      | Analiza z induktivno sklopljeno plazmo z masnim spektrometrom .....              | 32        |
| 4.3      | Vrstične elektronske mikroskopije z energijsko disperzijsko spektrometrijo ..... | 33        |
| 4.3.1    | Nanokompozit v prahu .....   | 33        |
| 4.3.2    | Nanos nanokompozita.....   | 36        |
| 4.4      | Presevna elektronska mikroskopija z elektronsko difrakcijo.....                  | 37        |
| 4.5      | Rentgenska fotoelektronska spektroskopija .....                                  | 39        |
| 4.6      | CIELAB meritev nanosa nanokompozita .....  | 41        |
| 4.7      | Reološke meritve zbiralnih tekočin.....  | 42        |
| 4.8      | Analiza z dinamičnim sipanjem svetlobe .....                                     | 43        |
| 4.9      | Optične mikroskopija posušenih pogač.....  | 44        |
| 4.10     | Analiza vpliva stabilizatorja na potek liofilizacije.....                        | 45        |
| <b>5</b> | <b>DISKUSIJA REZULTATOV.....</b>   | <b>48</b> |
| 5.1      | Diskusija karakterizacije nanokompozita Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....   | 48        |
| 5.2      | Diskusija vpliva stabilizatorja .....  | 49        |
| <b>6</b> | <b>SKLEP .....</b>   | <b>51</b> |
|          | <b>VIRI IN LITERATURA.....</b>   | <b>52</b> |
|          | <b>PRILOGA A .....</b>   | <b>56</b> |

## KAZALO SLIK

|  |    |
|--|----|
| Slika 1.1: Delitev nanomaterialov glede na obliko [1].....   | 1  |
| Slika 2.1: Področja uporabe nanomaterialov [14], [15]. ....  | 5  |
| Slika 2.2: Delitev nanomaterialov glede na sintezo [14], [15], [17]. ....  | 7  |
| Slika 2.3: Shema ultrazvočne razpršilne pirolize. ....   | 7  |
| Slika 2.4: Mehanizmi stabilizacije suspendiranih nanodelcev: A) elektrostatična stabilizacija. B) sterična stabilizacija. C) kinetična stabilizacija [18].....   | 10 |
| Slika 2.5: Fazni diagram vode s prikazanim potekom zamrzovanja in sublimacije [21].....  | 11 |
| Slika 2.6: Ploskovno centrirana kubična zgradba [23].....  | 12 |
| Slika 2.7: Urejena bixbitna struktura $Y_2O_3$ [26].....   | 13 |
| Slika 3.1: Postavitev vijal med liofiliziranjem. ....  | 18 |
| Slika 3.2: Režim sušenja.....  | 19 |
| Slika 3.3: Nanos črnila na fotopapir.....  | 19 |
| Slika 3.4: Shema vrstičnega elektronskega mikroskopa [29]. ....  | 22 |
| Slika 3.5: Shema interakcij elektronov z vzorcem [29].....   | 22 |
| Slika 3.6: Shema presevnega elektronskega mikroskopa [29]. ....  | 24 |
| Slika 3.7: Merilni pladenj in vreteno [32]. ....   | 27 |
| Slika 3.8: Postavitev termočlenov v vijali. ....   | 29 |
| Slika 4.1: Termogravimetrična krivulja razpada nikljevega nitrata. ....  | 30 |
| Slika 4.2: Termogravimetrična krivulja razpada itrijevega nitrata. ....  | 32 |
| Slika 4.3: SEM posnetki osušenih nanokompozitov z označenimi mesti EDX: a) in b) nanokompozit $Ni/Y_2O_3-0,100/0,200$ . c) in d) nanokompozit $Ni/Y_2O_3-0,050/0,200$ . e) in f) nanokompozit $Ni/Y_2O_3-0,025/0,100$ . .... | 33 |
| Slika 4.4: Porazdelitev velikosti delcev nanokompozita pridobljena z analizo SEM posnetkov. ....   | 36 |
| Slika 4.5: SEM posnetek nanosa nanokompozita z označenimi mesti EDX.....   | 36 |
| Slika 4.6: TEM posnetki nanokompozita: a) splošni prikaz. b) detajlni prikaz. c) prikaz agregacije nanodelca na mikrodelec. d) kristalna rast s prikazom dvojčičnih mej. ....  | 38 |
| Slika 4.7: Elektronska difrakcija nanokompozita: a) nanodelec na katerem je bila opravljena elektronska difrakcija. b) uklonska slika z dodano teoretično uklonsko sliko $Y_2O_3$ . ....                                     | 38 |

|   |    |
|---|----|
| Slika 4.8: XPS spekter nanokompozita na vrhnji površini.....  | 39 |
| Slika 4.9: XPS spekter nanokompozita po odstranitvi 10 nm vrhnje površine.....  | 40 |
| Slika 4.10: XPS spekter Y 3d nanokompozita po odstranitvi 10 nm vrhnje površine.....  | 40 |
| Slika 4.11: XPS spekter Ni 2p nanokompozita po odstranitvi 10 nm vrhnje površine. ....  | 41 |
| Slika 4.12: Refleksivna krivulja nanosa nanokompozita.....  | 41 |
| Slika 4.13: Diagram barvitosti v standardni osvetlitvi D65 z oznako barve nanosa nanokompozita.....   | 42 |
| Slika 4.14: Porazdelitev hidrodinamičnega premera delcev. ....  | 44 |
| Slika 4.15: Optični posnetek površine liofiliziranih pogač. A) koncentracija stabilizatorja v pogači 2,5 g L <sup>-1</sup> . b) koncentracija stabilizatorja v pogači 5,0 g L <sup>-1</sup> . c) koncentracija stabilizatorja v pogači 10,0 g L <sup>-1</sup> . d) koncentracija stabilizatorja v pogači 20,0 g L <sup>-1</sup> ..... | 45 |
| Slika 4.16: Potek temperatur termočlenov v vzorcih med sušenjem na dveh mestih v vzorcu. a) Temperatura v točki 11 mm od dna vijale. a) Temperatura na dnu vijale.....  | 46 |
| Slika 5.1: Mehanizem nastanka nanokompozita Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 49 |
| Slika 5.2: Shematski prikaz adsorpcije delcev na niti stabilizatorja: a) nižja koncentracija stabilizatorja. b) višja koncentracija stabilizatorja. ....  | 50 |

## KAZALO PREGLEDNIC

|   |    |
|---|----|
| Preglednica 2.1: Lastnosti niklja [22].....   | 12 |
| Preglednica 2.2: Lastnosti itrijevega oksida [24].....  | 13 |
| Preglednica 3.1: Sestava prekurzorjev nanokompozita. ....   | 14 |
| Preglednica 3.2: Seznam izvedenih sintez s tehnološkimi podatki. ....   | 17 |
| Preglednica 4.1: Koncentracije niklja in itrija v suspenzijah nanokompozitov Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 32 |
| Preglednica 4.2: EDX analiza nanokompozita Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,100/0,200. ....                      | 34 |
| Preglednica 4.3: EDX analiza nanokompozita Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,050/0,200. ....                      | 34 |
| Preglednica 4.4: EDX analiza nanokompozita Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,025/0,100. ....                      | 35 |
| Preglednica 4.5: EDX nanosa nanokompozita. ....   | 37 |
| Preglednica 4.6: CIELAB barvni prostor nanosa nanokompozita. ....   | 42 |
| Preglednica 4.7: Vpliv stabilizatorja PVP na viskoznost vode. ....  | 43 |
| Preglednica 4.8: Vpliv temperature na viskoznost vode. ....   | 43 |

## UPORABLJENE OZNAKE

|       |   |
|-------|---|
| $D$   | Difuzivnostni koeficient  |
| $K_b$ | Boltzmannova konstanta ( $1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) |
| $r$   | Hidrodinamični polmer delca   |
| $T$   | Temperatura   |

## UPORABLJENE GRŠKE ČRKE

|        |                                       |
|--------|---------------------------------------|
| $\eta$ | Dinamična viskoznost                  |
| $\pi$  | Matematična konstanta pi (3,14159...) |

## UPORABLJENE OZNAKE KEMIJSKIH ELEMENTOV

|                        |               |
|------------------------|---------------|
| $\text{H}_2$           | Vodik         |
| $\text{N}_2$           | Dušik         |
| $\text{Ni}$            | Nikelj        |
| $\text{O}$             | Kisik         |
| $\text{Y}$             | Itrij         |
| $\text{Y}_2\text{O}_3$ | Itrijev oksid |

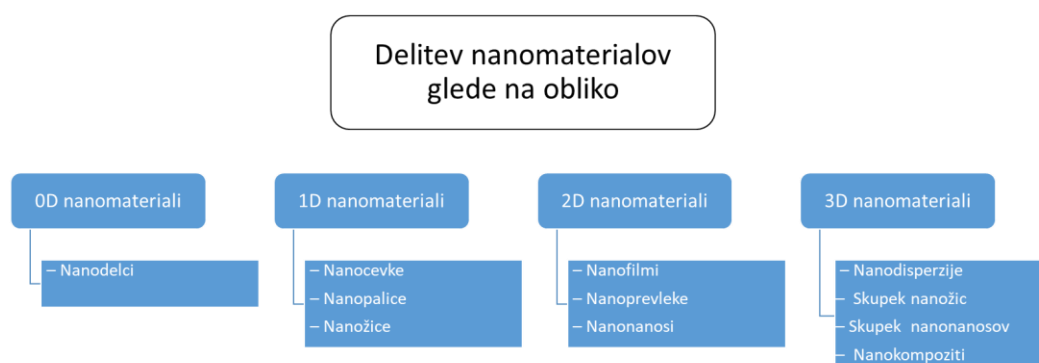
## UPORABLJENE KRATICE

|        |  |
|--------|--|
| DLS    | Dinamično sipanje svetlobe (ang. Dynamic Light Scattering)   |
| DTP    | Kapljica v delec (ang. Droplet to Particle)  |
| EDX    | Energijsko disperzijska spektroskopija (ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)                         |
| GTP    | Plin v delec (ang. Gas to Particle)  |
| ICP-MS | Induktivna sklopljena plazma z masno spektrometrijo (ang. Inductive coupled plasma with mass spectroscopy) |
| ISO    | Mednarodna organizacija za standardizacijo (ang. International Organisation for Standardization)           |
| IUPAC  | Mednarodna zveza za čisto in uporabno kemijo (ang. International Union of Pure and Applied Chemistry)      |
| PVP    | Polivinilpirolidon   |
| SEM    | Vrstična elektronska spektroskopija (ang. Scanning Electron Microscopy)                                    |
| SM     | Stereo mikroskopija  |
| TEM    | Presevna elektronska mikroskopija (ang. Transmission Electron Microscopy)                                  |
| TGA    | Termogravimetrična analiza   |
| USP    | Ultrazvočna razpršilna piroliza (ang. Ultrasonic Spray Pyrolysis)  |
| XPS    | Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (ang. X-ray Photoelectronic spectroscopy)                        |

# 1 UVOD

## 1.1 Opis problema magistrskega dela

Materiali z dimenzijami na nano nivoju imajo bistveno drugačne lastnosti kot materiali večjih dimenzij z enako kemijsko sestavo. Veliko povpraševanje po nanomaterialih povečuje raziskave in izboljšave njihovih sinteznih procesov. Delitev nanomaterialov glede na njihovo nanodimensijo je prikazana na sliki 1.1. Nanodelci imajo kot edini predstavnik ničdimenzionalnih materialov vse tri dimenzije na nano nivoju. Enodimenzionalni nanomateriali imajo eno dimenzijo izven nano nivoja. Nanofilmi, nanoprevleke in nanonanosi imajo dve dimenziji na makroskopskem nivoju. Materiali, ki spadajo pod tridimenzionalne nanomaterialie, imajo vse tri dimenzije izven nano nivoja, vendar so sestavljeni iz nanomaterialov iz prejšnjih treh skupin [1].



Slika 1.1: Delitev nanomaterialov glede na obliko [1]

V tej magistrski nalogi je predstavljen proces sinteze nanokompozita  $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$  z ultrazvočno razpršilno pirolizo (USP, ang. Ultrasonic Spray Pyrolysis) in liofilizacijo. Sintetizirani nanokompozit bi bilo mogoče uporabiti na številnih področjih, glede na to, da ima posebne lastnosti. Ena izmed možnih uporab je za izdelavo črnih, ki bi bila primerna za nanos na različne površine. Takšne nanose bi bilo možno uporabiti za katalizatorje, saj ima elementarni nikelj dobre katalitske lastnosti [2], [3]. Če je nikelj vgrajen v matrico itrijevega oksida, lahko

katalitične lastnosti nanokompozita izkoristimo za pridobivanje vodika iz etanola ter metanizacijo ogljikovega dioksida [4].

Poznamo več vrst sinteze nanodelcev, ki se v splošnem delijo v dve skupini, in sicer »bottom-up« (od spodaj navzgor) in »top-down« (od zgoraj navzdol). Eden izmed »bottom-up« načinov je USP sinteza, ki omogoča kontrolirano in kontinuirano sintezo nanodelcev [5]–[7]. Nanodelci sintetizirani z USP metodo so v večini primerov zbrani v suspenziji, ki jo predstavlja destilirana voda in ustrezen stabilizator. Z različnimi parametri USP sinteze je mogoče spreminjati tako obliko, kot tudi sestavo nanodelcev. Da bi izdelali prah, je potrebno suspenzijo posušiti. Sušenje z zmrzovanjem oziroma liofilizacija je eden izmed najuspešnejših načinov sušenja takih suspenzij, saj je tako mogoče nanodelce dobiti uje v pogačo stabilizatorja, ki preprečuje njihovo aglomeracijo [8]–[11].

Primerni izbrani procesni parametri liofilizacije nam omogočajo učinkovito odstranjevanje tekočine (vode), pri čemer pa v primeru sistema delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vode in stabilizatorja ni znanstveno pojasnjen vpliv dodanega stabilizatorja na sam potek sušenja ter vpliv na interakcije med delci nanokompozita. Za stabilnost delcev med sušenjem je odločilna izbira ustrezne vrste stabilizatorja in njegova koncentracija, medtem, ko je vpliv koncentracije delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v suspenziji praktično zanemarljiv [12], [13].

## 1.2 Cilji in teze magistrskega dela

Cilj magistrskega dela je bil sintetizirati nanokompozit Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z USP in liofilizacijo, skupaj s študijo določitve vpliva parametrov na uspešnost USP sinteze in liofilizacije, ter pripraviti črnilo iz suhega nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Za pojasnitev mehanizma nastanka nanokompozita v postopku USP sinteze in liofilizacije je bila opravljena obširna karakterizacija. Z uspešno določenim mehanizmom nastanka nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so se postavili temelji za nadaljnji razvoj tovrstnih nanokompozitov. Z liofilizacijo suspenzij z različnimi koncentracijami stabilizatorja so bili določeni primerni parametri liofilizacije. Ključna je bila zahteva določitve kritične minimalno potrebne koncentracije stabilizatorja v suspenziji, da bi sušenje potekalo v optimalnih režimih. Sintetiziran nanokompozit Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je bil uporabljen za pripravo črnila na osnovi ustreznega topila. Pripravljeno črnilo se je testiralo na različnih površinah v obliki nanosov z uporabo testne tehnike nanosa s čopičem. Takšni nanosi bi lahko imeli v prihodnosti



praktično uporabo. Ključnega pomena za potrditev teze magistrskega dela je bila izvedba ustrezne karakterizacije suspenzije, nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in pripravljenega črnila. Na ta način je možno uspešno posredno kontrolirati USP sintezo in liofilizacijo, s ciljem doseganja zahtevanih lastnosti končnega materiala.

### 1.3 Zgradba magistrskega dela

V magistrskem delu je predstavljeno področje nanomaterialov s pregledom sinteznih metod in podrobnejšo predstavitev USP metode. Predstavljen je še proces liofilizacije, ki omogoča sušenje nastalih suspenzij nanodelcev. Opisana sta tudi priprava in prikaz testnega nanosa črnila. Podane so karakterizacijske tehnike, ki so se uporabile v postopku identifikacije lastnosti nanokompozita ter interpretacija pridobljenih rezultatov. Posebej je opisan vpliv stabilizatorja na proces sušenja. Na osnovi izvedbe karakterizacije je podan mehanizem nastanka delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 1.4 Predpostavke in omejitve

Med eksperimentalnim izvajanjem magistrskega dela so bile naslednje predpostavke:

- Okoljski pogoji v prostoru USP naprave niso vplivali na sintezo.
- Temperatura znotraj USP naprave je bila konstantna in ni odstopala od temperature nastavljenega termo regulatorja.
- Tokova nosilnega in reakcijskega plina sta bila znotraj USP naprave konstantna.
- Kemijska sestava delcev se tekom liofilizacije ni spreminjala.
- Nihanje temperature in tlaka v okolici liofilizatorja ni vplivalo na potek sušenja.
- Staranje in degradacija delcev nanokompozita sta bila tekom opravljanja analiz zanemarljiva.

Omejitve v magistrskem delu:

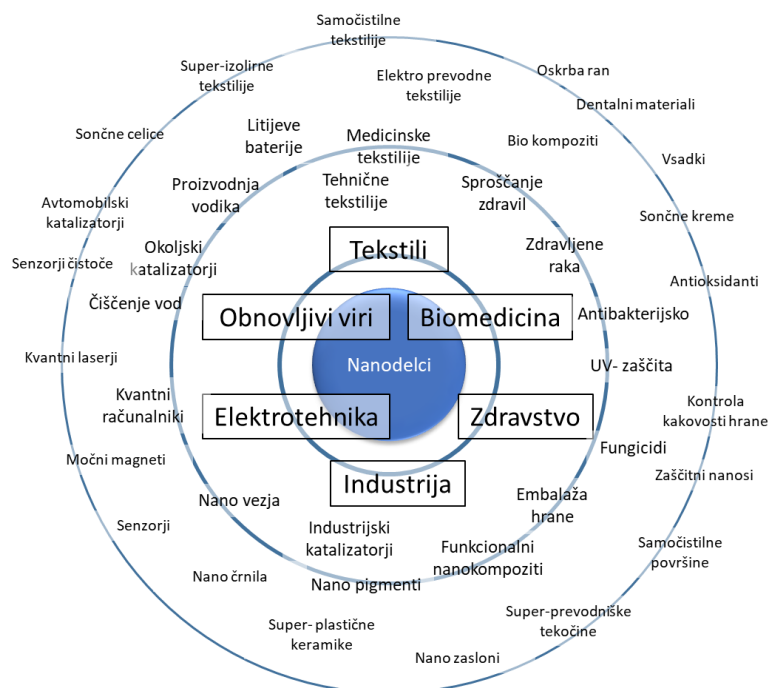
- Ni bilo možno direktno opazovati suspenzije nanodelcev z večino karakterizacijskih metod.
- S svetlobnim mikroskopom ni bilo možno zagotoviti ustrezne globinske ostrine celotne površine liofilizirane pogače zaradi porozne strukture.

- S svetlobnim mikroskopom ni bilo možno opazovati notranjosti liofilizirane pogače.
- Zaradi prisotnosti termočlenov ni bilo mogoče vplivati na majhne razlike v postavitvi vijal v liofilizatorju (dotikanje nekaterih sosednjih vijal).

## 2 PREGLED STANJA

### 2.1 Nanomateriali

Nanomateriali so materiali, ki imajo vsaj eno dimenzijo na nano nivoju. Tako so tudi makroskopski predmeti lahko nanomateriali, dokler imajo vsaj eno dimenzijo na nano nivoju (vlakna, tanke ploščice, praški, idr.). Mednarodna zveza za čisto in uporabno kemijo (IUPAC) med nanodelce uvršča delce z dimenzijami med 1 nm in 100 nm, zgornja meja pa je v nekaterih primerih prestavljena na 500 nm, saj se nekateri materiali obnašajo kot nanodelci že pri večjih dimenzijah. Kadar so dimenzije delcev pod 100 nm (500 nm), se delci materiala obnašajo drugače kot volumenski material. Glavni razlog je izjemno visoka specifična površina, ki povzroči, da je število površinskih atomov bistveno višje kot v volumnu. Površinski atomi nimajo povsem enakih lastnosti kot atomi v notranjosti. To je posledica tega, ker imajo atomi na površini manj sosednjih atomov, kar v kristalni strukturi omogoča premike atomov, ki so v volumskem delu neizvedljivi. Posledično so nanomateriali bolj reaktivni, njihove lastnosti so tako določene s površinskimi atomi [14], [15].

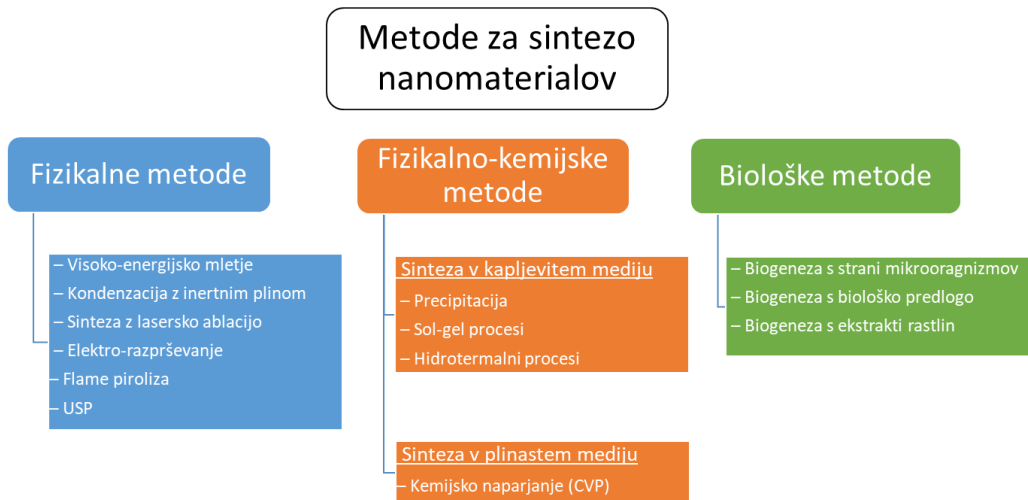


Slika 2.1: Področja uporabe nanomaterialov [14], [15].

Zaradi visoke specifične površine se nanomateriali uporabljajo na številnih področjih, kot so elektrotehnika, izdelava katalizatorjev, medicina, farmacija idr. Nekaj teh področij je podrobneje prikazanih na sliki 2.1.

Poznamo več različnih metod delitve sintez nanodelcev. Najpreprostejša metoda delitve je delitev v dve skupini: »top-down« in »bottom-up«. V »top-down« načine spadajo postopki, kjer iz volumenskega materiala ali grobega prahu ustvarimo nanodelce. V to skupino spadajo sinteza z lasersko ablacijo [14], [16] kondenzacija z inertnim plinom [16], [17] in visoko-energijske mehanske obdelave [14], [15]. S sintezo z lasersko ablacijo laser usmerimo v volumenski material, ki je v topilu. Energija laserja volumenski material upari, v naslednjem koraku pa pride do kondenzacije uparjenega materiala v topilu. Podoben mehanizem ima sinteza s kondenzacijo z inertnim plinom. Tam se material upari v reakcijski cevi, nato pa ga inertni plin ohladi, kar povzroči kondenzacijo. V primeru mehanskih obdelav delce zmeljemo, tako, da poskušamo doseči nano nivo v vsaj eni dimenziji. »Bottom-up« načini sinteze nanodelcev so kemijske sinteze. Nanodelci nastanejo iz prekursorskih molekul oziroma spojin z nukleacijo in nadaljnjo rastjo. Med »bottom-up« postopke spadajo: Turkevich-eva metoda [16], [17], sonoliza [16], sol-gel metoda [16], [17] in USP [16], [17].

Podrobnejša delitev je lahko predstavljena tudi na osnovi gonilne sile za doseganje nano nivoja. Ločimo tri večje skupine: fizikalne, biološke in fizikalno-kemijske metode. Shema razdelitve sintez nanodelcev z umestitvijo USP sinteze je prikazana na sliki 2.2. Fizikalne metode uporabijo mehanske napetosti, visoko-energijsko sevanje, toplotno energijo ali električno energijo, da povzročijo abrazijo, taljenje, izparevanje ali kondenzacijo za nastanek nanodelcev [17]. Biološke metode za sintezo kovinskih in oksidnih nanodelcev izkoristijo biološke sisteme kot so: bakterije, glive, viruse, kvasovke ter rastlinske ekstrakte [17]. Fizikalno-kemijske metode pa se dodatno delijo v dve podskupini, glede na agregatno stanje, v katerem poteka sinteza. Tako ločimo sinteze v kapljevitem stanju in sinteze v plinastem stanju [14]. Med sinteze v kapljevitem stanju spadajo sinteze, ki se v večinskem delu odvijajo v kapljeviti fazi [14]. V fizikalno-kemijskih procesih se iz prekursorskega materiala nanodelci tvorijo preko kemijskih reakcij [14], [15], [17].



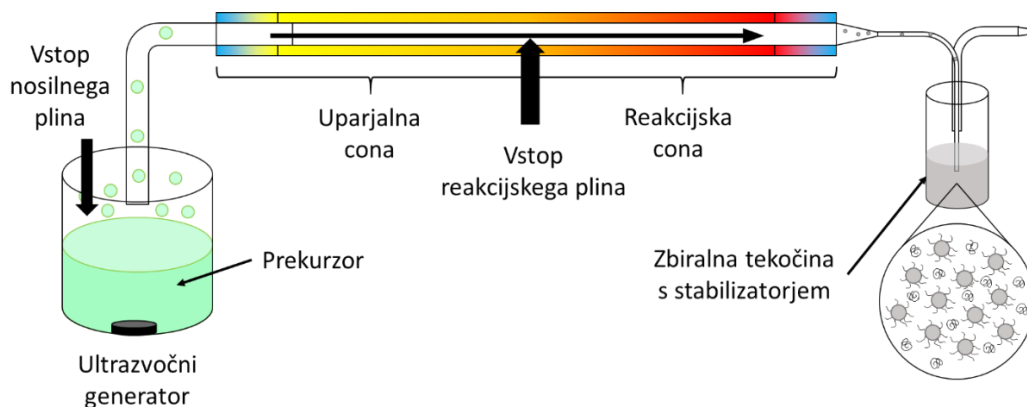
Slika 2.2: Delitev nanomaterialov glede na sintezo [14], [15], [17].

## 2.2 Ultrazvočna razpršilna piroliza

USP je fizikalna »bottom-up« metoda za sintezo nanodelcev in je sestavljena iz treh stopenj:

- generiranje aerosola,
- nastanek delcev
- zbiranje delcev.

Slika 2.3 prikazuje shemo naprave za USP sintezo.



Slika 2.3: Shema ultrazvočne razpršilne pirolize.

### 2.2.1 Generiranje aerosola

V USP se za ustvarjanje aerosolov (kapljic) prekursorja uporablja atomizer, ki temelji na ultrazvočni kavitaciji, ustvarjeni s pomočjo piezoelektričnega kristala. Glavni prednosti takšnega atomizerja sta preprosta konstrukcija in enostavno upravljanje. Kapljice, ki se ustvarijo, so reda velikosti 1  $\mu\text{m}$ . V primerjavi z drugimi atomizerji (tlačni, elektrostatični, rotacijski) ima atomizer na osnovi ultrazvoka ustrezno produktivnost in ustvarja zadostno koncentracijo kapljic [14]. Preprost je tudi nadzor nad velikostjo nastalih kapljic. Nastale kapljice se nato z nosilnim plinom transportirajo v reakcijsko cev.

### 2.2.2 Nastanek delcev

Nastajanje delcev poteka v reakcijski cevi z dvema mehanizmoma:

- kapljica v delec (DTP, ang. droplet-to-particle) in
- plin v delec (GTP, ang. gas-to-particle).

Potek mehanizma DTP kot tudi GTP se prične z izparevanjem vode iz vsake nastale kapljice prekursorja. V mehanizmu DTP voda izpareva, koncentracija topljenca raste do prenasičenosti, kar rezultira v izločanju topljenca. V prvi coni USP naprave pride do izparevanja vode. Med izparevanjem se prične precipitacija prekursorja. To se zgodi, kadar je presežena topnost topljenca v topilu. Do tega lahko pride več vzrokov: sprememba temperature, izparevanje vode, kemijska reakcija ali sprememba zgradbe topljenca [14]. Med izparevanjem vode iz kapljice se sama masa vhodnega materiala (topljenca) ne spremeni, spremeni pa se količina vode (topila), s tem se poveča koncentracija prekursorskega materiala nad mejo topnosti. Tako začnejo nastajati osušeni delci vhodnega materiala. Ko takšni delci vstopijo v reakcijsko cono, se prične piroliza – termični razpad v inertni atmosferi. Vrsta reakcij, ki potekajo v tem delu sinteze, je močno odvisna od vrste izbranega prekursorja. V ta del USP procesa se lahko dodatno dovaja reducirni plin ( $\text{H}_2$ ), tako pride do redukcije in posledično spremenjene kemijske sestave delcev [15].

Mehanizem GTP pa se od mehanizma DTP razlikuje v tem, da med izparevanjem vode iz aerosola pride tudi do izparevanja vhodnih spojin. Sledi kondenzacija in nukleacija pare vhodnih spojin. Nastali delci so nato ponovno izpostavljeni pirolizi in morebitni redukciji.

Tako lahko nastajanje delcev v USP sintezi v splošnem razdelimo v tri stopnje: izparevanje, precipitacija oziroma nukleacija delcev in nastanek delcev na osnovi pirolize in redukcije.

### 2.2.3 Zbiranje delcev

Zbiranje delcev, ki izstopajo iz reakcijske cevi, lahko poteka z elektrostatično precipitacijo (magnetni delci) ali z zbiralnim medijem v zbiralnih steklenicah [15]. Deionizirana voda s stabilizatorjem predstavlja primeren zbiralni medij v zbiralnih steklenicah, saj se lahko z nadaljnjo liofilizacijo voda v celoti odstrani, tako, da ostanejo delci ujeti v pogači stabilizatorja [8]–[11], [18].

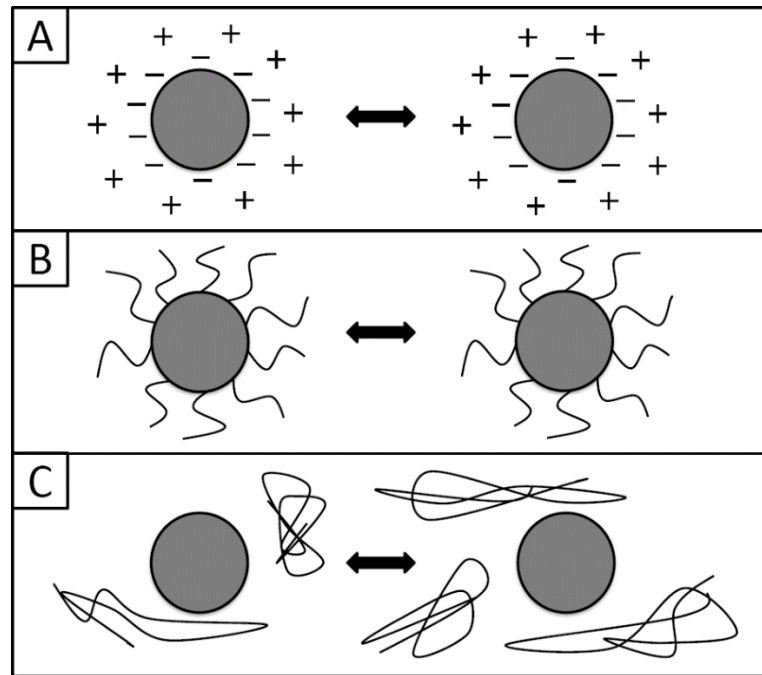
Ključnega pomena je, da so delci, ki so ujeti v zbiralni medij, stabilni in da med njimi ne pride do aglomeracije in agregacije. Na nanodelce v suspenziji delujeta dve vrsti sil, privlačne (van der Waalsove) sile in odbojne (elektrostatične) sile. V splošnem ločimo tri mehanizme stabilizacije delcev v suspenzijah [18]:

- A. elektrostatični mehanizem,
- B. sterični mehanizem in
- C. kinetični mehanizem (ang. Depletion mechanism).

Prvi, elektrostatični mehanizem, deluje na osnovi odbojnih sil, ki nastanejo zaradi naboja v mejni plasti okoli delca. Pogosto ga ovrednotimo s pomočjo zeta potenciala. Zeta potencial nam poda razliko potenciala med mejno plastjo okoli delca in glavnino suspenzije. Povzroči ga električni naboj, ki je posledica nabitih delcev (ionov) znotraj mejne plasti okoli delca [19]. Suspenzije z zeta potencialom nad 30 mV in pod  $-30$  mV se smatrajo kot zadostno stabilne [18], [19]. Delce, ki ne ustvarijo zadostnega naboja na svoji površini, je potrebno dodatno stabilizirati.

Sterični mehanizem stabilizira delce tako, da se stabilizator, ki je prisoten v suspenziji, adsorbira na površino delcev ter tako zmanjša privlačne sile med njimi [18].

Kinetični mehanizem pa se pojavi, kadar so v suspenziji prisotni neadsorbirani stabilizatorji. Ti stabilizatorji preprečijo stik med dvema delcema; da se delca združita, mora biti med njima prostor brez stabilizatorja. S takšnim topilom, ki dobro topi izbran stabilizator je to termodinamsko neugodno doseči, zato kinetična stabilizacija spada pod termodinamsko stabilizacijo [18], [20]. Shema mehanizmov stabilizacije delcev je prikazana na sliki 2.4.



Slika 2.4: Mehanizmi stabilizacije suspendiranih nanodelcev: A) elektrostatična stabilizacija. B) sterična stabilizacija. C) kinetična stabilizacija [18].

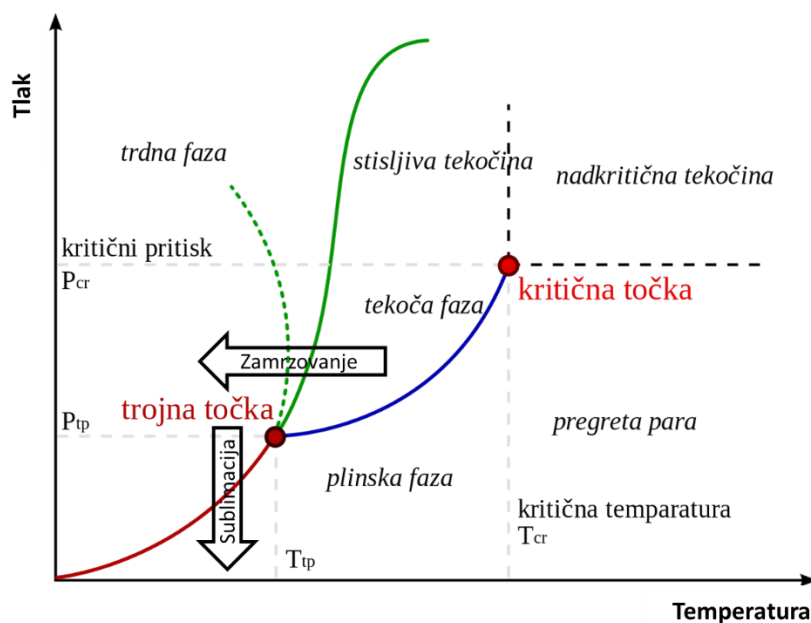
## 2.3 Liofilizacija

Liofilizacija (zamrzovalno oziroma sublimacijsko sušenje) je proces sušenja v območju nizkega tlaka in temperatur. Vлага v procesu sublimacijskega sušenja sublimira iz zamrznjenega stanja. V prvem koraku liofilizacije material, ki ga želimo osušiti, zamrznemo. Ključnega pomena pri zamrzovanju je hitrost zamrzovanja, saj se pri nizkih hitrostih zamrzovanja tvorijo večji kristali ledu kot v primeru počasnejše zamrzovalne hitrosti. Večji kristali pa so ugodnejši za nadaljnjo sušenje. Naslednji korak liofilizacije je vzpostavitev vakuumu (0,1–1,0 mbar). S tem se začne sublimacijsko sušenje – sublimacija vode iz trdnega stanja v plinasto [12]. Zamrzovanje in sublimacija na faznem diagramu vode sta prikazana na sliki 2.5.

V splošnem se sušenje deli na tri periode. V prvi periodi pride do sušenja površinske nevezane vlage in na površje kapilarno dovedene vlage. Ko se količina kapilarno dovedene vlage zmanjša, se sušilna fronta pomakne v notranjost materiala. Tukaj se začne druga perioda sušenja, kjer je ključnega pomena prenos toplote znotraj materiala, kapilarno prevajanje vlage k sušilni fronti ter difuzija vlage od sušilne fronte na površje materiala in v okolico. V tretji periodi se iz materiala z desorpcijo izloča vlaga, ki je vezana na material [12].



V primeru sublimacijskega sušenja kapilarnega dovoda vlage na površino ni, saj je vsa vlaga v trdnem agregatnem stanju. Tako se sublimacijsko sušenje začne v drugi periodi klasičnega sušenja, kjer se sušilna (sublimacijska) fronta pomika proti notranjosti materiala. Tej fazi pravimo v liofilizaciji primarno sušenje. Ko se v celoti sublimira zamrznjena vlaga, se začne tretja klasična perioda sušenja, desorpcija vezane vlage, ki ji pravimo sekundarno sušenje [12].



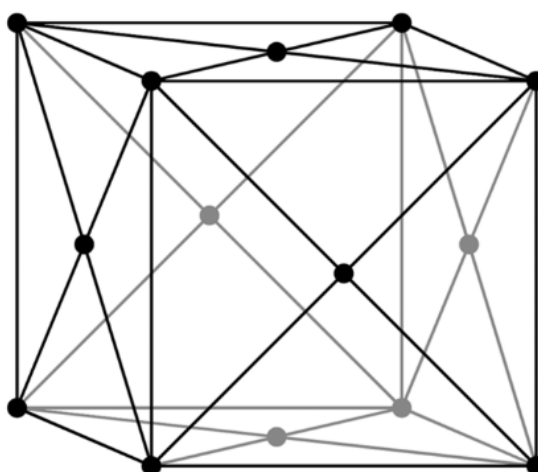
Slika 2.5: Fazni diagram vode s prikazanim potekom zamrzovanja in sublimacije [21].

## 2.4 Predstavitev zgradbe in lastnosti Ni in $Y_2O_3$

Nikelj je kemični element s simbolom Ni in vrstnim številom 28. Je kovina srebrno-bele barve. Elementaren nikelj v prašni obliki ima visoko reaktivno površino, medtem ko so večji kosi slabo reaktivni, saj površina hitro oksidira in prepreči nadaljnje reakcije. Zaradi svoje visoko reaktivne površine ima pod ustreznimi pogoji dobre katalitske lastnosti [2], [3]. Preglednica 2.1 prikazuje osnovne lastnosti niklja. Nikelj se uporablja predvsem v zlitinah za izdelavo nikljevih jekel, najdemo pa ga tudi v baterijah za ponovno polnjenje (nikelj-kadmij). Uporablja se tudi v kovancih v ZDA. Pogosto se uporablja tudi kot katalizator za hidrogenizacijo rastlinskih olj.

Preglednica 2.1: Lastnosti niklja [22].

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| <b>Vrstno število</b>            | 28  |
| <b>Atomska masa</b>              | 58,70   |
| <b>Gostota</b>                   | 8,902 g cm <sup>-3</sup> (25 °C)  |
| <b>Temperatura tališča</b>       | 1453 °C   |
| <b>Temperatura vrelišča</b>      | 2732 °C   |
| <b>Elektronska konfiguracija</b> | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> |
| <b>Ionski radij</b>              | 0,69 Å (Ni <sup>2+</sup> )  |
| <b>Kristalna zgradba</b>         | Ploskovno centrirana kubična zgradba (ang. Face-centered cubic, cF)   |



Slika 2.6: Ploskovno centrirana kubična zgradba [23].

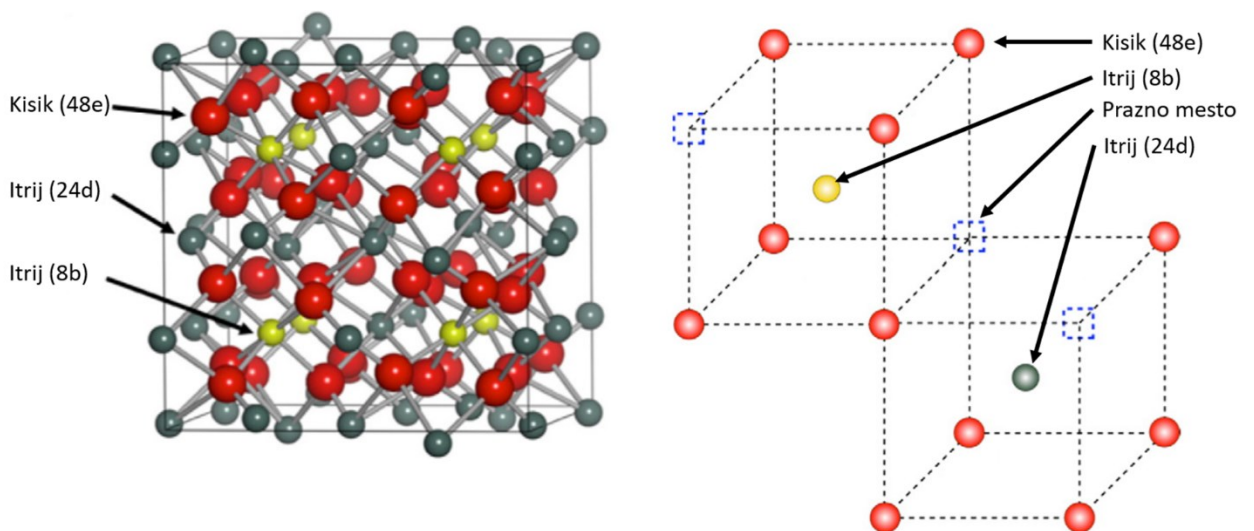
Nikelj ima podobne lastnosti kot nekatere trivalentne redke zemlje, in ga lahko tako dopiramo itrijeveemu oksidu. Če je nikelj tako vgrajen v matrico itrijevega oksida, lahko katalitične lastnosti nanokompozita izkoristimo za pridobivanje vodika iz etanola ter metanizacijo ogljikovega dioksida [4], [25].

Preglednica 2.2 prikazuje osnovne lastnosti itrijevega oksida. Ta se pogosto uporablja za izdelavo fluorescentnih materialov z dopiranjem redko zemeljskih elementov. Itrijev oksid dopiran z redko zemeljskimi elementi se uporablja tudi za izdelavo laserjev. V dentalni tehniki je pogosto uporabljen za stabilizacijo cirkonijevega oksida pri sobni temperaturi. Tak material se uporablja za dentalne krone.

Preglednica 2.2: Lastnosti itrijevega oksida [24].

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| <b>Molekulska masa</b>      | 58,70                                  |
| <b>Gostota</b>              | 5,010 g cm <sup>-3</sup> (25 °C)       |
| <b>Temperatura tališča</b>  | 2425 °C                                |
| <b>Temperatura vrelišča</b> | 4300 °C                                |
| <b>Kristalna zgradba</b>    | Kubična bixbyite struktura (slika 2.7) |

Slika 2.7 prikazuje shemo strukture itrijevega oksid. Kristalni itrijev oksid ima urejeno kubično bixbyitno strukturo, ki vsebuje 32 atomov itrija in 48 atomov kisika. Med atomi itrija je 8 središčno simetričnih na mestih (8b), preostalih 24 pa je središčno nesimetričnih in se nahajajo na mestih (24d). Atomi kisika se nahajajo na mestih (48e). Centralno simetrični itrijevi atomi so obdani s šestimi atomi kisika na razdalji 0,230 nm. Središčno nesimetrični atomi pa imajo kot sosede tri pare kisikovih atomov na razdalji 0,225 nm, 0,228 nm in 0,236 nm. Takšna porazdelitev atomov tvori kubično strukturo s praznimi mesti, ki se nahajajo na mestu (16c) [26]. Ta prazna mesta predstavljajo potencialna možna mesta za dopiranje niklja v strukturo itrijevega oksida s procesom USP in s tem možnost za pripravo nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mehanizem dopiranja itrijevega oksida z nikljem do sedaj še ni bil znanstveno pojasnjen na osnovi USP sinteze.



Slika 2.7: Urejena bixbyitna struktura Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [26].

### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

#### 3.1 Predstavitev vhodnih snovi

Vhodna materiala za sintezo nanokompozita sta bili soli nikljev nitrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma-Aldrich, Nemčija, Lot # BCBL6237V) in itrijev nitrat ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma-Aldrich, ZDA, Lot # MKCM8920). Kot stabilizator se je uporabil polivinilpirolidon (PVP) (Sigma-Aldrich, Kitajska, Lot # WXBD3875V) s povprečno molsko maso  $40000 \text{ g mol}^{-1}$ .

#### 3.2 Ultrazvočna razpršilna piroliza

Procesni parametri USP sinteze so bili določeni glede na predhodne raziskave na podobnih materialih [5]–[7], [15], [16], [27].

##### 3.2.1 Priprava prekurzorja

Pripravljeni so bili trije prekurzorji z različnimi koncentracijami nikljevega nitrata in itrijevega nitrata v deionizirani vodi. Sestava prekurzorskih raztopin je prikazana v preglednici 3.1.

Preglednica 3.1: Sestava prekurzorjev nanokompozita.

| Oznaka nanokompozita                          | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$<br>[mol L <sup>-1</sup> ] | $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$<br>[mol L <sup>-1</sup> ] | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ : $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ |
|---|---|--|--|
| Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,100/0,200 | 0,100   | 0,200  | 1:2  |
| Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,050/0,200 | 0,050   | 0,200  | 1:4  |
| Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,025/0,100 | 0,025   | 0,100  | 1:4  |

Prvi (Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,100/0,200) in drugi (Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,050/0,200) prekurzor sta imela višjo osnovno koncentracijo itrijevega nitrata, medtem ko se je koncentracija nikljevega nitrata prilagodila tako, da je v prvem primeru molsko razmerje med nikljevim nitratom in itrijevim nitratom bilo 1:2 v drugem pa 1:4. Tretji prekurzor (Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,025/0,100) je imel nižjo koncentracijo itrijevega nitrata in molsko razmerje z nikljevim nitratom 1:4.

### 3.2.2 Določitev tehnoloških parametrov

#### **Frekvenca ultrazvočnega generatorja**

Ultrazvočni generator skrbi za ustvarjanje kapljic prekursorja, ki jih inertni plin odnese v reakcijsko cev. Uporabil se je ultrazvočni generator na osnovi piezoelektričnega kristala. Notranji premer ultrazvočnega generatorja je bil 10 cm, v njem pa se je ohranjal konstanten volumen prekursorske raztopine, in sicer 150 mL. Njegova frekvenca je bila 1,60 MHz.

#### **Temperatura**

Ustrezna temperatura v procesu USP je bistvena za nastanek ustreznih delcev, saj narekuje hitrost reakcije. V uparjalni coni je potrebno zagotoviti uparjanje vode iz kapljic prekursorske raztopine, v reakcijski coni pa pirolizo in redukcijo delcev. Prenizke temperature ne zagotovijo popolne pirolize delcev, previsoke pa poškodujejo delce. Ustrezna temperatura se je določila s pomočjo termogravimetrične analize prekursorjev. Izbrani temperaturi v posamičnih conah sta bili:

- uparjalna cona: 200 °C in
- reakcijska cona: 900 °C.

#### **Pretoki plinov**

V USP procesu je pretok inertnega nosilnega plina tesno povezan s temperaturo v posamičnih conah. Pretok nosilnega plina vpliva na zadrževalni čas delcev v USP napravi. Podobno kot pri temperaturi, kratki zadrževalni časi privedejo do nepopolnega uparjanja vode in nepopolne pirolize delcev, dolgi zadrževalni časi pa do poškodb delcev. Za inertni nosilni plini se je uporabil dušik (N<sub>2</sub>), kot reakcijski oziroma reducirni pa vodik (H<sub>2</sub>). Pretoka plinov sta bila:

- inertni nosilni plin (N<sub>2</sub>): 1,0 L min<sup>-1</sup> in
- reducirni plin (H<sub>2</sub>): 1,0 L min<sup>-1</sup>.

### 3.2.3 Zbiranje delcev nanokompozita

Delci nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so se zbirali v steklenicah s suspenzijo stabilizatorja PVP in deionizirane vode. Koncentracija PVP v deionizirani vodi je bila prvotno 2,50 g L<sup>-1</sup>. V postopku opazovanja vpliva stabilizatorja na agregacijo in aglomeracijo se je koncentracija stabilizatorja spreminjala. Uporabili smo različne koncentracije 2,50 g L<sup>-1</sup>, 5,00 g L<sup>-1</sup>, 10,00 g L<sup>-1</sup> in 20,00 g L<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>. V vseh primerih zbiranja delcev sta se uporabili dve enaki steklenici z notranjim premerom 10 cm, napolnjeni s 300 mL deionizirane vode. Zbiranje delcev je v vseh primeri potekalo eno uro.

#### 3.2.4 Predstavitev izvedenih sintez

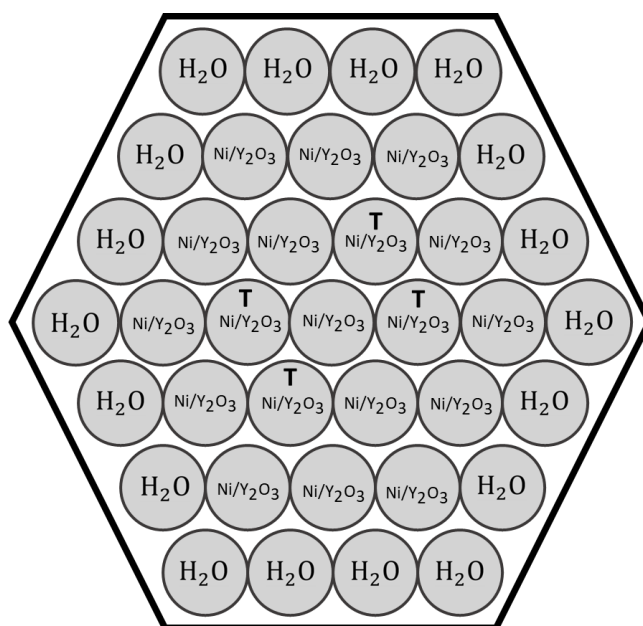
Skupno je bilo za potrebe magistrske naloge izvedenih sedem sintez. Tri so bile izvedene za potrebo določitve optimalne sestave prekursorske raztopine, ostale štiri sinteze pa so se izvedle za potrebe določitve vpliva stabilizatorja PVP na zbiranje delcev in na potek liofilizacije. Sinteze s tehnološkimi parametri so prikazane v preglednici 3.2.

Preglednica 3.2: Seznam izvedenih sintez s tehnološkimi podatki.

| Oznaka sinteze | Oznaka uporabljenega prekurzorja              | Frekvenca ultrazvočnega generatorja | Temperatura v uparjalni/reakcijski coni | Pretok N <sub>2</sub>   | Pretok H <sub>2</sub>   | Koncentracija PVP       | Čas sinteze |
|----------------|---|-------------------------------------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|
| 1              | Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,100/0,200 | 1,60 MHz                            | 200/900 °C                              | 1,0 L min <sup>-1</sup> | 1,0 L min <sup>-1</sup> | 2,50 g L <sup>-1</sup>  | 60 min      |
| 2              | Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,050/0,200 | 1,60 MHz                            | 200/900 °C                              | 1,0 L min <sup>-1</sup> | 1,0 L min <sup>-1</sup> | 2,50 g L <sup>-1</sup>  | 60 min      |
| 3              | Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,025/0,100 | 1,60 MHz                            | 200/900 °C                              | 1,0 L min <sup>-1</sup> | 1,0 L min <sup>-1</sup> | 2,50 g L <sup>-1</sup>  | 60 min      |
| 4              | Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,025/0,100 | 1,60 MHz                            | 200/900 °C                              | 1,0 L min <sup>-1</sup> | 1,0 L min <sup>-1</sup> | 2,50 g L <sup>-1</sup>  | 60 min      |
| 5              | Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,025/0,100 | 1,60 MHz                            | 200/900 °C                              | 1,0 L min <sup>-1</sup> | 1,0 L min <sup>-1</sup> | 5,00 g L <sup>-1</sup>  | 60 min      |
| 6              | Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,025/0,100 | 1,60 MHz                            | 200/900 °C                              | 1,0 L min <sup>-1</sup> | 1,0 L min <sup>-1</sup> | 10,00 g L <sup>-1</sup> | 60 min      |
| 7              | Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,025/0,100 | 1,60 MHz                            | 200/900 °C                              | 1,0 L min <sup>-1</sup> | 1,0 L min <sup>-1</sup> | 20,00 g L <sup>-1</sup> | 60 min      |

### 3.3 Liofilizacija

Sušenje suspenzij nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je potekalo s pomočjo laboratorijskega liofilizatorja (Kambič 2000 LFT). Za sušenje so se uporabile vijale 6R, v katere smo pipetirali 4 mL suspenzije. Položaj vijal med sušenjem je prikazan na sliki 3.1. V robnih vijalah se je vedno uporabila voda, saj smo s tem vsem vijalam zagotovili položaj, kjer je vijala obdana z drugimi vijalami. Tako smo zmanjšali vpliv robnih pogojev sušenju vzorcev. Na sliki 3.1 so označena tudi mesta postavitve vijal, v katerih smo merili temperaturo vzorcev med sušenjem (oznaka T).

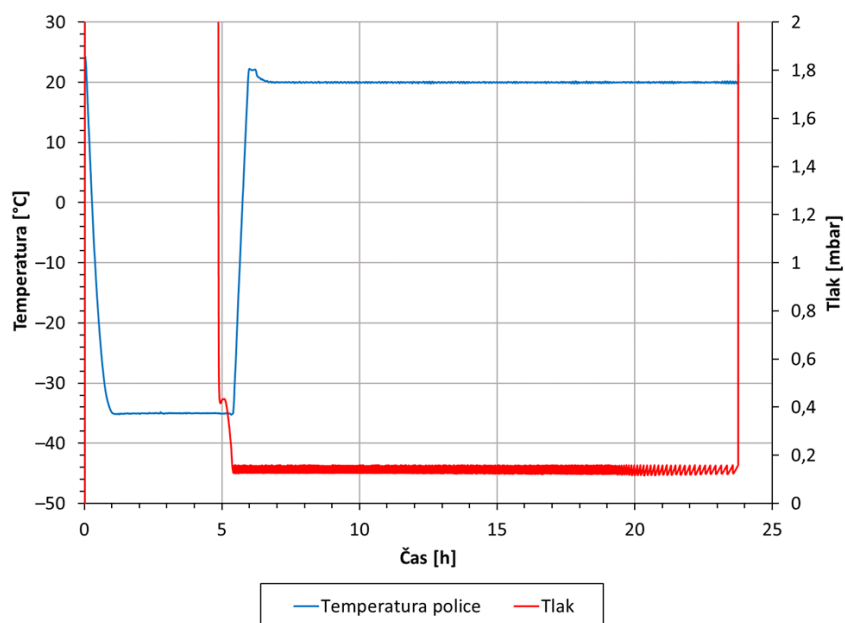


Slika 3.1: Postavitev vijal med liofiliziranjem.

Predhodne raziskave so pokazale, da sam režim sušenja bistveno ne vpliva na aglomeracijo delcev [18], lahko pa ima pomemben vpliv na stabilnost liofilizirane pogače, saj v primeru prehitrega sušenja pride do delne ali pa celo popolne porušitve pogače. PVP poleg koloidnega stabilizatorja upravlja tudi vlogo krio-stabilizatorja [28], zato se je za sušenje lahko izbral hitrejši režim sušenja. Režim je prikazan na sliki 3.2.

Temperatura zamrzovanja je bila –35 °C. Po pretečenih prvih petih urah se je v sušilni komori vzpostavil vakuum 0,175 mbar, takrat pa se je dvignila temperatura polic na 20 °C. S tem se je začel proces sublimacije. Po pretečenih 24 urah se je vzdrževanje vakuuma prekinilo. S tem se je proces liofilizacije zaključil.





Slika 3.2: Režim sušenja.

### 3.4 Izdelava črnila

Črnilo se je pripravilo iz liofilizirane pogače z nanokompozitom  $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3\text{-}0,025/0,100$ , ki je bil sintetiziran s sintezo 3 (tabel 3.2). Ta je bil izbran zato, ker je tekom karakterizacije pokazal homogeno kemijsko sestavo delcev. V 1 mL destilirane vode smo raztopili 0,140 g liofilizirane pogače z nanokompozitom. Črnilo je bilo nato s pomočjo čopiča nanoseno na bel foto papir. Premaz črnila smo nato okarakterizirali z vrstično elektronsko mikroskopijo ter CIELAB meritvami barve.



Slika 3.3: Nanos črnila na fotopapir

## 3.5 Karakterizacijske metode

### 3.5.1 Termogravimetrična analiza

Termogravimetrična analiza (TGA) spada v skupino termičnih analiz. To so analize, kjer določene lastnosti merimo kot funkcijo temperature. Termogravimetrija je analizna tehnika, kjer merimo spremembo mase kot funkcijo temperature. Poznamo več načinov merjenja, in sicer dinamično termogravimetrijo in izotermno termogravimetrijo. Pri prvi vzorec opazujemo v kontrolirani atmosferi, kjer temperatura linearno narašča. Običajne hitrosti segrevanja so okoli 5–10 K min<sup>-1</sup>. V primeru izotermne termogravimetrije pa maso vzorca opazujemo pri konstantni temperaturi kot funkcijo časa.

Za boljše razumevanje USP sinteze nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ustrezno pripravo prekursorja se je izvedla TGA osnovnih spojin – nikeljevega nitrata in itrijevega nitrata. TGA je ključnega pomena, saj je dekompozicijska temperatura osnovnih spojin tesno povezana s temperaturo v reakcijski cevi naprave za USP sintezo, hkrati pa nam omogoča okviren vpogled v stranske in vmesne produkte sinteze. TGA je v splošnem močno odvisna od kinematičnih parametrov (hitrost segrevanja, preprihovalnega plina ter njegovega pretoka) ter termodinamskega parametra (temperaturno območje).

TGA prekursorjev je bila izvedena na TGA 2 napravi (METTLER TOLEDO, Švica) v temperaturnem območju 50–800 °C s hitrostjo segrevanja 10 K min<sup>-1</sup> ter s pretokom dušika (N<sub>2</sub>) 100 mL min<sup>-1</sup>.

### 3.5.2 Analiza z induktivno sklopljeno plazmo z masnim spektrometrom

Induktivna sklopljena plazma z masno spektrometrijo (ICP-MS, ang. Inductive coupled plasma with mass spectroscopy) je analizna tehnika masne spektrometrije, ki uporablja induktivno sklopljeno plazmo za ionizacijo atomov in nastanek ionov. Z določitvijo razmerja mase in naboja ionov se določi elementarna sestava vzorca. Koncentracija delcev ima ključen vpliv na lastnosti nanosuspenzij. V procesu USP sinteze se koncentracija delcev kontrolira s časom trajanja sinteze. ICP-MS predstavlja analizno tehniko, ki je primerna za določitev koncentracije posamičnih elementov.

Za izvedbo ICP-MS se je uporabil spektrometer Agilent 7500 CE opremljen s »collision« celico (Agilent Technologies, ZDA). ICP analiza se je izvedla pod naslednjimi pogoji: moč 1,5 kW, tok

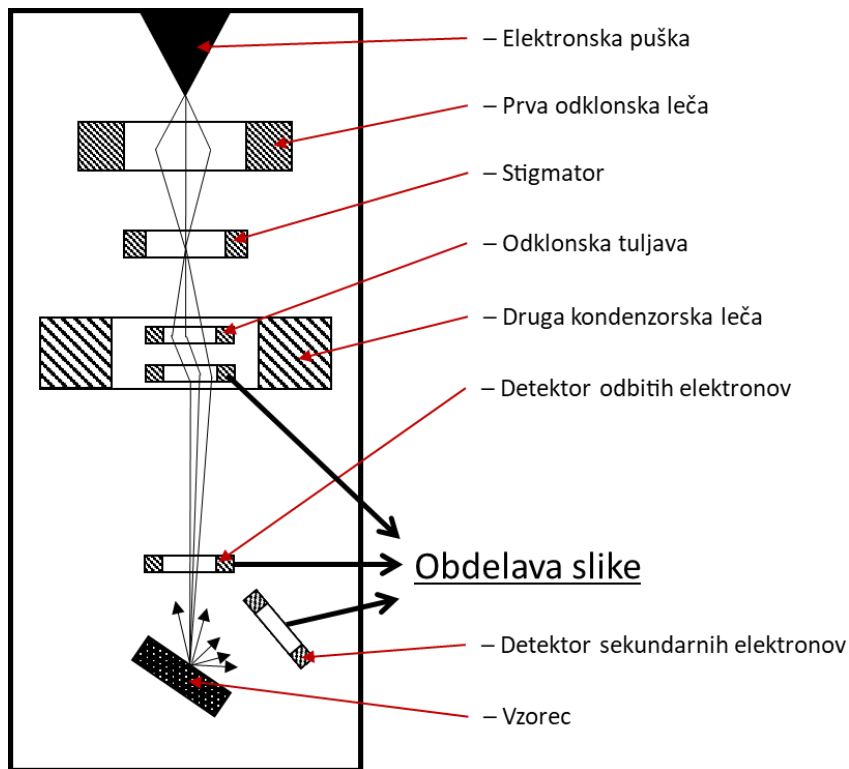
plazemskega plina je bil  $15 \text{ L min}^{-1}$ , tok nebulatorskega plina je bil  $0,85 \text{ L min}^{-1}$ , tok »make-up« plina je bil  $0,28 \text{ L min}^{-1}$ , tok reakcijskega plina pa je bil  $4,0 \text{ L min}^{-1}$ . Relativna napaka meritev je bila ocenjena na  $\pm 3 \%$ .

### 3.5.3 Vrstična elektronska mikroskopija

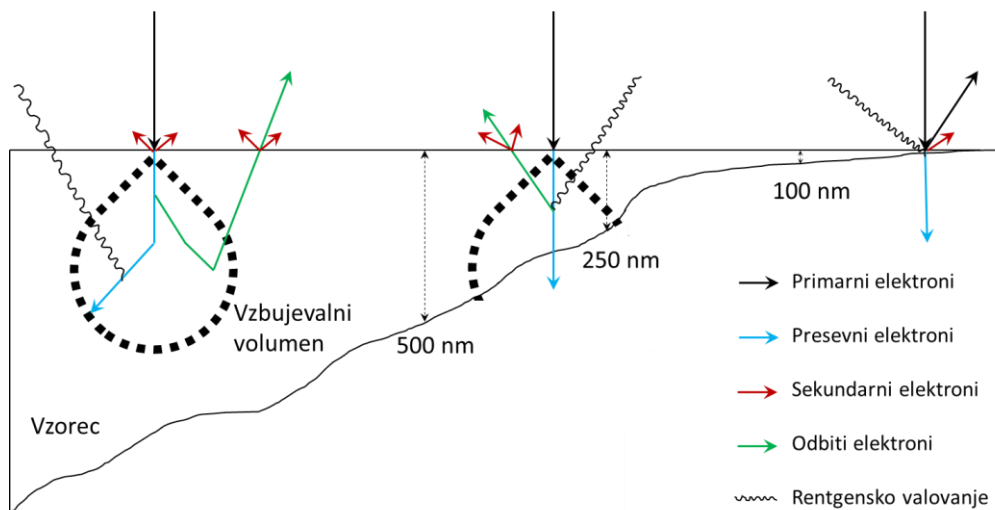
Vrstična elektronska mikroskopija (SEM, ang. Scanning Electron Microscopy) nam omogoča pregled površin različnim materialov: kovin, kompozitov, keramike, stekla idr. Zaradi velikih povečav, velike lateralne ločljivosti in globoke ostrine je to primerna tehnika za karakterizacijo nanodelcev.

SEM poteka v vakuumski komori. Vrstični elektronski mikroskop vsebuje elektronsko puško, ki predstavlja vir elektronov, proizvedeni elektroni se s pomočjo elektronskih leč zberejo v fokusiran elektronski curek, debel do 10 nm. Elektronski curek se s pomočjo elektronskih leč vodi vzdolž površine vzorca. Posledica interakcije elektronskega curka in vzorca so sekundarni, odbiti in Augerjevi elektroni ter karakteristično rentgensko sevanje. Augerjevi elektroni se pojavijo kot posledica nastanka sekundarnega elektrona in sicer, ko v pristo mesto v orbitali preskoči elektron iz višje orbitale in oddana energija pri preskoku izbije dodatni elektron iz višje orbitale. Augerjevi elektroni se v vrstičnem elektronskem mikroskopu ne uporabljajo, uporabljajo pa se v Augerjevi elektronski mikroskopiji, ki je na splošno koriščena pri karakterizaciji polprevodniških materialov [29].

Shema vrstičnega elektronskega mikroskopa je prikazana na sliki 3.4. Shema interakcij elektronov z vzorcem je prikazana na sliki 3.5. Sekundarni elektroni so najprimernejši za vizualno analizo površin, vendar pa je njihova intenziteta močno odvisna od topologije vzorca in vpadnega kota elektronskega curka. Ti elektroni nastanejo, ko primarni elektron izbije elektron iz orbitale vzorca. Kadar elektronski curek vpade na vzorec pod pravim kotom, se sprosti najmanj sekundarnih elektronov. Največ pa se je sprosti pri vzporednem vpadnem kotu. Za upodobitev pa lahko uporabimo tudi odbite elektrone. Ti so posledica interakcij primarnih elektronov in atomov vzorca. Elektron se zaradi odbojni sil med njim in atomi vzorca odbije. Ob nastanku sekundarnih elektronov pa se lahko zaradi skoka elektrona iz višjega v nižje energijsko stanje sprosti tudi rentgensko valovanje [29].



Slika 3.4: Shema vrstičnega elektronskega mikroskopa [29].



Slika 3.5: Shema interakcij elektronov z vzorcem [29].

SEM nam poda informacije o dejanski velikosti delcev ter njihovi obliki. Ta lastnost je ključnega pomena tako za nanokompozite kot tudi za katalizatorje [30], [31]. Pomembno je razmerje med volumnom delca in njegovo površino, ki pa se v nanomaterialih že z majhnimi spremembami bistveno spremeni. SEM preiskava je bila izvedena na Sirion 400 NC (FEI

Technologies Inc., ZDA). Analiza je bila izvedena na vseh treh vzorcih liofiliziranih nanokompozitov in tudi na plasteh črnila. Pripravljeni vzorci so se namestili na ogljikov samolepilni trak in nato na SEM držalo, medtem ko so se pripravljene plasti črnila direktno namestile le na SEM držalo. Preiskava se je izvedla pod visokim vakuumom s pospeševalno napetostjo 15–20 kV z uporabo detektorja za odbite elektrone. Povečava mikroskopa je bila med 1000x in 50000x, z delovno razdaljo 6,5–6,8 mm. S SEM analizo vzorcev je bilo možno ovrednotiti dejansko velikost delcev kot tudi njihovo obliko.

#### 3.5.4 Energijsko disperzijska spektroskopija

Energijsko disperzijska spektroskopija (EDX, ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) je metoda za karakterizacijo mikrokemične strukture. EDX analizira celotno emitirano karakteristično rentgensko valovanje. Z merjenjem posamičnih kvantov rentgenskega sevanja s polprevodniškim energijsko občutljivim detektorjem se določi mikrokemična sestava vzorca. EDX zazna rentgenska valovanja, ki so značilna za elemente z vrstnim številom višjim od natrija (Na). Energijski disperzijski spektrometer je sestavljen iz silicijevega polprevodniškega detektorja, ojačevalnika in analizatorja. Iz EDX dobimo rentgenski spekter, kjer je intenziteta podana kot funkcija karakteristične energije [29].

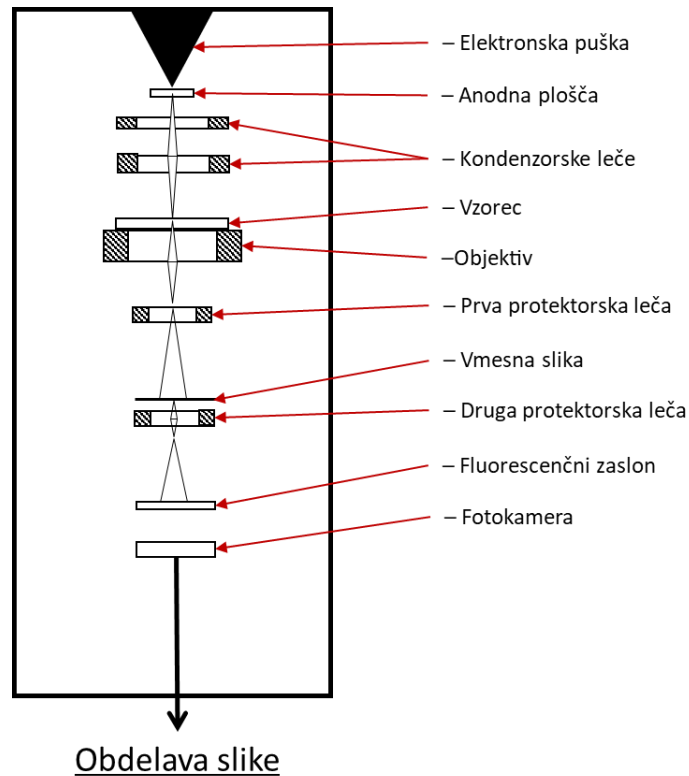
EDX analiza pa je bila izvedena s pomočjo INCA 350 (Oxford Instrumentals, UK) in se je izvajala sočasno s SEM analizo na S, tako so bili uporabljeni isti vzorci.

#### 3.5.5 Presevna elektronska mikroskopija z elektronsko difrakcijo

Presevna elektronska mikroskopija (TEM, ang. Transmission Electron Microscopy) omogoča karakterizacijo mikrostrukture na osnovi neposrednega pogleda v zgradbo vzorca. Ta karakterizacijska metoda je primerna za vse preseвне vzorce, ki morajo biti debeline do nekaj desetink mikrona, da omogočajo prehod elektrona. Za upodobitev so pomembne interakcije pospešenega elektrona in vzorca. Pri TEM so konvencionalne pospeševalne napetosti elektronov med 50 kV in 400 kV, kar omogoča valovne dolžine v rangi med  $0,054 \cdot 10^{-10}$  m in  $0,035 \cdot 10^{-10}$  m. To je tudi razlog za ločljivost na nivoju 1 nm.

Slika 3.6 prikazuje shemo presevnega elektronskega mikroskopa. Vidimo, da presevni elektronski mikroskop snop elektronov ustvarja z elektronsko puško, za njihovo usmerjanje pa uporablja kondenzatorske leče. Po prehodu vzorca se z elektroni s pomočjo elektronskih leč ustvari slika. Elektronske leče delujejo na pojavu, da se elektroni v magnetnem polju odklonijo.

Tako lahko z elektronskimi lečami pri elektronih dosežemo podoben efekt kot z navadno lečo pri svetlobi. Elektronsko sliko nato s pomočjo fluorescenčnega zaslona pretvorimo v svetlobno. Shema presevnega elektronskega mikroskopa je prikazana na sliki 3.6, interakcije elektronov z vzorcem pa na 3.5 [29].



Slika 3.6: Shema presevnega elektronskega mikroskopa [29].

Za določitev strukture nanodelcev se je uporabila elektronska difrakcija. Metoda temelji na interakciji elektronov z vzorcem s tem pa spremeni smer in energijo – sipanje elektronov. Vsaka TEM slika ima pripadajočo uklonsko sliko. Glede na zgradbo vzorca (polikristalno ali monokristalno) poznamo dva tipa uklonskih slik Debye-Scherrerjeve kroge in mrežne točke. Debye-Scherrerjeve krogi se pojavijo kadar opazujemo polikristalni vzorec. Nastali kolobarji predstavljajo presečišča plaščev interferenčnih stožcev s fluorescenčnim zaslonom. Več kristalov, kot je zadetih z elektronskim curkom, več točk z različno orientacijo se upodobi, kar povzroči nastanek krogov. Vsak nastali krog pripada eni vrsti kristalografske ravnine. Pri monokristalih pa se v uklonski sliki pojavi mreža točk, ki predstavlja prerez skozi recipročno mrežo [29].

S TEM se je opravila analiza vzorca suspenzije nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,025/0,100. Suspenzija vzorca se je najprej izpostavila ultrazvoku, s tem so se deaglomerirali večji delci. Nato se je kapljica suspenzije nanese na bakreno TEM mrežico z ogljikovo čipko. Za izvedbo TEM se je uporabil mikroskop JEM 2100 (Jeol, Japonska) z 200 kV LaB<sub>6</sub> izvorom elektronov.

### 3.5.6 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija

Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS, ang. X-ray Photoelectronic spectroscopy) temelji na fotoionizaciji atomov z monokromatskim curkom rentgenskih valov in na detekciji emitiranih fotoelektronov. XPS metoda je namenjena ugotavljanju kemijskega stanja elementov. Iz XPS spektrov lahko razberemo intenziteto vezavne energije. Vezavna energija atomov se spremeni glede na to ali so vezani v spojino ali pa v atomskem stanju. Tako lahko s pomočjo intenzitete vezavne energije ugotovimo v kakšni spojini se atom nahaja [29].

XPS je bila izvedena na nanokompozitu Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s pomočjo spektrometra PHI-TFA XPS (Physical Electronics, ZDA). Spektrometer je bil opremljen z Al-monokromatskim virom rentgenskih valov. Glavni razlog izbire XPS namesto drugih karakterizacijskih tehnik je možnost analize majhne površine. To je bila pomembna zahteva, saj z USP in liofilizacijo ni možno izdelati dovolj velike količine nanokompozita, kot bi ga zahtevale nekatere druge karakterizacijske tehnike. Tako je bila v globino 3–5 nm analizirana površina s premerom 0,4 mm. Med obdelavo podatkov se je vrh C 1s, ki je značilen za C–C in C–H vezi, nastavil na 284,8 eV. Natančnost zaznave vezavne energije je bila okoli ±0,3 eV. XPS pa ni občutljiva na vodik in helij. Vzorcju se je po XPS odstranila zgornja plast z debelino 10 nm. Po odstranitvi se je XPS analiza ponovila. Tako smo dobili kvantitativno in kvalitativno sestavo vrhnje plasti kot tudi zgradbe jedra nanokompozita. Odstranitev vrhnje plasti je potekala s pomočjo jedkanja argonovih ionov.

Med XPS se je izkazalo, da prvotni vzorci niso imeli zadostne koncentracije delcev nanokompozita, zato se je pripravil dodatno koncentriran vzorec. Pripravljen je bil iz vzorca Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,025/0,100. Postopek priprave dodatno koncentriranega vzorca je bil sledeč: Suspenzija z nanokompozitom se je dodatno stabilizirala z 2 g L<sup>-1</sup> natrijevim citratom. Sledilo je centrifugiranje 5 mL vzorca pri 9000 obratih na minuto. Centrifugiranje je potekalo 30 minut s centrifugo Rotina 380R (Andreas Hettich GmbH Co., Nemčija). Po končanem centrifugiranju se je iz vzorca suspenzije odstranilo 4 mL supernatanta. Preostali 1 mL suspenzije

nanokompozita se je nato liofiliziral. Tako se je prvotnemu vzorcu povečal masni delež niklja in itrijevega oksida na raven, ki je bila zadostna za XPS analizo.

### 3.5.7 CIELAB meritev barve nanosa nanokompozita

CIELAB je barvni prostor, ki ga definira mednarodna komisija za razsvetljavo (CIE). Barva je v CIELAB prostoru prikazana s tremi parametri:  $L^*$ ,  $a^*$  in  $b^*$ .  $L^*$  prikazuje svetlost barve, kjer je vrednost 0 črna barva, vrednost 100 pa difuzno bela barva. Parametra  $a^*$  in  $b^*$  pa opišeta štiri unikatne barve, in sicer zeleno, rdečo, modro in rumeno. Negativne vrednosti parametra  $a^*$  prikazujejo zeleno barvo, medtem ko pozitivne prikazujejo rdečo. Negativne vrednosti parametra  $b^*$  prikazujejo modro barvo, pozitivne pa rumeno.

Barva nanosa črnila je bila določena s pomočjo tehnike CIELAB. Za to se je uporabila naprava Datacolor SF 600+ (Datacolor, Švica) v skladu s standardom ISO 11664-4.

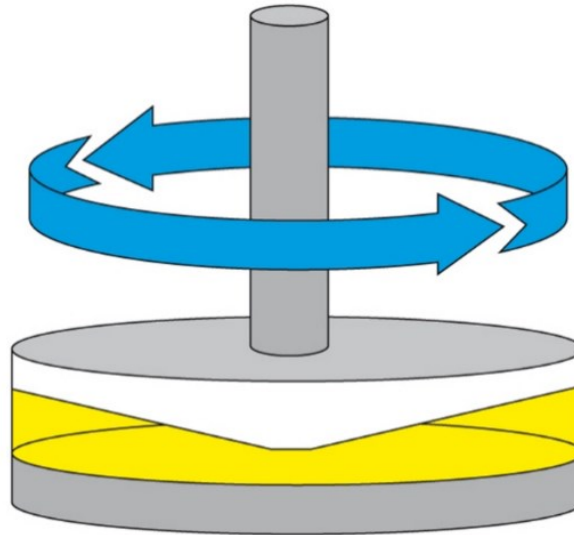
### 3.5.8 Reološke meritve zbiralnih suspenzij

Vse tekočine so sestavljene iz molekul oziroma atomov, v primeru suspenzij pa lahko vsebujejo tudi večje delce. Ko je tekočina v gibanju te molekule oziroma delci drsijo drug ob drugem, to med njimi povzroči trenje, kar makroskopsko zaznamo kot viskoznost. Večji delci so vzrok za višje vrednosti viskoznosti [32].

Meritve viskoznosti so se izvedle z rotacijsko metodo. Pri tej metodi se za določitev viskoznosti uporabi lonček ali pladenj in merilno vreteno. V lonček ali na pladenj prenesemo vzorec ter približamo merilno vreteno. Elektromotor vrti vreteno. Zaradi prisotnosti tekočine nastane na vretenu navor, ki mora premagati viskozne sile. Ker so oblike merilnih instrumentov natančno poznane, obstajajo korelacijske enačbe med navorom in viskoznostjo.

Za določitev viskoznosti zbiralnih suspenzij se je uporabil reometer MCR 302 (Anton Paar, Avstrija). Uporabili smo stožčast pladenj (ang. cone-plate) prikazan na sliki REF. Meritve viskoznosti so bile izvedene za suspenzije vode in stabilizatorja s koncentracijami  $2,50 \text{ g L}^{-1}$ ,  $5,00 \text{ g L}^{-1}$ ,  $10,00 \text{ g L}^{-1}$  in  $20,00 \text{ g L}^{-1}$ . Meritev pa se je izvedla tudi za vodo, da smo imeli kontrolno skupino. Vse meritve so se izvajale pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .





Slika 3.7: Merilni pladenj in vreteno [32].

### 3.5.9 Analiza z dinamičnim sipanjem svetlobe

Analiza z dinamičnim sipanjem svetlobe (DLS, ang. Dynamic Light Scattering) je karakterizacijska tehnika, ki s pomočjo razpršene laserske svetlobe določi hidrodinamični premer suspendiranih delcev. Hidrodinamični premer delca je enak premeru krogle, ki bi imela enak difuzivnostni koeficient, kot ga ima delec. DLS temelji na razpršitvi laserske svetlobe, ko ta zadane delec, ki je suspendiran v tekočini. Ta pojav imenujemo Rayleighovo sipanje svetlobe. Sipanje svetlobe se zaradi Brownovega gibanja spreminja. Tako DLS naprava s časom zajame več različnih slik, ki jih nato obdela in s tem določi difuzivnostni koeficient delcev v suspenziji. Z metodo DLS se lahko merijo delci, ki se gibljejo z Brownovim gibanjem, saj se hidrodinamični premer izračuna iz Stokes-Einstein enačbe (enačba 3.1). Ker enačba velja za majhne delce, ki se gibljejo v tekočini z nizkim Reynoldsovim številom, enačba ni primerna za izračune večjih delcev, kjer je že opazno posedanje [32].

$$D = (k_B T) / (6 \pi \eta r) \quad (3.1)$$

Kjer je:

|        |                                       |  |
|--------|---------------------------------------|--|
| $D$    | [N]                                   | – difuzivnostni koeficient   |
| $k_B$  | [J K <sup>-1</sup> ]                  | – Boltzmannova konstanta (1,380649·10 <sup>-23</sup> J K <sup>-1</sup> ) |
| $T$    | [K]                                   | – temperatura  |
| $\pi$  | [-]                                   | – matematična konstanta pi (3,14159...)                                  |
| $\eta$ | [kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] | – dinamična viskoznost   |
| $r$    | [m]                                   | – polmer delca   |

Analiza se je izvedla na DLS napravi LiteSizer 500 (Anton Paar, Avstrija) z omega kiveto. Ključnega pomena je, da se v nastavitvah naprave izberejo pravilni parametri za analizo izbrane suspenzije delcev. Kot topljenec se je izbrala voda s spremenjeno viskoznostjo, glede na vsebnost stabilizatorja določena s pomočjo reoloških meritev. Materialne lastnosti delcev so se izbrale kot neznane, saj podatkov o optičnih lastnosti nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nimamo. Kljub temu, da so se izbrale neznane materialne lastnosti, DLS meritev služi kot primerjava med posamičnimi vzorci z različnimi koncentracijami stabilizatorja. Meritve so potekale pri izotermnih pogojih (25 °C) in so bile izvedene na nanokompozitih sintetiziranih s sintezami 4, 5, 6, 7 (tabela 3.2). Meritev z DLS je potekala takoj po USP sintezi, s tem se je opazovala zgolj agregacija in aglomeracija, do katere je prišlo med zbiranjem delcev. Za potrebe določitve vpliva stabilizatorja na aglomeracijo in agregacijo delcev se je vsakega izmed štirih vzorcev z DLS izmerilo šestkrat.

### 3.5.10 Optična mikroskopija posušenih pogač

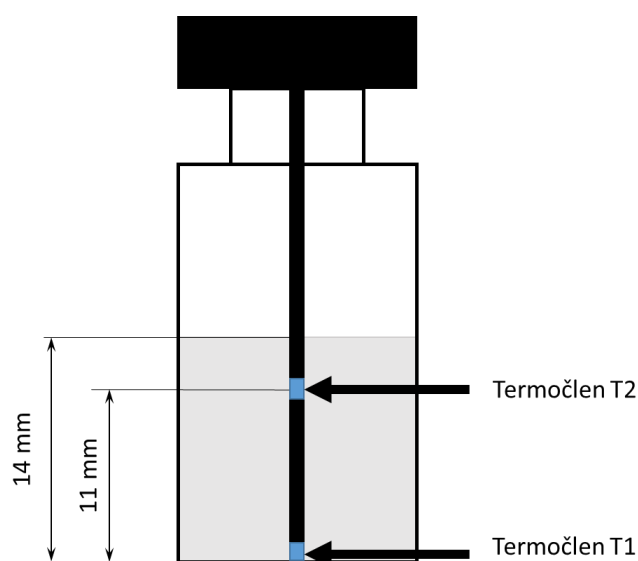
Liofilizirani vzorci za opazovanje z optičnim mikroskopom za metalurške vzorce niso primerni, saj ta zahteva gladko brušeno in polirano površino, ki pa je tukaj nedosegljiva. Tudi presečna optična mikroskopija je neizvedljiva, saj so liofilizirani vzorci debeli okoli 13 mm, in ne prepuščajo dovolj svetlobe. Zato se je uporabila stereo mikroskopija (SM). SM je podzvrst optične mikroskopije, ki za opazovanje vzorca uporablja manjše povečave s svetlobo, ki je

odbita iz površine vzorca. Zaradi uporabe dveh objektivov in okularjev ustvari dve različni poti svetlobe, kar rezultira v tridimenzionalnem prikazu vzorca [29], [33].

Vzorci, ki so se pripravili za analizo s SM, so bili liofilizirani s sintezami 4, 5, 6 in 7 (tabela 3.2). Po končani liofilizaciji se je skrbno s pomočjo rezila za steklo razrezala viala, kar je omogočilo dostop do neporušene pogače. Nato se je opazovala njena spodnja površina. Za SM smo uporabili stereo mikroskop SZX10 opremljen s digitalno kamero EP50 (Olympus, Japonska).

### 3.5.11 Analiza vpliva stabilizatorja na potek liofilizacije

Analiza vpliva stabilizatorja na potek sušenja se je izvedla z merjenjem temperature vzorca med liofilizacijo. Temperatura se je merila na dveh mestih v vzorcu: na dnu vijale in 11 mm nad dnom vijale. Termočlen z oznako T1 ponazarja termočlen na dnu vijale, termočlen T2 pa tistega, ki je od dna vijale oddaljen 11 mm. Postavitev termočlenov je prikazana na sliki 3.8. Uporabili so se oplaščeni termočleni Cu-CuNi, tipa "T", razreda 1 po SIST EN 60584 standardu s premerom 0,5 mm. Za namen analize vpliva stabilizatorja na liofilizacijo so se uporabile suspenzije pripravljene s sintezami 4, 5, 6, 7, glej preglednico 3.2. Za vsako suspenzijo so se pripravili štiri vzorci, ki se jim je merila temperatura. Uporabili smo vijale 6R in nastavke za termočlene. Skupaj je bilo izvedenih pet šarž sušenja z režimom prikazanim na sliki 3.2. Med eno liofilizacijo so se merili štiri vzorci. Med zadnjo liofilizacijo smo merili temperaturo vodi, da smo dobili kontrolno skupino za primerjavo rezultatov.

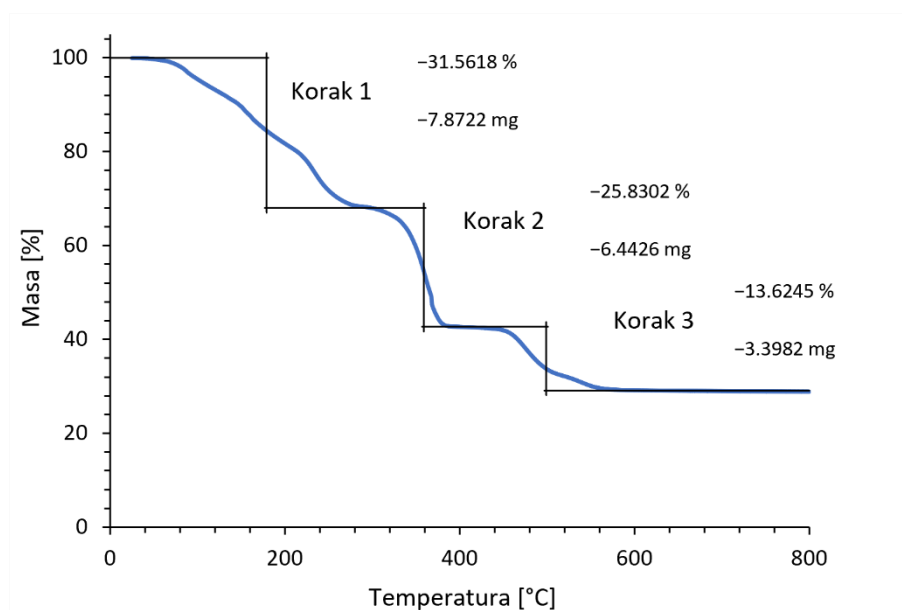


Slika 3.8: Postavitev termočlenov v vijali.

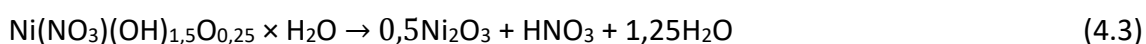
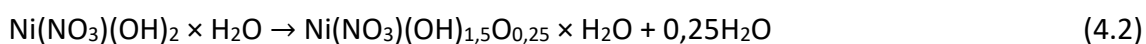
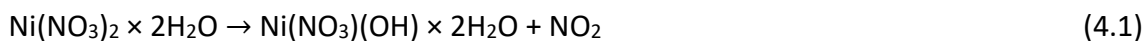
## 4 REZULTATI KARAKTERIZACIJE

### 4.1 Termogravimetrična analiza

Rezultati TGA nikljevega nitrata so prikazani na sliki 4.1. Brockner et. al. [34] je poročal, da  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  razpada postopoma: do 80 °C se odstranita dve vodni molekuli, do temperature 150 °C sledi odstranitev še ostalih štirih kristalnih vodnih molekul. Delni razpad nitrata se začne pri 145 °C, ki sledi enačbi 4.1 in 4.2. Končni razpad  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  v  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  se prične pri temperaturi okoli 250 °C in sledi enačbi 4.3.



Slika 4.1: Termogravimetrična krivulja razpada nikljevega nitrata.



S termičnim razpadom oziroma pirolizo nikljevega nitrata dobimo nikljev(III) oksid. Ker pa je v našem nanokompozitu zahteva po elementarnem niklju, se je dodatno v USP proces dodajal

vodik, ki je deloval kot reducirni plin. Tako se je nikelj(III) oksid reduciral v nikelj(II) oksid (enačba 4.4) in nato še nikelj(II) oksid v elementarni nikelj (enačba 4.5).



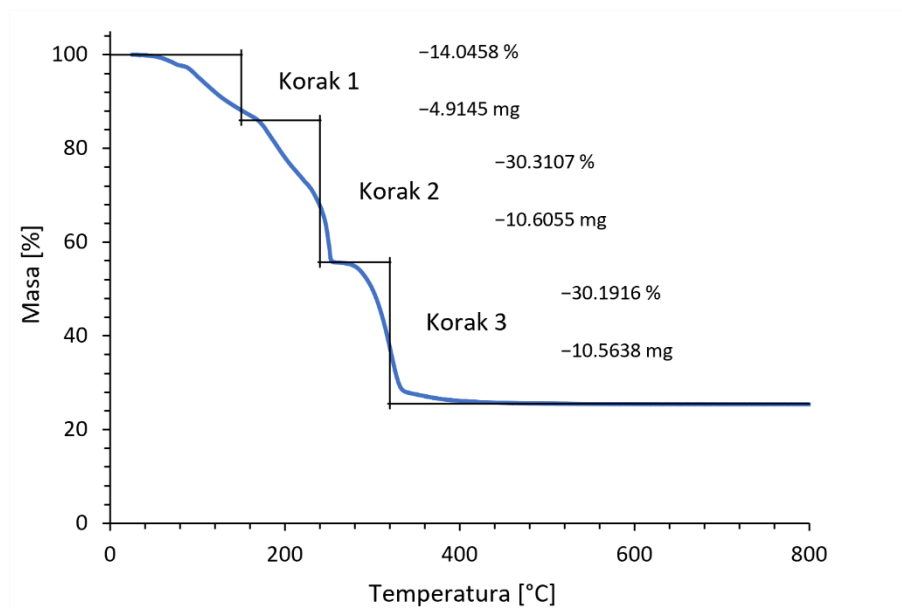
Rezultati TGA itrijevega nitrata so prikazani na sliki 4.2. Termalni razpad  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  je kompleksna reakcija, kjer nastane vmesni produkt tetramerne strukture  $\text{Y}_4\text{O}_4(\text{NO}_3)_4$  [35]. Celotna reakcija se opiše z enačbo 4.6.



V skladu s TGA poteka razpad itrijevega nitrata v itrijev oksid v naslednjih korakih:



Iz slike 4.2 je razvidno, da razpad itrijevega oksida poteka v treh korakih. V prvem in drugem koraku razpad poteka po enačbi 4.7. Do temperature 240 °C in 370 °C se kemijsko vezana voda loči od itrijevega nitrata. Dekompozicija itrijevega nitrata v itrijev oksid se prične pri 400 °C po enačbi 4.8. Celotna transformacija itrijevega nitrata v itrijev oksid se zaključi pri 550 °C, kjer je 71,01 % izguba mase v skladu s teoretično izgubo 71,0 % [35].



Slika 4.2: Termogravimetrična krivulja razpada itrijevega nitrata.

## 4.2 Analiza z induktivno sklopljeno plazmo z masnim spektrometrom

Preglednica 4.1 prikazuje koncentracije posameznih elementov (Ni in Y) določeno z ICP-MS analizo. Opazimo lahko, da se najvišje koncentracije delcev v suspenziji nanokompozita ne pojavijo v vzorcu Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,100/0,200, ampak v vzorcu Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,050/0,200. To lahko predpišemo odlaganju večjih delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,100/0,200 v reaktorski cevi. Odlaganje nanodelcev v procesu USP predstavlja eno izmed največjih izgub in tehnoloških težav. Na prisotnost večjih delcev lahko sklepamo iz višje koncentracije prekursorja. Večji delci so bili potrjeni tudi s SEM posnetki. Najmanjša koncentracija obeh elementov je v nanokompozitu Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,025/0,100, kar se ujema s koncentracijo prekursorja.

Preglednica 4.1: Koncentracije niklja in itrija v suspenzijah nanokompozitov Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

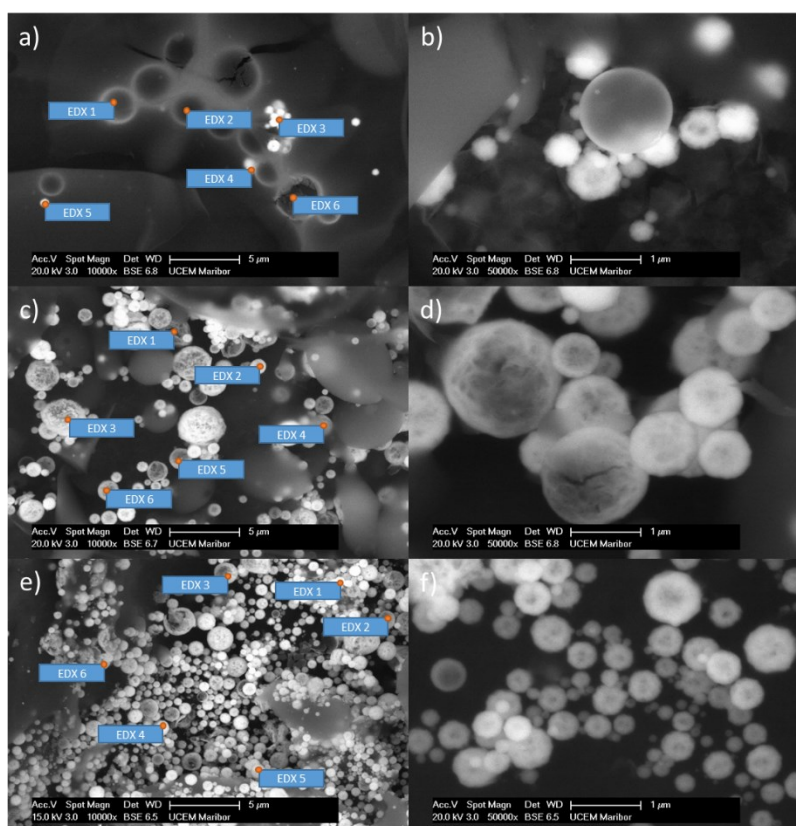
| Oznaka nanokompozita                          | Ni [µg mL <sup>-1</sup> ] | Y [µg mL <sup>-1</sup> ] |
|---|---------------------------|--------------------------|
| Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,100/0,200 | 87,3                      | 263,0                    |
| Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,050/0,200 | 100,3                     | 568,8                    |
| Ni/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,025/0,100 | 29,3                      | 185,8                    |

## 4.3 Vrstične elektronske mikroskopije z energijsko disperzijsko spektrometrijo

### 4.3.1 Nanokompozit v prahu

Slika 4.3 prikazuje SEM posnetke z označenimi mesti, kjer se je izvedla točkovna EDX analiza nanokompozitov  $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ . Bistvena razlika med nanokompoziti je ta, da sta v primeru nanokompozita  $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ -0,100/0,200 opazna dva različna tipa delcev. Večji temni delci in manjši svetlejši delci. Sklepamo lahko, da so tekom sinteze nastali delci z dvema različnima kemijskima sestavama. Ostala dva nanokompozita nimata izrazitih dveh vrst delcev, ampak le eno vrsto. Kljub temu pa lahko na sliki 4.3 c) vidimo nekaj več temnejših delcev kot pa na sliki 4.3 e).

Rezultati EDX analize prikazani v preglednicah 4.2. do 4.4. nakazujejo, da so večji temnejši delci, ki so prisotni v nanokompozitu  $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ -0,100/0,200, in nekoliko manj v nanokompozitu  $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ -0,050/0,200, sestavljeni zgolj iz itrija in kisika, niklja pa v njih ni. Povsem drugačna je kemijska sestava nanokompozita  $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ -0,025/0,100, kjer vsi delci vsebujejo nikelj.



Slika 4.3: SEM posnetki osušenih nanokompozitov z označenimi mesti EDX: a) in b) nanokompozit  $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ -0,100/0,200. c) in d) nanokompozit  $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ -0,050/0,200. e) in f) nanokompozit  $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ -0,025/0,100.

Preglednica 4.2 prikazuje EDX analizo nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,100/0,200. Analiza je bila opravljena za šest delcev, tri svetle in tri temne. Vidimo lahko, da temni delci ne vsebujejo niklja in da se delež itrija in kisika v delcih brez niklja približuje teoretičnemu atomskemu deležu itrijevega oksida (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Preglednica 4.2: EDX analiza nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,100/0,200.

| Spekter              | O [wt. %] | Ni [wt. %] | Y [wt. %] | Skupaj [wt. %] |
|----------------------|-----------|------------|-----------|----------------|
| Spekter 1            | 66,29     | 0          | 33,71     | 100            |
| Spekter 2            | 55,83     | 0          | 44,17     | 100            |
| Spekter 3            | 29,75     | 17,93      | 53,33     | 100            |
| Spekter 4            | 36,01     | 20,50      | 43,49     | 100            |
| Spekter 5            | 31,56     | 18,69      | 49,75     | 100            |
| Spekter 6            | 62,47     | 0          | 37,53     | 100            |
| <b>Povprečje</b>     | 46,97     | 19,22      | 43,43     | 100            |
| <b>St. deviacija</b> | 17,01     | 1,82       | 7,62      |                |
| <b>Max. vrednost</b> | 66,29     | 20,50      | 52,33     |                |
| <b>Min. vrednost</b> | 29,75     | 17,93      | 33,71     |                |

Z manjšanjem deleža nikljevega nitrata v prekursorju je opazen padec deleža niklja v nanokompozitu Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,050/0,200, katerega rezultati EDX analize so prikazani v preglednici 4.3. Tudi tukaj je bila analiza izvedena na treh temni in treh svetlih delcih. Temnih delcev je v tem nanokompozitu manj, ampak kljub temu je njihova sestava podobna kot pri nanokompozitu Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,100/0,200.

Preglednica 4.3: EDX analiza nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,050/0,200.

| Spekter              | O [wt. %] | Ni [wt. %] | Y [wt. %] | Skupaj[wt. %] |
|----------------------|-----------|------------|-----------|---------------|
| Spekter 1            | 42,75     | 0          | 57,25     | 100           |
| Spekter 2            | 26,76     | 10,24      | 62,99     | 100           |
| Spekter 3            | 32,47     | 11,34      | 56,19     | 100           |
| Spekter 4            | 52,90     | 0          | 47,10     | 100           |
| Spekter 5            | 48,95     | 0          | 51,05     | 100           |
| Spekter 6            | 30,85     | 10,78      | 58,37     | 100           |
| <b>Povprečje</b>     | 38,72     | 5,40       | 55,88     | 100           |
| <b>St. deviacija</b> | 11,54     | 6,25       | 6,57      |               |
| <b>Max. vrednost</b> | 52,90     | 11,34      | 62,99     |               |
| <b>Min. vrednost</b> | 26,76     | 0,00       | 47,10     |               |

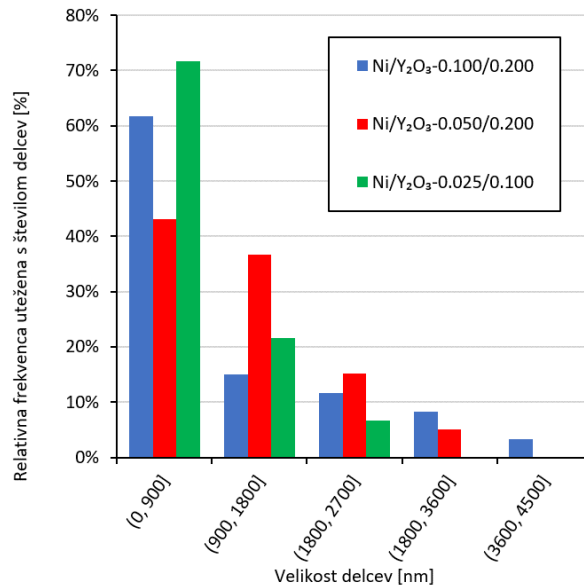


EDX analiza nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,025/0,100 je pokazala najbolj homogeno kemijsko sestavo med tremi. Vsi izmerjeni delci so vsebovali nikelj. Tudi odstopanja atomskih deležev so v primerjavi s prejšnjima nanokompozitoma manjša (preglednica 4.4).

Preglednica 4.4: EDX analiza nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,025/0,100.

| Spekter              | O [wt. %] | Ni [wt. %] | Y [wt. %] | Skupaj [wt. %] |
|----------------------|-----------|------------|-----------|----------------|
| Spekter 1            | 41,1      | 7,06       | 51,83     | 100            |
| Spekter 2            | 42,96     | 6,88       | 50,16     | 100            |
| Spekter 3            | 38,3      | 10,26      | 51,43     | 100            |
| Spekter 4            | 40,45     | 10,93      | 48,61     | 100            |
| Spekter 5            | 48,31     | 7,45       | 44,25     | 100            |
| Spekter 6            | 45,24     | 8,35       | 46,41     | 100            |
| <b>Povprečje</b>     | 46,97     | 19,22      | 43,43     | 100            |
| <b>St. deviacija</b> | 17,01     | 1,82       | 7,62      |                |
| <b>Max. vrednost</b> | 66,29     | 20,50      | 52,33     |                |
| <b>Min. vrednost</b> | 29,75     | 17,93      | 33,71     |                |

Na SEM posnetkih na sliki 4.3 lahko opazimo razliko v velikosti delcev posamičnih nanokompozitov. Na sliki 4.3 a), b) in c) ter d) lahko opazimo nekoliko večje temnejše delce velikosti okoli 1 µm, ki so obdani z manjšimi svetlejšimi delci velikosti 0,2–0,5 µm. Na sliki 4.3 d) pa lahko vidimo nekoliko večje delce velikosti okoli 0,7 µm in manjše delce do velikosti 0,1 µm. Velikostna porazdelitev delcev, pridobljena z meritvijo 200 delcev za vsak nanokompozit, je prikazana na sliki 4.4. V vzorcih nanokompozitov Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,100/0,200 in Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,050/0,200 opazimo prisotnost delcev, ki so večji od 1800 nm. Vzorec nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,025/0,100 ima bistveno večji delež delcev, ki so manjši od 900 nm, v primerjavi z ostalima vzorcema.



Slika 4.4: Porazdelitev velikosti delcev nanokompozita pridobljena z analizo SEM posnetkov.

#### 4.3.2 Nanos nanokompozita

Slika 4.5 prikazuje nanos nanokompozita na foto papir. Preglednica 4.5 pa prikazuje rezultate EDX analize nanosa nanokompozita. Opazimo lahko, da nanos ne vsebuje niklja. To lahko pripišemo nizki koncentraciji niklja v primerjavi z ostalimi elementi, ki so prisotni zaradi papirja (ogljik in kisik). Možno pa je tudi, da se je med samim nanosom na papir nekaj niklja odstranilo s površine delcev.



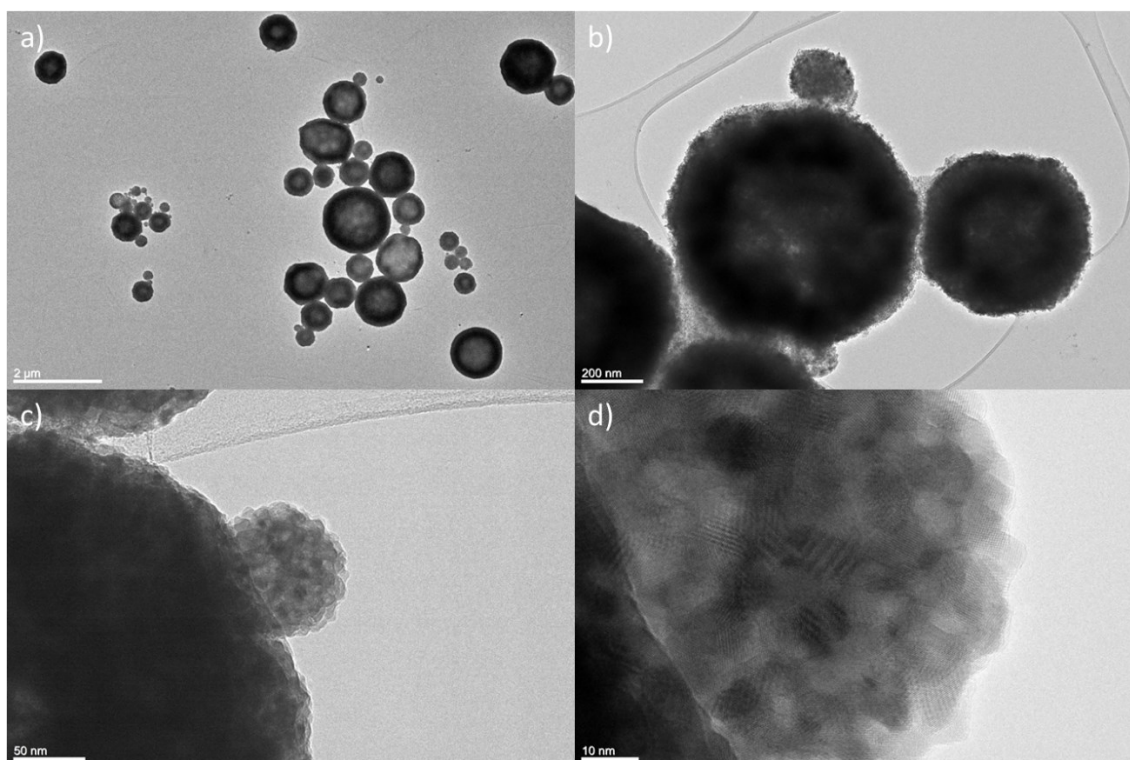
Slika 4.5: SEM posnetek nanosa nanokompozita z označenimi mesti EDX.

Preglednica 4.5: EDX nanosa nanokompozita.

| Spekter              | C [wt. %] | O [wt. %] | Y [wt. %] | Skupaj [wt. %] |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|
| Spekter 1            | 73,44     | 26,31     | 0,25      | 100            |
| Spekter 2            | 56,28     | 35,09     | 8,64      | 100            |
| Spekter 3            | 80,72     | 19,02     | 0,26      | 100            |
| Spekter 4            | 58,96     | 38,57     | 2,47      | 100            |
| Spekter 5            | 68,42     | 21,85     | 9,73      | 100            |
| Spekter 6            | 67,02     | 24,41     | 8,57      | 100            |
| <b>Povprečje</b>     | 67,47     | 27,54     | 4,98      | 100            |
| <b>St. deviacija</b> | 9,05      | 7,68      | 4,46      |                |
| <b>Max. vrednost</b> | 80,72     | 38,57     | 9,73      |                |
| <b>Min. vrednost</b> | 56,28     | 19,02     | 0,25      |                |

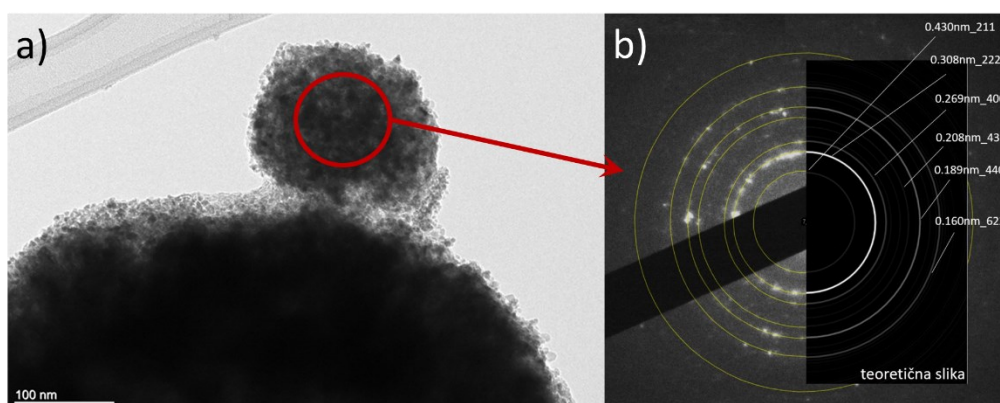
#### 4.4 Presevna elektronska mikroskopija z elektronsko difrakcijo

TEM slika nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,025/0,100 je prikazana na sliki 4.6. Na sliki 4.6 a) vidimo splošni prikaz pri manjši povečavi, tako lahko sklenemo, da so delci skoraj popolnoma okrogli. Opazimo lahko agregacijo manjših nanodelcev na večje mikrodeltce. Vsi večji delci so temnejši, medtem ko so manjši delci temni ali pa svetli. Delci so temni zaradi manjše prepustnosti elektronov, iz česar lahko sklepamo na gostejšo zgradbo kristalne strukture. Iz sliki 4.6 b) je razvidno, da so delci med seboj agregirani in ne aglomerirani, in jih ni mogoče ločiti. Slika 4.6 b) nam poda tudi detajlni pogled na obliko delcev. Delci niso popolnoma okrogli, ampak imajo prisotna odstopanja in njihova površina ni popolnoma ukrivljena. Do agregacije lahko pride med USP sintezo ali takoj po vstopu nanodelcev v zbiralno suspenzijo, zaradi trkov z gladino suspenzije ali z drugimi delci. Slika 4.6 c) prikazuje nanodelec reda velikosti 100 nm, ki je agregiran oziroma vtisnjen na mikrodeltce. Rast kristalov s dvojčični defekti, ki nakazujejo prisotnost kovinske strukture, je prikazana na sliki 4.6 d).



Slika 4.6: TEM posnetki nanokompozita: a) splošni prikaz. b) detajlni prikaz. c) prikaz agregacije nanodelca na mikrodelec. d) kristalna rast s prikazom dvojčičnih mej.

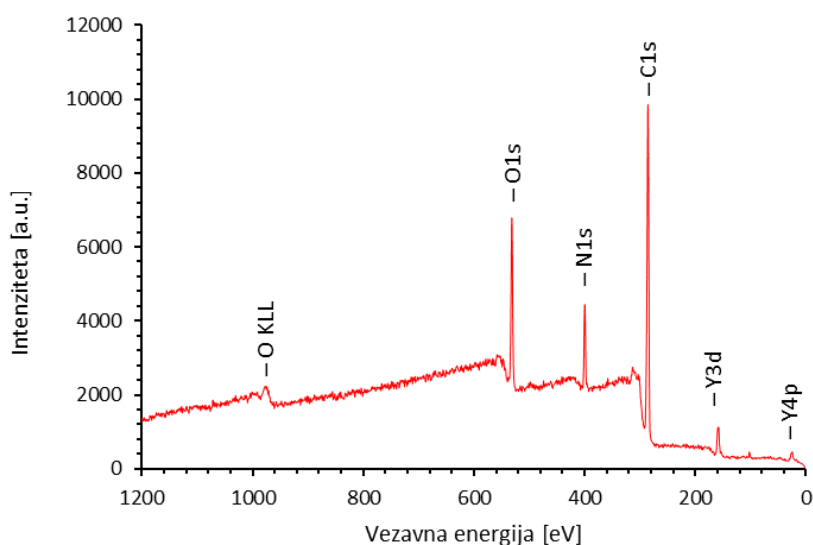
Elektronska difrakcija izdelanega prahu je prikazana na sliki 4.7. Pridobljena uklonska slika je prikazana na sliki 4.7 b). Uklonska slika potrjuje prisotnost polkristalne strukture, saj je sestavljena iz koncentričnih krogov. Teoretična uklonska slika itrijevega oksida in eksperimentalno pridobljena uklonska slika dajeta dobro ujemanje. S tem lahko potrdimo prisotnost itrijevega oksida v kristalni obliki [36].



Slika 4.7: Elektronska difrakcija nanokompozita: a) nanodelec na katerem je bila opravljena elektronska difrakcija. b) uklonska slika z dodano teoretično uklonsko sliko  $Y_2O_3$ .

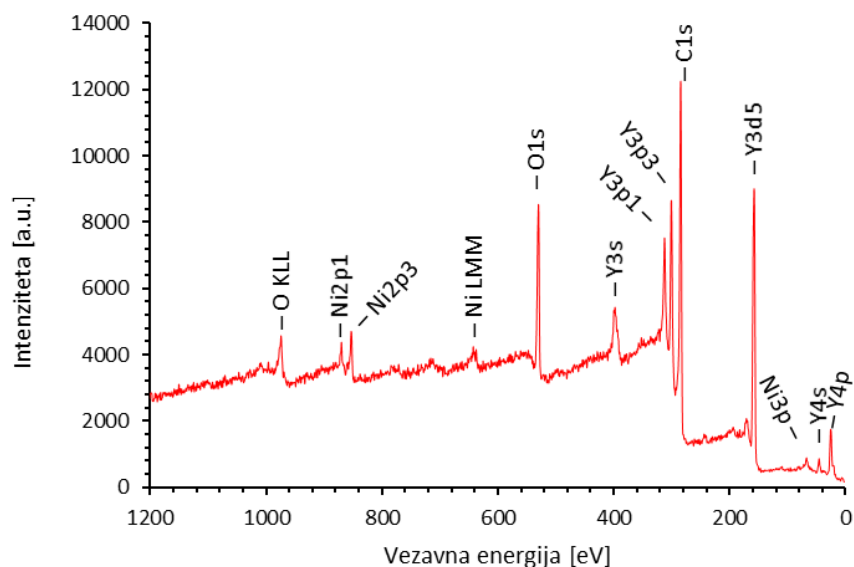
## 4.5 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija

Na sliki 4.8 lahko vidimo spekter, ki je bil posnet na površini koncentriranega nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,025/0,100. Prisotnosti elementov ogljika, kisika, niklja in itrija so bile potrjene z vrhi C 1s, O 1s, N 1s in Y 3d. Vrhnja plast (debelina 3 nm) je imela naslednjo kemijsko sestavo: 77 at. % ogljika, 11 at. % dušika, 12 at. % kisika in 0.1 at. % niklja. Ogljik in dušik sta se v vzorcu pojavila zaradi prisotnosti stabilizatorjev PVP ((C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub>) in natrijevega citrata (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>).



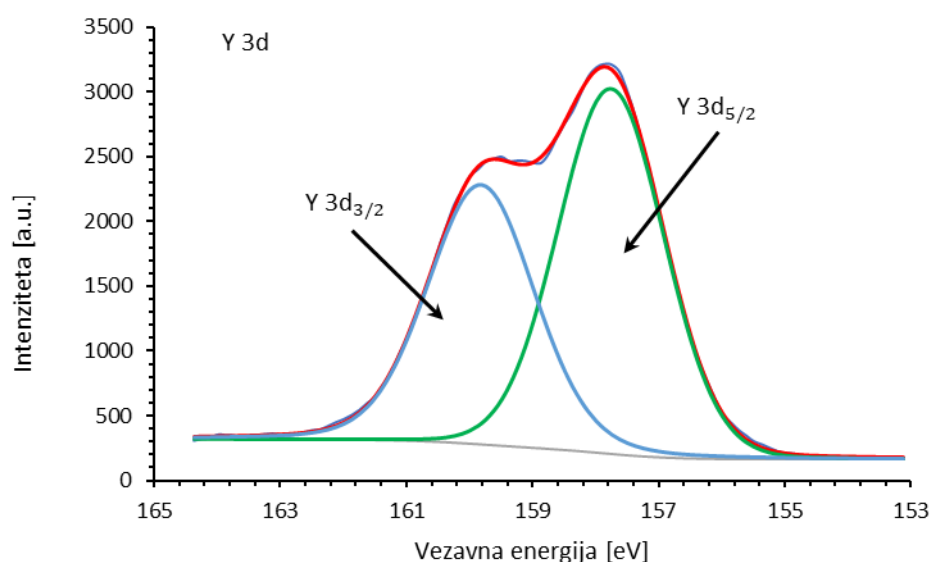
Slika 4.8: XPS spekter nanokompozita na vrhnji površini.

Slika 4.9 prikazuje XPS spekter pridobljen po odstranitvi 10 nm vrhnje plasti. Podobno kot na vrhnji plasti so tudi tukaj bili potrjeni elementi ogljika, kisika, niklja in itrija z vrhi C 1s, O 1s, N 1s in Y 3d ter N 2p, slednji v vrhnjem delu ni bil prisoten. Po odstranitvi vrhnje plasti je bila kemijska sestava naslednja: 70 at. % ogljika, 4 at. % dušika, 14 at. % kisika, 10 at. % itrija in 1,1 at. % niklja. Vidimo lahko, da je delež ogljika še vedno visok, vendar pa se je izrazito povečala prisotnost itrija. Iz tega lahko sklepamo, da je jedro nanokompozita v večinskem delu sestavljeno iz itrijevega oksida.

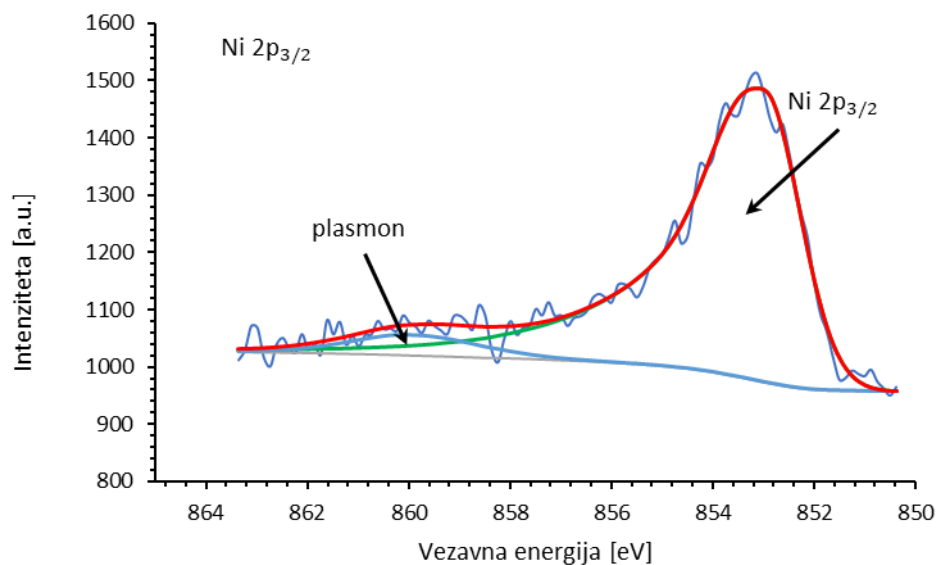


Slika 4.9: XPS spekter nanokompozita po odstranitvi 10 nm vrhnje površine

Sliki 4.10 in 4.11 predstavljata Y 3d in Ni 2p<sub>3/2</sub> spekter. Na spektru Y 3d se pojavita dva vrha, in sicer Y 3d<sub>5/2</sub> pri 157,8 eV in Y 3d<sub>3/2</sub> pri 159,8 eV. Vezavna energija povezana z vrhom Y 3d<sub>5/2</sub> potrjuje prisotnost Y(+3). Itrij z oksidacijskim številom +3 pa je pogost v spojini Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Spekter Ni 2p<sub>3/2</sub> ima glavni vrh pri 853,0 eV in manjši satelitski vrh pri 859,9 eV. Vezavna energija 853,0 eV je povezana z Ni(0), kar nakazuje prisotnost nevezanega atomskega niklja.



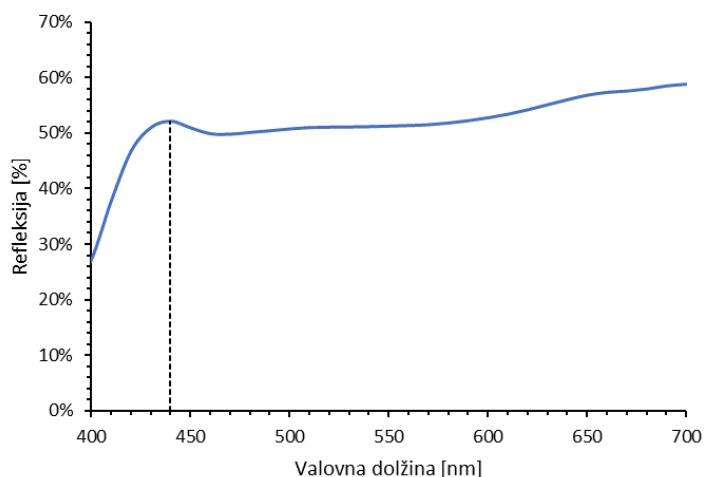
Slika 4.10: XPS spekter Y 3d nanokompozita po odstranitvi 10 nm vrhnje površine.



Slika 4.11: XPS spekter Ni 2p nanokompozita po odstranitvi 10 nm vrhnje površine.

#### 4.6 CIELAB meritev nanosa nanokompozita

Slika 4.13 prikazuje krivuljo refleksije nanosa nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Lokalni maksimum z vrednostjo 39 % je prisoten pri valovni dolžini 440 nm. Z nadaljnjim večanjem valovne dolžine opazimo manjši padec refleksije. Nato začne refleksija počasi naraščati, kjer doseže maksimum 44 % na robu merilnega območja, in sicer pri 770 nm. Strm padec refleksivnosti v bližini modre in ultravijolične svetlobe nakazuje visoko absorpcijsko vrednost v tem delu spektra.



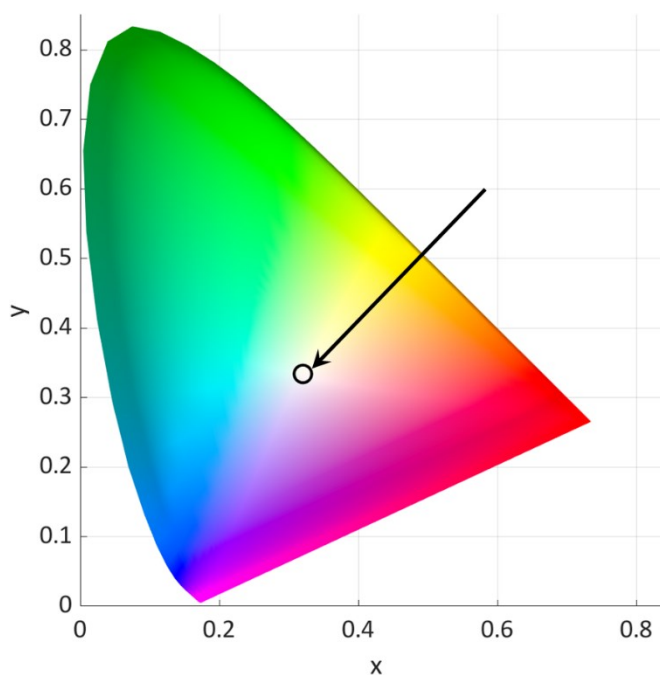
Slika 4.12: Refleksivna krivulja nanosa nanokompozita.

Preglednica 4.6 in slika 4.13 prikazujeta izmerjeno barvo. V preglednici 4.6 lahko vidimo parametre CIELAB, ki definirajo izmerjeno barvo (slika 4.13). V diagramu barvitosti s

standardno osvetlitvijo D65 je prikazana barva izmerjenega nanosa nanokompozita, ta je srebrno-siva.

Preglednica 4.6: CIELAB barvni prostor nanosa nanokompozita.

| L*     | a*    | b*    |
|--------|-------|-------|
| 77,134 | 1,398 | 1,846 |



Slika 4.13: Diagram barvitosti v standardni osvetlitvi D65 z oznako barve nanosa nanokompozita.

#### 4.7 Reološke meritve zbiralnih tekočin

Rezultati reoloških meritev so pokazali, da se vse suspenzije vode in stabilizatorja PVP do koncentracije  $20,00 \text{ g L}^{-1}$  obnašajo kot newtonske tekočine. Diagrami viskoznosti v odvisnosti od strižne napetosti so priloženi v prilogi A. Preglednica 4.7 prikazuje regresijske vrednosti viskoznosti določene z reološkimi meritvami. Razvidno je, da se viskoznost z višanjem koncentracije stabilizatorja viša. Če primerjamo izmerjene vrednosti viskoznosti in preglednico 4.8, ki prikazuje viskoznost vode v odvisnosti od temperature, opazimo, da sprememba viskoznosti zaradi dodanega stabilizatorja ni velika. Do večje spremembe viskoznosti pride pri spremembi temperature iz  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  na  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  kot pa pri dodajanju stabilizatorja v koncentraciji  $5,00 \text{ g L}^{-1}$ .



Preglednica 4.7: Vpliv stabilizatorja PVP na viskoznost vode.

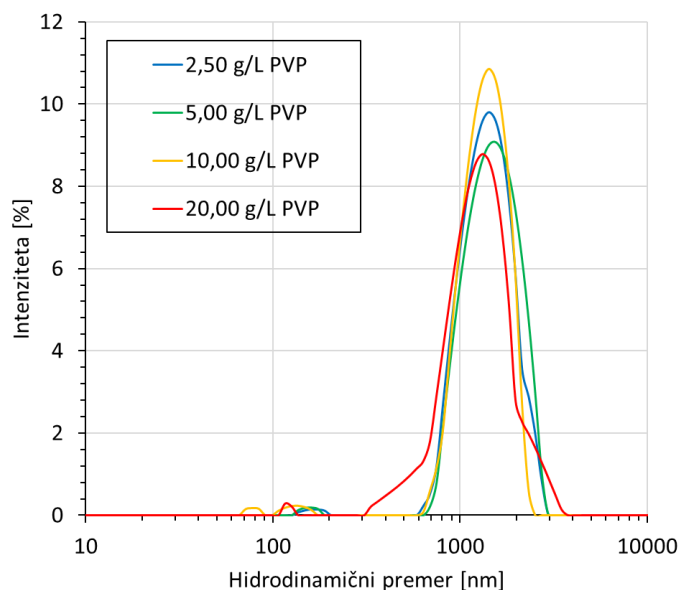
| Koncentracija PVP [g L <sup>-1</sup> ] | Dinamična viskoznost [mPas] pri 25 °C |
|--|---------------------------------------|
| 0 (Referenčni vzorec)                  | 0,9034                                |
| 2,50                                   | 0,9491                                |
| 5,00                                   | 0,9888                                |
| 10,00                                  | 1,0430                                |
| 20,00                                  | 1,3700                                |

Preglednica 4.8: Vpliv temperature na viskoznost vode.

| Temperatura [°C] | Dinamična viskoznost vode [mPas] |
|------------------|----------------------------------|
| 0,01             | 1,79140                          |
| 10               | 1,30600                          |
| 20               | 1,00160                          |
| 25               | 0,89004                          |
| 30               | 0,79722                          |

#### 4.8 Analiza z dinamičnim sipanjem svetlobe

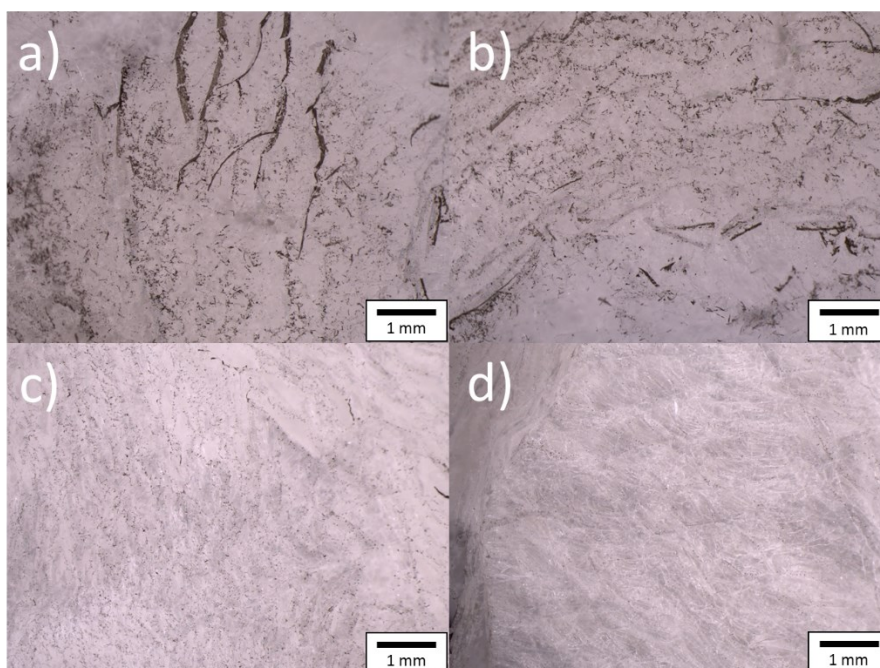
DLS analiza je pokazala, da višanje koncentracije stabilizatorja ne spremeni hidrodinamičnega premera delcev. To nakazuje na prevladovanje steričnega mehanizma stabilizacije tekom zbiranja delcev, saj se z dodajanjem stabilizatorja aglomeracija ne spreminja. Suspenzija s koncentracijo 2,50 g L<sup>-1</sup> PVP tako vsebuje dovolj stabilizatorja za stabilizacijo delcev v suspenziji. Porazdelitev hidrodinamičnega premera delcev nanokompozita vidimo na sliki 4.14. Vrhovi porazdelitev hidrodinamičnega premera se pojavijo med 1500 nm in 1700 nm. Opazimo, da se porazdelitev delcev razlikuje od tiste, ki je bila pripravljena na osnovi SEM posnetkov. Razlog je v tem, da se v analizi SEM posnetkov meri dejanski premer delca in ne hidrodinamični. Tako v analizi SEM posnetkov nismo upoštevali morebitne aglomeracije in agregacije, ki pa sta zajeti v DLS analizi.



Slika 4.14: Porazdelitev hidrodinamičnega premera delcev.

#### 4.9 Optične mikroskopija posušenih pogač

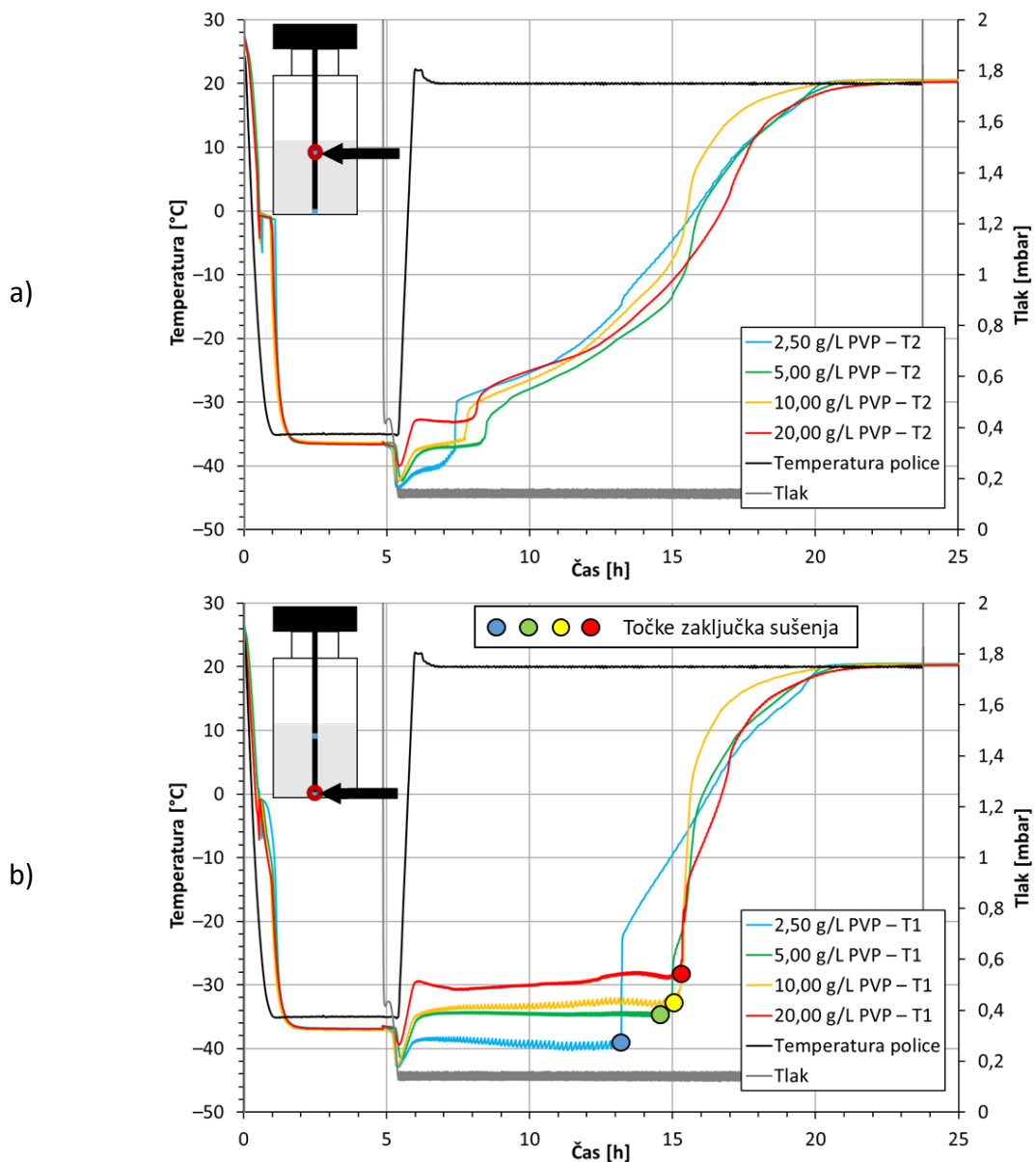
Posnetki opravljeni s SM so pokazali, da je aglomeracija tekom liofilizacije manjša v primeru uporabe višjih koncentracij stabilizatorja PVP. Slika 4.15 prikazuje optične posnetke liofiliziranih pogač. Z višanjem koncentracije stabilizatorja se v liofiliziranih pogačah manjša poroznost, s tem pa je na voljo več stabilizatorja, ki je sestavljen iz polimernih verig, kamor se lahko adsorbirajo delci nanokompozita. Sliki 4.15 a) in b) prikazujeta nižji koncentraciji stabilizatorja. Opazni so večji skupki delcev, ki so nastali tekom liofilizacije. V primeru koncentracije  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  lahko opazimo več takšnih skupkov kot v primeru koncentracije  $5,0 \text{ g L}^{-1}$ . V primeru višjih koncentracij,  $10,0 \text{ g L}^{-1}$  in  $20,0 \text{ g L}^{-1}$ , pa takšnih skupkov delcev ni več opaziti. Kljub temu pa lahko na sliki 4.15 c) opazimo nekaj večjih delcev, to so aglomerirani delci, ki pa jih na sliki 4.15 d) ni. Pogača s koncentracijo  $20,0 \text{ g L}^{-1}$  ima popolnoma homogeno porazdelitev delcev, medtem ko je pogača s koncentracijo  $10,0 \text{ g L}^{-1}$  blizu popolne homogenosti. Količina delcev na sliki 4.15 ponazarja tudi količino posedenih delcev. V primeru višjih koncentracij,  $10,0 \text{ g L}^{-1}$  in  $20,0 \text{ g L}^{-1}$ , je vidnih delcev bistveno manj, na osnovi česar lahko sklepamo na manj izrazito posedanje tekom sušenja.



Slika 4.15: Optični posnetek površine liofiliziranih pogač. A) koncentracija stabilizatorja v pogači  $2,5 \text{ g L}^{-1}$ . b) koncentracija stabilizatorja v pogači  $5,0 \text{ g L}^{-1}$ . c) koncentracija stabilizatorja v pogači  $10,0 \text{ g L}^{-1}$ . d) koncentracija stabilizatorja v pogači  $20,0 \text{ g L}^{-1}$ .

#### 4.10 Analiza vpliva stabilizatorja na potek liofilizacije

Na sliki 4.16 so podane temperature na dveh višinah v vijali, in sicer 11 mm od dna vijale (slika 4.16 a)) in na dnu vijale (slika 4.16 b)). V vseh primerih se po fazi temperature zamrzovanja ustali pri  $-35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . V nadaljevanju primarnega sušenja se v sušilni komori vzpostavi vakuum, kar privede do intenzivne sublimacije. Zaradi počasne kinetike dviga temperature polic pride do pomanjkanja dovedene toplote, kar rezultira v padcu temperatur vzorca pod temperaturo zamrzovanja. Z dovodom toplote iz polic na vijale in s tem na material, se nato ohranja stabilen proces sublimacije in s tem konstantna temperatura vzorcev. Prevoj poteka temperature se pojavi ob prehodu sušilne fronte preko termočlena (slika 4.16 a)) in ob zaključku sušenja (slika 4.16 b) – točke zaključka sušenja), ko temperature začnejo strmo naraščati in se približevati nastavljeni temperaturi police.



Slika 4.16: Potek temperatur termočlenov v vzorcih med sušenjem na dveh mestih v vzorcu.

a) Temperatura v točki 11 mm od dna vijale. a) Temperatura na dnu vijale.

Iz izmerjene temperature na dnu vijale (slika 4.16 b) – točka zaključka sušenja) lahko vidimo, da stabilizator vpliva na hitrost sušenja, saj se sušenje zaključi najhitreje v vzorcu z 2,50 g L<sup>-1</sup> PVP, nato v vzorcu s 5,00 g L<sup>-1</sup> PVP, potem v vzorcu z 10,00 g L<sup>-1</sup> PVP in najpozneje v vzorcu z 20,00 g L<sup>-1</sup> PVP. Med sušenjem, ko se sušilna fronta pomika proti dnu vijale, se prehod fronte na termočlenu na višini 11 mm v vzorcu s 5,00 g L<sup>-1</sup> PVP pojavi najkasneje (slika 4.16 a)). Prehod sušilne fronte pri vseh ostalih vzorcih je časovno skladen s končnim časom sušenja posameznih vzorcev, kar pomeni, da se sušenje odvija najhitreje v vzorcih z manjšo koncentracijo PVP. Predvidevam, da je pri vzorcu s 5,00 g L<sup>-1</sup> PVP prišlo do odstopanja pri namestitvi termočlena

na višino 11 mm od dna vijale. S tem je bilo identificirano odstopanje od trenda kinetike sušenja glede na koncentracijo PVP-ja.

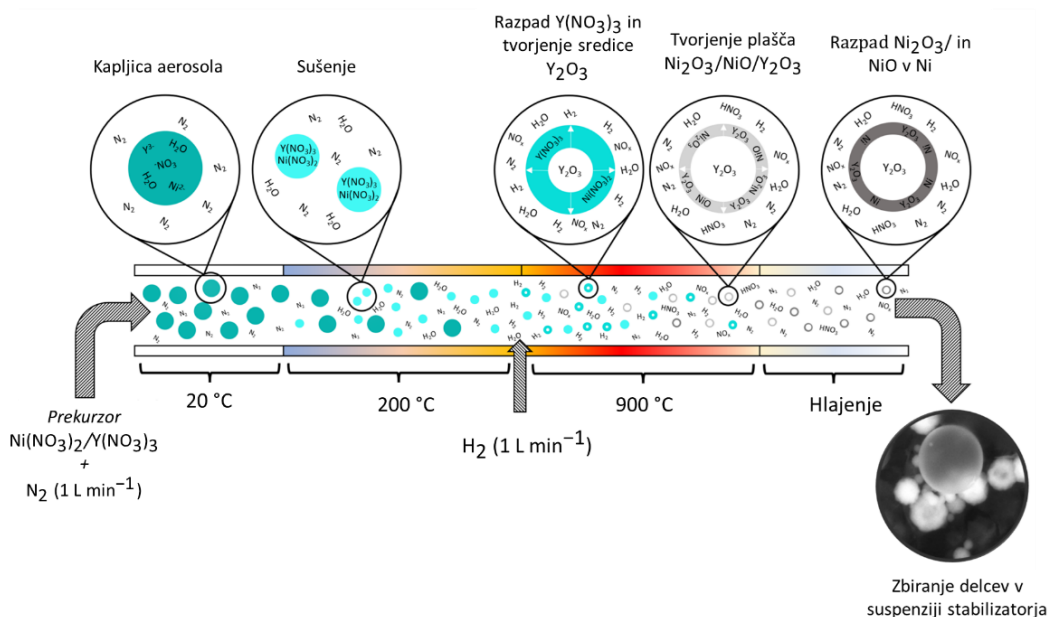
Da se vzorci z nižjo koncentracijo PVP-ja sušijo hitreje, je možno pojasniti s količino suhe snovi v posameznem vzorcu. V nižjih koncentracijah to pomeni, da je osušena snov najbolj porozna in je posledično prehod sublimirane pare med samim procesom sušenja, skozi že osušen del vzorca, najmanj oviran in s tem hitrejši.

## 5 DISKUSIJA REZULTATOV

### 5.1 Diskusija karakterizacije nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Rezultati karakterizacije so potrdili, da je bila sinteza nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z USP in liofilizacijo uspešna. Ugotovili smo, da sta nikljev nitrat in itrijev nitrat v molskem razmerju 1:4 primerni vhodni spojini za sintezo nanodelcev, ki imajo homogeno kemijsko sestavo. S SEM analizo smo dobili vpogled v morfologijo nastalih delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ovrednotili porazdelitev velikosti delcev glede na začetno koncentracijo vhodnih spojin v prekurzorju. Najmanjši delci so nastali v primeru najnižje koncentracije vhodnih spojin v prekurzorju. Elektronska difrakcija in XPS analiza sta potrdili prisotnost Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v notranjosti delca in elementarnega Ni na površini delca. Sočasno pa je EDX analiza potrdila manjši atomski delež Ni, iz česar lahko sklepamo, da se nikelj pojavlja zgolj na površini delcev.

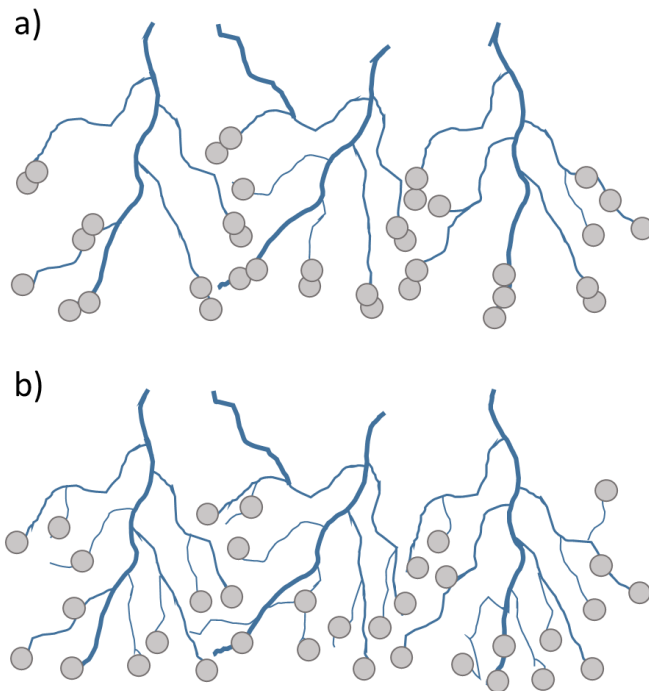
Shema mehanizma nastanka nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je prikazana na sliki 5.1. V prvi coni USP pride do izparevanja vode iz ustvarjenih kapljic. Tako nastanejo osušeni delci nikljevega in itrijevega nitrata, ki vstopijo v reakcijski del, kjer se prične termični razpad. Najprej pride do razpada nikljevega nitrata in itrijevega nitrata v nikljev in itrijev oksid. Zaradi visoke stabilnosti itrijevega oksida sledi zgolj redukcija nikljevega oksida v elementarni nikelj. Razpad nitratov in redukcija niklja poteka po enačbah 4.1–4.8, predstavljenih v poglavju 4.1. Nastanek nanokompozita tako poteka s tvorjenjem jedra nanokompozita, ki je sestavljeno iz Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Z rastjo delca se ustvari plašč, ki je bogat z NiO<sub>3</sub> in NiO. S prisotnostjo vodika pa poteče redukcija nikljevih oksidov v elementarni nikelj, ki se vgradi v kristalno strukturo itrijevega oksida na plašču delca.



Slika 5.1: Mehanizem nastanka nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 5.2 Diskusija vpliva stabilizatorja

Študija vpliva stabilizatorja je pokazala, da je za potrebe stabilizacije v vodni suspenziji zadostna že koncentracija 2,50 g L<sup>-1</sup> PVP, medtem ko takšna koncentracija tekom sušenja povzroči aglomeracijo delcev, kar je razvidno iz opazovanja strukture pogače z optičnim mikroskopom. Da aglomeracija nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nastopi med procesom liofilizacije je razvidno iz primerjave DLS meritev in posnetkov SM. Velikostna porazdelitev hidrodinamičnega premera je za vse suspenzije takoj pu USP sintezi enaka, medtem ko se posnetki osušenih vzorcev bistveno razlikujejo v aglomeriranih delcih. Opazili smo, da koncentracije stabilizatorja nad 10,00 g L<sup>-1</sup> homogeno razporedijo delce v liofilizirani pogači. To lahko pripišemo manjši poroznosti, saj je v primeru višjih koncentracij prisotnih več verig polimera okoli delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na katere se lahko adsorbirajo. V primeru, kadar imamo manj verig stabilizatorja, se več delcev adsorbira na isto mesto, kar povzroči aglomeracijo (slika 5.2).



Slika 5.2: Shematski prikaz adsorpcije delcev na niti stabilizatorja: a) nižja koncentracija stabilizatorja. b) višja koncentracija stabilizatorja.

V magistrski nalogi smo s pomočjo meritev temperature po višini vzorca med sušenjem pokazali, da je sušenje odvisno od vsebnosti stabilizatorja. Iz temperatur na dnu vijale (slika 4.16 b) – točke zaključka sušenja) je bilo identificirano, da je sušenje najhitrejše v vzorcu z 2,50 g L<sup>-1</sup> PVP, nato v vzorcu s 5,00 g L<sup>-1</sup> PVP, potem vzorcu z 10,00 g L<sup>-1</sup> PVP in najpočasnejše v vzorcu z 20,00 g L<sup>-1</sup> PVP.

Trend hitrosti sušenja se nekoliko razlikuje v točki 11 mm nad dnom vijale pri vzorcu s 5,00 g L<sup>-1</sup> PVP. To pripišemo drugim vplivom, ki so se pojavili med procesom sušenja. Eden izmed možnih vplivov je dotikanje nekaterih sosednjih vijal, kar spremeni pogoje prestopa toplote in ima večji vpliv na potek sušenja kot sama koncentracija stabilizatorja. Drugi vpliv lahko predstavlja položaj termočlena, saj če je le ta okoli 1 mm višje ali nižje, lahko to povzroči premik časa sušenja od 30 do 60 minut.



## 6 SKLEP

Opravljena magistrska naloga prikazuje uspešno sintetiziran nanokompozit Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z USP in liofilizacijo. Izbrana karakterizacija je omogočila postavitev mehanizma nastanka delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v odvisnosti od tehnoloških parametrov USP in liofilizacije. Zaključki naloge so sledeči:

- Molsko razmerje nikljevega nitrata in itrijevega nitrata vpliva na kemijsko sestavo delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Koncentraciji nikljevega nitrata in itrijevega nitrata vplivata na velikosti delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Višji koncentraciji povzročita nastanek večjih nehomogenih delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Višje koncentracije stabilizatorja PVP ne vplivajo bistveno na aglomeracijo delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tekom njihovega zbiranja med USP sintezo.
- Višje koncentracije stabilizatorja PVP v liofilizirani pogači ustvarijo bolj homogeno porazdelitev delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Koncentracija stabilizatorja PVP vpliva na potek in hitrost sušenja, tako da se delci nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z nižjo koncentracijo stabilizatorja sušijo hitreje.
- Z elektronsko difrakcijo je bila v delcih nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> potrjena prisotnost Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v polikristalni obliki.
- XPS analiza je pokazala, da se Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nahaja v jedru nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni(0) v elementarnem stanju pa je prisoten na površju.
- Z delci nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je možno pripraviti črnilo srebrno-sivo barve.
- Pojasnjen je mehanizem nastanka delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z USP in liofilizacijo, ki je sestavljen iz dveh korakov: (i) razpad nikljevega in itrijevega nitrata ter (ii) nastanek Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in redukcija nikljevega oksida do Ni(0).

Z nadaljnjimi raziskavami na področju delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bi bilo potrebno izvesti eksperimente na področju katalitske aktivnosti. Uspešne raziskave na teh področjih lahko privedejo do aplikativne uporabe delcev nanokompozita Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## VIRI IN LITERATURA

- [1] V. V. Pokropivny and V. V. Skorokhod, "Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 5-8 SPEC. ISS., pp. 990–993, 2007, doi: 10.1016/j.msec.2006.09.023.
- [2] L. Veleva, L. Diaz-Ballote, and D. O. Wipf, "An In Situ Electrochemical Study of Electrodeposited Nickel and Nickel-Yttrium Oxide Composite Using Scanning Electrochemical Microscopy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 1, p. C1, 2003, doi: 10.1149/1.1522722.
- [3] J. A. Adekoya, K. O. Ogunniran, T. O. Siyanbola, E. O. Dare, and N. Revaprasadu, "Band Structure, Morphology, Functionality, and Size- Dependent Properties of Metal Nanoparticles," *Noble Precious Met. - Prop. Nanoscale Eff. Appl.*, vol. 32, pp. 137–144, 2018, doi: 10.5772/intechopen.72761.
- [4] M. Hasan, T. Asakoshi, H. Muroyama, T. Matsui, and K. Eguchi, "CO<sub>2</sub>methanation mechanism over Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: an in situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopic study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 9, pp. 5551–5558, 2021, doi: 10.1039/d0cp06257j.
- [5] S. Stopić, I. Ilić, and D. Uskoković, "Structural and morphological transformations during NiO and Ni particles generation from chloride precursor by ultrasonic spray pyrolysis," *Mater. Lett.*, vol. 24, no. 6, pp. 369–376, 1995, doi: 10.1016/0167-577X(95)00121-2.
- [6] D. Y. Özcelik, B. Ebin, S. Stopic, S. Gürmen, and B. Friedrich, "Mixed oxides NiO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized in a single step via ultrasonic spray pyrolysis (USP) method," *Metals (Basel)*, vol. 12, no. 1, 2022, doi: 10.3390/met12010073.
- [7] M. Varničić *et al.*, "Spray-pyrolytic tunable structures of mn oxides-based composites for electrocatalytic activity improvement in oxygen reduction," *Metals (Basel)*, vol. 12, no. 1, 2022, doi: 10.3390/met12010022.
- [8] W. Abdelwahed, G. Degobert, S. Stainmesse, and H. Fessi, "Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations," *Adv. Drug Deliv. Rev.*,

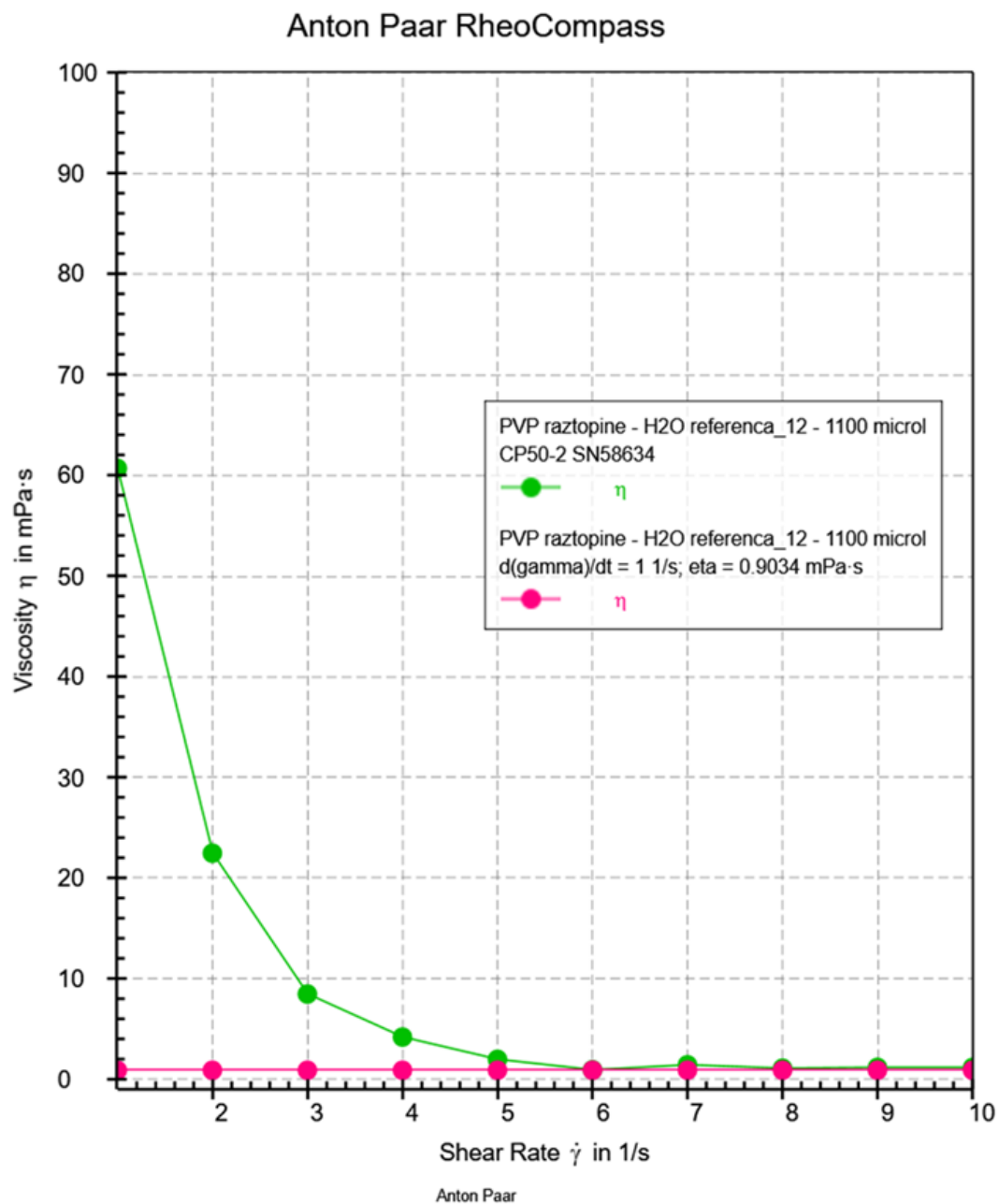
- vol. 58, no. 15, pp. 1688–1713, 2006, doi: 10.1016/j.addr.2006.09.017.
- [9] J. BEIROWSKI and H. INGHELBRECHT, SABINE ARIEN, ALBERTINA GIESELER, “Freeze-Drying of Nanosuspensions, 1: Freezing Rate Versus Formulation Design as Critical Factors to Preserve the Original Particle Size Distribution,” *J. Pharm. Sci.*, vol. 100, no. 5, pp. 1958–1968, 2011, doi: 10.1002/jps.
- [10] J. BEIROWSKI and H. INGHELBRECHT, SABINE ARIEN, ALBERTINA GIESELER, “Freeze Drying of Nanosuspensions, 2: the Role of the Critical Formulation Temperature on Stability of Drug Nanosuspensions and Its Practical Implication on Process Design,” *J. Pharm. Sci.*, vol. 100, no. 10, pp. 4471–4481, 2011, doi: 10.1002/jps.
- [11] J. BEIROWSKI and H. INGHELBRECHT, SABINE ARIEN, ALBERTINA GIESELER, “Freeze-Drying of Nanosuspensions, Part 3: Investigation of Factors Compromising Storage Stability of Highly Concentrated Drug Nanosuspensions,” *J. Pharm. Sci.*, vol. 101, no. 1, pp. 354–362, 2011, doi: 10.1002/jps.
- [12] M. Hriberšek and L. Škerget, *Procesna tehnika: Osnove mešanja, sušenja. Del 1.* Maribor: Fakulteta za strojništvo, Univerza v Mariboru, 2005.
- [13] L. Škerget, *Mehanika tekočin.* Maribor: Univerza v Mariboru, Tehniška fakulteta, 1994.
- [14] J. Bogovic, *Synthesis of the oxide and metal/oxide nanoparticles by the Ultrasonic Spray Pyrolysis.* Aachen: Shaker Verlag, 2015.
- [15] S. Stopić, *Synthesis of metallic nanosized particles by ultrasonic spray pyrolysis.* Aachen: Shaker Verlag, 2015.
- [16] P. Majerič, “Synthesis of gold nanoparticles with a modified ultrasonic spray pyrolysis,” Univerza v Mariboru (Slovenia), 2016.
- [17] C. Dhand *et al.*, “Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: A comprehensive overview,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 127, pp. 105003–105037, 2015, doi: 10.1039/c5ra19388e.
- [18] E. Trenkenschuh and W. Friess, “Freeze-drying of nanoparticles: How to overcome colloidal instability by formulation and process optimization,” *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 165, no. May, pp. 345–360, 2021, doi: 10.1016/j.ejpb.2021.05.024.
- [19] S. Bhattacharjee, “DLS and zeta potential - What they are and what they are not?,” *J.*

- Control. Release*, vol. 235, pp. 337–351, 2016, doi: 10.1016/j.jconrel.2016.06.017.
- [20] R. I. Feigin and D. H. Napper, “Depletion stabilization and depletion flocculation,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 75, no. 2, pp. 525–541, 1980, doi: 10.1016/0021-9797(80)90475-0.
- [21] “Wikipedia - Fazni diagram.” [https://sl.wikipedia.org/wiki/Fazni\\_diagram](https://sl.wikipedia.org/wiki/Fazni_diagram) (accessed Aug. 15, 2022).
- [22] S. Ruben, *Handbook of the Elements*. La Salle: Open Court Publishing Company, 1965.
- [23] “Wikipedia - Kubični kristalni sistem.” [https://sl.wikipedia.org/wiki/Kubični\\_kristalni\\_sistem](https://sl.wikipedia.org/wiki/Kubični_kristalni_sistem) (accessed Aug. 15, 2022).
- [24] “Wikipedia - Yttrium(III) oxide.” [https://en.wikipedia.org/wiki/Yttrium\(III\)\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Yttrium(III)_oxide) (accessed Aug. 15, 2022).
- [25] T. Hassan *et al.*, “Functional nanocomposites and their potential applications: A review,” *Journal of Polymer Research*, vol. 28, no. 2. Springer Science and Business Media B.V., Feb. 01, 2021. doi: 10.1007/s10965-021-02408-1.
- [26] R. J. Gaboriaud, F. Paumier, and B. Lacroix, “Disorder-order phase transformation in a fluorite-related oxide thin film: In-situ X-ray diffraction and modelling of the residual stress effects,” *Thin Solid Films*, vol. 601, no. August 2015, pp. 84–88, 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2015.08.030.
- [27] P. Majerič, D. Jenko, B. Friedrich, and R. Rudolf, “Formation of bimetallic Fe/Au submicron particles with ultrasonic spray pyrolysis,” *Metals (Basel)*, vol. 8, no. 4, 2018, doi: 10.3390/met8040278.
- [28] T. M. Amis, J. Renukuntla, P. K. Bolla, and B. A. Clark, “Selection of cryoprotectant in lyophilization of progesterone-loaded stearic acid solid lipid nanoparticles,” *Pharmaceutics*, vol. 12, no. 9, pp. 1–15, 2020, doi: 10.3390/pharmaceutics12090892.
- [29] S. Spaić, *Metalografska analiza*. Ljubljana: Fakulteza za naravoslovje in tehnologija, Oddelek za montanistiko, 1993.
- [30] C. P. Vinod, A. B. Vysakh, and S. Sreedhala, “Model nanoparticles in catalysis,” *Met. Nanoparticles Clust. Adv. Synth. Prop. Appl.*, vol. 24, no. October, pp. 165–199, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-68053-8\_5.

- [31] G. Marzun, P. Wagener, and S. Barcikowski, "Colloidal nanoparticles for heterogeneous catalysis," *SPIE Newsroom*, p. 20, 2015, doi: 10.1117/2.1201501.005761.
- [32] "Anton Paar." <https://wiki.anton-paar.com/> (accessed Aug. 15, 2022).
- [33] "Wikipedia - Stereo microscope." [https://en.wikipedia.org/wiki/Stereo\\_microscope](https://en.wikipedia.org/wiki/Stereo_microscope) (accessed Aug. 15, 2022).
- [34] W. Brockner, C. Ehrhardt, and M. Gjikaj, "Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, in comparison to Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O," *Thermochim. Acta*, vol. 456, no. 1, pp. 64–68, 2007, doi: 10.1016/j.tca.2007.01.031.
- [35] P. Melnikov, V. A. Nascimento, L. Z. Z. Consolo, and A. F. Silva, "Mechanism of thermal decomposition of yttrium nitrate hexahydrate, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and modeling of intermediate oxynitrates," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 111, no. 1, pp. 115–119, 2013, doi: 10.1007/s10973-012-2236-3.
- [36] V. H. Mudavakkat, V. V. Atuchin, V. N. Kruchinin, A. Kayani, and C. V. Ramana, "Structure, morphology and optical properties of nanocrystalline yttrium oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thin films," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 34, no. 5, pp. 893–900, 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2011.11.027.

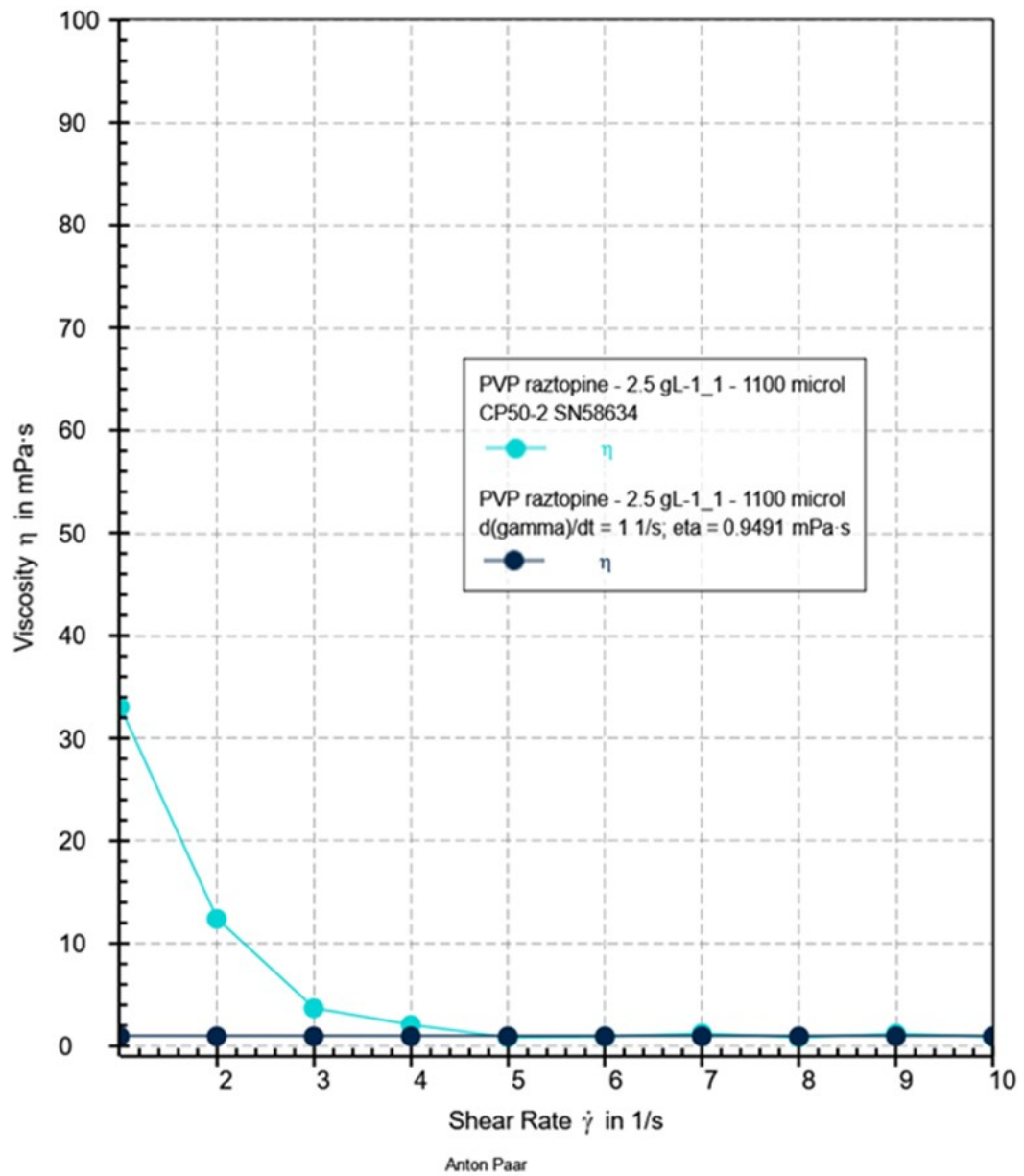
# PRILOGA A

Rezultati reoloških meritev.



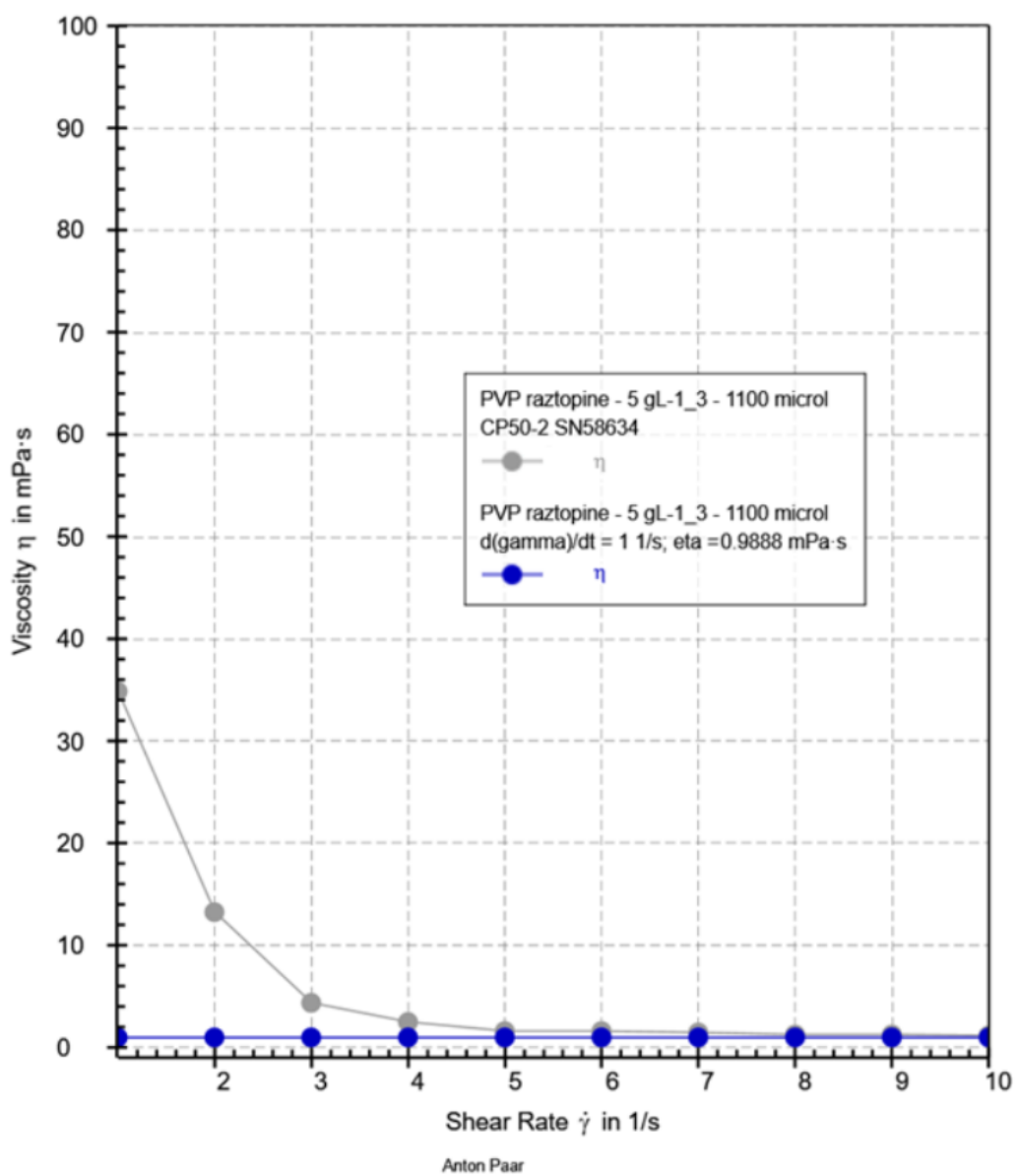
Potek viskoznosti referenčnega vzorca vode v odvisnosti od strižne napetosti

### Anton Paar RheoCompass



Potek viskoznosti vzorca s koncentracijo 2,50 g L<sup>-1</sup> PVP v odvisnosti od strižne napetosti

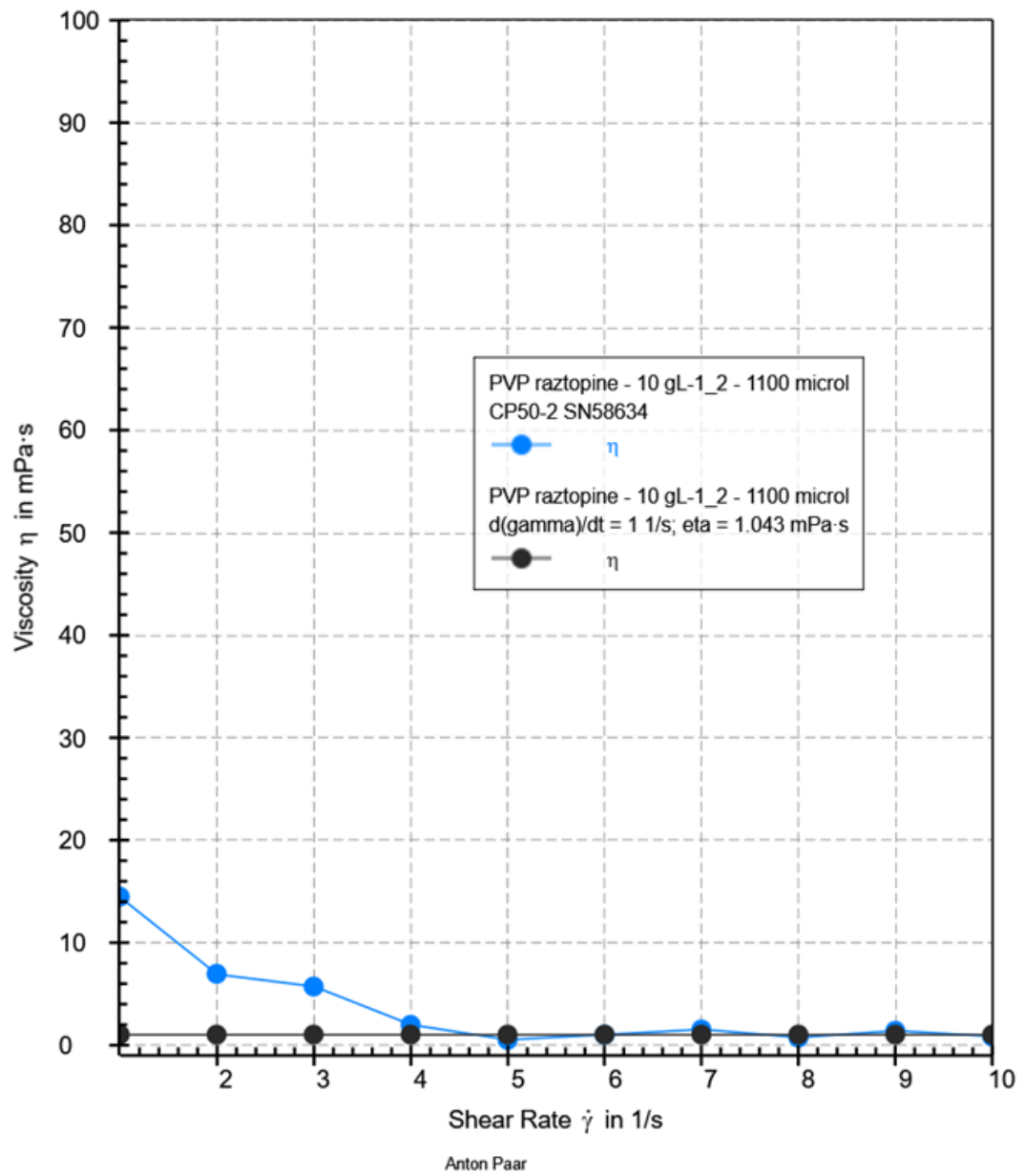
### Anton Paar RheoCompass



Potek viskoznosti vzorca s koncentracijo 5,00 g L<sup>-1</sup> PVP v odvisnosti od strižne napetosti

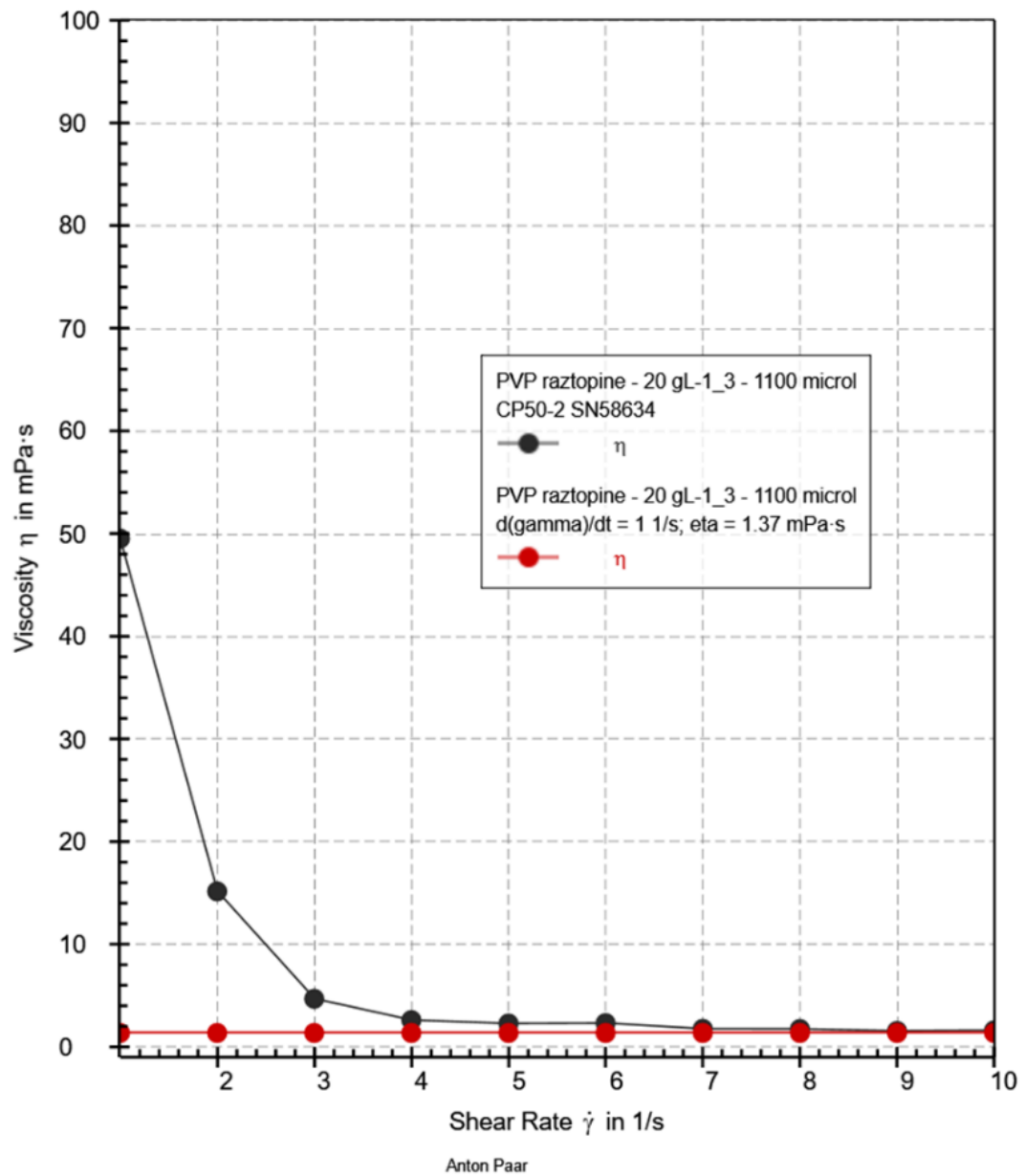


### Anton Paar RheoCompass



Potek viskoznosti vzorca s koncentracijo 10,00 g L<sup>-1</sup> PVP v odvisnosti od strižne napetosti

### Anton Paar RheoCompass



Potek viskoznosti vzorca s koncentracijo 20,00 g L<sup>-1</sup> PVP v odvisnosti od strižne napetosti