



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Magistrsko delo

**NOVI NANOMATERIALI ZA ADSORPCIJO  
REDKOZEMELJSKIH ELEMENTOV IZ VODNIH  
RAZTOPIN**

September, 2018

Tina Kegl





Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Tina Kegl

# **Novi nanomateriali za adsorpcijo redkozemeljskih elementov iz vodnih raztopin**

Magistrsko delo

Maribor, 2018







Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

# **Novi nanomateriali za adsorpcijo redkozemeljskih elementov iz vodnih raztopin**

Magistrsko delo študijskega programa II. stopnje

Študent: Tina Kegl

Študijski program: magistrski študijski program II. stopnje Kemijska  
tehnika

Predvideni strokovni naslov: magistrica inženirka kemijske tehnike

Mentor: doc. dr. Irena Ban

Komentor: dr. Aljoša Košak

Maribor, 2018





Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Številka: K2001812  
Datum: 30.03.2018

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Statut UM–UPB 12, Uradni list RS, št. 29/2017)  
izdajam:

#### SKLEP O ZAKLJUČNEM DELU

**Tina Kegl**, študent-u/-ki študijskega programa 2. stopnje KEMIJSKA TEHNIKA, se dovoljuje izdelati zaključno delo.

Tema zaključnega dela je pretežno s področja katedre za kemijo.

Mentor-ica: doc. dr. IRENA BAN, univ. dipl. inž. kem. tehnol.  
Somentor-ica: dr. ALJOŠA KOŠAK, univ. dipl. inž. kem. tehnol.

**Naslov zaključnega dela:**

NOVI NANOMATERIALI ZA ADSORPCIJO REDKOZEMELJSKIH ELEMENTOV IZ VODNIH RAZTOPIN

**Naslov zaključnega dela v angleškem jeziku:**

NEW NANOMATERIALS FOR THE ADSORPTION OF RARE EARTH ELEMENTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Rok za izdelavo in oddajo zaključnega dela je 30.03.2019. Zaključno delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za izdelavo zaključnega dela« in ga v treh izvodih oddati v pristojnem referatu članice. Hkrati se odda tudi izjava mentor-ja/-ice in morebitne/-ga somentor-ja/-ice o ustreznosti zaključnega dela.

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

DEKAN

red. prof. dr. ZDRAVKO KRAVANJA, univ. dipl. inž.  
kem. tehnol.

Obvestiti:

- kandidat-a/-ko,
- mentor-ja/-ico,
- somentor-ja/-ico,
- odložiti v arhiv



FAKULTETA ZA KEMIO IN  
KEMIJSKO TEHNOLOGIJO



## Kazalo

Kazalo .....	I
Izjava.....	III
Zahvala .....	V
Povzetek.....	VII
Abstract.....	VIII
Seznam tabel.....	IX
Seznam slik.....	X
Uporabljeni simboli in kratice .....	XIV
1 Uvod.....	1
1.1 Opredelitev problema.....	1
1.2 Pregled literature .....	1
1.3 Namen, hipoteze in cilji .....	15
2 Teoretične osnove .....	17
2.1 Redkozemeljski elementi .....	17
2.1.1 Fizikalno-kemijske lastnosti RZE in njihova uporaba.....	18
2.1.2 »Balance problem« in odvisnost EU od Kitajske .....	21
2.1.3 Recikliranje RZE .....	25
2.2 Nanotehnologija in nanomateriali.....	29
2.3 Sinteza nanomaterialov .....	32
2.3.1 Sol-gel metoda .....	32
2.3.2 Koprecipitacija.....	34
2.3.3 Funkcionalizacija nanodelcev.....	36
2.4 Karakterizacije nanomaterialov .....	38
2.4.1 FT-IR .....	39
2.4.2 PT.....	42
2.4.3 BET.....	43
2.4.4 TEM in EDXS .....	44
2.4.5 TGA .....	45
2.4.6 XRD.....	45
2.4.7 DLS.....	47
2.4.8 VSM.....	49
2.5 Adsorpcija RZE <sup>3+</sup> .....	50
2.5.1 Spektroskopija UV/VIS .....	51
2.5.2 Fluorescenčna spektroskopija.....	52
2.6 Desorpcija, regeneracija in ponovna uporaba RZE .....	62
2.7 Regeneracija in ponovna uporaba nanomaterialov .....	64
3 Eksperimentalni del.....	67
3.1 Materiali .....	67
3.2 Laboratorijske metode .....	68
3.2.1 Sinteza magnetnih nanodelcev .....	69
3.2.2 Sinteza stabiliziranih magnetnih nanodelcev.....	70
3.2.3 Sinteza jedro@lupina nanodelcev .....	73
3.2.4 Sinteza funkcionaliziranih jedro@lupina nanodelcev .....	74
3.2.5 Metode karakterizacije.....	75

3.2.6	Metode za določevanje adsorpcijskih karakteristik .....	79
3.2.7	Desorpcija RZE <sup>3+</sup> .....	81
3.3	Zakonodaja .....	82
4	Rezultati in diskusija.....	85
4.1	Sintetizirani nanodelci .....	85
4.1.1	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanodelci .....	85
4.1.2	Stabilizirani $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanodelci .....	86
4.1.3	Jedro@lupina $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> nanodelci.....	87
4.1.4	Funkcionalizirani jedro@lupina $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) nanodelci	88
4.2	Karakterizacija nanodelcev .....	88
4.2.1	Karakterizacija $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanodelcev .....	89
4.2.2	Karakterizacija stabiliziranih $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanodelcev .....	97
4.2.3	Karakterizacija $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> nanodelcev .....	101
4.2.4	Karakterizacija $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) nanodelcev .....	103
4.3	Adsorpcija Tb <sup>3+</sup> .....	110
4.3.1	Umeritvena krivulja Tb <sup>3+</sup> kompleksa s tironom .....	110
4.3.2	Afiniteta Tb <sup>3+</sup> do $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	112
4.3.3	Karakterizacija Tb <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS).....	122
4.4	Adsorpcija Dy <sup>3+</sup> .....	124
4.4.1	Umeritvena krivulja Dy <sup>3+</sup> kompleksa s tironom .....	125
4.4.2	Afiniteta Dy <sup>3+</sup> do $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS).....	127
4.4.3	Karakterizacija Dy <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	136
4.5	Mehanizem adsorpcije za Tb <sup>3+</sup> in Dy <sup>3+</sup> .....	138
4.6	Desorpcija RZE <sup>3+</sup> in možnost ponovne uporabe RZE/nanodelcev .....	141
5	Zaključek .....	143
6	Literatura.....	147
7	PRILOGA.....	173
7.1	Priloga 1 – Primerjalna analiza sintetiziranih nanodelcev .....	173
8	Življenjepis in bibliografija .....	181
	Izjava o avtorstvu in istovetnosti tiskane in elektronske oblike zaključnega dela.....	187

## Izjava

Izjavljam, da sem magistrsko delo izdelala sama, prispevki drugih so posebej označeni. Pregledala sem literaturo s področja magistrskega dela po naslednjih geslih:

**Vir:** Web of Science (<http://apps.webofknowledge.com>)

<b>Gesla:</b>	<b>Število referenc</b>
nanoparticles (NPs)	534 472
rare earth elements (REEs)	30 891
NPs IN REE	574
NPs IN maghemite IN silica	296
NPs IN REEs IN adsorption	59
NPs IN REEs IN adsorption IN silica	13
NPs IN REEs IN adsorption IN maghemite	2
NPs IN REEs IN adsorption IN maghemite IN silica	2
NPs IN REEs IN adsorption IN maghemite IN silica IN APTMS	0
NPs IN REEs IN adsorption IN maghemite IN NH <sub>4</sub> OH IN silica IN APTMS	0

**Vir:** Scopus ([http://home.izum.si/izum/ft\\_baze/scopus.asp](http://home.izum.si/izum/ft_baze/scopus.asp))

<b>Gesla:</b>	<b>Število referenc</b>
nanoparticles (NPs)	414 330
rare earth elements (REEs)	45 651
NPs IN REE	1 016
NPs IN maghemite IN silica	188
NPs IN REEs IN adsorption	52
NPs IN REEs IN adsorption IN silica	4
NPs IN REEs IN adsorption IN maghemite	0
NPs IN REEs IN adsorption IN maghemite IN silica	0
NPs IN REEs IN adsorption IN maghemite IN silica IN APTMS	0
NPs IN REEs IN adsorption IN maghemite IN NH <sub>4</sub> OH IN silica IN APTMS	0

**Vir:** Scopus (<http://www.sciencedirect.com>)

<b>Gesla:</b>	<b>Število referenc</b>
nanoparticles (NPs)	303 005
rare earth elements (REEs)	124 116
NPs IN REE	2 344
NPs IN maghemite IN silica	1 682
NPs IN REEs IN adsorption	1 027
NPs IN REEs IN adsorption IN silica	460
NPs IN REEs IN adsorption IN maghemite	56
NPs IN REEs IN adsorption IN maghemite IN silica	42
NPs IN REEs IN adsorption IN maghemite IN silica IN APTMS	0
NPs IN REEs IN adsorption IN maghemite IN NH <sub>4</sub> OH IN silica IN APTMS	0

**Skupno število pregledanih člankov:** 241

**Skupno število pregledanih knjig:** 28

Maribor, september 2018

Tina Kegl



## Zahvala

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. Ireni BAN za vse nasvete, pomoč in podporo pri izdelavi magistrske naloge in somentorju dr. Aljoši KOŠAKU za vodenje in vso pomoč pri eksperimentalnem delu na Inštitutu za okoljevarstvo in senzorje v Mariboru.

Hvala direktorici Inštituta za okoljevarstvo in senzorje v Mariboru prof. dr. Aleksandri Lobnik, da mi je omogočila izdelavo magistrskega dela v sodelovanju z delovnim okoljem.

Hvala Sabini Markuš, mag. inž. kem., za pomoč pri izvajanju meritev  $\zeta$ -potenciala v Laboratoriju za anorgansko kemijo na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehniko Univerze v Mariboru in dr. Mateju Bračiču za pomoč pri izvajanju meritev potenciometrične titracije na Fakulteti za strojništvo Univerze v Mariboru.

Hvala prof. Danici Gotlih za lektoriranje.

Prisrčna hvala mojim staršem za vso ljubezen in moralno podporo.

*»Ta zaklad pa imamo v lončenih posodah, da bi bilo očitno, da je naša moč, ki presega običajno, od Boga, in ne od nas.«  
(2. Kor 4:7)*



## Novi nanomateriali za adsorpcijo redkozemeljskih elementov iz vodnih raztopin

### Povzetek

Zaradi naraščajočega povpraševanja po redkozemeljskih elementih je celoten svet vedno bolj odvisen od Kitajske, kjer so rezerve teh elementov največje. Za zmanjšanje te odvisnosti se uporabljajo različni načini recikliranja redkozemeljskih elementov. Med temi načini je za pridobivanje redkozemeljskih elementov iz vodnih raztopin z nizko koncentracijo le-teh primerna tudi adsorpcija, ki velja za najučinkovitejšo ter energetsko in ekonomsko ustrezno metodo.

Magistrsko delo zajema temeljit pregled dosedanjih raziskav na področju nanomaterialov kot adsorbentov za adsorpcijo redkozemeljskih elementov iz vodnih raztopin. V okviru magistrskega dela so sintetizirani novi  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci za adsorpcijo  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+}$  iz vodnih raztopin. Novo sintetizirani nanodelci so analizirani glede na strukturo, termogravimetrijo, morfologijo, sestavo, površino in magnetne lastnosti z uporabo Fourierjeve transformirane infrardeče spektroskopije, rentgenske praškovne difrakcije, termogravimetrične analize, presevalne elektronske mikroskopije, energijske disperzivne rentgenske spektroskopije, potenciometrične titracije, Brunauer, Emmett in Teller tehnike, dinamičnega sipanja svetlobe in magnetometrije z vibrirajočim vzorcem. Za določevanje adsorpcijskih karakteristik in desorpcije z možnostjo ponovne uporabe nanodelcev ter recikliranja redkozemeljskih elementov je uporabljena fluorescenčna spektroskopija. Dobljeni rezultati so analizirani in primerjani z rezultati iz razpoložljive literature.

Maksimalna adsorpcijska kapaciteta  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev znaša 46,5 mg/g za  $\text{Tb}^{3+}$  in 23,2 mg/g za  $\text{Dy}^{3+}$  pri optimalnih eksperimentalnih pogojih. Adsorpcija  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+}$  sledi kinetičnemu modelu psevdo drugega reda in ustreza Temkinovi adsorpcijski izotermi.

Glede na analizo rezultatov karakterizacije in adsorpcije lahko zaključimo, da so novo sintetizirani  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci učinkovit adsorbent za adsorpcijo  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+}$  iz vodnih raztopin.

**Ključne besede:** redkozemeljski elementi, nanodelci, sinteza, karakterizacija, adsorpcija

**UDK:** 544.723.2:620.3(043.2)

## New nanomaterials for the adsorption of rare earth elements from aqueous solutions

### Abstract

Due to the growing demand for rare earth elements, the whole world is increasingly dependent on China, which holds the largest reserves of these elements. In order to reduce this dependence, various methods of rare earth elements recycling can be utilized. Among these methods the adsorption, which is considered the most efficient and energy-efficient method, is suitable for the extraction of rare earth elements from aqueous solutions with low concentration of these elements.

The master's thesis includes a thorough review of state of art in the field of nanomaterials as adsorbents for adsorption of rare earth elements from aqueous solutions. In the framework of this master's thesis new  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanoparticles have been synthesized for an effective adsorption of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  from aqueous solutions. The new synthesized nanoparticles were analyzed in terms of structure, thermogravimetry, morphology, composition, surface and magnetic properties by using Fourier transformed infrared spectroscopy, X-ray powder diffraction, thermo-gravimetric analysis, transmission electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, potentiometric titration, and porosity of particles with Brunauer, Emmett and Teller techniques, dynamic light scattering and vibrating pattern magnetometry. Fluorescence spectroscopy is used to determine adsorption characteristics and desorption with the possibility of re-use of nanoparticles and the recycling of rare-earth elements. The results obtained are analyzed and compared with the results from available literature.

The maximum adsorption capacity of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanoparticles for  $\text{Tb}^{3+}$  is about 46,5 mg/g and 23,2 mg/g for  $\text{Dy}^{3+}$  under optimum experimental conditions. The adsorption data are well-fitted to the Temkin's adsorption isotherm and pseudo-second order kinetic model.

According to the analysis of the results of characterization and adsorption, it can be concluded that the newly synthesized  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanoparticles are an effective adsorbent for adsorption of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  from aqueous solutions.

**Key words:** rare earth elements, nanoparticles, synthesis, characterization, adsorption

**UDK:** 544.723.2:620.3(043.2)

## Seznam tabel

Tabela 1-1. Nemagnetni nanomateriali za adsorpcijo RZE <sup>3+</sup> .....	6
Tabela 1-2. Magnetni nanomateriali za adsorpcijo RZE <sup>3+</sup> .....	13
Tabela 1-3. Adsorpcija in desorpcija RZE <sup>3+</sup> od Sc <sup>3+</sup> do Sm <sup>3+</sup> .....	14
Tabela 1-4. Adsorpcija in desorpcija RZE <sup>3+</sup> od Eu <sup>3+</sup> do Lu <sup>3+</sup> .....	15
Tabela 2-1. Uporaba posameznih RZE.....	19
Tabela 2-2. Tehnike karakterizacije NM .....	38
Tabela 2-3. Valovna števila v spektru FT-IR za posamezne spojine .....	40
Tabela 2-4. Funkcionalne skupine za valovna števila v spektru FT-IR .....	41
Tabela 2-5. Kompleksi oziroma ligandi za fluorescenčno spektroskopijo RZE <sup>3+</sup> .....	54
Tabela 3-1. Uporabljeni materiali .....	68
Tabela 3-2. Slep vzorec in standardne raztopine za umeritveno krivuljo RZE <sup>3+</sup> .....	80
Tabela 4-1. Izvedene karakterizacije za novo sintetizirane nanodelce .....	88
Tabela 4-2. Slep vzorec in standardne raztopine za umeritveno krivuljo Tb <sup>3+</sup> .....	110
Tabela 4-3. Parametri kinetičnih modelov za adsorpcijo Tb <sup>3+</sup> .....	114
Tabela 4-4. Parametri adsorpcijskih izoterm Tb <sup>3+</sup> /γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS).....	117
Tabela 4-5. Termodinamične veličine za Tb <sup>3+</sup> /γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	121
Tabela 4-6. Slep vzorec in standardne raztopine za umeritveno krivuljo Dy <sup>3+</sup> .....	125
Tabela 4-7. Parametri kinetičnih modelov za adsorpcijo Dy <sup>3+</sup> .....	128
Tabela 4-8. Parametri adsorpcijskih izoterm Dy <sup>3+</sup> /γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	131
Tabela 4-9. Termodinamične veličine za Dy <sup>3+</sup> /γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS).....	135
Tabela 4-10. Adsorpcijske kapacitete Tb <sup>3+</sup> in Dy <sup>3+</sup> na novo sintetizirane nanodelce .....	140
Tabela 4-11. Primerjava rezultatov adsorpcije Tb <sup>3+</sup> in Dy <sup>3+</sup> z literaturo.....	141
Tabela 7-1. Velikost novo sintetiziranih nanodelcev .....	180

## Seznam slik

Slika 2-1. Kritični RZE .....	17
Slika 2-2. Povpraševanje po RZE .....	20
Slika 2-3. Svetovna poraba RZE po državah (v tonah).....	21
Slika 2-4. Zaloge RZE (v milijonih ton) .....	22
Slika 2-5. Proizvodnja RZE iz rud .....	23
Slika 2-6. Svetovna proizvodnja RZE (v tonah) v letu 2016 .....	24
Slika 2-7. Viri za recikliranje RZE .....	27
Slika 2-8. Klasifikacija NM .....	29
Slika 2-9. Magnetne lastnosti nanodelcev.....	30
Slika 2-10. Področja uporabe jedro@lupina nanodelcev .....	31
Slika 2-11. Sol-gel metoda.....	33
Slika 2-12. Priprava SiO <sub>2</sub> nanodelcev s sol-gel metodo .....	34
Slika 2-13. Stabilizacija magnetnih nanodelcev .....	36
Slika 2-14. Sinteza funkcionaliziranih »in-situ« in »by grafting« SiO <sub>2</sub> nanodelcev .....	37
Slika 2-15. Spektroskopija FT-IR .....	39
Slika 2-16. PT .....	42
Slika 2-17. BET.....	43
Slika 2-18. TEM.....	44
Slika 2-19. TGA.....	45
Slika 2-20. XRD.....	46
Slika 2-21. DLS za določanje ζ-potenciala.....	47
Slika 2-22. Stabilno in nestabilno področje .....	48
Slika 2-23. VSM .....	49
Slika 2-24. Separacija sistema RZE <sup>3+</sup> /nanodelci iz vodne raztopine.....	50
Slika 2-25. UV/VIS spektroskopija .....	51
Slika 2-26. Fluorescenčna spektroskopija.....	53
Slika 2-27. Adsorpcijske izoterme .....	58
Slika 2-28. Regeneracija RZE <sup>3+</sup> .....	63
Slika 2-29. Recikliranje magnetnih nanodelcev .....	65
Slika 3-1. Strukturne formule.....	67
Slika 3-2. Sinteza γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanodelcev.....	69
Slika 3-3. Sinteza γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CA nanodelcev .....	70
Slika 3-4. Sinteza γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HNO <sub>3</sub> nanodelcev .....	71
Slika 3-5. Sinteza γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH nanodelcev.....	72
Slika 3-6. Sinteza γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> nanodelcev .....	73
Slika 3-7. Sinteza γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) nanodelcev .....	74
Slika 3-8. Naprava za spektroskopijo FT-IR .....	75

Slika 3-9. Naprava za izvajanje PT.....	75
Slika 3-10. Naprava za analizo BET.....	76
Slika 3-11. Naprava za analizi TEM in EDXS .....	76
Slika 3-12. Naprava za analizo TGA .....	77
Slika 3-13. Naprava za analizo XRD.....	77
Slika 3-14. Naprava DLS za določanje $\zeta$ -potenciala.....	78
Slika 3-15. Naprava za analizo VSM .....	78
Slika 3-16. Spektrofotometer UV/VIS .....	79
Slika 3-17. Fluorescenčni spektrometer .....	79
Slika 3-18. Intenzitete absorbcanc RZE <sup>3+</sup> kompleksa.....	80
Slika 3-19. Umeritvena krivulja za RZE <sup>3+</sup> .....	80
Slika 4-1. Magnetni $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanodelci .....	85
Slika 4-2. Sintetizirani $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CA nanodelci .....	86
Slika 4-3. Sintetizirani $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HNO <sub>3</sub> nanodelci.....	86
Slika 4-4. Sintetizirani $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH nanodelci.....	87
Slika 4-5. Sintetizirani $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> nanodelci.....	87
Slika 4-6. Sintetizirani $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) nanodelci.....	88
Slika 4-7. FT-IR $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanodelcev .....	89
Slika 4-8. TEM $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanodelcev.....	90
Slika 4-9. EDXS $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanodelcev.....	91
Slika 4-10. TGA $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanodelcev .....	92
Slika 4-11. XRD $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanodelcev.....	93
Slika 4-12. $\zeta$ -potencial $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanodelcev .....	95
Slika 4-13. VSM $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanodelcev .....	96
Slika 4-14. FT-IR $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CA nanodelcev .....	97
Slika 4-15. FT-IR $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HNO <sub>3</sub> nanodelcev.....	98
Slika 4-16. FT-IR $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH nanodelcev.....	99
Slika 4-17. TGA $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH nanodelcev.....	100
Slika 4-18. TGA $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CA nanodelcev .....	100
Slika 4-19. FT-IR $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> nanodelcev .....	101
Slika 4-20. TGA $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> nanodelcev .....	102
Slika 4-21. $\zeta$ -potencial $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> nanodelcev.....	103
Slika 4-22. FT-IR $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) nanodelcev z različnimi <i>P</i> .....	104
Slika 4-23. FT-IR $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) nanodelcev.....	104
Slika 4-24. PT $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) nanodelcev.....	105
Slika 4-25. TEM $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) nanodelcev .....	106
Slika 4-26. EDXS $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) nanodelcev .....	107
Slika 4-27. TGA $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) nanodelcev .....	107
Slika 4-28. $\zeta$ -potencial $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) nanodelcev.....	108

Slika 4-29. VSM $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) nanodelcev .....	109
Slika 4-30. Intenzitete absorbanca Tb <sup>3+</sup> kompleksa .....	111
Slika 4-31. Umeritvena krivulja za Tb <sup>3+</sup> .....	111
Slika 4-32. Vpliv mase ND na adsorpcijo: Tb <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	113
Slika 4-33. Časovna odvisnost adsorpcije: Tb <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	114
Slika 4-34. Kinetični model psevdo prvega reda: Tb <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) ..	115
Slika 4-35. Kinetični model Elovich: Tb <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	115
Slika 4-36. Kinetični model psevdo drugega reda: Tb <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS)	116
Slika 4-37. Vpliv začetne koncentracije Tb <sup>3+</sup> : Tb <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	117
Slika 4-38. Langmuirjeva izoterma: Tb <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	118
Slika 4-39. Freundlichova izoterma: Tb <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	118
Slika 4-40. Dubinin-Radushkevicheva izoterma: Tb <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) ..	119
Slika 4-41. Temkinova adsorpcijska izoterma: Tb <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	119
Slika 4-42. Vpliv temperature na adsorpcijo: Tb <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	120
Slika 4-43. Vpliv temperature na $\Delta G^0$ pri adsorpciji Tb <sup>3+</sup> .....	121
Slika 4-44. FT-IR sistema Tb <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	123
Slika 4-45. FT-IR $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) nanodelcev brez/s Tb <sup>3+</sup> .....	123
Slika 4-46. $\zeta$ -potencial sistema Tb <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	124
Slika 4-47. Intenzitete absorbanca Dy <sup>3+</sup> kompleksa .....	125
Slika 4-48. Umeritvena krivulja za Dy <sup>3+</sup> .....	126
Slika 4-49. Vpliv mase ND na adsorpcijo: Dy <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	127
Slika 4-50. Časovna odvisnost adsorpcije: Dy <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	128
Slika 4-51. Kinetični model psevdo prvega reda: Dy <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .	129
Slika 4-52. Kinetični model Elovich: Dy <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	129
Slika 4-53. Kinetični model psevdodrugerega reda: Dy <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS)	130
Slika 4-54. Vpliv začetne koncentracije Dy <sup>3+</sup> : Dy <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	131
Slika 4-55. Langmuirjeva izoterma: Dy <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	132
Slika 4-56. Freundlichova izoterma: Dy <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	132
Slika 4-57. Dubinin-Radushkevicheva izoterma: Dy <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .	133
Slika 4-58. Temkinova adsorpcijska izoterma: Dy <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	133
Slika 4-59. Vpliv temperature na adsorpcijo: Dy <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	134
Slika 4-60. Vpliv temperature na $\Delta G^0$ pri adsorpciji Dy <sup>3+</sup> .....	135
Slika 4-61. FT-IR sistema Dy <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	136
Slika 4-62. FT-IR $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) nanodelcev brez/z Dy <sup>3+</sup> .....	137
Slika 4-63. $\zeta$ -potencial sistema Dy <sup>3+</sup> / $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> OH@SiO <sub>2</sub> (APTMS) .....	138
Slika 7-1. FT-IR postopno sintetiziranih nanodelcev .....	174
Slika 7-2. TGA postopno sintetiziranih nanodelcev .....	175
Slika 7-3. DLS postopno sintetiziranih nanodelcev .....	176
Slika 7-4. TEM postopno sintetiziranih nanodelcev .....	177



Slika 7-5. EDXS postopno sintetiziranih nanodelcev.....	178
Slika 7-6. VSM postopno sintetiziranih nanodelcev .....	179

## Uporabljeni simboli in kratice

### Simboli

$A$	absorbanca
$A_g$	površina, ki jo zavzame ena molekula adsorbata ( $m^2$ )
$A_{ND}$	specifična površina adsorbenta – nanodelca ( $\frac{m^2}{g}$ )
$A_T$	Temkinova izotermna konstanta vezave v ravnotežju ( $\frac{L}{g}$ )
$B$	gostota magnetnega polja (T)
$E$	jakost električnega polja ( $\frac{V}{m}$ )
$H$	jakost magnetnega polja ( $O_e = \frac{10^3}{4\pi} \frac{A}{m}$ )
$H_c$	koercitivnost ( $O_e = \frac{10^3}{4\pi} \frac{A}{m}$ )
$I$	intenziteta prepuščene svetlobe (W)
$I_o$	intenziteta vpadne svetlobe (W)
$K_d$	ravnotežna konstanta za adsorpcijo (/)
$K_{DR}$	konstanta proste energije Dubinin-Radushkevicheva izoterme ( $\frac{mol^2}{kJ^2}$ )
$K_F$	Freundlichova izotermna konstanta ( $\frac{mg}{g} \left(\frac{L}{mg}\right)^{\frac{1}{n}}$ )
$K_L$	Langmuirjeva izotermna konstanta ( $\frac{L}{mg}$ )
$L$	dolžina optične poti oziroma kivete (cm)
$M_{ads}$	molska masa adsorbata, desorbiranih RZE <sup>3+</sup> ( $\frac{g}{mol}$ )
$M_r$	remanentna masna magnetizacija materiala ( $\frac{emu}{g} = \frac{A m^2}{kg}$ )
$M_s$	specifična magnetizacija, masna magnetizacija nasičenja ( $\frac{emu}{g} = \frac{A m^2}{kg}$ )
$N$	število delcev (/)
$N_A$	Avogadrovo število ( $6,022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$ )
$R$	splošna plinska konstanta ( $8,314 \frac{J}{mol K}$ )
$Q$	naboj ionov, množina (mol)
$T$	temperatura (K)
$T_{ad}$	temperatura adsorpcije (°C)
$V_m$	volumen adsorbata, ki se pri standardnih pogojih adsorbira (v enem sloju) na celotno površino adsorbenta – nanodelca ( $\frac{m^3}{g}$ )
$V_r$	volumen raztopine (L)
$V_{r,a}$	volumen kislega raztopine (mL)

$a$	mrežna konstanta kubične spinelne kristalne strukture (nm)
$b_T$	Temkinova izotermna konstanta toplote adsorpcije $\left(\frac{\text{J g}}{\text{mol mg}}\right)$
$c$	koncentracija $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$
$c_{\text{ads}}$	koncentracija adsorbata – adsorbiranih RZE <sup>3+</sup> $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$
$c_{\text{ads},0}$	začetna koncentracija RZE <sup>3+</sup> v vodni raztopini $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$
$c_{\text{ads},e}$	ravnotežna koncentracija RZE <sup>3+</sup> v vodni raztopini $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$
$c_{\text{des}}$	koncentracija desorbata – desorbiranih RZE <sup>3+</sup> $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$
$c_{\text{des},0}$	koncentracija desorbata v kisli raztopini pred desorpcijo $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$
$c_{\text{des},e}$	koncentracija desorbata v kisli raztopini po desorpciji $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$
$d$	razdalja med ravninami v kristalni mreži (nm)
$d_{\text{ND}}$	povprečen premer nanodelcev (nm)
$(hkl)$	Millerjevi indeksi (/)
$k_1$	konstanta psevdoprvega reda $\left(\frac{1}{\text{min}}\right)$
$k_2$	konstanta psevdodrugega reda $\left(\frac{\text{g}}{\text{mg min}}\right)$
$m$	masa (g)
$m_{\text{ND}}$	masa adsorbenta – nanodelca (g)
$m_{\text{vzorec}}$	masa vzorca z nanodelci (g)
$n$	množina (mol), red odboja (/), intenzivnost adsorpcije po Freundlichu (/)
$n(\text{Cl}^-)$	množina kloridnih anionov (mmol)
$n(\text{K}^+)$	množina kalijevih kationov (mmol)
$q_{\text{ad},\%}$	učinkovitost adsorpcije (%)
$q_{\text{ad},t}$	adsorpcijska kapaciteta v času $t$ $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$
$q_{\text{ad},e}$	ravnotežna adsorpcijska kapaciteta v vodni raztopini $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$
$q_{\text{de}}$	desorpcijska kapaciteta (mg/g)
$q_{\text{de},\%}$	učinkovitost desorpcije (%)
$q_{\text{reg},\%}$	učinkovitost regeneracije RZE <sup>3+</sup> (%)
$q_m$	kapaciteta enoslojne adsorpcije $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$
$q_s$	konstanta adsorpcijske kapacitete Dubinin-Radushkevicheva izoterme $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$
$t$	čas (min)
$t_{\text{ad}}$	čas adsorpcije (min)
$v$	hitrost gibanja delcev $\left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)$
$v_g$	molski volumen adsorbata pri standardnih pogojih $\left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right)$

## Grški simboli

$\Delta G^0$	Gibbsova prosta energija $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)$
$\Delta H^0$	sprememba standardne entalpije oziroma toplota adsorpcije $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)$
$\Delta S^0$	sprememba standardne entropije $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right)$
$\alpha_E$	konstanta začetne hitrosti adsorpcije Elovichevega modela $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g s}}\right)$
$\beta_E$	konstanta zasedenosti površine in energije adsorpcije Elovichevega modela $\left(\frac{\text{g}}{\text{mg}}\right)$
$\beta$	širina vrha na polovici njegove višine (/)
$\gamma$	masna koncentracija $\left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right)$
$\gamma_{\text{ads}}$	masna koncentracija adsorbata $\left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right)$
$\gamma_{\text{ads},0}$	začetna masna koncentracija adsorbata $\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$
$\gamma_{\text{ads},e}$	ravnotežna masna koncentracija adsorbata v vodni raztopini $\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$
$\rho_{\text{ND}}$	gostota adsorbenta – nanodelcev $\left(\frac{\text{g}}{\text{m}^3}\right)$
$\varepsilon$	absorpcijski koeficient $\left(\frac{\text{L}}{\text{mol cm}}\right)$
$\bar{\nu}$	valovno število ( $\text{m}^{-1}$ )
$\lambda$	valovna dolžina (m), valovna dolžina vpadnih X-žarkov (nm)
$\theta$	kot med snopom X-žarkov in površino vzorca ( $^\circ$ )
$\eta$	dinamična viskoznost tekočine/elektrolita (Pas)
$\zeta$	$\zeta$ -potencial, zeta potencial (mV)
$\varepsilon_0$	dielektrična konstanta v vakuumu $\left(8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}}; 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{N}}{\text{V}^2}\right)$
$\varepsilon_r$	relativna dielektričnost

## Kratice

APTMS	3-aminopropil trimetoksisilan
BET	Brunauer, Emmett in Teller tehnika
BJH	Barrett, Joyner in Halenda metoda
EDXS	energijsko disperzijska rentgenska spektroskopija
EoL	produkti po koncu njihove življenjske dobe
EtOH	etanol
DLS	dinamično sipanje svetlobe
DSC	diferenčna vrstična kalorimetrija
FT-IR	Fourierjeva transformirana infrardeča spektroskopija
HSAB	teorija močnih in šibkih (Lewisovih) kislin in baz
MeOH	metanol
ND	nanodelci
NM	nanomaterial
PT	potenciometrična titracija
RZE	redkozemeljski elementi
RZE <sup>3+</sup>	ioni redkozemeljskih elementov
TEOS	tetraetil ortosilikat
SEM	vrstična elektronska mikroskopija
TEM	presevna elektronska mikroskopija
TGA	termogravimetrična analiza
VSM	magnetometrija z vibrirajočim vzorcem
XRD	rentgenska praškovna difrakcija



# 1 Uvod

V okviru magistrskega dela smo se ukvarjali s sintezo novih nanodelcev za adsorpcijo ionov redkozemeljskih elementov iz vodnih raztopin.

## 1.1 Opredelitev problema

Redkozemeljski elementi (RZE) so zaradi svojih edinstvenih fizikalno-kemijskih lastnosti uporabni v energetske in transportnem sektorju, varstvu okolja, digitalni tehnologiji in v medicini. Zaradi vedno večjega povpraševanja po RZE je celoten svet vedno bolj odvisen od Kitajske, kjer so njihove največje rezerve. Za zmanjšanje te odvisnosti se uporabljajo različni načini recikliranja RZE, med katerimi je za pridobivanje RZE iz vodnih raztopin z nizko koncentracijo le-teh primerna adsorpcija. Večina RZE so ionske soli v obliki  $RZE^{3+}$ , ki so v vodnih raztopinah hidratizirani. Za odstranjevanje  $RZE^{3+}$  iz vodnih raztopin so na voljo različni pirometalurški, hidrometalurški in biometalurški procesi, ki so pogosto ekonomsko in energetske potratni, neučinkoviti in ekološko nesprejemljivi, saj povzročajo sekundarne odpadne produkte.

Med najučinkovitejše, ekonomsko in energetske ustrezne metode odstranjevanja  $RZE^{3+}$  iz vodnih raztopin spada nedvomno adsorpcija [1]. Kot adsorbente lahko uporabljamo različne materiale. V zadnjem času uporabljamo vedno pogosteje različne nanomaterialne. Nanomateriali in njihove lastnosti so odvisni od metode sinteze in funkcionalizacije nanodelcev, ki jih lahko analiziramo z različnimi metodami karakterizacije. Nanomaterial je zaradi svoje urejene strukture, velike površine ter zaradi odličnih mehanskih in termičnih lastnosti zelo obetaven adsorbent za adsorpcijo nekaterih  $RZE^{3+}$  iz vodnih raztopin [2].

Veliko napora je vloženo v sinteze novih nanomaterialov, ki bi omogočali učinkovito adsorpcijo čim več različnih  $RZE^{3+}$  iz vodnih raztopin. Poleg adsorpcije  $RZE^{3+}$  na nanodelce pa je pomembna tudi desorpcija  $RZE^{3+}$  z nanodelcev, regeneracija adsorbiranih  $RZE^{3+}$  in možnost ponovne uporabe tako nanodelcev kot RZE. Še vedno pa ni sintetiziranih nanodelcev, ki bi zagotavljali učinkovito in enostavno adsorpcijo/desorpcijo vseh  $RZE^{3+}$  oziroma vsaj najbolj kritičnih RZE, zato je na tem področju potrebno še precej raziskovalnega dela.

## 1.2 Pregled literature

Za adsorpcije različnih  $RZE^{3+}$  iz vodnih raztopin so sintetizirani različni nemagnetni in magnetni nanomateriali. Pri pregledu literature in predstavljenih rezultatih adsorpcije je treba upoštevati, da se pogoji adsorpcije razlikujejo med seboj in da so posledično vrednosti adsorpcijske kapacitete, torej mase adsorbiranega  $RZE^{3+}$  v mg na maso adsorbenta (nanomateriala) v g, različne.

Wang [3] je raziskoval hibridni nanomaterial **ALG/SiO<sub>2</sub>** iz alginata (ALG) in silike (SiO<sub>2</sub>), sintetiziran z razprševanjem SiO<sub>2</sub> v raztopino natrijevega alginata in z vbrizgavanjem CaCl<sub>2</sub> raztopine, kot adsorbent za adsorpcijo Nd<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin. Dobljeni rezultati karakterizacije s FT-IR kažejo prisotnost OH<sup>-</sup>, COO<sup>-</sup> in C–O v nanomaterialu. Adsorpcija narašča z večanjem kontaktnega časa. Maksimalna adsorpcija 0,937 mmol/g je dosežena pri začetni koncentraciji 2·10<sup>-3</sup> mol/L Nd<sup>3+</sup> v 100 mL vodne raztopine, masi nanodelcev 0,16 g in pri pH 3,6. V prvih nekaj urah je adsorpcija hitra, potem se upočasni, vse dokler po 6 urah ni doseženo ravnotežje. Eksperimentalni podatki adsorpcije sledijo kinetiki psevdo drugega reda in Langmuirjevi adsorpcijski izotermi. Desorpcija Nd<sup>3+</sup> iz hibridnih ALG/SiO<sub>2</sub> nanodelcev je izvedena z dodatkom raztopine HCl. Največja učinkovitost desorpcije 99 % je dosežena po 20 minutah z 0,2 M HCl raztopino [3].

Sintetizirane **SiO<sub>2</sub>(o-CMCH)** nanodelce iz TEOS, etanola (EtOH), raztopine o-karboksimetil citosana (o-CMCH) z amonijakom je za adsorpcijo Nd<sup>3+</sup> in Pr<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin preučeval Wang [4]. Dobljeni rezultati s spektroskopijo FT-IR potrjujejo prisotnost NH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, C–OH, Si–OH, C=O v nanodelcih, s pomočjo SEM pa je potrjena njihova amorfnost [4]. Analiza TG/DSC kaže izgubo mase zaradi razpada vezi o-CMCH. Maksimalna adsorpcija je 30,23 mg/g za Nd<sup>3+</sup> in 23,02 mg/g za Pr<sup>3+</sup> po 26 urah adsorpcije iz 30 mL vodne raztopine z začetno koncentracijo ~10<sup>-3</sup> mol/L, masi nanodelcev 50 mg in pri pH 6,9. Adsorpcijska kinetika je pokazala, da je po 6 urah doseženo ravnotežje in da adsorpcija Nd<sup>3+</sup> sledi kinetiki psevdo drugega reda ter da jo lahko opišemo z Langmuirjevo adsorpcijsko izotermo. Wang [4] je proučeval desorpcijo Nd<sup>3+</sup> s površine SiO<sub>2</sub>(o-CMCH) nanodelcev z dodatkom različnih koncentracij raztopine HCl in ugotovil, da je desorpcija Nd<sup>3+</sup> lahko do 100 %, če je koncentracija raztopine HCl višja od 0,1 M.

V zadnjih letih je bilo veliko naporov vloženih v sintezo **C** nanodelcev iz različnih prekurzorjev. Sinteza ogljikovih (C) nanodelcev je možna tudi s toplotno pirolizo kokosovega mleka [5]. C nanodelci omogočajo odlično adsorpcijo La<sup>3+</sup> in Nd<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin, pri čemer z naraščanjem pH od 2 do 7 kapaciteta adsorpcije narašča in doseže ravnotežje po 40 minutah [6]. Najvišja kapaciteta adsorpcije 0,52 mg/g za La<sup>3+</sup> je dosežena pri adsorpciji iz 25 mL vodne raztopine z začetno koncentracijo La<sup>3+</sup> ~10<sup>-7</sup> mol/L in z maso nanodelcev 25 mg pri pH 7.

Wang je v literaturi [7] predstavil sintezo **PAA/SiO<sub>2</sub>** nanovlaken iz raztopine poliakrilne kisline (PAA) in SiO<sub>2</sub>, ki v stiku z vodo hidrira in nabreka, vendar še vedno ohranja integrirano 3D-morfologijo vlaken. PAA/SiO<sub>2</sub> nanovlakna omogočajo adsorpcijo Ln<sup>3+</sup>, ki z naraščanjem pH od 2 do 6 narašča, medtem ko se z nadaljnjim naraščanjem pH adsorpcija nekoliko zmanjša. Adsorpcija Ln<sup>3+</sup> na PAA/SiO<sub>2</sub> nanovlakna sledi kinetičnemu modelu psevdo drugega reda in ustreza Langmuirjevi adsorpcijski izotermi. Največja adsorpcijska kapaciteta je 232,6 mg/g za La<sup>3+</sup>, 268,8 mg/g za Eu<sup>3+</sup> in 250,0 mg/g za Tb<sup>3+</sup> iz vodne raztopine z začetnimi koncentracijami ~1,6·10<sup>-3</sup> mol/L za vse RZE<sup>3+</sup> pri pH 6. Adsorpcijski mehanizem Ln<sup>3+</sup> na PAA/SiO<sub>2</sub> nanovlakna je tvorba bidentat karboksilatov med karboksilnimi skupinami in Ln<sup>3+</sup>, ki so potrjene z analizama FT-IR in XPS. Wang [7] je izbral 0,5 M HCl raztopino kot eluent v procesih desorpcije in regeneracije. Po dosegu ravnotežja PAA/SiO<sub>2</sub> nanovlaken in Ln<sup>3+</sup> v vodni raztopini se po dodatku desorpcijske raztopine vezani Ln<sup>3+</sup> sprostijo po 3 urah. Učinkovitost desorpcije znaša 98 % za La<sup>3+</sup>, 94 % za Eu<sup>3+</sup> in 97 % za Tb<sup>3+</sup>.



Topel [8] in Legaria [9] sta raziskovala funkcionalizacijo nanodelcev  $\text{SiO}_2$  s tremi različnimi organskimi ligandi, kot so: N-aminopropilen-amidoiminodiocetna kislina, piridin-a,b-dikarboksilna kislina bis(propilenamid) in N-propilen-iminodiocetna kislina. Izkazalo se je, da je med vsemi ligandi najprimernejši ligand N-propilen-iminodiocetna kislina (NPIA), ki je sintetiziran iz 3-aminopropil trietoksisilana (APTES), 2,6-piridinikarbonil diklorida v prisotnosti trimetilamina (TEA) kot katalizatorja v diklorometanu (DCM) pri sobni temperaturi v dušikovi atmosferi. Sinteza  $\text{SiO}_2$  pa je pripravljena iz raztopine  $\text{NH}_4\text{OH}$ , etanola in prekursorja TEOS [8][9]. Po mešanju, centrifugiranju, spiranju in sušenju so dobljeni  $\text{SiO}_2$  nanodelci funkcionalizirani z NPIA in karakterizirani z analizami TEM, FT-IR in TGA. TEM kaže, da siloksanski monomeri niso kondenzirani v posamezne delce in da je funkcionalizacija z NPIA na površini  $\text{SiO}_2$  nanodelcev uspešna. Spekter FT-IR za  $\text{SiO}_2(\text{NPIA})$  nanodelce potrjuje prisotnost Si–O–Si, Si–OH in C=O. Analiza TGA kaže izgubo mase  $\text{SiO}_2(\text{NPIA})$  nanodelcev za 6 % zaradi izparevanja alkohola in vode v temperaturnem območju od 20 °C do 200 °C, pri povečevanju temperature do 600 °C pa sledi razpad funkcionalizacije, kar povzroči izgubo mase za približno 7 %. Analiza TGA potrjuje tudi odsotnost adsorbiranih nezreagiranih siloksanskih reaktantov. Največja adsorpcijska kapaciteta  $\text{SiO}_2(\text{NPIA})$  nanodelcev znaša 30,9 mg/g za  $\text{Dy}^{3+}$  in 17,3 mg/g za  $\text{Nd}^{3+}$  iz vodne raztopine z začetno koncentracijo 0,2 mol/L  $\text{Dy}^{3+}$  in 0,025 mol/L  $\text{Nd}^{3+}$  s 50 mg adsorbenta. Z uporabo HCl dosežena učinkovitost desorpcije znaša 83 % za  $\text{Dy}^{3+}$  in 93 % za  $\text{Nd}^{3+}$ .

Awual [10] je raziskoval adsorpcijo  $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{Lu}^{3+}$  s kompozitnimi  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(\text{MePhPTA})$  nanodelci.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanodelci so sintetizirani iz kopolimera poli(etilenoksid-b-propilenoksid-b-etilen oksida), tetrametoksisilana (TMOS),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  v ustreznih reakcijskih pogojih in funkcionalizirani z N-metil-N-fenil-1,10-fenantrolin-2-karboksamid (MePhPTA) za adsorpcijo  $\text{Lu}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+}$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(\text{MePhPTA})$  nanodelci imajo odlične adsorpcijske sposobnosti za  $\text{RZE}^{3+}$ . Adsorpcija  $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{Lu}^{3+}$  ustreza Langmuirjevi adsorpcijski izotermi. S povečanjem kontaktnega časa se kapaciteta adsorpcije postopoma povečuje in ravnotežna adsorpcija je dosežena po 60 minutah. Maksimalna adsorpcijska kapaciteta iz 10 mL vodne raztopine z začetnima koncentracijama  $1,2 \cdot 10^{-5}$  mol/L za  $\text{Dy}^{3+}$  in  $1,1 \cdot 10^{-5}$  mol/L za  $\text{Lu}^{3+}$  po 120 minutah adsorpcije znaša 125,44 mg/g za  $\text{Lu}^{3+}$  in 129,77 mg/g za  $\text{Lu}^{3+}$  pri pH 4 [10]. Pri velikih začetnih koncentracijah  $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{Lu}^{3+}$  je potreben kontaktni čas 3 ure za doseg ravnotežnega stanja. Awual je v [10] ugotovil, da so adsorbirani  $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{Lu}^{3+}$  uspešno desorbirani z 0,3 M  $\text{HNO}_3$  brez negativnega vpliva na strukturo  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(\text{MePhPTA})$  nanodelcev. Desorpcijski odstotek  $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{Lu}^{3+}$  znaša 99 %. Adsorpcijska učinkovitost za  $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{Lu}^{3+}$  se po šestih ciklih adsorpcija/desorpcija zanemarljivo zmanjša v primerjavi z adsorpcijo iz prvega cikla, kar kaže na sposobnost regeneracije in ponovne uporabe tako  $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{Lu}^{3+}$  kot tudi  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(\text{MePhPTA})$  nanodelcev.

Sintetizirani nanodelci  $\text{SiO}_2$ , velikosti 12 nm, funkcionalizirani z N-[(3-trimetoksisilil) propil] etilendiamin triocetno kislino (TMS-EDTA) ob dodatku metanola (MeOH) in ledocetne kisline (HOAc), so primerni za adsorpcijo  $\text{Gd}^{3+}$  [11]. Karakterizacija sintetiziranih  $\text{SiO}_2(\text{TMS-EDTA})$  nanodelcev s TEM kaže polidisperznost s povprečnim premerom nanodelcev ( $16,6 \pm 5,5$ ) nm. Najvišja adsorpcijska kapaciteta za  $\text{Gd}^{3+}$  iz vodne raztopine z začetno koncentracijo  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/L  $\text{Gd}^{3+}$  znaša 395 mg/g pri pH 6,3. Velika adsorpcijska kapaciteta je posledica majhne velikosti nanodelcev, njihove velike specifične površine ( $85 \text{ m}^2/\text{g}$  do  $140 \text{ m}^2/\text{g}$ ) in velikega števila funkcionaliziranih skupin TMS-EDTA na površini.

Sintetizirani nanodelci  $\text{TiO}_2$ , velikosti 21 nm, funkcionalizirani z N-[(3-trimetoksisilil) propil] etilendiamin triocetno kislino (TMS-EDTA) ob dodatku MeOH in ledocetne kisline (HOAc), so primerni za adsorpcijo  $\text{Gd}^{3+}$  [11]. Karakterizacija sintetiziranih  $\text{TiO}_2(\text{TMS-EDTA})$  nanodelcev s TEM kaže polidisperznost s povprečnim premerom delcev ( $17,9 \pm 5,9$ ) nm. Najvišja adsorpcijska kapaciteta za  $\text{Gd}^{3+}$  iz vodne raztopine z začetno koncentracijo  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/L  $\text{Gd}^{3+}$  pri pH 6,3 znaša 263 mg/g.

Shiri-Yekta [12] je raziskoval nanodelce  $\text{SiO}_2$ , funkcionalizirane s Schiff bazičnim ligandom salicilaldimin propil trietoksisilanom (SBL), proizvedenim s kondenzacijo aminopropil trietoksisilana in salicilaldehida v metanolu [13], za odstranjevanje  $\text{Eu}^{3+}$  iz vodnih raztopin. Analiza SEM kaže, da imajo  $\text{SiO}_2(\text{SBL})$  nanodelci grobo strukturo z absorpcijsko kapaciteto 281 mg/g za  $\text{Eu}^{3+}$  pri pH 5,5, temperaturi 25 °C, začetni koncentraciji  $\text{Eu}^{3+}$   $1,6 \cdot 10^{-4}$  mol/L in pri masi adsorbenta 50 mg. Adsorpcija  $\text{Eu}^{3+}$  sledi kinetičnemu modelu psevdodrugega reda. Desorpcija  $\text{Eu}^{3+}$  s površine  $\text{SiO}_2(\text{SBL})$  nanodelcev znaša 85 % pri uporabi 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 0,1 M HCl [12].

Za sintezo  $\text{SiO}_2/\text{citosan}(\text{EDTA})$  nanodelcev so najprej sintetizirani  $\text{SiO}_2/\text{citosan}$  nanodelci »in situ« na osnovi Stöberjeve sol-gel metode [14]. V ta namen je citosan  $\text{C}_{56}\text{H}_{103}\text{N}_9\text{O}_{39}$  raztopljen v očetni kislini in premešan s tetraetil ortosilikatom (TEOS), da potečeta hidroliza (zamenjava etoksidnih skupin s hidroksilnimi) in kondenzacija ob dodatku raztopine  $\text{NH}_3$  [14]. Po mešanju, filtriranju, spiranju z vodo, etanolom in n-heptanom ter sušenju so dobljeni  $\text{SiO}_2/\text{citosan}$  nanodelci funkcionalizirani z etilendiamintetra-ocetno kislino (EDTA) [15][16]. Spekter FT-IR kaže prisotnost acetil karbonilnih skupin citosana, prisotnost  $\text{NH}_2$  in OH skupin, ki pripadajo citosanu in silanolu iz  $\text{SiO}_2$  ter prisotnost vezi Si–O–Si in Si–O–C, ki potrjujejo hibridizacijo. Analiza SEM za  $\text{SiO}_2/\text{citosan}$  nanodelce kaže grobo površino zaradi enkapsulacije citosanskih kosmičev v mreži  $\text{SiO}_2$ , medtem ko za  $\text{SiO}_2/\text{citosan}(\text{EDTA})$  nanodelce kaže gosto polimerno strukturo zaradi funkcionalizacije z EDTA bis-anhidridom. Adsorpcijska kapaciteta  $\text{Nd}^{3+}$  iz vodne raztopine z začetno koncentracijo  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/L  $\text{Nd}^{3+}$  z maso  $\text{SiO}_2/\text{citosan}(\text{EDTA})$  nanodelcev 25 mg znaša 23 mg/g [14]. Adsorpcija  $\text{Nd}^{3+}$  sledi kinetičnemu modelu psevdodrugega reda in ustreza Langmuir-Freundlichovi adsorpcijski izotermi. Roosen [14] je z uporabo 1 M HCl in ob tresenju izvedel 97 % desorpcijo  $\text{Nd}^{3+}$  s površine  $\text{SiO}_2/\text{citosan}(\text{EDTA})$  nanodelcev.

Za sintezo  $\text{SiO}_2/\text{citosan}(\text{DTPA})$  nanodelcev so najprej sintetizirani  $\text{SiO}_2/\text{citosan}$  nanodelci »in-situ« s Stöberjevo sol-gel metodo [14].  $\text{SiO}_2/\text{citosan}$  nanodelci so funkcionalizirani z dietilentriaminpenta očetno kislino (DTPA) na citosan amino skupine »by grafting« [15][16]. Spektri FT-IR potrjujejo prisotnost  $\text{NH}_2$  in OH skupin, ki pripadajo citosanu in silanolu iz  $\text{SiO}_2$  ter prisotnost Si–O–Si in Si–O–C, ki potrjujejo hibridizacijo. Karakterizacija SEM  $\text{SiO}_2/\text{citosan}(\text{DTPA})$  nanodelcev kaže gosto polimerno strukturo zaradi funkcionalizacije z bis-anhidridom DTPA. Roosen je v [14] pokazal, da adsorpcijska kapaciteta  $\text{Nd}^{3+}$  vodne raztopine z začetno koncentracijo  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mol/L  $\text{Nd}^{3+}$  z nanodelci  $\text{SiO}_2/\text{citosan}(\text{DTPA})$  znaša 34,62 mg/g. Eksperimentalni podatki so dobro opisani s kinetičnim modelom psevdodrugega reda in ustrezajo Langmuir-Freundlichovi adsorpcijski izotermi. Roosen je v literaturi [17] pokazal, da adsorpcijska kapaciteta  $\text{Sc}^{3+}$  iz izcednih voda grškega boksitnega ostanka s  $\text{SiO}_2/\text{citosan}(\text{DTPA})$  nanodelci znaša 8,54 mg/g. Roosen [14] je z uporabo 1 M HCl in ob tresenju izvedel 98 % desorpcijo  $\text{Nd}^{3+}$  s  $\text{SiO}_2/\text{citosan}(\text{DTPA})$  nanodelcev.

Izredne mehanske in transportne lastnosti ogljikovih nanocevk so spodbudile raziskave za njihovo uporabo tudi na področju adsorpcije RZE<sup>3+</sup> [18]. Učinkovita je adsorpcija La<sup>3+</sup> in Dy<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin z oksidiranimi večplastnimi ogljikovimi nanocevkami [19], saj adsorpcijska kapaciteta **oksidiranih mWC** nanocevk v območju od pH 5 do pH 6 znaša 99,01 mg/g za La<sup>3+</sup> in 78,12 mg/g za Dy<sup>3+</sup>. Maksimalna učinkovitost desorpcije je 65 % za La<sup>3+</sup> in 98 % za Dy<sup>3+</sup> pri pH 1,5.

Iftekhar [20] je raziskoval nanokompozit iz celuloze (CLx) in SiO<sub>2</sub> za odstranitev Eu<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> in Sc<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin. **SiO<sub>2</sub>/CLx** nanomaterial je sintetiziran iz TEOS, NH<sub>4</sub>OH in CLx suspenzije med mešanjem, obarjanjem z dodatkom acetona, filtriranjem in sušenjem. Analiza TEM SiO<sub>2</sub>/CLx nanomateriala kaže, da je premer delcev nanokompozita SiO<sub>2</sub>/CLx od 9 nm do 15 nm, delci SiO<sub>2</sub> pa so enakomerno porazdeljeni po celotnem nanokompozitu. Prisotnost mešanih faz CLx in SiO<sub>2</sub> je potrjen s karakterizacijama FT-IR in XRD. Adsorpcijska kapaciteta iz 10 mL vodnih raztopin z začetno koncentracijo 25 mg/L RZE<sup>3+</sup> pri temperaturi 25 °C znaša 24,27 mg/g za Eu<sup>3+</sup>, 29,48 mg/g za La<sup>3+</sup> in 23,76 mg/g za Sc<sup>3+</sup> z uporabo nanokompozitnih SiO<sub>2</sub>/CLx nanodelcev [20]. Iftekhar [20] je raziskoval vpliv različnih koncentracij HCl in NaOH za doseg največje učinkovitosti desorpcije Eu<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> in Sc<sup>3+</sup> s površine SiO<sub>2</sub>/CLx nanomateriala. Desorpcijska študija kaže, da je med vsemi preskušanimi eluenti najučinkovitejša 0,5 M HCl.

Gargari [21] je raziskoval sintezo funkcionaliziranih jedro@lupina nanodelcev, in sicer **SiO<sub>2</sub>@PVI(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>)** nanodelcev za adsorpcijo Sm<sup>3+</sup> in Dy<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin. SiO<sub>2</sub> predstavlja jedro, polivinilimidazol (PVI) lupino, natrijev dihidrogenfosfat (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) pa omogoča funkcionalizacijo. Najprej je 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat (MPS) dodan k suspenziji SiO<sub>2</sub> nanodelcev v toluenu in po mešanju so dobljeni metanilatno funkcionalizirani SiO<sub>2</sub> nanodelci. PVI verige, ki so zaključene s tiolom (PVI-SH), so pripravljene z RAFT polimerizacijo 1-vinilimidazola (VI), 2,20-azoizobutironitrila (AIBN), S-benzil O-etil karbonitioata (BECD) in dimetilformamida (DMF) med mešanjem, odplinjanjem in dodajanjem natrijevega borohidrida (NaBH<sub>4</sub>) ob mešanju v raztopino metanola. Pripravljen PVI-SH obda SiO<sub>2</sub> nanodelce. Po mešanju, centrifugiranju, redispersiranju v etanolu, spiranju in sušenju so dobljeni SiO<sub>2</sub>@PVI nanodelci dodani v raztopino NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Po mešanju, centrifugiranju in sušenju so dobljeni SiO<sub>2</sub>@PVI(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) nanodelci primerni za adsorpcijo Sm<sup>3+</sup> in Dy<sup>3+</sup>. Spektri FT-IR kažejo značilne vrhove SiO<sub>2</sub> (Si-O-Si, Si-OH, OH), PVI (N=C) in fosfatnih skupin (PO, PO, POH). Slike TEM kažejo, da ima večina nanodelcev okroglo jedro premera 20 nm, obdano z lupino debeline 10 nm. Največja adsorpcijska kapaciteta pri pH 4 in temperaturi 25 °C znaša 160 mg/g za Sm<sup>3+</sup> in 150 mg/g za Dy<sup>3+</sup>. Adsorpcija Sm<sup>3+</sup> in Dy<sup>3+</sup> sledi kinetičnemu modelu psevdodrugega reda in ustreza Freundlichovi adsorpcijski izotermi. Dosežena je 90 % učinkovitost desorpcije Sm<sup>3+</sup> in Dy<sup>3+</sup> pri uporabi 0,5 M HCl [21].

Omenjeni nemagnetni materiali za adsorpcijo RZE<sup>3+</sup> so zbrani v tabeli 1-1.

Tabela 1-1. Nemagnetni nanomateriali za adsorpcijo RZE<sup>3+</sup>

Nanomaterial	Adsorbirani RZE <sup>3+</sup>	Vir
Oksidirane mwC nanocevrke	La, Dy	[19]
Hibrid ALG/SiO <sub>2</sub>	Nd	[3]
C	La, Nd	[6]
PAA/SiO <sub>2</sub>	La, Eu, Tb	[7]
SiO <sub>2</sub> (NPIA)	Nd, Dy	[8][9]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (MePhPTA)	Dy, Lu	[10]
SiO <sub>2</sub> (TMS-EDTA)	Gd	[11]
TiO <sub>2</sub> (TMS-EDTA)	Gd	[11]
SiO <sub>2</sub> (SBL)	Eu	[12]
SiO <sub>2</sub> /citosan(EDTA)	Nd	[14]
SiO <sub>2</sub> /citosan(DTPA)	Nd, Sc	[14][17]
SiO <sub>2</sub> @PVI(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	Sm, Dy	[21]

Adsorbenti, ki omogočajo magnetno separacijo, so ena najbolj obetavnih tehnologij adsorpcije RZE<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin [22].

Za sintezo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodelcev se ustrezna količina FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O raztopi v deoksigenirani vodi v dušikovi atmosferi pri sobni temperaturi, nato pa se doda raztopina NH<sub>4</sub>OH [23] ali NaOH [24] ob močnem mehanskem mešanju, sledi spiranje z dH<sub>2</sub>O do izločitve črne oborine. Nastali Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodelci so funkcionalizirani s hidroksiapatitom (HA), ki se proizvaja iz kalcijevega nitrata tetrahidrata Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in diamonijevega hidrogenfosfata (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> [22][25]. FT-IR sintetiziranih Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(HA) nanodelcev kaže valovna števila, ki ustrezajo OH skupinam HA, absorbirani vodi, vezem P–O, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ter vibracijam fosfatnih skupin (PO<sub>4</sub>, P–O, O–P–O) [22]. Eksperimentalni rezultati kažejo, da je največja adsorpcijska kapaciteta 323 mg/g za Nd<sup>3+</sup> in 370 mg/g za Sm<sup>3+</sup> dosežena pri pH 5,5, adsorpcija pa doseže ravnovesje po 150 minutah za oba RZE<sup>3+</sup> [22]. Zaradi endotermne narave adsorpcije Nd<sup>3+</sup> in Sm<sup>3+</sup> je adsorpcija učinkovitejša pri višji temperaturi. Adsorpcija sledi kinetičnemu modelu psevdodrugega reda in ustreza Langmuirjevi adsorpcijski izotermi. Prav tako je Gok [22] ugotovil, da se končni pH raztopine zmanjšuje s povečanjem količine adsorbiranega Nd<sup>3+</sup> in Sm<sup>3+</sup>, in sicer zaradi osvoboditve vodikovih protonov s površine adsorbenta v vodno raztopino. To kaže, da sta ionska izmenjava in površinska tvorba kompleksov odgovorni za adsorpcijo Nd<sup>3+</sup> in Sm<sup>3+</sup> na površino Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(HA) nanodelcev. Največja desorpcija Nd<sup>3+</sup> in Sm<sup>3+</sup> s površine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(HA) nanodelcev je dosežena s spiranjem z raztopino HCl, in sicer znaša 98 % za Nd<sup>3+</sup> in 99 % za Sm<sup>3+</sup> kot posledica procesa kationske izmenjave med adsorbentom in desorpcijsko raztopino [22].

Za sintezo  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (PAEMFP) nanodelcev je Miraoui [26] sintetizirane magnetne maghemitne  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce funkcionaliziral »by grafting« s poli(aminoetilen N-metil 1-mravljinično kislino, 1-fosforno kislino) (PAEMFP). Sinteza  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev je izvedena s koprecipitacijo stehiometrične zmesi  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  v raztopini  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Tako dobljeni magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  je nakisan z dušikovo kislino  $\text{HNO}_3$ , ob dodatku  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  in acetona pa pri  $90^\circ\text{C}$  magnetit oksidira v maghemit  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [26]. Za sintezo PAEMFP je po obsevanju mešanice polietilenimina (PEI), fosforne kisline  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , mravljinčne kisline  $\text{CH}_2\text{O}_2$ , vode in  $\text{HCl}$  v mikrovalovno pečico dodan formaldehid in raztopina je spirana z vodo. Po izhlapevanju je z nastalim polimerom PAEMFP izvedena funkcionalizacija  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev »by grafting«, ki je potrjena s karakterizacijo FT-IR. Miraoui [26] je pokazal, da adsorpcija  $\text{Nd}^{3+}$  na  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (PAEMFP) nanodelce doseže ravnotežje po 30 minutah in da je največja adsorpcijska kapaciteta  $25\text{ mg/g}$  dosežena pri pH 6. Miraoui [26] je raziskoval desorpcijo  $\text{Nd}^{3+}$  s površine  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (PAEMFP) nanodelcev z uporabo raztopin  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Z uporabo  $\text{CH}_3\text{COOH}$  raztopine je po 60 minutah dosežena  $45\%$  učinkovitost desorpcije, po 120 minutah pa se učinkovitost desorpcije poveča na  $90\%$ .

Ashour [27] je sintetiziral  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetne nanodelce s koprecipitacijo iz  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  z raztapljanjem v vodi, segrevanjem, mešanjem v dušikovi atmosferi, dodajanjem raztopine amonijevega hidroksida in z večkratnim spiranjem z vodo. Analiza TEM kaže, da imajo magnetni  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanodelci povprečen radij  $12\text{ nm}$ , XRD pa kaže šest značilnih vrhov magnetita. Speker FT-IR potrjuje vibracije Fe–O, značilne za magnetit, in vibracije, značilne za površinske hidroksilne skupine. Sintetizirani  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanodelci so uporabni za adsorpcijo  $\text{La}^{3+}$  in  $\text{Gd}^{3+}$  iz vodnih raztopin. Adsorpcija ustreza Langmuirjevi adsorpcijski izoterma, največja adsorpcijska kapaciteta pa znaša  $50,7\text{ mg/g}$  za  $\text{La}^{3+}$  in  $67,1\text{ mg/g}$  za  $\text{Gd}^{3+}$  [27]. Visoka učinkovitost desorpcije  $99\%$   $\text{La}^{3+}$  in  $\text{Gd}^{3+}$  s površine  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanodelcev je dosežena z uporabo  $0,5\text{ M HNO}_3$  raztopine [27].

Ashour [28] je raziskoval  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Cys) nanodelce za odstranitev  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  in  $\text{Y}^{3+}$  iz vodnih raztopin. V ta namen so  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanodelci, sintetizirani s koprecipitacijo iz  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , z raztapljanjem v vodi, segrevanjem, mešanjem v dušikovi atmosferi, dodajanjem raztopine amonijevega hidroksida in po večkratnem spiranju z vodo funkcionalizirani z L-cisteinom (Cys). Slike TEM sintetiziranih  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Cys) nanodelcev kažejo monodisperzno strukturo s povprečnim premerom delcev  $12\text{ nm}$  brez aglomeracije. Analiza EDX kaže, da so v vzorcih glavne sestavine železo, kisik in žveplo, analiza XRD pa prikazuje pet značilnih vrhov, ki ustrezajo magnetitu, kar kaže, da funkcionalizacija ne povzroči spremembe faze. Uspešno funkcionalizacijo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanodelcev z L-cisteinom potrjujeta analiza TGA in spektroskopija FT-IR. Spektri FT-IR kažejo Fe–O spinelne strukture, kar kaže na nastanek delcev, ter na prisotnost vezi N–H, C=O in COO. SH skupina, značilna za L-cistein, izgine v  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Cys) nanodelcih zaradi vezave Cys molekul na površino  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanodelcev s kovalentno Fe–S vezjo. Največja adsorpcijska kapaciteta znaša  $71,5\text{ mg/g}$  za  $\text{La}^{3+}$ ,  $145,5\text{ mg/g}$  za  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $64,5\text{ mg/g}$  za  $\text{Gd}^{3+}$  in  $13,6\text{ mg/g}$  za  $\text{Y}^{3+}$  pri pH 6 po 15 minutah adsorpcije. Adsorpcija sledi kinetičnemu modelu psevdo drugega reda in ustreza Langmuirjevi adsorpcijski izoterma. Posneti so spektri FT-IR sistemov  $\text{RZE}^{3+}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Cys), kjer je razvidno, da so vrhovi terciarnih aminov in C=O doseženi pri drugih valovnih dolžinah kot pri  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Cys) nanodelcih zaradi interakcije med karboksilatnimi in amino skupinami v Cys in  $\text{RZE}^{3+}$  [28]. Visoka učinkovitost desorpcije od  $85\%$  do  $90\%$  za  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  in  $\text{Y}^{3+}$  s površine  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Cys) nanodelcev je dosežena z uporabo  $0,1\text{ M HNO}_3$  [28].

Za odstranitev  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  in  $\text{Y}^{3+}$  iz vodnih raztopin je Ashour [29] raziskoval  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{CA})$  nanodelce. Pripravljeni  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  so funkcionalizirani s citronsko kislino (CA). Slike TEM  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{CA})$  nanodelcev kažejo sferične delce. Analiza XRD pa kaže pet značilnih vrhov, ki ustrezajo magnetitu, kar kaže, da funkcionalizacija ne povzroči spremembe faze. Iz spektrov FT-IR je razvidno, da so vibracije karbociklične funkcionalne skupine C=O pri CA dosežene pri nižjem valovnem številu, kot so pri  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{CA})$  nanodelcih. Simetrično raztezanje  $\text{COO}^-$  skupine, značilne za CA, je prav tako pri nižjem valovnem številu, kar potrjuje uspešno funkcionalizacijo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  s CA. Termogrami TGA nanodelcev  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{CA})$  kažejo, da pri segrevanju do  $200^\circ\text{C}$  znaša izguba mase približno 1 %, nad  $200^\circ\text{C}$  pa okoli 8,8 %. TGA potrjuje funkcionalizacijo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  s CA. Največja adsorpcijska kapaciteta znaša 32,5 mg/g za  $\text{La}^{3+}$ , 41 mg/g za  $\text{Nd}^{3+}$ , 52 mg/g za  $\text{Gd}^{3+}$  in 35,8 mg/g za  $\text{Y}^{3+}$  pri pH 7 [29]. Adsorpcija sledi kinetičnemu modelu psevdodrugega reda in ustreza Langmuirjevi adsorpcijski izotermi. Visoka učinkovitost desorpcije, nad 85 % za  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  in  $\text{Y}^{3+}$  s površine  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{CA})$  nanodelcev, je dosežena z uporabo 0,5 M  $\text{HNO}_3$  raztopine [29].

Yesiller [30] je preučeval ničvalentne  $\text{Fe}^0$  nanodelce. Za sintezo je  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  raztopljen v etanolu in vodi, nato pa je celotna raztopina mešana v ultrazvočnem stresalniku. Po dodatku raztopine  $\text{NaBH}_4$ , mešanju in filtraciji je dobljena oborina trikrat sprana z etanolom in nato sušena v pečici. Karakterizaciji SEM in TEM potrjujeta značilno verižno strukturo. Popolna adsorpcija  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{Yb}^{3+}$  iz vodnih raztopin z  $\text{Fe}^0$  nanodelci je dosežena pri pH 3, začetni koncentraciji 100 mg/L po času adsorpcije 30 minut [30].

Yesiller [30] je preučeval kompozitne  $\text{Fe}^0/\text{Al}$  nanodelce za adsorpcijo  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{Yb}^{3+}$  iz vodnih raztopin. Za sintezo  $\text{Fe}^0/\text{Al}$  nanodelcev je  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  raztopljen v raztopini EtOH in vode. Po dodatku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sledi stresanje, dodajanje raztopine  $\text{NaBH}_4$ , mešanje, filtriranje, večkratno spiranje z etanolom in sušenje [30]. Slike SEM kažejo, da imajo  $\text{Fe}^0/\text{Al}$  nanodelci podobno verižno strukturo kot  $\text{Fe}^0$  nanodelci, vendar so  $\text{Fe}^0/\text{Al}$  nanodelci prisotni tudi v disperzni obliki. Maksimalna adsorpcijska učinkovitost pri začetni koncentraciji RZE<sup>3+</sup> 100 mg/L in po času adsorpcije 30 minut znaša 75,85 % pri pH 6 za  $\text{La}^{3+}$ , 89,88 % pri pH 3 za  $\text{Nd}^{3+}$ , 93,46 % pri pH 3 za  $\text{Gd}^{3+}$ , 96,23 % pri pH 3 za  $\text{Ho}^{3+}$ , 83,74 % pri pH 3 za  $\text{Ce}^{3+}$ , 94,86 % pri pH 3 za  $\text{Sm}^{3+}$ , 95,98 % pri pH 3 za  $\text{Tb}^{3+}$ , 96,46 % pri pH 3 za  $\text{Er}^{3+}$ , 88,09 % pri pH 3 za  $\text{Pr}^{3+}$ , 95,36 % pri pH 3 za  $\text{Eu}^{3+}$ , 96,36 % pri pH 3 za  $\text{Dy}^{3+}$  in 97,10 % pri pH 3 za  $\text{Yb}^{3+}$  [30].

Za odstranitev  $\text{Gd}^{3+}$  iz vodne raztopine so učinkovito uporabljeni  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{TMS-EDTA})$  nanodelci [11]. Nanodelci  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  so na površini funkcionalizirani z N-[(3-trimetoksisilil)propil] etilendiamin triocetno kislino (TMS-EDTA). Za sintezo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanodelcev je uporabljena mešanica etilenglikola in n-oktilamina (NOA),  $\text{FeCl}_3$  in Milli-Q vode, kjer so po reakciji dobljeni  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanodelci odstranjeni iz reakcijske zmesi z magnetom, sprani z acetonom in posušeni. Po raztapljanju tako dobljenih  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  v MeOH je dodan TMS-EDTA skupaj z nekaj kapljicami ledocetne kisline. Nanodelci  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{TMS-EDTA})$  so odstranjeni iz reakcijske zmesi z magnetom ali centrifugo ter sprani z vodo in acetonom. Analiza TEM  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{TMS-EDTA})$  nanodelcev kaže sferične oblike s povprečnim premerom 10,5 nm. Spektri FT-IR kažejo, da je območje vibracij razširjeno in premaknjeno zaradi tvorbe Si-O-Fe vezi. Največja adsorpcijska kapaciteta  $\text{Gd}^{3+}$  iz vodne raztopine je 113 mg/g pri pH 6,3. Desorpcijo  $\text{Gd}^{3+}$  s površine  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{TMS-EDTA})$  nanodelcev z uporabo raztopine 1 M HCl je 98 % in je končana že po 5 minutah pri pH 3 [11].

Dubey & Grandhi sta v [31] predstavila adsorpcijo  $Y^{3+}$  z  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelci. V ta namen so sintetizirani  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelci iz železovega oksalat dehidrata, ki je dobljen iz  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in raztopine natrijevega oksalat dihidrata, po večkratnem spiranju z  $\text{dH}_2\text{O}$  in etanolom. Po kalcinaciji dobljeni  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelci so velikosti 30,22 nm, kar je pokazala analiza XRD. Spektri FT-IR  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev kažejo vibracije v nižjem frekvenčnem območju, kar potrjuje nastanek maghemita in nekaj vrhov z nizko intenziteto v višje frekvenčnem območju, kar potrjuje prisotnost OH skupine. Iz spektrov FT-IR nanodelcev z adsorbiranimi  $\text{RZE}^{3+}$  (sistem  $Y^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) so vidni premiki pozicij vrhov vibracij glede na valovno število, spreminjanje intenzitete in širine vrhov, kar potrjuje prisotnost kontakta med maghemitom in  $Y^{3+}$  [31]. Analiza SEM prikazuje razliko v teksturi med  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelci in sistemom  $Y^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zaradi adsorpcije  $Y^{3+}$  na nano maghemitu. Najvišja absorpcijska kapaciteta  $Y^{3+}$  iz vodne raztopine z  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelci je dosežena pri pH 6,9, in sicer znaša 13,5 mg/g pri začetni koncentraciji 3,6 mg/L  $Y^{3+}$  in pri sobni temperaturi, medtem ko je ravnotežje doseženo po 50 minutah [31]. Adsorpcija sledi kinetičnemu modelu psevdo drugega reda in ustreza Langmuirjevi adsorpcijski izotermi. Dubey & Grandhi [31] sta raziskovala desorpcijo  $Y^{3+}$  s površine  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev v  $\text{dH}_2\text{O}$  pri pH 7 in pri različnih temperaturah. Ugotovila sta, da je največji odstotek desorpcije 1,9 % dosežen pri 50 °C. Izredno nizek odstotek desorpcije kaže, da je adsorpcija  $Y^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce nepovratna zaradi močne vezave med obema fazama.

Galhoum je v literaturi [32] predstavil  **$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{citosan}(\text{Cys})$**  nanodelce za adsorpcijo  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{Yb}^{3+}$  iz vodnih raztopin. Citosan se obori v alkalnih pogojih hkrati s sintezo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanodelcev, ki je produkt reakcije med solmi  $\text{FeSO}_4$  in  $\text{FeCl}_3$ . Po kapljičnem dodajanju NaOH, so dobljeni  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{citosan}$  nanodelci funkcionalizirani z epiklorohidrinom kot premreževalnim sredstvom. Vsak nezreagirani epiklorohidrin se med intenzivnim spiranjem z  $\text{dH}_2\text{O}$  odstrani. Po funkcionalizaciji s cisteinom (Cys) se sintetizirajo  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{citosan}(\text{Cys})$  nanodelci. Strukturne, površinske in magnetne lastnosti  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{citosan}(\text{Cys})$  nanodelcev so raziskovane z analizami EDXS, FT-IR, XRD in TEM. Elementna analiza EDXS kaže povečane vsebnosti elementov C, H, N in S in tako potrjuje uspešno funkcionalizacijo  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{citosan}$  nanodelcev s cisteinom preko epiklorohidrina. Absorpcijski vrhovi v spektru FT-IR ustrezajo razteznim vibracijam  $\text{Fe-O}$  v  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{N-H}$  in  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  v citosanu in karboksilatne skupine  $\text{COO}^-$  v cisteinu. Različni vrhovi analize XRD vzorca  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{citosan}(\text{Cys})$  potrjujejo obstoj  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  s spinelno strukturo z magnetnimi lastnostmi, primernimi za magnetno ločevanje in obnovo  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{citosan}(\text{Cys})$  nanodelcev. Slike TEM prikazujejo sferično morfologijo in porazdelitev v posamezne razrede nanodelcev: 7–10 nm za manjše in 20–25 nm za večje nanodelce. Za nanodelce je značilna delna aglomeracija, tako da je povprečni premer delcev od 150 nm do 250 nm. Največja dosežena adsorpcijska kapaciteta  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{citosan}(\text{Cys})$  nanodelcev za adsorpcijo  $\text{RZE}^{3+}$  iz vodnih raztopin znaša 17,0 mg/g za  $\text{La}^{3+}$ , 17,1 mg/g za  $\text{Nd}^{3+}$  in 18,4 mg/g za  $\text{Yb}^{3+}$  pri pH 5 in pri temperaturi 47 °C [32]. Adsorpcija sledi kinetičnemu modelu psevdo drugega reda in ustreza Langmuirjevi adsorpcijski izotermi. Galhoum [32] je dosegel desorpcijo >90 % za  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  in  $\text{Yb}^{3+}$  s površine  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{citosan}(\text{Cys})$  nanodelcev, in sicer z reakcijo med  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in tiourejo  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , nakisano z nekaj kapljicami raztopine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Adsorpcijska kapaciteta adsorbenta se po štirih zaporednih ciklih adsorpcija/desorpcija rahlo zmanjša [32].



Hibridne magnetne **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/citosan(DETA)** nanodelce je preučeval Mahfouz [33]. Mešanica citosana, raztopljenega v raztopini očetne kisline, soli FeSO<sub>4</sub> in FeCl<sub>3</sub> je oborjena z dodatkom NaOH po kapljicah ob mešanju. Po dodatku pripravljene alkalne raztopine epiklorohidrina sledi segrevanje zmesi, mešanje in spiranje z vodo, da se odstrani nezreagirani epiklorohidrin. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/citosan nanodelci so funkcionalizirani z dietilentriaminom (DETA) v dveh korakih. V prvem koraku je citosan dispergirani v mešanici EtOH in vode, k suspenziji je dodan epiklorohidrin med mešanjem, produkt pa je filtriran in spiran trikrat zapored z EtOH in vodo. V drugem koraku pa je produkt dispergirani v mešanici EtOH in vode, po mešanju z DETA pa sledi filtriranje, spiranje z EtOH in vodo ter sušenje končnega produkta. Sintetizirani Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/citosan(DETA) nanodelci so primerni za adsorpcijo Nd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> in Yb<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin [34]. Elementna analiza kaže povečanje vsebnosti N v Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/citosan(DETA) nanodelcih, kar dokazuje učinkovitost funkcionalizacije. Prisotnost magnetita potrjuje analiza XRD. Analiza FT-IR kaže, da je DETA nadomestil več kot 90 % dušika na zamreženem citosanu. Slike TEM kažejo velikosti nanodelcev od 10 nm do 30 nm. Maksimalna adsorpcijska kapaciteta pri pH 5 znaša 50 mg/g za Nd<sup>3+</sup>, 51,5 mg/g za Dy<sup>3+</sup> in 51,5 mg/g za Yb<sup>3+</sup>. Adsorpcija sledi kinetičnemu modelu psevdo drugega reda in ustreza Langmuirjevi adsorpcijski izotermi. Nd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> in Yb<sup>3+</sup> so 90 % desorbirani s površine nanodelcev z uporabo tioureje, nakisane z nekaj kapljicami raztopine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [32][34].

**Magnetni GMZ-bentonit** je pripravljen iz disperzije GMZ-bentonita v raztopini, ki vsebuje FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O in FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O in ji je po kapljicah dodana raztopina NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O [35]. Spektri FT-IR sintetiziranih magnetnih GMZ-bentonit nanodelcev kažejo adsorpcijske vrhove, ki ustrezajo vibracijam OH, H<sub>2</sub>O, Al–O–Si, Al–Al–OH, Si–O–Si, Al–Si, Si–O in Fe–O. Analiza SEM kaže kosmičasto površino nanodelcev pri masnem razmerju bentonita in železovega oksida 10 : 1, oziroma cvetno strukturo pri masnem razmerju bentonita in železovega oksida 1,5 : 1. ζ-potencial magnetnega GMZ-bentonita se z naraščanjem pH zmanjšuje. Adsorpcijska kapaciteta magnetnega GMZ-bentonita pri pH 6,5 in vsebnosti adsorbatov 1,0 g/L znaša 18,4 mg/g za La<sup>3+</sup>, 26,1 mg/g za Eb<sup>3+</sup> in 71,4 mg/g za Yb<sup>3+</sup>. Adsorpcija sledi kinetičnemu modelu psevdo drugega reda in ustreza Langmuirjevi adsorpcijski izotermi. La<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> in Yb<sup>3+</sup> je mogoče desorbirati s površine magnetnega GMZ-bentonita z uporabo 0,5 M HCl raztopine in 0,5 M NaCl [35]. Z uporabo HCl je lahko dosežena celotna desorpcija Eu<sup>3+</sup> z nanodelcev, vendar ponovna uporaba le-teh po desorpciji ni zadovoljiva. Nanodelci se namreč popolnoma raztopijo [35]. Regeneracija Eu<sup>3+</sup> z 0,5 M raztopino NaCl se z 92,6 % v prvem ciklu zmanjša na 84,3 % v tretjem ciklu.

Qiu [36] je raziskoval **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>(P507)** nanomaterial za adsorpcijo Y<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin. Za pripravo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>(P507) nanodelcev je treba zmešati tetraetoksisilan (TEOS), nekaj kapljic mravljinčne kisline in dH<sub>2</sub>O. Med mešanjem je dodana raztopina EtOH, ki vsebuje monoetilheksilfosfonsko kislino mono-(2-etilheksil) ester (P507). Po dodatku Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> v raztopino sledi sonikacija in s pomočjo razredčenega amonijaka hitro nastane gel. Po izhlapevanju, spiranju z vodo in sušenju nastanejo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>(P507) nanodelci. Spektri FT-IR kažejo C–H raztezne vibracije CH<sub>3</sub> in P(O)OH vibracije. Slike SEM potrjujejo porozni učinek funkcionaliziranega P507 v hibridnem materialu. Izguba mase nanodelcev, določena s TGA, kaže razgradnjo organskih skupin v P507. Največja adsorpcijska kapaciteta Y<sup>3+</sup> je 7,34 mg/g pri pH 4 in začetni koncentraciji adsorbata 0,32 mmol/L. Adsorpcija sledi kinetičnemu modelu psevdo drugega reda in ustreza Langmuirjevi adsorpcijski izotermi [36]. Raziskave desorpcije Y<sup>3+</sup> s površine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>(P507) nanomateriala z uporabo 0,2 M in 0,02 M etilendiamintetraočetne kisline (EDTA) in 0,67 M HCl kažejo, da je najprimernejši reagent za desorpcijo 0,67 M HCl, saj omogoča 95,7 % desorpcijo [36].



Dupont [37] je preučeval **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>(TMS-EDTA)** nanodelce za adsorpcijo Nd<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin. Magnetni Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanodelci, pripravljene z modificirano Stöberjevo sol-gel metodo, so funkcionalizirani z N-[(3-trimetoksisilil) propil] etilendiamin triacetno kislino (TMS-EDTA). V segreto zmes etilenglikola in n-oktilamina (NOA) je počasi dodana raztopina Fe<sup>3+</sup> in je nadalje segrevana. Oborjeni delci, ločeni iz reakcijske zmesi z magnetom, so večkrat sprani z acetonom. Po sušenju se Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(NOA) nanodelci dispergirajo v EtOH, dodana sta še NH<sub>3</sub> in TEOS, da se pridobi SiO<sub>2</sub> lupina. Po centrifugiranju, spiranju z vodo in acetonom so dobljeni Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanodelci, ki so funkcionalizirani s TMS-EDTA. Ta postopek silanizacije se začne z nastavitvijo pH s HCl na 4,5 in dispergiranjem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanodelcev v MeOH/H<sub>2</sub>O ter z dodajanjem TMS-EDTA skupaj z nekaj kapljicami ledocetne kisline. Oborjeni Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>(TMS-EDTA) nanodelci so iz reakcijske zmesi ločeni z magnetom, sprani z vodo in acetonom ter posušeni. Slike TEM sintetiziranih Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>(TMS-EDTA) nanodelcev kažejo povprečen premer delcev 24 nm. Najvišja adsorpcijska kapaciteta za Nd<sup>3+</sup> je 17,0 mg/g pri pH 6 [37]. Dobljena 94 % desorpcija Nd<sup>3+</sup> s površine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>(TMS-EDTA) nanodelcev je dosežena z raztopino HCl pri pH 1,5 [37].

Wu je v literaturi [38] predstavil magnetne kompozitne **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-Cl(P507)** nanodelce za adsorpcijo La<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin. Priprava teh nanodelcev zajema štiri korake: (i) saponifikacija 2-etilheksil fosfonične kisline mono-2-etilheksila (P507), da se z mešanjem P507 in natrijevega hidroksida v toluenu dobi Na-P507, (ii) sinteza magnetnega Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> jedra s hidrotermalno metodo in enkapsulacija v amorfnu siliko s sol-gel postopkom, da se sintetizirajo jedro@lupina Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanodelci, (iii) modifikacijo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanodelcev s pomočjo 3-kloropropiltrioksisilana v brezvodnem etanolu za nastanek prašnih delcev Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-Cl, (iv) funkcionalizacija Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-Cl z Na-P507 za Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-Cl(P507) nanodelce. Analizi FT-IR in XPS potrjujeta funkcionalne skupine P=O, ki imajo pomembno vlogo pri adsorpciji RZE<sup>3+</sup> [38]. Za dosego največje adsorpcijske kapacitete 55,9 mg/g za La<sup>3+</sup> je optimalni pH 5,5. Adsorpcija sledi kinetičnemu modelu drugega reda in ustreza Langmuirjevi adsorpcijski izotermi [38]. Wu [38] je raziskoval desorpcijo La<sup>3+</sup> s površine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-Cl(P507) nanodelcev in ugotovil, da je izgubljenega regeneriranega La<sup>3+</sup> le 0,18 % po desorpciji. Tako nizka količina La<sup>3+</sup> v vodni raztopini po desorpciji je indikator, da se izguba regeneriranega La<sup>3+</sup> lahko prezre [38].

Basualto je v literaturi [39] predstavil adsorpcijo La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> in Nd<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin z **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>(CYANEX 272)** nanodelci, kjer je magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) prevlečen z oleinsko kislino (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>) in funkcionaliziran z bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinsko kislino (CYANEX 272). Za sintezo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodelcev je raztopina Fe<sup>3+</sup> in Fe<sup>2+</sup> mešana v inertni dušikovi atmosferi, ogrevana in po dodatku raztopine NH<sub>4</sub>OH dobljena oborina dekantirana z magnetom in sprana večkrat z dH<sub>2</sub>O, dobljeni Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodelci pa so posušeni [39]. Po stabilizaciji z oleinsko kislino pa je izvedena funkcionalizacija s CYANEX 272. Spektri FT-IR nanodelcev Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>(CYANEX 272) kažejo značilne vrhove za prisotnost CH<sub>2</sub>, CH, P=O, C-O-P in P-O. Slike SEM in TEM potrjujejo znatno aglomeracijo nanodelcev, vendar analiza TEM kaže, da aglomerirani nanodelci ne izgubijo svoje individualnosti, za katero je značilno jedro v velikosti 10 nm in organska prevleka. Analiza TGA razkriva, da se pri zviševanju temperature pojavljajo neenakomerne izgube mase, kar pomeni, da je izguba mase verjetno posledica sproščanja plinov pri dekompoziciji organskega materiala, povezanega s fizično adsorpcijo ekstrakta na magnetne nanodelce in nato še s kemisorpcijo oleinske kisline. Analiza VSM kaže, da so sintetizirani nanodelci superparamagnetni. Najvišja adsorpcijska kapaciteta z Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>(CYANEX 272) nanodelci znaša 14,4 mg/g za La<sup>3+</sup>, 12 mg/g za Ce<sup>3+</sup>, 11,6 mg/g za Pr<sup>3+</sup> in 13,2 mg/g za Nd<sup>3+</sup> [39].

Almeida [40] je raziskoval **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>(EAPS/DTPA)** nanodelce za adsorpcijo Nd<sup>3+</sup> in La<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin. Nanodelci Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>(EAPS/DTPA) so pripravljani v zaporednih korakih, od koprecipitacije Fe(OH)<sub>2</sub>/Fe(OH)<sub>3</sub>, silanizacije s TEOS z uporabo sol-gel metode in s funkcionalizacijo z zaporednim dodatkom etilendiaminpropiltrimetoksisilana (EAPTMS) in dietilentriaminpentaocetnega anhidrida (DTPA). Spektri FT-IR kažejo prisotnost N–N, C–H, Si–O–Si, Fe–O in CO<sub>2</sub>. Slike TEM kažejo precej enakomerno porazdelitev velikosti jedra približno 12 nm, kar ustreza nanodelcem kristalnega magnetita. Z analizo DLS je določen hidrodinamični premer Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>(EAPS/DTPA) nanodelcev, ki v povprečju znaša 44 nm. Najvišja adsorpcijska kapaciteta znaša 62 mg/g za La<sup>3+</sup> in 28 mg/g za Nd<sup>3+</sup> z uporabo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>(EAPS/DTPA) nanodelcev [40].

Zhang je v literaturi [41] predstavil **Fe<sup>0</sup>@SiO<sub>2</sub>@PA/SiO<sub>2</sub>(DTPA)** nanodelce za adsorpcijo La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> in Ho<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin. Za sintezo nanodelcev so najprej ničvalentni Fe<sup>0</sup> nanodelci, ki predstavljajo jedro, obdani z lupino iz SiO<sub>2</sub> z modificiranim sol-gel postopkom, kjer je kot prekursor uporabljen tetraetil ortosilikat (TEOS), kot katalizator pa amonijak (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O). Potem so molekule poli (alilamin)hidroklorida (PA) delno vtisnjene v drugo plast SiO<sub>2</sub>, ki je sintetizirana iz tetrametoksisilana (TMOS) s titracijo z alkalnim karboksietilsilanetriolom (CEST). Nato so molekule dietilentriamin-pentaacetične kisline (DTPA) direktno povezane s kovalentnimi vezmi na primarne amino skupine dvojno obloženih magnetnih nanodelcev, in sicer z aktiviranjem 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiimida (EDC) karboksilnih skupin. Spektri FT-IR nanodelcev Fe<sup>0</sup>@SiO<sub>2</sub>@PA/SiO<sub>2</sub>(DTPA) potrjujejo uspešno funkcionalizacijo z DTPA. Analiza VSM potrjuje magnetne lastnosti Fe<sup>0</sup>@SiO<sub>2</sub>@PA/SiO<sub>2</sub>(DTPA) nanodelcev. Največja adsorpcijska kapaciteta znaša 0,1 mg/g za La<sup>3+</sup>, 0,2 mg/g za Ce<sup>3+</sup>, 0,4 mg/g za Pr<sup>3+</sup>, 0,65 mg/g za Nd<sup>3+</sup>, 1,3 mg/g za Sm<sup>3+</sup>, 1,4 mg/g za Tb<sup>3+</sup>, 1,5 mg/g za Eu<sup>3+</sup>, 1,7 mg/g za Gd<sup>3+</sup> in Ho<sup>3+</sup> in 1,85 mg/g za Dy<sup>3+</sup> pri pH 3 in pri sobni temperaturi. Interakcija RZE<sup>3+</sup> z Fe<sup>0</sup>@SiO<sub>2</sub>@PA/SiO<sub>2</sub>(DTPA) nanodelci sledi kinetiki psevdo drugega reda [41].

Liu [42] je predstavil **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C<sub>18</sub>@citosan(DETA)** nanodelce za adsorpcijo Dy<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> in Er<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodelci so pripravljani iz FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O in natrijevega acetata (NaAc). Silanizacija je izvedena z oktadeciltrietoksisilanom in nato pomešana s citosansko raztopino z dodatkom raztopine natrijevega tripolifosfata po kapljicah ob konstantnem mešanju. Postopna funkcionalizacija je opravljena z epiklorohidriom in dietilentriaminom (DETA). Spektri FT-IR nanodelcev Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C<sub>18</sub>@citosan(DETA) kažejo prisotnost Fe–O, O–Si–C, C–O–C in P=O. Slike TEM potrjujejo, da so Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> delci prevlečeni z modificiranim citosanom. Stopnja funkcionalizacije je ocenjena z analizo TGA v atmosferi dušika. Skupna izguba mase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C<sub>18</sub>@citosan(DETA) nanodelcev je 16 % zaradi izparevanja vode, kar potrjuje pričakovano hidrofilnost nanodelcev (< 140 °C), depolimerizacijo in razkroj citosana (od 140 °C do 550 °C) ter termični razkroj organskega preostanka (med 550 °C in 700 °C). Najvišja adsorpcijska sposobnost Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C<sub>18</sub>@citosan(DETA) nanodelcev znaša 28,3 mg/g za Dy<sup>3+</sup>, 27,1 mg/g za Nd<sup>3+</sup> in 30,6 mg/g za Er<sup>3+</sup> pri pH 7 in temperaturi 25 °C [42]. Adsorpcija sledi kinetičnemu modelu psevdo drugega reda in ustreza Langmuirjevi adsorpcijski izotermi.

Yang je v literaturi [43] obravnaval **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HA** magnetne nanodelce za adsorpcijo Eu<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin. Nanodelci magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) predstavljajo jedro, lupino nanodelca pa predstavlja naravni kislinski polimer C<sub>187</sub>H<sub>186</sub>O<sub>89</sub>N<sub>9</sub>S (HA). Z metodo koprecipitacije so Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HA nanodelci pripravljani iz FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O in FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>OH raztopine in NaCl, ki vsebuje HA. Spekter FT-IR Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HA kaže prisotnost vezave Fe–O in vsi značilni vrhovi HA so prisotni tudi v spektru Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HA, kar kaže na to, da HA obdaja površino Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> jedra. Iz primerjave analize XRD za Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodelcev in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HA je razvidno, da lupina HA ne spremeni kubične strukture Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> jeder. Slike TEM potrjujejo, da HA lupina bistveno izboljša disperzijo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HANanodelcev v raztopini. Meritve ζ-potenciala kažejo, da HA uspešno obdaja površino Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Najvišja adsorpcijska kapaciteta Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HA znaša 0,07 mmol/g za Eu<sup>3+</sup> pri pH 5 in pri sobni temperaturi. Adsorpcija ustreza Langmuirjevi adsorpcijski izotermi. Desorpcijska izoterma leži višje od adsorpcijske izoterme, kar kaže na ireverzibilno adsorpcijo in prevladujočo močno kemično adsorpcijo [43].

V tabeli 1-2 so prikazani raziskani magnetni nanomateriali za adsorpcijo RZE<sup>3+</sup>.

Tabela 1-2. Magnetni nanomateriali za adsorpcijo RZE<sup>3+</sup>

Magnetni nanodelci	Adsorbirani RZE <sup>3+</sup>	Vir
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (HA)	Nd, Sm	[22]
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PAEMFP)	Nd	[26]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	La, Gd	[27]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Cys)	La, Nd, Gd, Y	[28]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (CA)	La, Nd, Gd, Y	[29]
Fe <sup>0</sup>	La, Nd, Gd, Ho, Ce, Sm, Tb, Er, Pr, Eu, Dy, Yb	[30]
Fe <sup>0</sup> /Al	La, Nd, Gd, Ho, Ce, Sm, Tb, Er, Pr, Eu, Dy, Yb	[30]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (TMS-EDTA)	Gd	[11]
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y	[31]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /citosan(Cys)	La, Nd, Yb	[32]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /citosan(DETA)	Yb, Dy, Nd	[34]
Magnetni GMZ-bentonit	La, Eu, Yb	[35]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> (P507)	Y	[36]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> (TMS-EDTA)	Nd	[37]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -Cl(P507)	La	[38]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> (CYANEX 272)	La, Ce, Pr, Nd	[39]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> (EAPS/DTPA)	La, Nd	[40]
Fe <sup>0</sup> @SiO <sub>2</sub> @PA/SiO <sub>2</sub> (DTPA)	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Eu, Gd, Ho, Dy	[41]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C <sub>18</sub> @chitosan(DETA)	Dy, Nd, Er	[42]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @HA	Eu	[43]

Nanomateriali za adsorpcijo RZE<sup>3+</sup> od Sc<sup>3+</sup> do Sm<sup>3+</sup> so zbrani v tabeli 1-3, od Eu<sup>3+</sup> do Lu<sup>3+</sup> pa v tabeli 1-4, kjer je poleg adsorpcijske kapacitete podana še učinkovitost desorpcije.

Tabela 1-3. Adsorpcija in desorpcija RZE<sup>3+</sup> od Sc<sup>3+</sup> do Sm<sup>3+</sup>

RZE <sup>3+</sup>	Nanomaterial	Kapaciteta adsorpcije (mg/g)	Učinkovitost desorpcije (%)	Vir	
Sc	SiO <sub>2</sub> /CL <sub>x</sub>	23,8	NaN	[20]	
	SiO <sub>2</sub> /citosan(DTPA)	85,4	NaN	[17]	
Y	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Cys)	13,6	85–90	[28]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (CA)	35,8	> 85	[29]	
	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,5	1,9	[31]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> (P507)	7,3	95,9	[36]	
La	oksidirani mwC	99,0	65	[19]	
	PAA/SiO <sub>2</sub>	232,6	98	[7]	
	SiO <sub>2</sub> /CL <sub>x</sub>	29,5	NaN	[20]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	50,7	99	[27]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Cys)	71,5	85–90	[28]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (CA)	32,5	> 85	[29]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /citosan(Cys)	17,0	> 90	[32]	
	magnetni GMZ-bentonit	18,4	NaN	[35]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> (CYANEX 272)	14,4	NaN	[39]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -Cl(P507)	55,9	> 98	[38]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> (EAPS/DTPA)	62,0	NaN	[40]	
	Fe <sup>0</sup> @SiO <sub>2</sub> @PA/SiO <sub>2</sub> (DTPA)	0,1	NaN	[41]	
	Ce	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> (CYANEX 272)	12,0	NaN	[39]
		Fe <sup>0</sup> @SiO <sub>2</sub> @PA/SiO <sub>2</sub> (DTPA)	0,2	NaN	[41]
Pr	SiO <sub>2</sub> (o-CMCH)	23,0	NaN	[4]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> (CYANEX 272) MNPs	11,6	NaN	[39]	
	Fe <sup>0</sup> @SiO <sub>2</sub> @PA/SiO <sub>2</sub> (DTPA)	0,4	NaN	[[41]	
Nd	hibridni ALG/SiO <sub>2</sub>	135,6	99	[3]	
	SiO <sub>2</sub> (NPIA)	17,3	93	[8][9]	
	SiO <sub>2</sub> /citosan(EDTA)	24,1	97	[14]	
	SiO <sub>2</sub> /citosan(DTPA)	34,6	98	[14]	
	SiO <sub>2</sub> (o-CMCH)	30,0	100	[4]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (HA)	323,0	98	[22]	
	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PAEMFP)	25,0	90	[26]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Cys)	145,5	85–90	[28]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (CA)	41,0	> 85	[29]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /citosan(Cys)	17,1	> 90	[32]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /citosan(DETA)	50,0	> 90	[34]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> (TMS-EDTA)	17,0	94	[37]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> (CYANEX 272)	13,2	NaN	[39]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> (EAPS/DTPA)	28,0	NaN	[40]	
	Fe <sup>0</sup> @SiO <sub>2</sub> @PA/SiO <sub>2</sub> (DTPA)	0,7	NaN	[41]	
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C <sub>18</sub> @citosan(DETA)	27,1	NaN	[42]	
Pm	/	/	/	/	
Sm	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (HA)	370,0	99	[22]	
	SiO <sub>2</sub> @PVI(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	160,0	90	[21]	
	Fe <sup>0</sup> @SiO <sub>2</sub> @PA/SiO <sub>2</sub> (DTPA)	1,3	NaN	[41]	

Tabela 1-4. Adsorpcija in desorpcija RZE<sup>3+</sup> od Eu<sup>3+</sup> do Lu<sup>3+</sup>

RZE <sup>3+</sup>	Nanomaterial	Kapaciteta adsorpcije (mg/g)	Učinkovitost desorpcije (%)	Vir
Eu	PAA/SiO <sub>2</sub>	268,8	94	[7]
	SiO <sub>2</sub> (SBL)	281,0	85	[12]
	SiO <sub>2</sub> /CLx	24,3	NaN	[20]
	magnetni GMZ-bentonit	26,1	> 99	[35]
	Fe <sup>0</sup> @SiO <sub>2</sub> @PA/SiO <sub>2</sub> (DTPA)	1,5	NaN	[41]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @HA	10,6	NaN	[43]
Gd	SiO <sub>2</sub> (TMS-EDTA)	395,0	NaN	[11]
	TiO <sub>2</sub> (TMS-EDTA)	263,0	NaN	[11]
	Fe <sub>3</sub> O	67,1	99	[27]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Cys)	64,5	85–90	[28]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (CA)	52,0	> 85	[29]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (TMS-EDTA)	113,0	98 %	[11]
	Fe <sup>0</sup> @SiO <sub>2</sub> @PA/SiO <sub>2</sub> (DTPA)	1,7	NaN	[41]
Tb	PAA/SiO <sub>2</sub>	250,0	97	[7]
	Fe <sup>0</sup> @SiO <sub>2</sub> @PA/SiO <sub>2</sub> (DTPA)	1,4	NaN	[41]
Dy	oksidirani mwC	78,1	98	[19]
	SiO <sub>2</sub> (NPIA)	30,9	83	[8][9]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (MePhPTA)	125,5	99	[10]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /citosan(DETA)	51,5	> 90	[34]
	SiO <sub>2</sub> @PVI(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	150,0	90	[21]
	Fe <sup>0</sup> @SiO <sub>2</sub> @PA/SiO <sub>2</sub> (DTPA)	1,9	NaN	[41]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C <sub>18</sub> @citosan(DETA)	28,3	NaN	[42]
Ho	Fe <sup>0</sup> @SiO <sub>2</sub> @PA/SiO <sub>2</sub> (DTPA)	1,7	NaN	[41]
Er	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C <sub>18</sub> @citosan(DETA)	30,6	NaN	[42]
Tm	/	/	/	/
Yb	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /citosan(Cys)	18,4	> 90	[32]
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /citosan(DETA)	51,5	> 90	[34]
	magnetni GMZ-bentonit	71,4	NaN	[35]
Lu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> (MePhPTA)	129,8	99	[10]

Kljub že mnogim uspešnim nanomaterialom za adsorpcijo RZE<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin obstaja vedno večja potreba po novo sintetiziranih, zlasti magnetnih nanodelcih, ki bi omogočali enostavno in učinkovito adsorpcijo, desorpcijo in ponovno uporabo čim več različnih RZE<sup>3+</sup>.

### 1.3 Namen, hipoteze in cilji

Osnovni cilj magistrske naloge je sintetizirati na enostaven in ponovljiv način nove nanodelce za enostavno in učinkovito adsorpcijo kritičnih RZE<sup>3+</sup>, in sicer Tb<sup>3+</sup> in Dy<sup>3+</sup>, iz vodnih raztopin.

V ta namen je potrebno:

- izvesti sintezo novih stabiliziranih in funkcionaliziranih magnetnih nanodelcev za adsorpcijo RZE<sup>3+</sup>,

- izvesti karakterizacijo sintetiziranih nanodelcev:
  - opredelitev kemijskih vezi in skupin v nanodelcih s pomočjo infrardečega absorpcijskega spektra: infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR),
  - analizo uspešnosti funkcionalizacije nanodelcev s potenciometrično titracijo (PT),
  - analizo specifične površine in poroznosti nanodelcev z Brunauer, Emmett in Teller tehniko (BET),
  - analizo morfologije nanodelcev s presevno elektronsko mikroskopijo (TEM) in elementarno sestavo nanodelcev z energijsko disperzivno rentgensko spektroskopijo (EDXS),
  - analizo vpliva temperature na maso nanodelcev s termogravimetrično analizo (TGA),
  - analizo strukture nanodelcev z rentgensko praškovo difrakcijo (XRD),
  - analizo stabilnosti nanodelcev z meritvijo elektrolitskega  $\zeta$ -potenciala z metodo dinamičnega sipanja svetlobe (DLS),
  - analizo magnetnih lastnosti nanodelcev z magnetometrijo (VSM),
- izvesti adsorpcijo RZE<sup>3+</sup> s površine novo sintetiziranih magnetnih nanodelcev s pomočjo:
  - spektrofotometrije UV/VIS in
  - fluorescenčne spektroskopije,
- izvesti desorpcijo in preučiti možnost ponovne uporabe RZE in nanodelcev ter
- izvesti primerjavo dobljenih rezultatov z rezultati iz literature.

Postavljene hipoteze magistrske naloge so:

- uspešnost sinteze nanodelcev je odvisna od vstopnih kemikalij, reakcijskih pogojev, stabilizacije in funkcionalizacije,
- magnetni nanodelci so učinkoviti za adsorpcijo RZE<sup>3+</sup> zaradi enostavne separacije nanodelcev z zunanjim magnetnim poljem in
- učinkovitost adsorpcije in adsorpcijska kapaciteta sta odvisni od pogojev adsorpcije, adsorbenta in adsorbata.

Za uvodnim delom z opredelitvijo problema, pregledom literature, namenom, hipotezami in cilji naloge sledijo teoretične osnove. Najprej je podan pregled RZE od njihovih fizikalno-kemijskih lastnosti, odvisnosti držav od Kitajske do recikliranja RZE, potem sledi opis nanotehnologije in nanomaterialov ter metod za sintezo, funkcionalizacijo in karakterizacijo nanodelcev. Teoretične osnove so zaključene z adsorpcijo RZE<sup>3+</sup>, desorpcijo, regeneracijo RZE<sup>3+</sup> in regeneracijo ter ponovno uporabo nanodelcev. V tretjem poglavju je predstavljeno eksperimentalno delo, opravljeno v okviru magistrske naloge, od uporabljenih materialov do uporabljenih laboratorijskih metod ter zakonodaje na področju RZE in nanodelcev. Med uporabljenimi metodami so opisane metode sinteze magnetnih nanodelcev, metode karakterizacije, adsorpcija in metode za določevanje adsorpcijske učinkovitosti, desorpcije, regeneracije in ponovne uporabe. V četrtem poglavju so prikazani rezultati eksperimentalnega dela in njihova analiza ter primerjava z razpoložljivo literaturo. Primerjalna analiza postopno sintetiziranih nanodelcev pa je predstavljena v sedmem poglavju (Priloga).

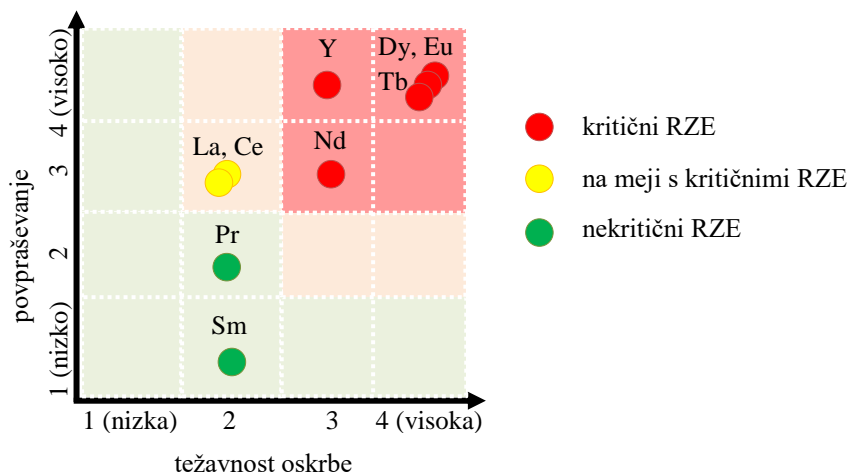
## 2 Teoretične osnove

Danes so RZE praktično nepogrešljivi pri razvoju zelenih tehnologij in visokokakovostnih proizvodov. Ker so rezerve RZE omejene v veliki meri na Kitajsko, potekajo številne raziskave za recikliranje RZE. V ta namen se med drugim za adsorpcijo  $RZE^{3+}$  iz vodnih raztopin vedno pogosteje uporabljajo nanomateriali. Glede na unikatne fizikalno-kemijske lastnosti RZE se sintetizirajo nanomateriali z različnimi metodami, karakteristike sintetiziranih nanomaterialov pa lahko določimo z ustreznimi metodami karakterizacije. Po adsorpciji  $RZE^{3+}$  z nanomateriali iz vodnih raztopin je pomembna še desorpcija  $RZE^{3+}$  z nanomaterialov. Za ponovno uporabo tako dobljenih RZE in nanomaterialov je potrebna ustrezna regeneracija RZE in nanomateriala.

### 2.1 Redkozemeljski elementi

RZE najdemo v zemeljski skorji v številnih oblikah, zlasti kot mineralne dodatke v metamorfnih in magmatskih kamninah [44]. Ker jih tehnično dolgo nismo bili sposobni rafinirati kot posamezne elemente in ker zaradi svoje reaktivnosti v naravi ne nastopajo kot elementarne kovine, so raziskovalci domnevali, da jih je malo. Od tod naziv redkozemeljski elementi [45]. RZE predstavljajo 17 % vseh elementov, ki jih najdemo v naravi [46].

Med RZE uvrščamo elemente tretje stranske skupine: skandij (Sc), itrij (Y) in 15 lantanoidov. Lantanoidi, kot so: lantan (La), cerij (Ce), praezodim (Pr), neodim (Nd), prometij (Pm) in samarij (Sm), spadajo med lažje RZE, medtem ko med težje RZE uvrščamo: evropij (Eu), gadolinij (Gd), terbij (Tb), disprozij (Dy), holmij (Ho), erbij (Er), tulij (Tm), iterbij (Yb) in lutecij (Lu). Elementi Y, Nd, Eu, Tb in Dy veljajo za ekonomsko najbolj kritične RZE, saj so v zemeljski skorji prisotni v manjših količinah, povpraševanje po njih pa je zaradi vedno večjih potreb po visoko kakovostnih proizvodih veliko, slika 2-1.



Slika 2-1. Kritični RZE

### 2.1.1 Fizikalno-kemijske lastnosti RZE in njihova uporaba

RZE so prehodne kovine v periodnem sistemu elementov in spadajo v tretjo stransko oziroma skandijevo skupino elementov. Sc, Y in La so po svoji elektronski strukturi elementi d-bloka, medtem ko so lantanoidi elementi f-bloka. Za atome lantanoidnih elementov je značilna posebna elektronska konfiguracija. Elektroni namreč ne polnijo zunanje orbitale, temveč globlje ležečo 4f-orbitalo, zaradi česar je zunanji videz vseh lantanoidov enak. Ker različno zapolnjena notranja 4f-orbitala nima velikega vpliva na njihove kemijske lastnosti, imajo RZE sorodne kemijske lastnosti [47].

Značilno oksidacijsko število RZE je +3. Prioritetna stabilna stanja so tista, ki imajo prazne, polovično ali polno zasedene orbitale; to so  $4f^0$  ( $\text{La}^{3+}$ ),  $4f^7$  ( $\text{Gd}^{3+}$ ) in  $4f^{14}$  ( $\text{Lu}^{3+}$ ). Nekateri RZE, kot so Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm, Yb pa kažejo še druga oksidacijska stanja [47]. Ce, Pr, Nd, Tb in Dy imajo tudi oksidacijsko število +4, medtem ko imajo Nd, Sm, Eu, Tm in Yb še oksidacijsko število +2. Ti oksidacijski števili sta posledica stabilnih elektronskih konfiguracij  $4f^0$  ( $\text{Ce}^{4+}$ ),  $4f^7$  ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$ ) in  $4f^{14}$  ( $\text{Yb}^{2+}$ ). Zaradi narave f-orbital, ki slabše senčijo elektrone na zunanji 6s-orbitali pred naraščajočim nabojem jedra, jedro močnejše privlači 6s-elektrone. Posledica tega privlaka med zunanjimi 6s-elektroni in nabojem jedra je ta, da se ionski radij z naraščajočim atomskim številom lantanoidov zmanjšuje. To posebnost elektronske konfiguracije imenujemo lantanoidna kontrakcija [47]. Posledica te kontrakcije je, da imajo trivalentni RZE podoben ionski radij kot  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  in  $\text{U}^{4+}$ , medtem ko ima dvovalentni  $\text{Eu}^{2+}$  ionski radij podoben ionskemu radiju  $\text{Sr}^{2+}$ . To pomeni, da se posamezni RZE lahko zamenjajo z elementom podobnega ionskega radija. Tako lahko RZE najdemo v kamninah, ki vsebujejo Ca, Th, U in Sr.

Lantanoidi so srebrnobeke kovine, ki se na zraku prevlečejo s plastjo oksida. So razmeroma mehki, trdota rahlo narašča z naraščajočim vrstnim številom. Imajo razmeroma visoka tališča in vrelišča. Kristalizirajo večinoma v najgostejšem heksagonalnem skladu. So reaktivni in v stiku z vodo in s šibkimi kislinami sproščajo vodik. So močno elektropozitivni s standardnimi potenciali  $E^0$  od  $-2,48$  V za La do  $-2,25$  V za Lu [48]. Pri sobni oziroma višjih temperaturah se nekateri lantanoidi vnamejo. Reagirajo s številnimi nekovinami, še zlasti pri povišani temperaturi, in tvorijo zlitine. Nekateri RZE so feromagnetni, torej je gostota magnetnega polja v RZE, ki smo ga postavili v magnetno polje, veliko večja od magnetnega polja izven te snovi. Spojine nekaterih RZE fluorescirajo v ultravijolični barvi.

Zaradi edinstvenih fizikalno-kemijskih lastnosti so RZE vgrajeni v izdelke sodobne tehnologije, ki so postali nepogrešljiv del našega vsakdanjika. Redkozemeljske elemente najdemo na primer v mobilnih telefonih, LCD-zaslonih, računalnikih, napravah za magnetno resonanco, vetrnih turbinah, akumulatorjih za električna vozila, kot katalizatorje pri predelavi nafte in pri sintezi umetnih snovi, kot fosforescirajoče snovi, v rentgenskih zaslonih in beli tehniki [46][49].



Uporaba posameznih RZE je prikazana v tabeli 2-1, kjer rdeča barva označuje največjo uporabo, modra barva pa označuje srednje veliko uporabo [44][50]-[53].

Tabela 2-1. Uporaba posameznih RZE

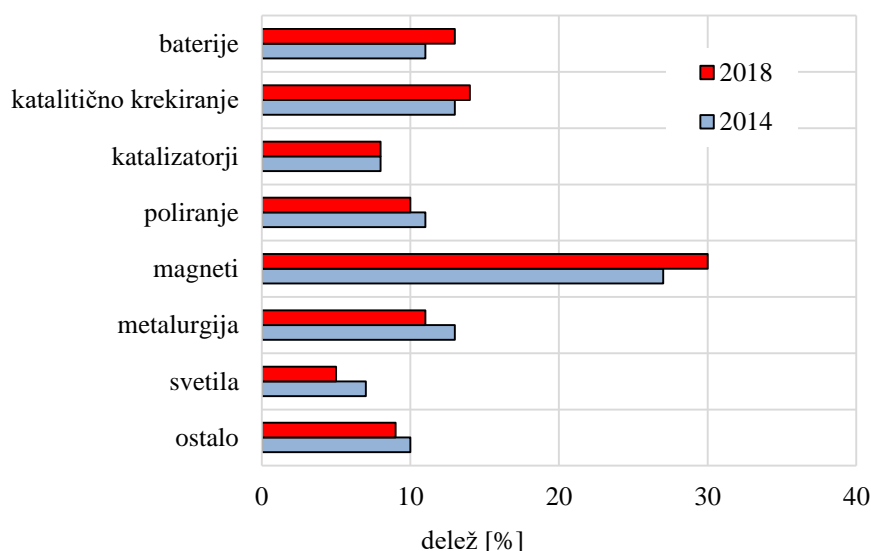
	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>Baterije</b>			■	■													
<b>Katalizatorji</b>			■	■	■												
<b>Keramika</b>	■	■		■	■	■	■	■	■			■		■			■
<b>Steklo</b>		■	■	■	■	■	■	■	■		■			■			■
<b>Poliranje</b>				■	■												
<b>Magneti</b>					■	■	■	■	■		■	■	■				
<b>Metalurgija</b>	■	■	■	■	■		■										■
<b>Svetila</b>	■	■	■	■	■			■	■	■	■	■	■	■	■		
<b>Ostalo</b>	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

Sc najpogosteje uporabljamo v metalurški industriji. Prav tako se uporablja pri izdelavi keramičnih materialov, v televizorjih in fluorescenčnih svetilih. Y najdemo v kirurških pripomočkih, v zdravilih za zdravljenje raka in artritisa. Uporablja se pri proizvodnji barvnih zaslonov, leč digitalnih fotoaparatorov, superprevodnikov in keramike. La se uporablja pri čiščenju odpadnih vod, rafiniranju nafte in za specialna jekla. Je nepogrešljiv pri proizvodnji optičnih stekel za kamere ter teleskope, baterij in hibridnih motorjev. Ce se uporablja pri proizvodnji katalitičnih pretvornikov za zmanjšanje škodljivih emisij v motorjih z notranjim zgorevanjem. Prav tako se uporablja kot polirno sredstvo računalniških čipov in stekla. Pr se uporablja za izdelavo magnetov, ki se med drugim uporabljajo v vetrnih turbinah, in za obarvanje keramike. Nd je sestavna komponenta permanentnih magnetov, vgrajenih v posamezne sisteme v vozilih in letalih, v slušalkah, mikrofoni in računalniških diskih. Pm je med lantanoidi edini radioaktivni element, ki ga uporabljamo pri izdelavi ur in srčnih spodbujevalnikov. Sm uporabljamo za obsevanje bolnikov z rakom, pri izdelavi močnih magnetov, v proizvodnji vozil in za uravnavanje reakcij v jedrskih reaktorjih. Eu uporabljamo v spojinah s fosforjem za izdelavo barvnih zaslonov in posebnih markerjev, na primer na bankovcih za preprečevanje ponarejanja denarja. Gd uporabljamo v proizvodnji svetil in v steklarski industriji, v medicini pa ga uporabljamo pri označevanju tumorjev, pri magnetni resonanci, pri merjenju kostne gostote in diagnozi rakavih obolenj. Tb uporabljamo za izdelavo fluorescenčnih svetil, barvnih zaslonov, permanentnih magnetov, gorivnih celic in za ladijske sonarje. Dy ima poleg Ho najmočnejše magnetne lastnosti, zato ga uporabljamo v računalniških diskih in elektromotorjih v električnih avtomobilih. Ho uporabljamo za izdelavo najmočnejših magnetov in magnetnih polj, kontrolnih palic v jedrskih reaktorjih in za mikrovalovne naprave. Er prav tako uporabljamo za izdelavo kontrolnih palic v jedrskih reaktorjih, je pomemben del komunikacijskih sistemov, ki temeljijo na optičnih vlaknih. Tm uporabljamo v laserjih, njegove izotope pa uporabljamo v rentgenskih napravah. Yb uporabljamo v proizvodnji zdravil proti raku in za izboljšanje trdnosti nerjavnega jekla. Lu je pomemben pri rafiniranju nafte in ga je mogoče uporabiti za identifikacijo starosti meteoritov.

RZE torej uporabljamo v različnih industrijskih vejah vključno s kemijsko industrijo, strojništvom, elektrotehniko, elektroniko in informacijsko tehnologijo, v energetske in transportnem sektorju, okoljevarstvu, digitalni tehnologiji in medicinskih aplikacijah z namenom [44][45][50][51]:

- zmanjšati porabo energije,
- izboljšati mobilnost in zmanjšati težo,
- zmanjšati škodljive emisije,
- izboljšati življenjski slog in komunikacijo,
- izboljšati metode zdravljenja in
- izboljšati kvaliteto življenje.

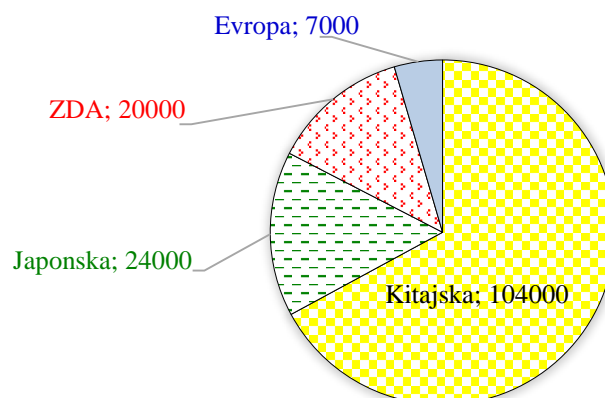
Povpraševanje po RZE glede na uporabo v letu 2014 in projekcija za leto 2018 [54] je prikazana na sliki 2-2. V bližnji prihodnosti se pričakuje, da bo povpraševanje po RZE zaradi njihove uporabe v baterijah, katalitičnem kreiranju in magnetih še naraščalo.



Slika 2-2. Povpraševanje po RZE

V želji po občutnejšem zmanjšanju uporabe fosilnih goriv do leta 2020 vedno hitreje narašča povpraševanje po visokotehnoloških napravah in proizvodih zelene tehnologije, kot so električni avtomobili, gorivne in sončne celice ter vetrne elektrarne. Prav tako se zaradi želje po zmanjšanju odvisnosti od uvoza nafte in plina pričakuje, da se bodo zahteve po RZE v EU povečevale, zlasti zahteve po Nd, Dy in Pr [55].

Poraba RZE v letu 2016 je prikazana na sliki 2-3 [54]. Kitajska je leta 2016 porabila približno 104 000 ton RZE in s tem postala največji potrošnik RZE na svetu [56].



Slika 2-3. Svetovna poraba RZE po državah (v tonah)

Edinstvene lastnosti in množična uporaba RZE so razlog za številne raziskave o vplivu RZE na okolje in zdravje ljudi, kakor tudi o vplivu potrebnih kemikalij, ki so potrebne v procesih pridobivanja RZE od rudarjenja do končnih procesov obdelave [57]-[60]. Kljub vsemu še do danes ni popolnoma jasen vpliv RZE na zdravje ljudi in živali ter na okolje. V ta namen so predpisani posebni postopki za določitev zanesljive ocene tveganosti za posamezne RZE v vodnih in kopenskih sistemih [52]. Za napovedovanje toksičnosti RZE je lahko že omenjena elektronska konfiguracija zelo koristna. Na splošno velja, da so težji RZE bolj strupeni kot lažji RZE [52][58][61].

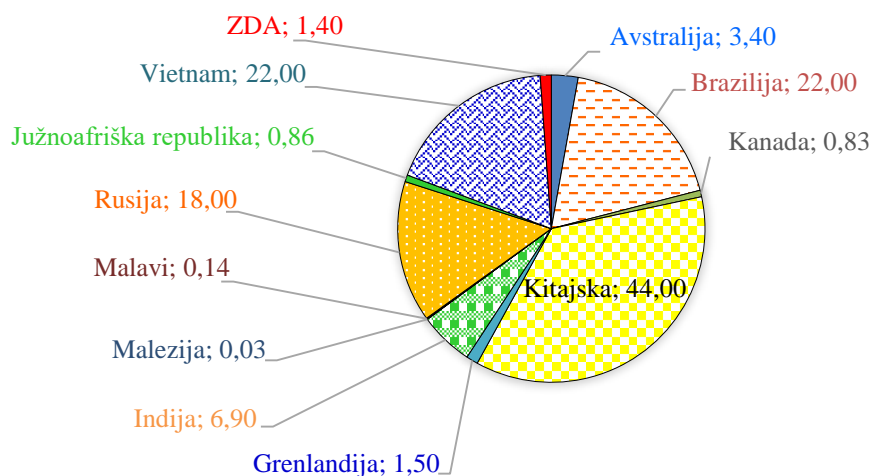
Zaradi naraščajočega povpraševanja po RZE pridobivajo na moči države, ki so bogate z naravnimi viri RZE in ki imajo prevladujočo vlogo na globalnem trgu redkozemeljskih elementov.

### 2.1.2 »Balance problem« in odvisnost EU od Kitajske

Ravnesje med naravnim bogastvom RZE v rudah in zahtevami na globalnem trgu predstavlja glavni »balance problem« [56][62]. Da bi se izognili dramatičnemu porastu cen RZE in da bi bila dobava vseh RZE zagotovljena, je ohranjanje tržne cene RZE strateškega pomena.

Zemeljska skorja je relativno bogata z RZE, kljub temu pa so koncentracije posameznega RZE v rudi nizke. RZE najdemo predvsem v fluorokarbonatnih ( $\text{CO}_3\text{F}$ ) mineralih (bastnazit) in fosfatnih ( $\text{PO}_4$ ) mineralih (monacit in ksenotim). Največji vir RZE predstavljajo najdišča fluorokarbonatnih mineralov [54]. Fluorokarbonatni minerali so bogati predvsem z La, Ce in Y, medtem ko so fosfatni minerali bogati predvsem z Y, La, Ce, Nd, Dy, Er in Yb [62]. Pomemben vir RZE pa so tudi geotermalne tekočine (slanice) [63].

Skupna raba virov RZE in sodelovanje pri raziskovanju ter rafiniranju RZE poteka med državami v Aziji, ki imajo največ svetovnih rezerv RZE. Rezerve RZE so v letu 2016 ocenjene na 120 milijonov ton, slika 2-4.



Slika 2-4. Zaloge RZE (v milijonih ton)

Kot je razvidno iz slike 2-4 ima Kitajska največje zaloge RZE, prav tako pa se izvajajo na Kitajskem obsežne raziskave na področju predelovalne tehnologije RZE [56][64][65]. Praktično velja, da je leta 2000 oskrba z RZE po vsem svetu v največji meri odvisna od Kitajske. Rudarsko, tehnološko in metalurško RZE dejavnost ter izdelke iz RZE v celoti nadzoruje Kitajska, kar pomeni, da so Evropske države na tem področju popolnoma industrijsko odvisne od Kitajske. Zaenkrat ni videti, da bi se monopol Kitajske nad viri RZE v prihodnosti zmanjšal.

Nekatere ne-azijske države, vključno z Brazilijo, ZDA, Avstralijo in Grenlandijo imajo nekaj pomembnih virov RZE, s katerimi lahko zadovoljijo domače potrebe oziroma omogočajo tudi izvoz. Na stotine projektov v zvezi s proizvodnjo in recikliranjem RZE poteka v regijah izven Kitajske, kar naj bi omogočilo, da bi leta 2020 že približno 20 % potreb po RZE zadovoljili iz virov izven Kitajske.

Vse do danes države EU ne razpolagajo z domačimi viri RZE. Kljub obstoju potencialnih nahajališč RZE v Združenem kraljestvu, Nemčiji, na Švedskem, Finskem, v Grčiji in na Grenlandiji geološke omejitve, ekonomska neprofitnost in strogi okoljski standardi ovirajo pridobivanje RZE, tako da so raziskovalni uspehi v napredni fazi le na Grenlandiji (Kvanefjeld) in na Švedskem (Nora Kärr) [55]. Poleg neizkoriščenega evropskega rudarskega potenciala obstajajo tudi ozka grla, ki so povezana z obdelavo in ločevanjem posameznih RZE, kar je ključni korak pri oskrbi z RZE. Sodobne evropske industrijske obrate za ločevanje RZE najdemo zaenkrat le v Franciji in Estoniji. Zato je Evropa v veliki meri odvisna od ponudbe RZE iz Kitajske in drugih držav, kot sta ZDA in Rusija [55].

Na svetovni ravni se povpraševanje po RZE vedno povečuje, kar vodi k hitri rasti proizvodnje in uporabe RZE.

Proizvodnja RZE je zelo zapletena zaradi zapletenih fizikalnih in kemijskih procesov in je razdeljena v naslednje faze, slika 2-5 [47][63][66]:

- **rudarjenje**

Fizikalno ločevanje vključuje drobljenje rude in magnetno, flotacijsko ali gravimetrično ločevanje mineralov RZE. Ker ta ločitveni proces dramatično povečuje odstotek oksidov RZE, nastaja velika količina odpadnih kamnin.

- **kemijska separacija in koncentriranje RZE iz rud v kisljih/alkalnih raztopinah**

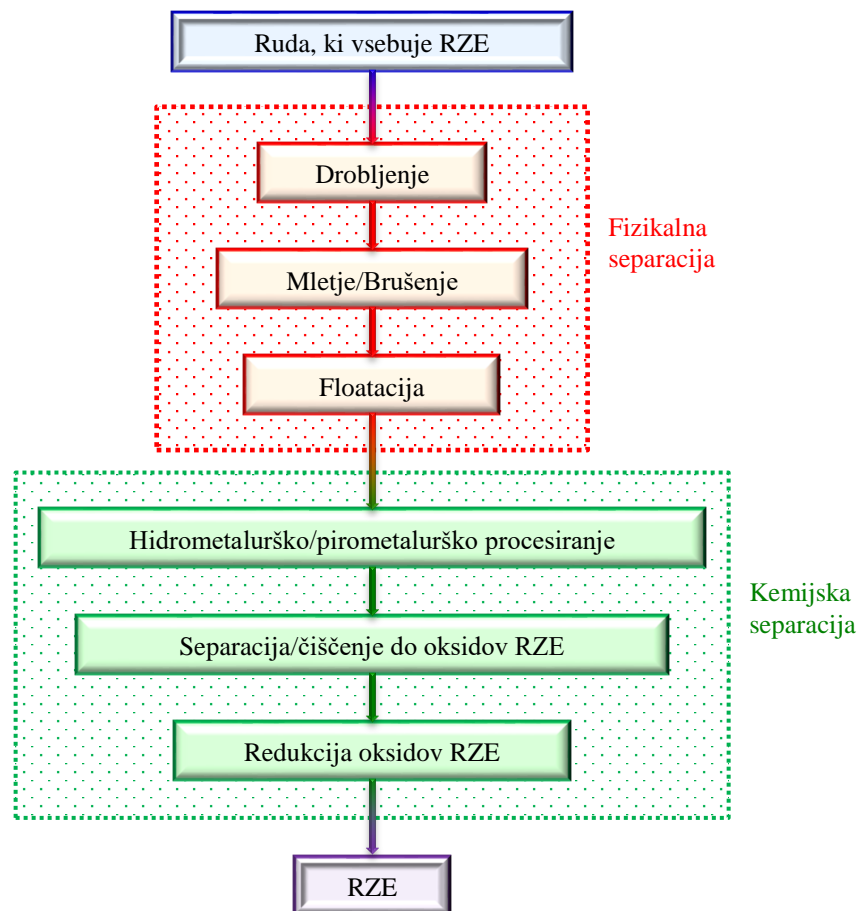
Prvi korak v kemijski separaciji je spreminjanje koncentriranih mineralov s toplotno/kemijsko obdelavo [67]. V ta namen so primerne hidrometalurške metode (ekstrakcija, precipitacija) in pirometalurške metode (termokemijska redukcija). V nasprotju s pirometalurškimi procesi so hidrometalurški procesi okolju prijaznejši, procesi potekajo pri nižji delovni temperaturi, prav tako pa so tudi stroški nižji. Visokotemperaturni pirometalurški procesi zajemajo praženje, ekstrakcijo in elektrokemijsko obdelavo.

- **separacija in čiščenje z ekstrakcijo iz raztopin ali z ionsko izmenjavo**

Ekstrakcija iz vodnih raztopin ali z ionsko izmenjavo je najpogostejši način ločevanja RZE. Dobljene kloride, fluoride ali hidrokside po separaciji pretvorimo v okside RZE.

- **pretvorba posameznih oksidov RZE v čiste RZE**

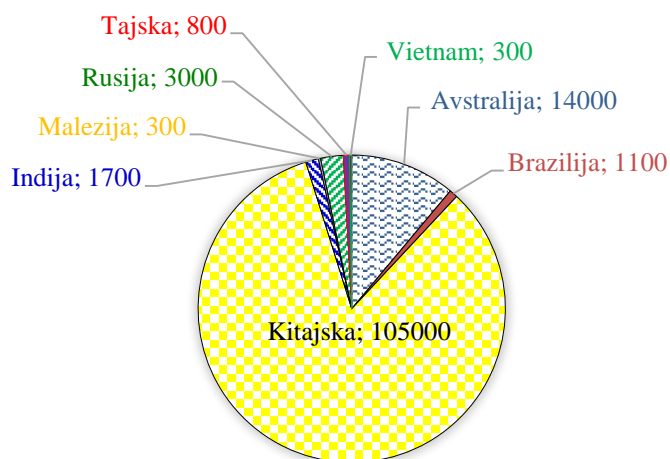
Z redukcijo oksidov RZE dobimo posamezne RZE ali zlitine.



Slika 2-5. Proizvodnja RZE iz rud

Dejstvo je, da pri proizvodnji in obdelavi RZE, ki zahtevata visoke začetne naložbe in napredno tehnologijo, nastajajo toksični odpadki. Poleg tega RZE pogosto niso dovolj koncentrirani, da bi bila ekstrakcija le-teh ekonomsko ugodna [55].

Svetovna proizvodnja RZE v tonah je za leto 2016 prikazana na sliki 2-6. V letu 2016 je Kitajska proizvedla 105 000 ton RZE, medtem ko je celotna svetovna proizvodnja znašala približno 126 000 ton [54][56]. Očitno je, da bo Kitajska še naprej prevladovala nad svetovno ponudbo.



Slika 2-6. Svetovna proizvodnja RZE (v tonah) v letu 2016

Monopol na trgu RZE je Kitajski prinesel ne le ogromno tržno premoč, temveč tudi diplomatsko in politično moč. Leta 2008 je Kitajska začela uvajati omejitve za izvoz RZE in tako omejila izvoz RZE v Evropo, ZDA in Japonsko. Čeprav so v Pekingu prvotno izjavili, da so omejitve izvoza RZE posledica ukrepov za zaščito okolja, je bila začasna ukinitve izvoza na Japonsko, po karambolu ladij Senkaku in Diaoyu v letu 2010, jasen pokazatelj, da Kitajska izkorišča svojo prevlado na trgu RZE kot orodje politične moči. To dejstvo je bilo za države EU zelo zaskrbljujoče, saj pomanjkanje dobave RZE, ne bi le negativno vplivalo na inovativnost in konkurenčnost EU v visokotehnološki industriji, ampak bi tudi oviralo razvoj alternativne zelene energije [55].

Spoznanje, da RZE uporabljamo v najrazličnejše namene in da je njihova oskrba dejansko omejena na posamezna rudarska območja na Kitajskem, je vodilo do nastanka kritičnega programa v zvezi z RZE. Ta program usmerja/poziva vse preostale države, zlasti države EU, k prizadevanju v racionalizacijo postopkov za uporabo in recikliranje RZE ter v raziskovanje možnosti zamenjave kritičnih surovin z drugimi manj kritičnimi materiali.

Tako bi lahko »balance problem« zmanjšali z naslednjimi ukrepi [62]:

- **uporaba hkrati več virov RZE:** RZE so poleg že omenjenih fluorokarbonatnih in fosfatnih mineralov prisotni tudi v nekaterih manj konvencionalnih mineralih, kot so: ciklosilikatni minerali (Ce), silikatni (RZE), oksidni in hidroksidni minerali (Sc, Y, La, Ce, Er) in karbonatni minerali (Y, La, Ce, Nd); z mešanjem koncentratov RZE, ki so pridobljeni iz različnih mineralov, je mogoče sestaviti mešani koncentrat s sestavo, ki ustreza zahtevam trga RZE veliko bolj, kot če bi uporabili le eno vrsto mineralov;
- **substitucija:** zamenjava enega elementa z drugim (en RZE z drugim RZE, kritični RZE z nekritičnim RZE ali en RZE z ne-RZE) ali uvedba popolnoma nove tehnologije na trg;
- **zmanjšana uporaba:** porabo kritičnih RZE v določeni aplikaciji lahko zmanjšamo z inteligentnim inženiringom, ne da bi ogrozili učinkovitost naprav, sestavljenih iz RZE;
- **recikliranje:** recikliranje RZE lahko zmanjša skupno količino mineralov, ki vsebujejo RZE in so potrebni za ekstrakcijo.

Podobno bi lahko tudi države EU postale manj odvisne od Kitajske, zlasti z ukrepi za povečanje svoje primarne ponudbe in/ali z zmanjšanjem sedanjih zahtev po RZE [55][68][69]:

- države EU bi lahko povečale ponudbo RZE z vlaganjem v izkoriščanje razpoložljivih naravnih virov ali v razvoj proizvodnje za separacijo RZE na področju EU ali z ustvarjanjem alternativnih dobavnih verig s strateškim sodelovanjem z ZDA, Japonsko in Avstralijo in
- države EU bi lahko povečale učinkovitost virov, spodbujale bi raziskave o morebitnih zamenjavah RZE in povečevale stopnjo recikliranja RZE.

Za to, da bi rešili »balance problem« in zmanjšali odvisnost držav EU in preostalega sveta od Kitajske, je vedno pomembnejše recikliranje RZE. Na žalost je recikliranje RZE še vedno v začetni fazi. Zaradi tehničnih in ekonomskih ovir so stopnje recikliranja RZE iz že uporabljenih proizvodov izredno nizke, nižje od 1 % [73].

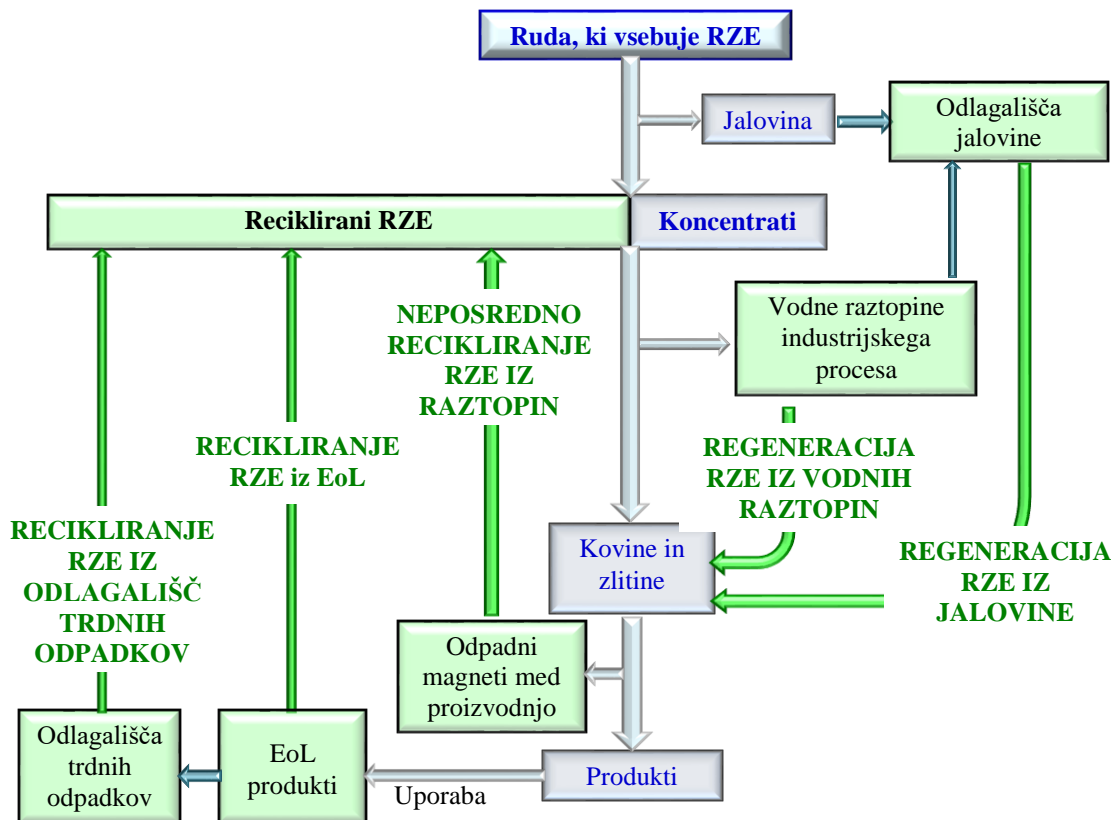
### 2.1.3 Recikliranje RZE

Recikliranje RZE, torej postopek predelave že uporabljenih RZE, in ponovna uporaba RZE omogočata ravnovesje na trgu RZE in zmanjšanje odvisnosti držav EU in preostalega sveta od Kitajske. Recikliranje RZE je pomembno zaradi učinkovite rabe naravnih virov in zagotavljanja oskrbe s temi kritičnimi surovinami. Poleg tega recikliranje zmanjša potrebo po uvozu RZE in zmanjša celoten negativen vpliv na okolje [61][70][71]. Tako recikliranje zmanjša negativen vpliv rudarjenja na okolje, zlasti zaradi radioaktivnih odpadkov, kakor tudi zagotavlja znatne prednosti glede čistoče zraka, zaščite podtalnice, zakisanja, evtrofikacije in zaščite podnebja. Večino RZE, ki so uporabljeni v potrošniških izdelkih, je mogoče reciklirati in ponovno uporabiti [56].

Recikliranje, imenovano tudi "urbano rudarstvo", je zelo pomemben vir za številne kritične materiale. Ločimo več različnih procesov recikliranja RZE, slika 2-7 [62][72]-[74]:

- **regeneracija RZE iz jalovine (sveže/odlagališča) pri rudarjenju iz primarne rude**  
Recikliranje in ponovna uporaba RZE iz rudniških odpadkov je okolju bolj prijazna kot pridobivanje RZE iz rude [70]. Za recikliranje RZE iz jalovine je uporabljena ekstrakcija trdno-tekoče z mikrovalovi [75].
- **regeneracija RZE iz vodnih raztopin industrijskega procesa**  
V ostankih industrijskega procesa (boksitni ostanek, metalurška žindra, premogov pepel, odpadna voda) so RZE prisotni v velikem obsegu. Ker so količine teh ostankov ogromne, je tako na razpolago tudi veliko količin RZE [76]. Poudariti je treba, da je za obnovitev in ponovno uporabo RZE iz koncentriranih odpadnih vodnih raztopin ekstrakcija RZE prednostna metoda, vendar pa ni primerna za odstranjevanje RZE<sup>3+</sup> iz razredčenih odpadnih vodnih raztopin, kjer se kontaminaciji vodne faze z organskim topilom ne moremo izogniti [76].
- **neposredno recikliranje RZE iz odpadnih magnetov, nastalih med proizvodnjo RZE izdelkov**  
Obstaja več metod, ki se lahko uporabijo za pridobivanje posameznih RZE iz odpadnih magnetov. Vsi hidrometalurški procesi vključujejo raztapljanje magnetov v kislinah z namenom ekstrakcije RZE iz raztopin [68]. Sledijo kompleksni postopki čiščenja, ki vključujejo ekstrakcijo z uporabo topil in selektivno sedimentacijo in separacijo posameznih RZE. Zlasti s postopki hidrometalurškega čiščenja lahko zmanjšamo stroške separacije RZE.
- **recikliranje RZE iz trdnih odpadkov v odlagališčih**  
Na odlagališčih je koncentracija RZE v trdnih odpadkih prenizka, da bi dosegli komercialno uspešno ekstrakcijo. Recikliranje RZE iz teh trdnih odpadkov na odlagališčih je ekonomsko ugodna le ob istočasnem recikliranju preostalih materialov (plastika, papir, kovine) [77].
- **recikliranje RZE iz končnih produktov po koncu njihove življenjske dobe »end-of-life« (EoL) [67][69][78]-[81].**  
Vedno večji poudarek je na recikliranju RZE iz EoL, zlasti recikliranje RZE iz permanentnih magnetov, baterij in fosforjevih svetilk.





Slika 2-7. Viri za recikliranje RZE

Vsi ti procesi recikliranja so dragoceni načini za reševanje »balance problem«, hkrati pa gre za učinkovite tehnike zmanjšanja škodljivega vpliva pri rudarjenju RZE na okolje. Recikliranje RZE iz različnih virov je tako pritegnilo pozornost številnih držav in njihovih podjetij. Kar se tiče recikliranja RZE so bile v EU sprejete številne direktive [82]-[85]. Direktivi o odpadnih električnih in elektronskih produktih [84] in o recikliranju odpadnih baterij [82][85] določata stopnji recikliranja v višini 25 %.

Metode recikliranja RZE zajemajo hidrometalurške, pirometalurške in elektrokemijske procese [53][61]. Hidrometalurški procesi so prednostni, saj ekstrakcija RZE iz vodnih raztopin omogoča visoko čistost recikliranih RZE tudi iz kompleksnih virov in omogoča manjše onesnaževanje zraka. Slabost hidrometalurških procesov predstavlja poraba večjih količin kemikalij in s tem generiranje večjih količin sekundarnih odpadkov, ki zahtevajo nadaljnjo obdelavo [53]. Poleg tega je za recikliranje nekaterih RZE potrebno zlitine najprej pretvoriti v okside, kloride ali fluoride ter jih nato pretvoriti nazaj v kovine [53][73]. Alternativa hidrometalurškim procesom so visokotemperaturni pirometalurški procesi, ki so primerni za recikliranje RZE iz odpadkov elektronskih produktov. Vendar se pri teh procesih lahko velik del RZE izgubi zaradi visoke afinitete RZE do kisika [61]. Elektrokemijski procesi zahtevajo visoko kemijsko stabilnost, visoko prevodnost, visoke reakcijske hitrosti in stabilnost v širokem temperaturnem območju [53]. Izbira ustreznega procesa recikliranja je odvisna od vrste in kompleksnosti posameznih virov RZE ter od vsebnosti RZE.

Trenutno se večina pozornosti posveča neposrednemu recikliranju odpadkov iz raztopin in iz EoL produktov, ki vsebujejo RZE [62][74]. Dejstvo pa je, da je recikliranje RZE iz EoL produktov izredno majhno [73], saj je recikliranje RZE iz nekaterih EoL produktov težko oziroma celo nemogoče. Količina RZE v EoL produktih je namreč omejena, njihova separacija pa zelo težavna (katalizatorji, elektronski odpadki, steklo in zlitine) [86]-[88]. Recikliranje RZE je mogoče iz fosforjevih svetilk (Eu, Tb, Y, Gd, La, Ce), baterij (La, Ce) in magnetov (Nd, Pr, Tb, Dy) [73]. Iz fosforjevih svetilk lahko RZE recikliramo z uporabo hidrometalurških procesov, pri čemer separacijo RZE izvedemo s postopki fizikalno-kemijske separacije. Tako reciklirane RZE lahko ponovno uporabimo v novih svetilkah [73][89]-[94]. Za recikliranje RZE iz baterij se uporabljajo tako pirometalurški kot tudi hidrometalurški procesi. Prednosti hidrometalurških tehnik so nižje obratovalne temperature, nižja poraba energije in manjše emisije škodljivih plinov [41][95]. Za recikliranje RZE iz magnetov uporabljamo pirometalurške metode, ekstrakcijo in hidrometalurške procese [73][96]-[98].

Hidrometalurški procesi, kot so obarjanje, ekstrakcija in adsorpcija, igrajo pomembno vlogo pri recikliranju  $RZE^{3+}$  iz raztopin. Obarjanje in ekstrakcija sta dobro uveljavljeni tehniki, ki sta še posebej uporabni za raztopine, ki vsebujejo visoke koncentracije  $RZE^{3+}$ , adsorpcija pa se lahko uporabi tudi za pridobivanje  $RZE^{3+}$  iz raztopin z nizko koncentracijo le-teh [1][14][99][100]. Tako je možno RZE recikliranje iz EoL produktov kakor tudi regeneracija RZE iz vodnih raztopin v procesu proizvodnje [56][68][101].

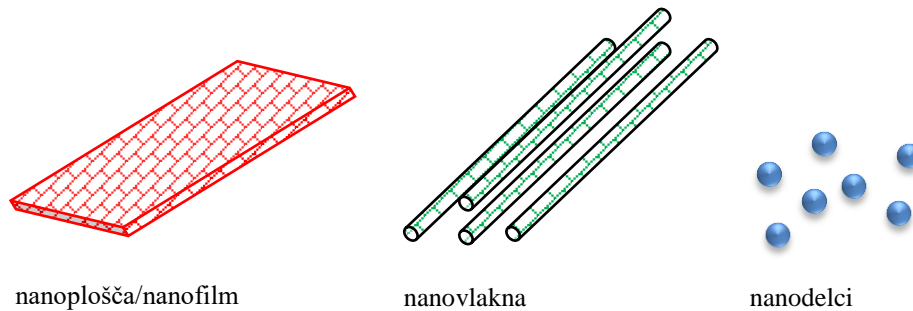
Sodobne raziskave na področju recikliranja RZE omogočajo razvoj metod za učinkovito regeneracijo  $RZE^{3+}$  iz industrijskih odpadkov. Ker so koncentracije  $RZE^{3+}$  v vodnih raztopinah majhne v primerjavi s primarnimi rudami in EoL produkti, je treba razviti prilagojene postopke za recikliranje RZE iz razredčenih vodnih raztopin [76]. Li [102] je raziskoval interakcijo med  $Mg(OH)_2$  nanodelci in nizko koncentracijo  $RZE^{3+}$  v vodni raztopini in ugotovil, da poteka med  $Mg(OH)_2$  nanodelci in  $Tb^{3+}$  reakcija kationske izmenjave. Po začetnem ionizacijskem ravnotežju med  $Mg^{2+}$  in hidroksilno skupino na površini  $Mg(OH)_2$  se  $Tb^{3+}$  veže z ioniziranimi hidroksilnimi skupinami tako, da se tvori  $Tb(OH)_3$ . S porabo hidroksilnih skupin, se  $Mg^{2+}$  ekstrahira v raztopino. Li [102] je dokazal, da omogočajo  $Mg(OH)_2$  nanodelci učinkovito odstranjevanje  $Tb^{3+}$ . Legaria je v literaturi [103] predstavil, da lahko postanejo  $\gamma-Fe_2O_3@SiO_2$  nanodelci kot iniciatorji kristalizacije za RZE hidrokside, kar omogoča praktično popolno odstranitev  $RZE^{3+}$  iz vodnih raztopin.

Za odstranjevanje  $RZE^{3+}$  iz razredčenih vodnih raztopin potekajo raziskave na področju adsorpcije, ki jo odlikuje preprostost, visoka učinkovitost in nizki stroški [1][104]. Kot učinkoviti adsorbenti so se izkazali: zrnasti adsorbenti [105][106], suspenzije koloidnih oksidov [107], porozne aromatske strukture [108], modificirana rdeča glina [109], silika-gel, modificiran diglikolskimi aminskimi kislinami [110], hibridni hidro-gel [111], mezoporozna silika [112][113], impregnirani kopolimeri in kompoziti [114][115], funkcionalizirani bio-polimeri s citosanom [15], morski sedimenti [116] in bio-polimerne mikrokapsule s posebnim ekstraktom [117]. Pri tem velja omeniti, da tradicionalni adsorbenti, kot so zeolit, glina in aktivni ogljik, kažejo v primeru visokih koncentracij kovinskih ionov visoko adsorpcijsko zmogljivost, vendar zaradi šibke ekstrakcijske sposobnosti običajno niso primerni za odstranjevanje kovinskih ionov iz razredčenih raztopin [102].

V zadnjih letih kot adsorbente vedno pogosteje uporabljamo različne nanomaterialne [41][118][119].

## 2.2 Nanotehnologija in nanomateriali

Nanomateriali (NM) so materiali, ki imajo v vsaj eni dimenziji velikost 100 nm ali manj [120]. NM so lahko v velikosti nm v eni (površinski film), dveh (vlakna) ali v treh dimenzijah (delci), slika 2-8.



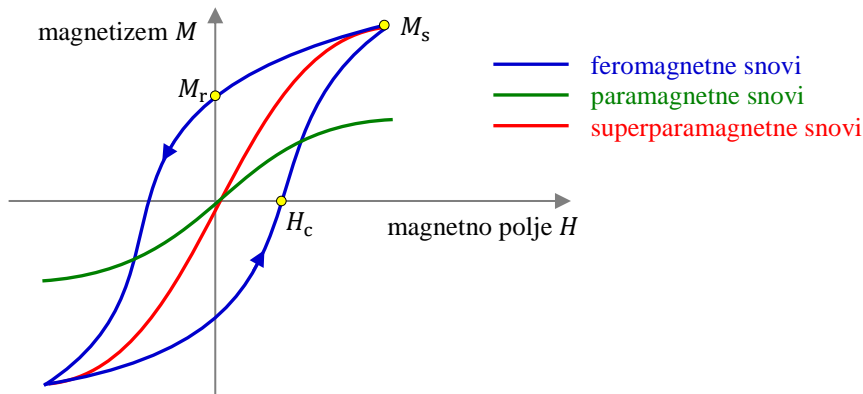
Slika 2-8. Klasifikacija NM

V primerjavi z makro- in mikrodenci imajo nanodelci povečano razmerje med površino in prostornino delca [121]. Z zmanjševanjem velikosti delca narašča delež atomov na površini, zato kemijska aktivnost narašča. Zaradi povečane kemijske aktivnosti so nanodelci nagnjeni k združevanju v gruče, še zlasti ko so zaradi termične energije v plinih in tekočinah podvrženi intenzivnemu Brownovemu gibanju. Interakcija atomov s sosednjimi atomi v nanodelcih je motena in povzroča spremembe tudi v energijski strukturi elektronov ter posledično spremenjene optične in električne lastnosti. Spremenjene fizikalno-kemijske lastnosti nanodelcev se kažejo torej v spremenjeni kemijski aktivnosti, tališču, gostoti, topnosti, trenju, elastičnosti, električni in optični prevodnosti, površinski napetosti, magnetnih lastnostih, spremembah v kristalni strukturi (nekatero strukture so stabilne samo v nano velikosti) ali povečani katalitski aktivnosti nanodelcev [122]. Visoka fluorescenčnost, biokompatibilnost, dobra fotostabilnost, netoksičnost in dobra topnost so le nekatere izmed prednosti NM [123][124].

Nekatere pojave lahko opazimo le pri NM [121]. Ko so nanostrukture polprevodnikov obsevane z UV-svetlobo določene valovne dolžine, se pojavijo emisije v vidnem območju, in sicer v odvisnosti od velikosti nanodelcev. Barve nanostrukturnih kovinskih delcev se spreminjajo od modre (večji delci) do rdeče (manjši delci) zaradi resonančne absorpcije sevanja pri nihanju zunanjih valenčnih elektronov v kovinskih NM.

Za magnetne nanodelce je značilen superparamagnetizem. Pri superparamagnetnih nanodelcih se magnetni moment termično relaksira [125]. Takšni nanodelci se odzovejo na prisotnost zunanjega magnetnega polja, v odsotnosti magnetnega polja pa nimajo magnetnih lastnosti. Magnetne lastnosti nanodelcev so zlasti pomembne, če za ločevanje uporabljamo zunanji permanentni magnet. V tem primeru za nanodelce določamo masno magnetizacijo nasičenja  $M_s$ , koercitivnost  $H_c$  in remanentno magnetizacijo  $M_r$ , slika 2-9. Masna magnetizacija nasičenja  $M_s$  predstavlja inducirani magnetni moment, ki ga pri dani jakosti zunanjega magnetnega polja  $H$  lahko dosežemo znotraj materiala. Koercitivnost  $H_c$  nam pove, kakšna mora biti jakost zunanjega magnetnega polja, da znotraj materiala ne bo magnetnega polja. Na vrednost koercitivnosti vplivata v veliki meri zgradba materiala in velikost delcev.

Remanentna magnetizacija  $M_r$  je magnetizacija, ki ostane znotraj materiala po odstranitvi zunanega magnetnega polja. Ko magnetizacija materiala pod vplivom večanja jakosti zunanega magnetnega polja  $H$  ne narašča več, govorimo o magnetizaciji nasičenja  $M_s$ , slika 2-9.



Slika 2-9. Magnetne lastnosti nanodelcev

Žal nekateri porozni NM lahko kažejo citotoksičnost in kemične afinitete do številnih biostruktur. Čeprav mehanizem toksičnosti NM še vedno ni jasen, sta Tang & Lo [126] zaključila, da je biokompatibilnost NM odvisna od velikosti in oblike nanodelcev, površinskih lastnosti, koncentracije nanodelcev, vrste celic in NM.

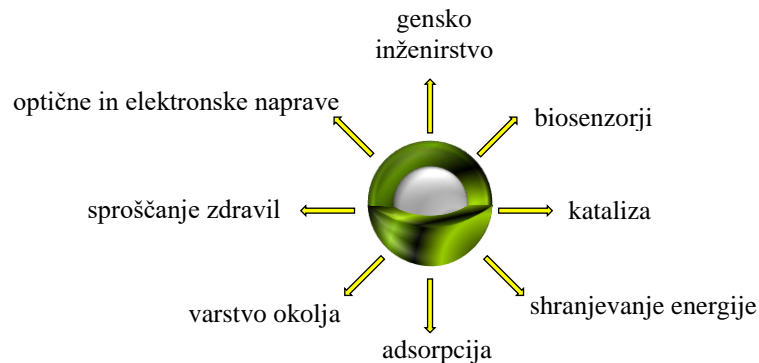
Zaradi številnih zelenih lastnosti, uporabljamo NM različne kemične sestave, različnih velikosti in oblik bolj pogosto kot njihove večje ekvivalente [124]. Jasno je, da so fizikalno-kemijske lastnosti posameznih NM odvisne od velikosti in tipa NM. Za adsorpcijo  $RZE^{3+}$  iz vodnih raztopin uporabljamo več vrst NM.

Na splošno lahko NM razdelimo na nemagnetne [8] in magnetne NM [127]-[130]. Najpogosteje raziskani nemagnetni NM za adsorpcijo  $RZE^{3+}$  so nanodelci na osnovi  $SiO_2$  [7][11][100][123][131],  $TiO_2$  [11][131] in C [5][6][19], medtem ko so najpogosteje uporabljeni magnetni NM za adsorpcijo  $RZE^{3+}$  na osnovi magnetita  $Fe_3O_4$  [11][22][27]-[29], maghemita  $\gamma-Fe_2O_3$  [26] in ničvalentnega železa  $Fe^0$  [30][41].

Nemagnetni NM omogočajo učinkovito adsorpcijo  $RZE^{3+}$ .  $SiO_2$  nanodelci, s prisotnostjo hidroksilne skupine in absorbirano vodo na površini, so amorfni, netoksični, brez vonja in okolju prijazni beli praški. Zanje je značilna majhna velikost delcev, visoka čistost, nizka gostota, velika specifična površina in dobra razpršilna zmogljivost. Zato imajo odlične stabilne tiksotropne, optične in mehanske lastnosti. Množično jih uporabljamo pri proizvodnji keramike, gume, plastike, barve, pigmenta in nosilcev katalizatorja ter igrajo pomembno vlogo pri izboljšanju lastnosti končnih produktov [132]. Poleg tega mezoporozni  $SiO_2$  nanodelci omogočajo učinkovito adsorpcijo zaradi svoje enotne urejene strukture, poroznosti, velike površine ter odličnih mehanskih in toplotnih lastnosti [133][134].

Magnetni NM imajo izvrstno sposobnost magnetnega ločevanja z možnostjo njihove ponovne uporabe brez izgube učinkovitosti adsorpcije. Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  je pomemben magnetni material. Magnetitne nanodelce lahko uporabljamo kot ferrofluide, za magnetno hlajenje, slikanje z magnetno resonanco (MRI), na področju zdravljenja raka, katalize in kot adsorbente [135], [136]. Maghemit  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ima strukturo, podobno magnetitu. Od magnetita se razlikuje po tem, da je vsa ali večina Fe v trivalentnem stanju. Maghemitne nanodelce lahko uporabljamo v ferrofluidih, kot sredstvo za povečanje kontrastnega slikanja z magnetno resonanco, pri nadzorovanju sproščanja zdravila v telo, pri medicinski diagnozi in kot adsorbent [135]. V zadnjem času lahko ničvalentno železo ( $\text{Fe}^0$ ) pridobivamo z redukcijo tekoče faze ob prisotnosti natrijevega borohidrida kot reducenta [30].  $\text{Fe}^0$  nanodelce uporabljamo pri sanaciji podtalnice zaradi majhne velikosti, nizkega standardnega potenciala in enostavnosti sinteze nanodelcev. Vsi omenjeni nanodelci, ki vsebujejo železo, so okolju prijazni v primerjavi z drugimi kovinami [30].

Za pridobitev NM z dobro selektivnostjo in možnostjo magnetne separacije so razviti nanodelci strukture jedro@lupina [137]-[142]. Prednosti jedro@lupina nanodelcev so: (i) nosilna funkcija jedra omogoča specifično površino lupine glede na poroznost in površino, (ii) sinergija med lupino in jedrom omogoča doseganje večje učinkovitosti in selektivnosti, (iii) kombinacija lastnosti jedra in lupine omogoča različno uporabo in (iv) izboljšanje sposobnosti recikliranja nanodelcev po adsorpciji onesnaževalcev z zunanjim magnetnim poljem [141][143]-[145]. Jedro@lupina nanodelce lahko uporabljamo v bio-nanotehnologiji, v proizvodnji optičnih, elektronskih in magnetnih naprav ter gorivnih celic, v materialih za shranjevanje energije, na področju genetskega inženirstva in katalitičnih procesov ter za številne pomembne adsorpcijske procese, slika 2-10 [141].



Slika 2-10. Področja uporabe jedro@lupina nanodelcev

## 2.3 Sinteza nanomaterialov

Metode sinteze nanodelcev so sinteze tekoče faze (sol-gel metoda, koprecipitacija ali soobarjanje, termo-, foto- in sonokemijska metoda, mikrovalovna metoda), sinteze plinske faze (kemijsko naparevanje, laserska piroliza) in sinteze trdne faze (sežigalna metoda, žarjenje) [122][146][147]. Najpogosteje uporabljena metoda za sintezo nemagnetnih nanodelcev za odstranitev RZE<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin je **sol-gel** metoda, za sintezo magnetnih nanodelcev pa **koprecipitacija**.

### 2.3.1 Sol-gel metoda

S **sol-gel metodo** dobimo iz raztopine kovinskih alkoksidov z različno vodenimi procesi različne nanostrukturne materiale, slika 2-11 [148]-[151]. Najprej s hidrolizo in kondenzacijo dobimo sol. Iz sola lahko z različnimi postopki poleg uniformnih delcev dobimo še vlakna, aerogele, keramične materiale in tanke filme:

- **hidroliza in kondenzacija**

Na reakcije hidrolize in kondenzacije prekurzorjev (alkoksidov) v raztopini vplivajo številni parametri, med katerimi prevladujejo vrsta prekurzorja, vrsta katalizatorja, vrsta topila, temperatura, množinsko razmerje alkoksi skupin proti vodi  $R$ , koncentracija komponent v prekurzorski mešanici in pH. Pri  $\text{pH} < 5$  ima odločilni vpliv na hitrost reakcij kondenzacija, pri  $\text{pH} > 5$  pa je odločilna hidroliza. Rezultat hidrolize in kondenzacije je **sol**. Sol je torej koloidna raztopina oziroma stabilna disperzija amorfnih ali kristaliničnih delcev, velikosti od 1 do 100 nm, v topilu.

- **gravitacijsko in centrifugalno nanašanje s sušenjem**

Z gravitacijskim in centrifugalnim nanašanjem ob močnem sušenju dobimo iz sola tanke nanose na ravnih površinah. Xerogel film lahko z nadaljnjim gretjem modificiramo v kompakten tanek film.

- **geliranje**

Iz sola nastaja pri geliranju mrežna struktura. Ko se delci sola združujejo in zgoščujejo, postopoma narašča viskoznost sola in tvori se gel. Sol-gel prehod je dosežen takrat, ko se tvori neprekinjena mreža. Gel nastane s povezovanjem koloidnih delcev in poleg kontinuirane trdne faze vsebuje kontinuirano tekočo fazo, ki gelu daje elastičnost. Struktura gela se lahko sčasoma spreminja, odvisno od temperature, topila in pH pogojev. Z geliranjem se torej kemijske reakcije ne končajo in prihaja tudi do strukturne prerazporeditve v mokrem gelu, kar povečuje trdnost gela – ta pojav imenujemo **staranje gela**. Če moker gel **sušimo z uparjanjem**, kapilarne sile povzročijo krčenje mreže gela in nastane kserogel. Če sušenje poteka pod **superkritičnimi pogoji**, se lahko ohrani mrežna struktura in se lahko tvori gel z velikimi porami. Tako dobimo aerogel z nizko gostoto.

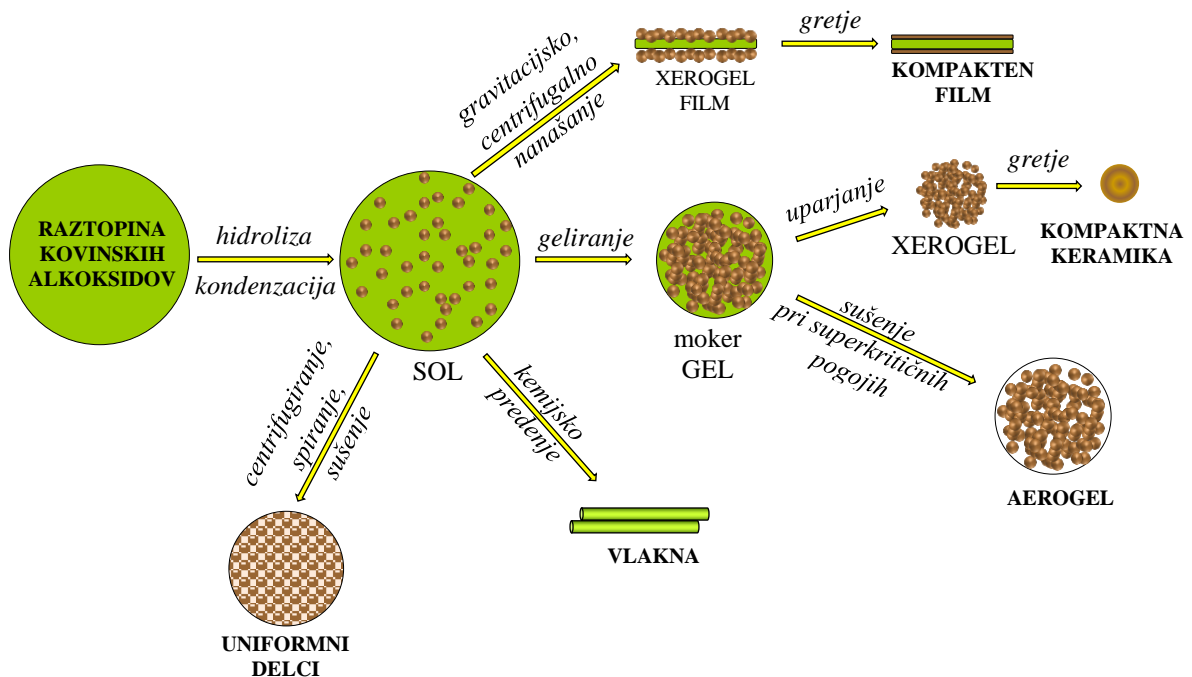
- **kemijsko predenje**

V postopku kemijskega predenja lahko z brizganjem sola in z nadaljnjo obdelavo dobimo nanovlakna.

- **centrifugiranje, spiranje, sušenje**

Iz sola po centrifugiranju, spiranju in sušenju dobimo uniformne nanodelce.

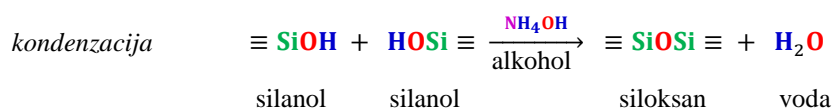
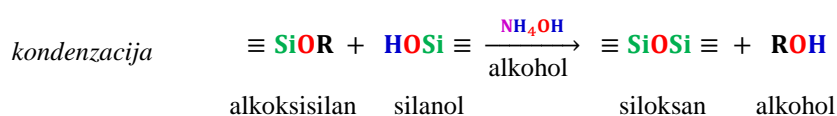
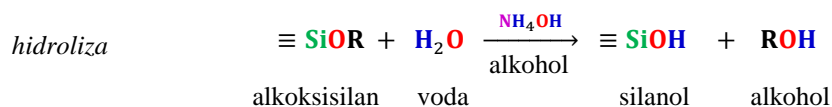
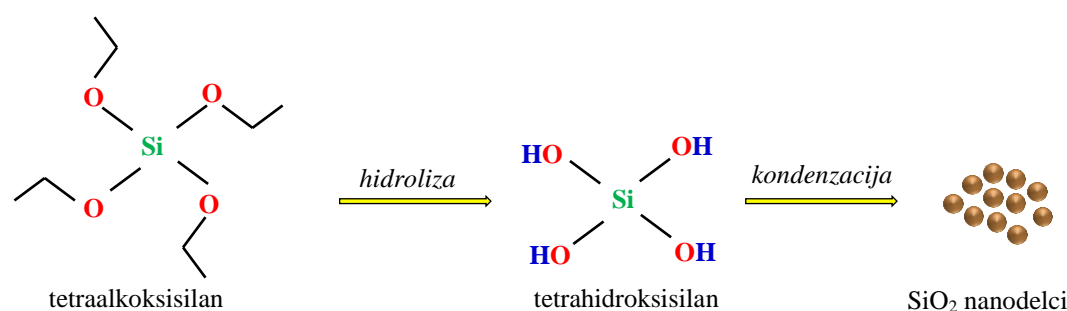
Sol-gel metodo, slika 2-11, pogosto uporabljamo za sintezo nanodelcev na osnovi  $\text{SiO}_2$  za adsorpcijo  $\text{RZE}^{3+}$  iz vodnih raztopin.



Slika 2-11. Sol-gel metoda

$\text{SiO}_2$  nanodelce učinkovito sintetiziramo s pomočjo sol-gel metode [132][152]-[159]. Prvi korak v sol-gel procesu tvorbe  $\text{SiO}_2$  nanodelcev je hidroliza s kondenzacijo silicijevih alkoksidov [160]-[162].  $\text{SiO}_2$  nanodelce lahko pripravimo s hidrolizo in kondenzacijo alkoksisilanov v mešanici alkohola, vode in amonijaka [159]. Reakcije hidrolize in kondenzacije alkoksisilanov opisujejo tri enačbe, slika 2-12. Voda najprej disociira v nukleofilne hidroksilne anione ( $\text{OH}^-$ ). Hidroksilna skupina zamenja alkoksi skupino na silicijevem atomu. Ko se ena alkoksi skupina hidrolizira, se tudi preostale hitro hidrolizirajo do tvorbe končnega tetrahidroksisilana  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Kondenzacija hidrolizatov lahko poteka po dveh različnih mehanizmih, ki tvorita alkohol ali vodo in monodisperzne kremenčeve nanodelce.



Slika 2-12. Priprava SiO<sub>2</sub> nanodelcev s sol-gel metodo

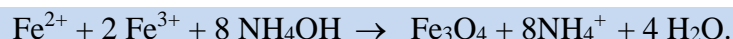
Sol-gel metoda za sintezo NM ima veliko prednosti, saj zagotavlja homogene materiale visoke čistosti, nudi enostaven način za vnos elementov v sledovih, omogoča uporabo kemijskih tehnik za kontrolo reakcij, omogoča uvajanje stalnih organskih skupin v raztopino, omogoča sintezo posebnih materialov, kot so filmi, reaktivni keramični praški, vlakna in omogoča pripravo novih steklenih kompozitov z odličnimi lastnostmi. Pomanjkljivosti sol-gel metode se nanašajo predvsem na visoke stroške prekursorjev, dolgotrajen proces, težave pri sintezi monolitov in na težavno kontrolo lastnosti. Narava prekursorjev, množinska razmerja med reaktanti, narava topila, uporaba modifikacijskih sredstev, pH vrednosti in temperatura sinteze vplivajo na strukturo in s tem na lastnosti nastalih nanodelcev [160][163][164].

### 2.3.2 Koprecipitacija

Tehnika koprecipitacije (soobarjanje) je verjetno najpreprostejša in najučinkovitejša kemijska pot za pridobivanje nanodelcev kovinskih oksidov ter kovinskih in keramičnih kompozitov z nastajanjem oborine iz raztopine [9][165]-[167]. Za sintezo magnetnih nanodelcev, kot so nič-valentno železo (Fe<sup>0</sup>), magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) in maghemit (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), je najpogostejša metoda koprecipitacija železovih soli [9][103][168].

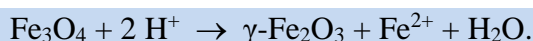


Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodelce pripravimo z dodatkom močne baze (NH<sub>4</sub>OH) k stehiometrični mešanici železovih Fe<sup>3+</sup> in Fe<sup>2+</sup> soli v vodnem mediju [169]-[171]:

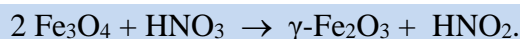


Popolno obarjanje Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> poteka pri pH med 8 in 14 s stehiometričnim množinskim razmerjem  $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Fe}^{2+}) = 2 : 1$  v reducirajoči (dušikovi) atmosferi.

Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) je nestabilen in je nagnjen k oksidaciji. Tako se Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> v prisotnosti kisika pri višjih temperaturah transformira v maghemit (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [169][170][172]. To pa ni edini način tvorbe γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iz Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Tako se lahko z različnim premeščanjem elektronov ali ionov, ki je odvisno od pH suspenzije, tvori γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [128]:

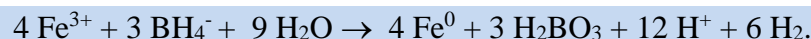


γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dobimo z dodajanjem HNO<sub>3</sub> k Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [173]-[175]:



γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelci, dobljeni s koprecipitacijo, imajo široko porazdelitev velikosti [128][176]. Oblika in velikost nanodelcev sta odvisni od koncentracije kationov, prisotnih nasprotno nabitih ionov in pH raztopine [149]. S spreminjanjem pH in ionske moči lahko nadziramo srednjo velikost nanodelcev. γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalizira v kubični, ploskovno centrirani spinelni strukturi [177]. Osnovna celica spinela je sestavljena iz osmih podcelic Fe<sup>2+</sup>Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Vsaka podcelica vsebuje štiri O<sup>2-</sup> ione, ki tvorijo štiri oktaedrične in osem tetraedričnih intersticijskih mest, ki jih morajo zapolniti trije kationi, eden Fe<sup>2+</sup> in dva Fe<sup>3+</sup>. Kationi zasedejo v vsaki podcelici dve oktaedrični in eno tetraedrično mesto. Osnovna celica tako vsebuje 32 O<sup>2-</sup> ionov, 16 oktaedrično in 8 tetraedrično koordiniranih kationov [177].

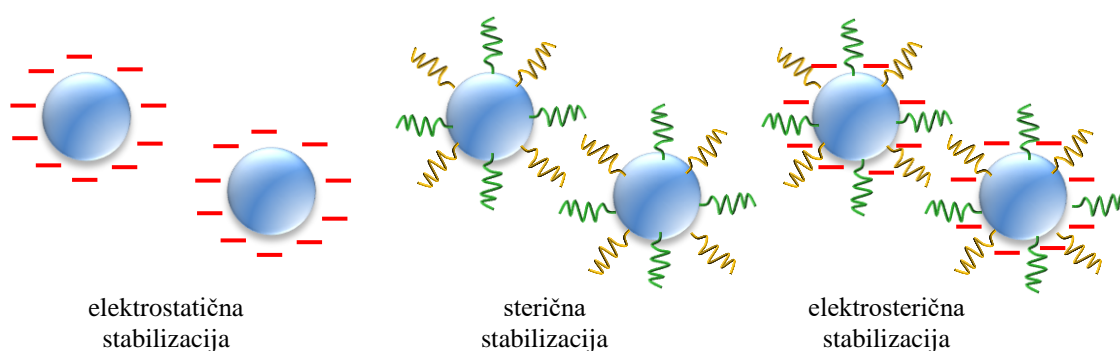
Ničvalentne Fe<sup>0</sup> nanodelce dobimo z redukcijo tekoče faze z natrijevim borohidridom kot reducentom [30]:



V splošnem se magnetni nanodelci nagibajo k aglomeraciji, da bi dosegli stabilno stanje. Po Derjaguin-Verwey-Landau-Overbeek teoriji je stabilnost delca v raztopini odvisna od njegove celotne potencialne energije, ki jo sestavljajo potencialna energija zaradi topila (zanemarljiva), Van der Waalsove privlačne sile in odbojne sile med delci. Privlačne in odbojne sile obstajajo med delci, ki se bližajo drug drugemu zaradi Brownovega gibanja. Če prevladujejo med delci močne odbojne sile, so delci dispergirani in se ne aglomerirajo.

Aglomeracija je odvisna od velikostne porazdelitve delcev, koncentracije delcev, sestave raztopine in magnetizma nanodelcev [126]. Manjši nanodelci z visoko površinsko prosto energijo imajo večjo težnjo k aglomeraciji zaradi manjših energetskih ovir. Aglomeracija narašča z naraščanjem koncentracije magnetnih nanodelcev zaradi pogostejših trkov in interakcij med delci. Poleg tega je lahko aglomeracija posledica neravnovesja sil zaradi prevladujoče magnetne sile nad Van der Waalsovimi silami.

Ker nastali aglomerati delcev zmanjšujejo sposobnost oziroma kapaciteto adsorpcije, je treba magnetne nanodelce stabilizirati [178]. Različne kemikalije in metode omogočajo elektrostatično, sterično ali elektrosterično stabilizacijo magnetnih nanodelcev, slika 2-13. Za elektrostatično stabilizacijo raztopimo ionske spojine, kot so karboksilati, fosfati in sulfati, v vodni raztopini. Te spojine se adsorbirajo na magnetne nanodelce in okrog njih tvorijo električno dvojno plast [128][179][180]. V disperzijo lahko dodamo elektrostatično nabite kemijske skupine, ki zagotavljajo elektrostatični odboj med nanodelci. Sterično stabilizacijo nanodelcev pa lahko dosežemo s pomočjo fenilnih skupin, ogljikovih verig in ciklodekstrinov, ki lahko zagotovijo sterično odbojnost med magnetnimi nanodelci [126]. Pri sterični stabilizaciji na površino nanodelcev vežemo polimere, surfaktante ali disperzante, ki zagotavljajo sterično oviro in tako preprečujejo medsebojni kontakt delcev. Za sterično oziroma elektrosterično stabilizacijo lahko uporabljamo citronsko kislino [181].



Slika 2-13. Stabilizacija magnetnih nanodelcev

Površina sintetiziranih magnetnih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev, elektrostatično stabiliziranih v bazičnem mediju, ima negativen naboj ( $-\text{O}^-$ ), v kislem mediju pa pozitiven naboj ( $-\text{OH}_2^+$ ) [182]-[185][184].

### 2.3.3 Funkcionalizacija nanodelcev

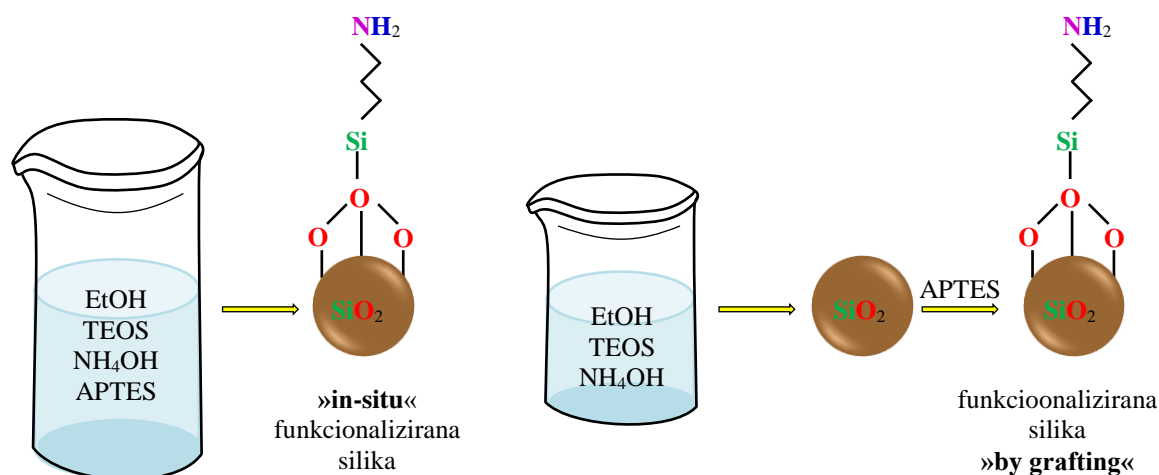
Na interakcije nanodelcev z okoljem močno vpliva tudi površinska funkcionalnost nanodelcev. Iz tega razloga so razvite metode oziroma postopki za površinsko modifikacijo nanodelcev, da bi zadostili kemijski funkcionalnosti in hidrofobnosti ter nadzirali njihovo topnost [147][162][186]. Za večino aplikacij se od nanodelcev zahteva kemična stabilnost, enaka velikost in sposobnost dobre disperzije v tekočem mediju. Površino nanodelcev v ta namen lahko modificiramo s primernimi funkcionalnimi skupinami ali molekulami.

Na primer,  $\text{SiO}_2$  nanodelce lahko funkcionaliziramo z uvedbo funkcionalnih skupin, kot so amino, tiolne, vinilne, epoksi, karboksilne, azido ali alkilne skupine. Glede na uporabljene funkcionalne skupine modificirani  $\text{SiO}_2$  nanodelci kažejo različne lastnosti in zato ponujajo številne potencialne aplikacije [187]. S funkcionalizacijo  $\text{SiO}_2$  nanodelcev s polimerom je mogoče v filmih zmanjšati aglomeracijo delcev, kar omogoča bolj homogene porazdelitve anorganskih komponent in s tem tudi boljše lastnosti nanodelcev [188].

Funkcionalne skupine za nanodelce je treba izbrati zelo previdno glede na želeno področje uporabe. Zelo koristna je teorija HSAB, ki določa funkcionalne skupine glede na močne/šibke kisline/baze. S pomočjo teorije HSAB lahko napovemo selektivnost kovinskih ionov za biološke donatorske ligande. Močne kisline/baze imajo navadno manjši ionski radij, višjo oksidacijsko stanje in šibko polarizacijo, šibke kisline/baze pa imajo velik ionski radij, nizko oksidacijsko stanje in močno polarizacijo. **Močne kisline** ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) prednostno reagirajo z **močnimi bazami** (karbonati, sulfati, karboksilati, nitrati, alkoholi, amini, fosfati, etri,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ , hidrazini), medtem ko **šibke kisline** ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) s **šibkimi bazami** (fenilne skupine, tioli, etileni, tioetri, cianidi,  $\text{H}_2\text{S}$ ) [189][190]. Afiniteta močne kisline do močne baze je po naravi večinoma ionska, medtem ko je interakcija šibke kisline in šibke baze večinoma kovalentna. Kisline in baze, ki imajo vmesni značaj med močnimi in šibkimi, so razvrščene kot mejne ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) in prednostno reagirajo z anilini, imidazoli, piridini, nitriti, azidi in  $\text{N}_2$  [189][190].

**Lantanoidni kationi** so razvrščeni kot **močne kisline** in izražajo močno afiniteto za ligande z nabojem ali za nevtralne O- in N-donorje, kar kažejo številne raziskave o tvorbi njihovih kompleksov v raztopini [191][192][193][194]. Po HSAB teoriji **RZE<sup>3+</sup> prednostno reagirajo s karbonati, sulfati, karboksilati, nitrati, alkoholi, amini, fosfati, etri,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$  in hidrazinom.**

Funkcionalizacijo lahko izvedemo »in situ« ali »by grafting«, slika 2-14. Sinteza funkcionaliziranih nanodelcev »in situ« je preprosta in učinkovita metoda z enostopenjsko izdelavo nanodelcev iz vseh ustreznih predhodnih sestavin [3][27][28][30][35][195]. Prednost metode »in situ« je, da onemogoča aglomeracijo nanodelcev, medtem ko se pomanjkljivost te metode kaže v tem, da lahko nezreagirani reaktanti vplivajo na lastnosti končnega materiala. Sinteza funkcionaliziranih nanodelcev »by grafting« je bolj primerna za industrijske aplikacije v velikem obsegu [8][10][11][14][21][22][26][29][32][34][36][38]-[40][42][103][196]. Ključni izziv pri funkcionalizaciji »by grafting« je priprava neaglomeriranih in stabilnih nanodelcev. Slika 2-14 kaže primer sinteze  $\text{SiO}_2$  nanodelcev, funkcionaliziranih »in-situ« in »by grafting«. Pri »in-situ« funkcionalizaciji dobimo na primer iz etanola ( $\text{EtOH}$ ), tetraetil ortosilikata (TEOS), amonijevega hidroksida ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) in (3-aminopropil) trietoksisilana (APTES) funkcionalizirane  $\text{SiO}_2$  nanodelce, medtem ko pri funkcionalizaciji »by grafting« sintetizirane  $\text{SiO}_2$  nanodelce funkcionaliziramo z APTES.



Slika 2-14. Sinteza funkcionaliziranih »in-situ« in »by grafting«  $\text{SiO}_2$  nanodelcev

## 2.4 Karakterizacije nanomaterialov

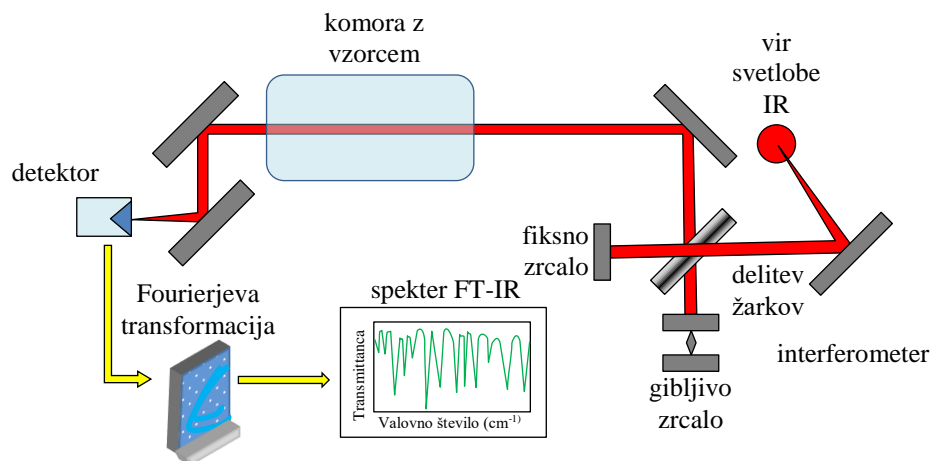
Zelo pogosto uporabljene tehnike karakterizacije za analizo sintetiziranih NM za adsorpcijo RZE<sup>3+</sup> so: Fourierjeva transformirana infrardeča spektroskopija (FT-IR), potenciometrična titracija (PT), analiza specifične površine in poroznosti delcev z Brunauer, Emmett in Teller tehniko (BET), presevalna elektronska mikroskopija (TEM), energijska disperzivna rentgenska spektroskopija (EDXS), termogravimetrična analiza (TGA), rentgenska praškovna difrakcija (XRD), dinamično sipanje svetlobe (DLS) in magnetometrija z vibrirajočim vzorcem (VSM), tabela 2-2 [123][147][166][197][198].

Tabela 2-2. Tehnike karakterizacije NM

	Merjeni parameter	Princip	Komentar
<b>FT-IR</b>	molekulske vezi in funkcionalne skupine	absorpcija IR svetlobe v povezavi z vibracijami molekul	+ »prstni odtis« vzorca
<b>PT</b>	množina analita, ekvivalentna točka, pH	razlika potenciala med indikatorsko in referenčno elektrodo	+ zanesljiva in zelo natančna metoda + indikator ni potreben - občutljivost pH na množino titranta
<b>BET</b>	površina nanodelca	adsorpcija N <sub>2</sub> na površino nanodelca	+ enostavna, hitra, direktno merjenje - prikaz merjene površine - zahteva osušen vzorec
<b>TEM TEM/EDXS</b>	morfologija, kristalografska struktura, napake	interakcija elektronov s snovjo	+ direktno opazovanje NM + učinkovita in prilagodljiva metoda + učinkovita za jedro@lupina nanodelce - dolgotrajna, potrebno veliko NM - zahtevan je osušen vzorec
<b>TGA</b>	masa	izguba mase med gretjem/hlajenjem zaradi oksidacije, dehidracije	+ kvantitativna tehnika - nesposobnost določanja produktov dekompozicije
<b>XRD</b>	kristalinična faza, velikost kristalov	žarki v vzorcu povzročajo interference	+ možnost izračuna srednje velikosti delca + neinvazivna tehnika - X-žarki nimajo močnih interakcij z lažjimi elementi
<b>DLS</b>	ζ-potencial, velikost delcev	interakcija laserske svetlobe in vzorca	+ meri velikost in porazdelitev delcev po velikosti - težka interpretacija rezultatov - meritev je odvisna od velikosti in koncentracije
<b>VSM</b>	magnetizem	inducirana napetost zaradi vibracij je proporcionalna magnetnemu momentu vzorca	+ upoštevanje zgodovine magnetizma + registriranje histereze - dolgotrajna metoda

### 2.4.1 FT-IR

Spektroskopija FT-IR omogoča kvantitativne in kvalitativne analize organskih in anorganskih vzorcev [36]. Spektroskopija FT-IR je koristno orodje za določanje funkcionalnih skupin v vzorcu oziroma za kontrolo učinkovitosti vezave različnih funkcionalnih skupin v vsakem koraku funkcionalizacije nanodelcev [199]. FT-IR temelji na absorpciji IR-svetlobe v povezavi z vibracijami molekul. IR svetloba je elektromagnetno valovanje z valovnimi dolžinami od 700 nm do 1 mm. Ko so molekule izpostavljene IR-svetlobi, lahko molekule z dipolnim momentom (gostota elektronov v kovalentni vezi se spreminja) absorbirajo fotone določene frekvence oziroma valovne dolžine IR-svetlobe. Simetrične molekule ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ) nimajo dipolnega momenta in ne absorbirajo IR-svetlobe. Molekula lahko absorbira fotone valovne dolžine oziroma frekvence, ki se ujema s frekvenco vibracijskega nihanja molekul, pri čemer se spremeni dipolni moment. Posledično so molekule vzbujene iz osnovnega na višji energijski nivo. Frekvenca absorpcijskega vrha je določena z vibracijsko energijsko vrzeljo. Ker imajo molekule zaradi različne strukture različne frekvence vibracijskega nihanja, pride do absorpcije v različnih delih IR-spektra. Intenzivnost absorpcijskih vrhov je povezana s spremembo dipolnega momenta in možnostjo spremembe energijskih nivojev. Zato lahko z analizo spektra FT-IR zlahka dobimo obsežne informacije o strukturi vzorca. Slika 2-15 prikazuje princip spektroskopije FT-IR, kjer spektrometer FT-IR sestavljajo vir IR-svetlobe, interferometer, komora z vzorcem, detektor, ojačevalnik, pretvornik A/D in računalnik. IR-svetloba iz vira prehaja preko interferometra (optična naprava, ki omogoča interferenco) in doseže detektor. Nato signal ojačamo in pretvorimo v digitalni signal s pomočjo ojačevalnika in analogno-digitalnega pretvornika. Sčasoma se signal prenese na računalnik, v katerem se izvede Fourierjeva transformacija.



Slika 2-15. Spektroskopija FT-IR

Spektri FT-IR prikazujejo absorpcijo oziroma transmitanco IR-svetlobe v odvisnosti od valovnega števila. Valovno število  $\bar{\nu}$  je obratno sorazmerno z valovno dolžino:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.1)$$

kjer je:

- $\bar{\nu}$  valovno število ( $m^{-1}$ )
- $\lambda$  valovna dolžina (m).

Iz spektra lahko razberemo značilne frekvence nihanj, na podlagi le-teh pa identificiramo molekulo ali vsaj njen del. Iz pozicije vrhov določimo strukturo molekul v nanodelcih, medtem ko lahko iz višine vrhov ocenimo koncentracije posameznih molekul v nanodelcih [199][200]. Valovna števila nekaterih absorpcijskih vrhov za posamezne funkcionalne skupine so podane v tabeli 2-3 [199][200]. Prav tako so podani načini nihanja posameznih vezi, kot so simetrično in asimetrično raztezanje, striženje, guganje, kimanje in zvijanje.

Tabela 2-3. Valovna števila v spektru FT-IR za posamezne spojine

Spojine	Vež	Vibracije	Valovno število (cm <sup>-1</sup> )
<b>Dušikove spojine:</b> • primarni amini • sekundarni amini • amonijevi ioni • nitrili	N-H	raztezanje	3335
	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	raztezanje	2945-2850
	N-CH <sub>2</sub>	raztezanje	2780
	N-H, NH <sub>2</sub>	striženje	1615
	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	striženje	1470-1430
	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	kimanje, zvijanje	1385-1335, 1335-1245
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	striženje	1490-1325
	C-N	raztezanje	1360-1020
	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	guganje	945-835
	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	kimanje	895-705
	NH <sub>2</sub>	kimanje, zvijanje	850-750
	N-H	kimanje	715
<b>Hidroksilna skupina</b>	O-H	raztezanje (alkohol)	3650-3400
	H-O-H	raztezanje (H <sub>2</sub> O)	~3350
	H-O-H	striženje (H <sub>2</sub> O)	~1630
	O-H	raztezanje (-COOH)	970-840
<b>Ogljikove spojine:</b> • alkili • ogljikov dioksid	C-H	raztezanje	3000-2840
	O=C=O	raztezanje	2349
	C=O	raztezanje	1870-1550
	-CH <sub>2</sub> -	raztezanje	1480-1440
	-CH <sub>3</sub> -	raztezanje	1465-1440, 1390-1365
	C-O	raztezanje	1140-1395, 1320-1210
<b>Silicijeve spojine:</b> • silanoli • silani • siloksani • etri	Si-OH	raztezanje	3700-3200
	Si-H	raztezanje	2250-2100
	Si-CH <sub>3</sub>	simetrično raztezanje	1280-1250
	Si-CH <sub>2</sub> -	guganje	1250-1175, 760-670
	Si-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	raztezanje	1430, 1100
	Si-O-Si	asimetrično raztezanje	1130-1000
	Si-O-CH <sub>3</sub>	asimetrično raztezanje	1100
	Si-H	striženje	985-800
	Si-O	raztezanje	920-830
	Si-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	raztezanje	810-800
Si-O-CH <sub>3</sub>	simetrično raztezanje	810-800	
<b>Železovi oksidi</b>	Fe-O	raztezanje	520-630

Ker spektroskopija FT-IR temelji na interakciji in absorpciji infrardeče svetlobe v povezavi z naravnimi nihanji in rotacijami molekul, so v tabeli 2-4 za posamezna območja valovnih števil podane vezi z vibracijskimi načini in temu ustrezne molekule oziroma skupine [199][200].

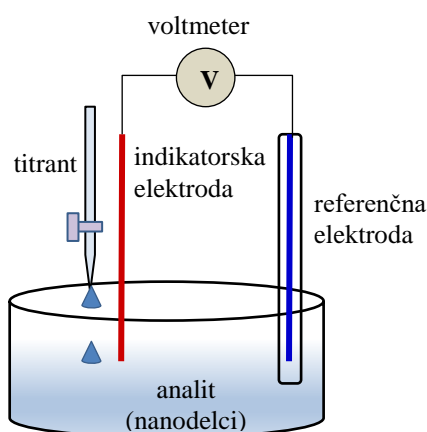
Tabela 2-4. Funkcionalne skupine za valovna števila v spektru FT-IR

Valovno število (cm <sup>-1</sup> )	Vezi z vibracijskimi načini	Funkcionalne skupine
4000–3200	O–H in N–H raztezanje	amini, organske kisline, fenoli
3335	N–H raztezanje	amini
3310–3300	C–H raztezanje	alkini
3100–3000	C–H raztezanje	aromati, olefini
3000–2800	C–H raztezanje	metilne skupine, alkenilne skupine
2780	N–CH <sub>2</sub> raztezanje	amini
2500–2000	X≡Y, X=Y=Z raztezanje (X, Y, Z ... C, N, O, S)	alkine, nitrili, soli, cianati, azidi, diazoni, tiocinati, izotiocinati
1870–1550	C=O raztezanje	estri, ketoni, amidi, karboksilne kisline
1690–1620	C=C raztezanje	olefini
1680–1610	N=O raztezanje	organski nitriti
1655–1610	–O–NO <sub>2</sub> raztezanje	organske nitratne spojine
1615	NH <sub>2</sub> in N–H striženje	amini
1600–1510	–NO <sub>2</sub> raztezanje	organske nitro spojine
1600–1450	C=C raztezanje	aromati
1490–1150	H–C–H upogibanje	metilne skupine
1440–1395	C–O raztezanje	karboksilne kisline
1420–990	S=O raztezanje	sulfati, sulfonati, žveplene kisline
1360–1250	aromatski C–N raztezanje	amini
1310–1020	C–O–C raztezanje	etri
1225–1045	C=S raztezanje	tioestri
1220–1020	alifatski C–N raztezanje	amini
1000–780	C=C–H deformacije	alifati
970–840	O–H raztezanje	karboksilne kisline
900–670	C–H deformacije	substitucijski aromati
850–750	–NH <sub>2</sub> kimanje in zvijanje	amini
850–500	C–X (X ... Cl, Br, I)	halogeni
785–720	–(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n = 1, 2, ...	alkenilne skupine
715	N–H kimanje	amini
630–450	Fe–O raztezanje	železovi oksidi



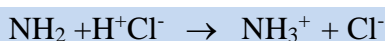
## 2.4.2 PT

PT je kvantitativna volumetrična analizna metoda za količinsko določanje analita. Ekvivalentno točko, v kateri je množina titranta stehiometrično ekvivalentna množini analita, določimo z merjenjem spremembe potenciala (v mV ali pH) med indikatorsko in referenčno elektrodo ob dodajanju titranta [201][202]. Po vsakem dodatku titranta ob mešanju po določenem času dosežemo ravnovesje. Titracijska krivulja podaja funkcijsko odvisnost potenciala od volumna dodanega titranta, ki je osnova za določitev ekvivalentne točke reakcije. V bližini ekvivalentne točke sta sprememba indikatorske elektrode in naklon krivulje največja. Za PT potrebujemo instrument za merjenje napetosti oziroma pH, indikatorsko in referenčno elektrodo, slika 2-16.



Slika 2-16. PT

PT je zelo primerna za določanje amino skupin v vzorcu [201]-[203]. Amino skupine reagirajo v kisli raztopini (HCl) kot akceptorji protonov, pri čemer se nabijejo pozitivno:



Protoniranje amino skupin vpliva na spremembo potenciala raztopine, kar je merilo za vsebnost amino skupin v vzorcu. Pred titracijo nastavimo ustrezno ionsko moč (npr. z dodatkom KCl), ki med titracijo ostaja praktično nespremenjena. Vzorcju z amino skupinami dodamo znan volumen močne kisline (HCl) in titriramo z močno bazo (KOH). Slepe titracije (brez vzorca, samo z močno kislino in močno bazo) izvajamo pod enakimi pogoji kot z vzorcem. Naboj ionov na maso vzorca (nanodelcev):

$$\frac{Q}{m} = \frac{(n(\text{Cl}^-) - n(\text{K}^+) + (n(\text{K}^+) - n(\text{Cl}^-))_{\text{slepi vzorec}})}{m_{\text{vzorec}}} \quad (2.2)$$

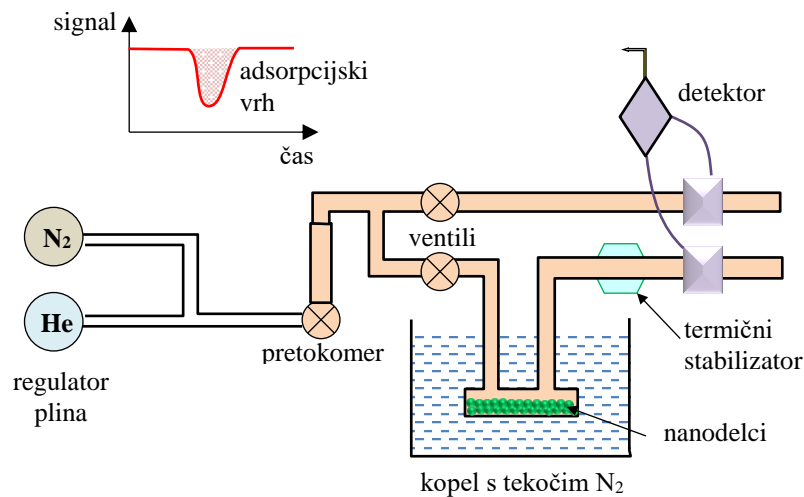
kjer je:

$Q$	naboj ionov, množina (mmol)
$m$	masa (g)
$m_{\text{vzorec}}$	masa vzorca z nanodelci (g)
$n(\text{Cl}^-)$	množina kloridnih anionov (mmol)
$n(\text{K}^+)$	množina kalijevih kationov (mmol).



### 2.4.3 BET

BET je tehnika za določanje specifične površine nanodelcev. Ta tehnika temelji na principu adsorpcije in desorpcije plina na površino vzorca ter Brunauer-Emmett-Teller teorema. Specifična površina nanodelcev je določena s fizikalno adsorpcijo plina na površini trdne snovi in z računanjem količine adsorbiranega plina, ki ustreza monomolekularni plasti na površini [204]. Adsorpcija plina je odvisna od izpostavljenosti površine, temperature, tlaka in interakcij med plinom in nanodelci. Meritve izvajamo pogosto pri relativnem tlaku od 0,05 do 0,3. Adsorpcija poteka pri nizkih temperaturah do tlaka nasičenja. Na sliki 2-17 je prikazan analizator BET s tekočim dušikom. Vzorec z nanodelci v posebni bučki ohladimo v kopeli s tekočim dušikom, kar omogoča adsorpcijo dušika iz plinske zmesi na površino nanodelcev. Pretok helija in dušika je prilagojen relativnemu tlaku, pri čemer se helij ne adsorbira in je namenjen predvsem kalibraciji pred in po meritvi. Vzorec z nanodelci je izpostavljen plinski mešanici, iz katere se dušik adsorbira na nanodelce. S pomočjo detektorja zaznamo adsorbiran dušik, pri čemer s pomočjo površine adsorpcijskega vrha določimo površino nanodelcev.



Slika 2-17. BET

Iz volumna plina oziroma adsorbata, ki se adsorbira na površino vzorca oziroma adsorbenta, določimo specifično površino adsorbenta  $A_{ND}$ :

$$A_{ND} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_g}{m_{vz} \cdot v_g} \quad (2.3)$$

kjer je:

- $A_{ND}$  specifična površina adsorbenta – nanodelcev  $\left(\frac{m^2}{g}\right)$
- $V_m$  volumen adsorbata, ki se pri standardnih pogojih adsorbira (v enem sloju) na celotno površino adsorbenta – nanodelca  $\left(\frac{m^3}{g}\right)$
- $N_A$  Avogadrovo število ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
- $A_g$  površina, ki jo zavzame ena molekula adsorbata ( $m^2$ ), za dušik:  $0,162 \text{ nm}^2$
- $m_{ND}$  masa adsorbenta – nanodelca (g)
- $v_g$  molski volumen adsorbata pri standardnih pogojih  $\left(\frac{m^3}{\text{mol}}\right)$ .

Ob predpostavki, da so vsi delci sferične oblike in enake velikosti, lahko ocenimo povprečen premer adsorbenta  $d_{ND}$ :

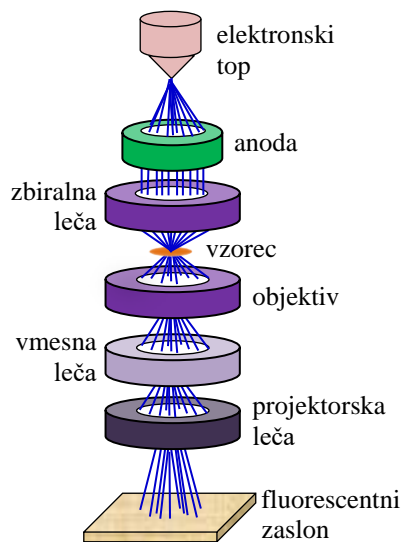
$$d_{ND} = \frac{6}{A_{ND} \cdot \rho_{ND}} \quad (2.4)$$

kjer je:

$A_{ND}$	specifična površina adsorbenta – nanodelca $\left(\frac{m^2}{g}\right)$
$d_{ND}$	povprečen premer nanodelcev (m)
$\rho_{ND}$	gostota adsorbenta – nanodelcev $\left(\frac{g}{m^3}\right)$ .

#### 2.4.4 TEM in EDXS

TEM uporabljamo pri vrednotenju morfologije [123] in za analizo lastnosti delcev, kot so njihova velikost, oblika in tekstura [39]. Ločljivost TEM je približno 0,1 nm do 0,2 nm [166]. TEM je ustrezna tehnika za karakterizacijo jedro@lupina nanodelcev, ker omogoča določitev celotne velikosti delcev in tudi vpogled v notranjo strukturo materiala [147]. TEM je tako primeren za preučevanje strukture jedro@lupina nanokompozitov, vpliva modificirane površine na morfologijo, slojevitosti strukture, velikosti delcev, vpliva želirnih sredstev, hrapavosti površine in disperzije nanodelcev [139]. Princip mikroskopije TEM je prikazan na sliki 2-18.



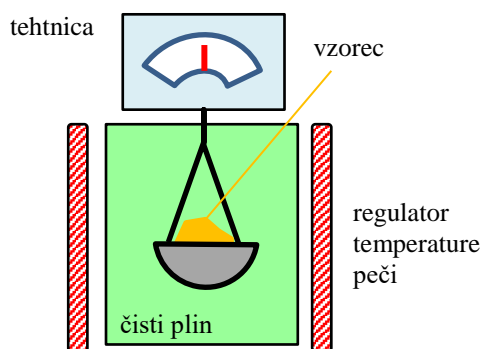
Slika 2-18. TEM

Za tvorbo slike v mikroskopu TEM uporabljamo elektrone, ki jih usmerjamo skozi vzorec. Snop elektronov iz elektronskega topa pospešujemo do anode ter ga nato usmerjamo s sistemom elektromagnetnih leč do zelo tankega vzorca (30 nm do 100 nm) in fluorescentnega zaslona. Osnova tvorbe slike pri TEM je različno sipanje elektronov na atomih različnih atomskih števil v vzorcu. Na fluorescentnem zaslonu dobljena slika vzorca ustreza njegovi elektronski gostoti.

EDXS je kvalitativna in kvantitativna analizna metoda za določanje kemijske sestave vzorca v povezavi s TEM. Rentgenski spektrometer z rentgenskim detektorjem je pritrjen na TEM. Ta naprava rentgenske žarke, ki se izločajo iz vzorca pod vplivom snopa elektronov TEM, zaznava in analizira s pomočjo rentgenskega detektorja. Omogočeno je prepoznavanje elementov od Be do U v periodnem sistemu elementov.

#### 2.4.5 TGA

TGA je termoanalitska metoda, ki omogoča določanje strukture in/ali sestave funkcionaliziranih nanodelcev [39]. Pri TGA merimo spremembo mase vzorca v odvisnosti od temperature ali časa pri kontroliranem spreminjanju temperature in v kontrolirani atmosferi. Vzroki za izgubo/povečanje mase so lahko kemijske reakcije in fazni prehodi. Tako na izgubo mase lahko vplivajo dekompozicija, izguba vode pri kristalizaciji, zgorevanje, redukcija kovinskih oksidov, izhlapevanje, izparevanje, sublimiranje, desorpcija in sušenje. Vzorec, približno 10 mg, grejemo v inertnem lončku iz aluminijevega oksida  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , platine ali keramike v oksidativni/inertni/reduktivni atmosferi v peči, slika 2-19. Regulirano gretje vzorca, tudi do 2000 °C, vodi v spremembo mase vzorca. Z računalniškim programom nastavimo parametre meritev, kot so začetna in končna temperatura, vrsta atmosfere in pretok plina ter temperaturni korak na časovno enoto. Za merjenje mase je uporabljena občutljiva elektronska tehnica dovolj daleč od peči, da ni toplotnega in korozijskega vpliva plinov, z natančnostjo 1  $\mu\text{g}$ . TGA lahko uporabljamo za določanje toplotne in oksidativne stabilnosti materialov. Oblika dobljenega termograma je odvisna od mase vzorca, hitrosti segrevanja, atmosfere v peči, materiala in oblike lončkov, velikosti in gostote nanodelcev v vzorcu.

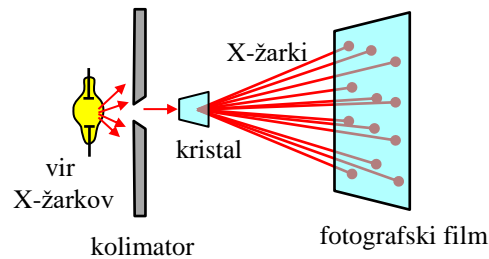


Slika 2-19. TGA

#### 2.4.6 XRD

XRD je primerna metoda za raziskovanje kristalne strukture snovi, saj imajo X-žarki (rentgenski žarki) valovno dolžino od 0,01 nm do 10 nm, torej v velikostnem razredu razdalj med atomi v materialu.

Metoda XRD temelji na meritvah absorpcije, emisije ali sipanja X-žarkov od vzorca, slika 2-20 [147].



Slika 2-20. XRD

Z X-žarki iz anodne cevi preko kolimatorja (optična naprava, ki daje snop svetlobe z vzporednimi žarki) obsevamo pod določenim kotom  $\theta$  površino vzorca, ki med meritvijo rotira. Najpogosteje je anoda iz Cu in Mo zaradi dobre toplotne in električne prevodnosti, kakor tudi visoke temperature tališča. Da se rentgenski žarki uklonijo, mora biti določen del kristalov znotraj vzorca orientiranih tako, da njihove kristalne ravnine tvorijo z vpadnim žarkom kot  $\theta$ , uklonjen žarek pa z vpadnim žarkom tvori Braggov kot  $2\theta$ . Vzorec na merilnem krogu se vrti s polovično hitrostjo detektorja, tako da se vpadni kot žarka ves čas spreminja. Na drugi strani vzorca je detektor, ki zazna odbite rentgenske žarke od vzorca. Ko se žarek ukloni, lahko iz uklonskega kota izračunamo razdaljo med posameznimi ravninami znotraj kristalne rešetke s pomočjo Braggovega zakona:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.5)$$

kjer je:

$d$	razdalja med ravninami v kristalni mreži (nm)
$\theta$	kot med snopom X-žarkov in površino vzorca ( $^{\circ}$ )
$n$	red odboja (/)
$\lambda$	valovna dolžina vpadnih X-žarkov (nm).

Na osnovi razdalje med kristalnimi ravninami in Millerjevimi indeksi ( $hkl$ ), s katerimi označujemo kristalne ravnine, določimo dimenzije osnovne celice oziroma mrežne konstante. Za kubično spinelno kristalno strukturo je mrežna konstanta  $a$ :

$$a = d \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (2.6)$$

kjer je:

$d$	razdalja med ravninami v kristalni mreži (nm)
$(hkl)$	Millerjevi indeksi
$a$	mrežna konstanta kubične spinelne kristalne strukture (nm).

S pomočjo dobljenega XRD difraktograma, ki ponazarja intenziteto odbitih X-žarkov v odvisnosti od kota  $\theta$ , lahko z Deby-Scherrerjevo enačbo izračunamo velikost nanodelcev:

$$d_{\text{ND}} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.7)$$

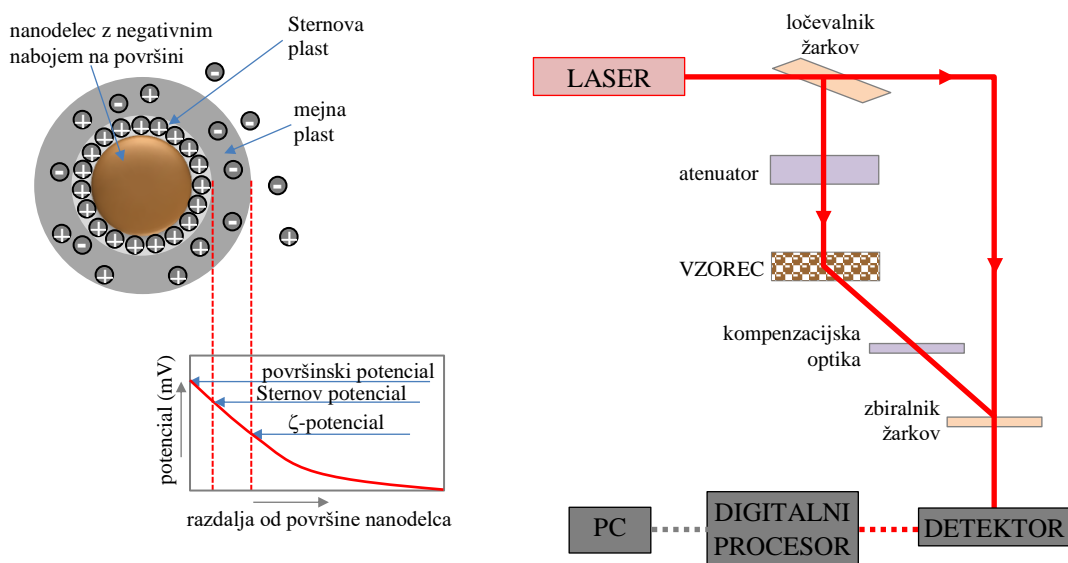
kjer je:

$d_{\text{ND}}$	premer nanodelca (nm)
$\theta$	kot med snopom X-žarkov in površino vzorca ( $^{\circ}$ )
$\lambda$	valovna dolžina vpadnih X-žarkov (nm)
$\beta$	širina vrha na polovici njegove višine (rad).

Iz oblike rentgenskega difraktograma lahko že na prvi pogled ocenimo, ali je snov amorfna, delno kristalinična ali kristalinična. Na podlagi podatkovne baze pa lahko na podlagi položaja vrhov iz difraktograma ugotovimo kemijski element ali spojino, pri čemer lahko iz primerjave intenzitet difrakcijskih vrhov določimo delež posameznih elementov ali spojin. XRD je zelo pogosto uporabljena metoda zaradi nizke cene in zato, ker ni potrebna vakuumaska komora, saj zrak zanemarljivo absorbira X-žarke.

## 2.4.7 DLS

DLS je metoda dinamičnega sipanja svetlobe, ki s pomočjo merjenja Brownovega gibanja delcev v suspenziji mogoča določanje velikosti delcev. Pri premikanju delca v suspenziji se okoli njega ustvari električna dvojna plast, sestavljena iz stabilne monomolekularne plasti adsorbiranih ionov (Sternova plast), in difuzivne (mejne) plasti, ki meji na notranjost raztopine. Na mejni površini, ki ločuje trdno vezano tekočino (elastično obnašanje) od ostale tekočine (viskozno obnašanje), nastaja električni potencial. Ta  $\zeta$ -potencial odraža razliko potencialov med mejno plastjo in notranjostjo raztopine, slika 2-21 [205]-[207].



Slika 2-21. DLS za določanje  $\zeta$ -potenciala

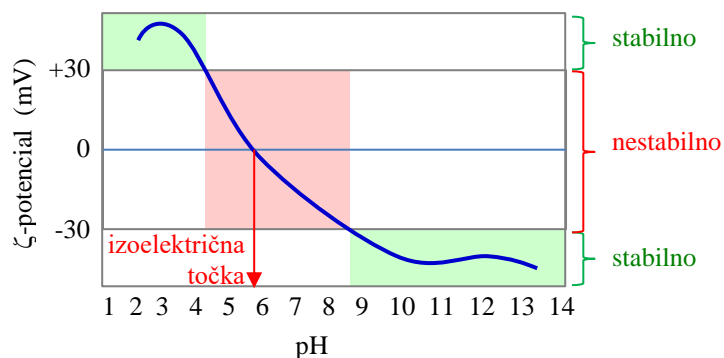
Električni potencial na površini predstavlja potrebno delo za prenos pozitivnega naboja iz neskončnosti na površino brez pospeševanja.  $\zeta$ -potencial določamo z uporabo tehnike dinamične razpršitve svetlobe (DLS), slika 2-21. V celici z nanodelci imamo električno polje, merimo pa gibanje nanodelcev. Laserski žarek je razdeljen v dva žarka. Ko na gibajoče delce usmerimo en žarek, ima razpršena svetloba različno frekvenco od frekvence žarka laserske svetlobe. Ta razlika frekvence je sorazmerna hitrosti gibanja delcev, na osnovi katere je izračunan  $\zeta$ -potencial:

$$\zeta = \frac{3 \cdot v \cdot \eta}{2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot E} \quad (2.8)$$

kjer je:

$\zeta$	$\zeta$ -potencial, zeta potencial (V)
$v$	hitrost gibanja delcev $\left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)$
$\eta$	dinamična viskoznost tekočine/elektrolita (Pas)
$\epsilon_0$	dielektrična konstanta v vakuumu $\left(8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}}; 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{N}}{\text{V}^2}\right)$
$\epsilon_r$	relativna dielektričnost
$E$	jakost električnega polja $\left(\frac{\text{V}}{\text{m}}\right)$ .

Vrednosti  $\zeta$ -potenciala se gibljejo med  $-50$  mV in  $+50$  mV in so v glavnem odvisne od lastnosti trdne snovi, vrste medija, koncentracije in vrste prisotnih ionov, pH, difuzivnosti in primesi. Jakost  $\zeta$ -potenciala kaže stopnjo elektrostatičnega odboja med sosednjimi, podobno nabitimi delci v disperziji. Za dovolj majhne delce bo velik  $\zeta$ -potencial (velika pozitivna ali velika negativna vrednost) preprečeval aglomeracijo nanodelcev v raztopini ali disperziji. Če je vrednost  $\zeta$ -potenciala nanodelcev v območju od  $-30$  mV do  $+30$  mV nanodelci niso stabilni, če pa je vrednost  $\zeta$ -potenciala nanodelcev v območju nad  $+30$  mV ali pod  $-30$  mV, so nanodelci stabilni v koloidni raztopini, slika 2-22.



Slika 2-22. Stabilno in nestabilno področje

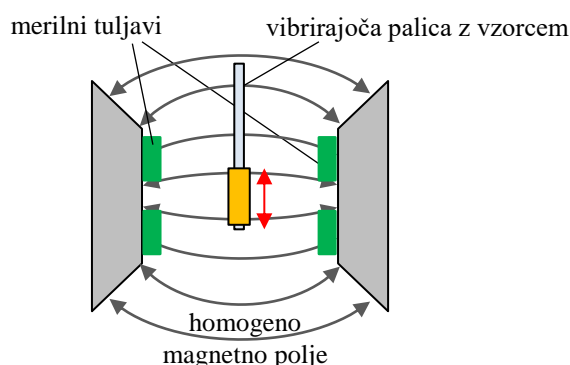
Če zanemarimo specifično adsorpcijo ionov, potem je v izoelektrični točki število pozitivnih in negativnih nabojev na molekuli enako, molekula je zato navzven električno nevtralna, koloidni delec navzven ne kaže nobenega električnega naboja, zato se koloidi pri tej vrednosti pH koagulirajo in izkosmičijo [208]. Tako lahko pri vrednosti  $\zeta$ -potenciala nič govorimo o izoelektrični točki, slika 2-22.

V splošnem je vrednost izoelektrične točke odvisna od ionov, ki je poleg vodika, amino skupine in karboksilne skupine še vezana na kiralni C-atom. Pri nanodelcih pa lahko pride do premika izoelektrične točke zaradi specifične adsorpcije kationov/anionov na površino nanodelcev, ki povečajo pozitivni/negativni naboj površine in je posledično potrebno več  $\text{OH}^-/\text{H}^+$  za nevtralizacijo naboja in izoelektrična točka je pomaknjena k višji/nižji vrednosti pH [183]. Pri pH pod vrednostjo izoelektrične točke lahko poteka učinkovita adsorpcija na površino nanodelcev zaradi privlačnih elektrostatičnih interakcij. Pri pH nad izoelektrično točko je absorpcija nekoliko manj učinkovita [209]. Čisti oksidi imajo dobro opredeljene izoelektrične točke, ki jih je mogoče uporabiti za preverjanje čistosti njihovih površin.

#### 2.4.8 VSM

VSM uporabljamo za karakterizacijo magnetnih nanodelcev z merjenjem magnetnega momenta vzorca, ki ga pogosto podamo kot masno magnetizacijo ( $\text{emu/g}$ ). Vzorec pritrdimo na vertikalno vibrirajočo palico, ki vibrira z določeno frekvenco in amplitudo, slika 2-23. Vzorec je v središču med dvema močnima magnetoma, ki ustvarjata močno homogeno magnetno polje. Na vsak magnetni pol je pritrjena merilna tuljava. Zaradi vibrirajočega namagnetnega vzorca v magnetnem polju se v tuljavah inducira napetost, ki je sorazmerna magnetnemu momentu vzorca. Magnetne lastnosti nanodelcev, torej specifično magnetizacijo  $M_s$ , koercitivnost  $H_c$  in remanentno magnetizacijo  $M_r$ , določamo z uporabo VSM [39].

Najboljše obnašanje magnetnih delcev dobimo pri najmanjših delcih. Večje debeline lupine oziroma funkcionalizacije nanodelcev nato povzročijo šibkejši magnetni odziv nanodelcev na zunanje magnetno polje.



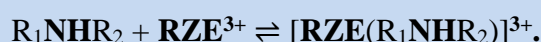
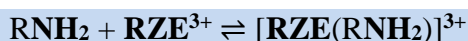
Slika 2-23. VSM

## 2.5 Adsorpcija RZE<sup>3+</sup>

Adsorpcija je učinkovita, ekonomična in ekološka tehnika, zato je adsorpcija RZE<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin z nanomateriali ena izmed najboljših tehnologij. Adsorpcija je proces prenosa mase, kjer se RZE<sup>3+</sup> prenesejo iz vodne raztopine na površino nanomateriala in nastanejo vezi s fizikalnimi in/ali kemijskimi interakcijami, odvisno od vrste nanomateriala. Pri fizikalni adsorpciji se adsorbat prilepi na površino adsorbenta le s pomočjo šibkih medmolekulskih Van der Waalsovih sil. S kemijsko adsorpcijo pa so molekule adsorbata vezane na površini adsorbenta s kemijskimi vezmi (kovalentna, ionska) zaradi močnih interakcij med adsorbentom in adsorbatom [210].

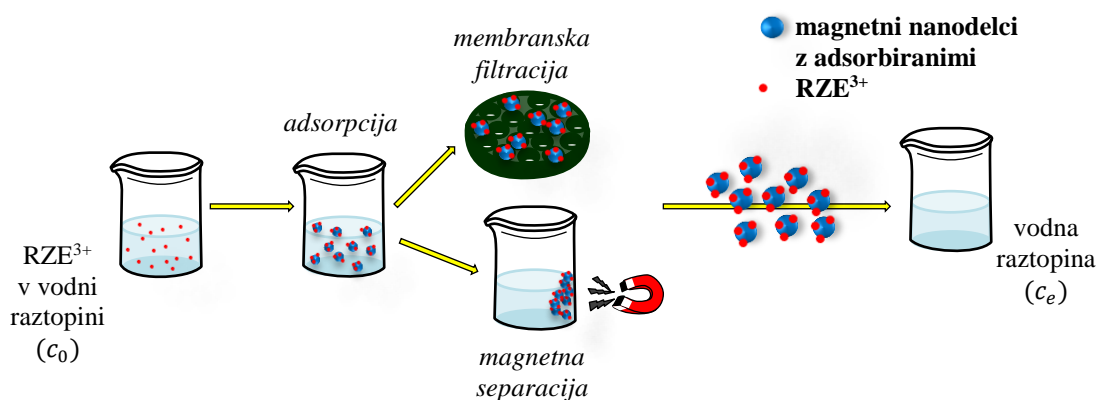
Natančen mehanizem adsorpcije iz vodnih raztopin še ni znan. V proces adsorpcije so pogosto vključeni primarni in sekundarni amini ter kombinacije funkcionalnih skupin, kot so karboksilna, hidroksilna ter hidroksikarboksilamini. Na splošno adsorpcijo RZE<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin lahko razložimo z različnimi mehanizmi, in sicer [211]:

- elektrostatične interakcije med skupinami OH in RZE<sup>3+</sup>,
- ionska izmenjava med protoniranimi Si kationi in RZE<sup>3+</sup>,
- kelacijski/koordinacijski mehanizem med dušikom iz amino skupin in RZE<sup>3+</sup>



Adsorpcijske študije izvajamo z mešanjem nanodelcev z vodno raztopino RZE<sup>3+</sup> različnih koncentracij. Mešamo s primerno hitrostjo pri določeni temperaturi in določen čas, pri čemer se adsorbirajo RZE<sup>3+</sup> na nanodelce (sistem: RZE<sup>3+</sup>/nanodelci). Učinkovitost adsorpcije oziroma masa adsorbata na nanodelcih je odvisna od optimalnih pogojev adsorpcije, ki so odvisni od adsorbenta in adsorbata.

Nemagnetne nanodelce z adsorbiranimi RZE<sup>3+</sup> ločimo iz vodne raztopine s kolonsko ekstrakcijo [212], centrifugiranjem [4] ali membransko filtracijo [110], medtem ko magnetne nanodelce skupaj z adsorbiranimi RZE<sup>3+</sup> ločimo iz vodnih raztopin z uporabo zunanega magnetna, slika 2-24.



Slika 2-24. Separacija sistema RZE<sup>3+</sup>/nanodelci iz vodne raztopine



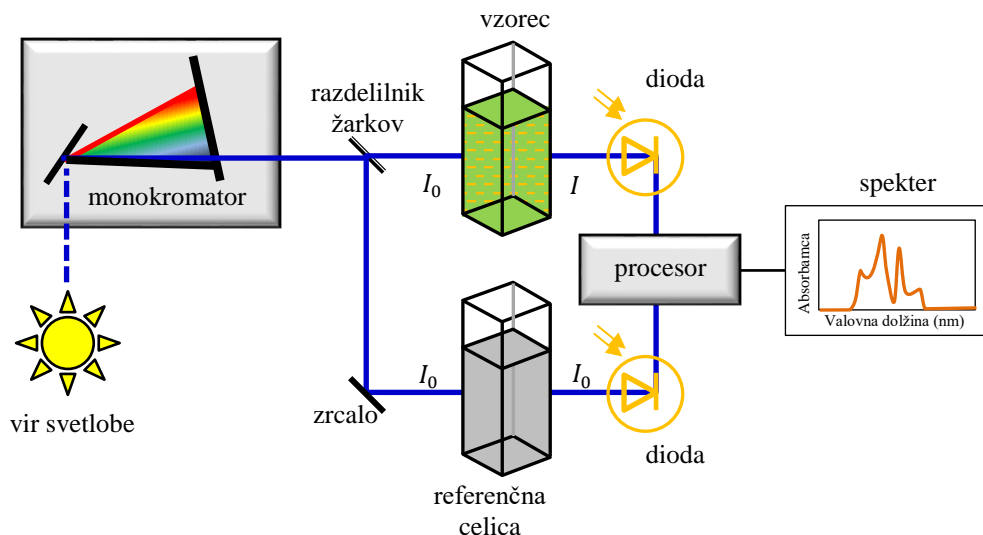
Za oceno učinkovitosti adsorpcije posameznega  $RZE^{3+}$  na površino izbranega adsorbenta uporabljamo različne tehnike, med katerimi sta zelo pogosti:

- spektroskopija UV/VIS in
- fluorescenčna spektroskopija.

S spektroskopijo UV/VIS lahko določimo valovno dolžino vzbujanja za posamezni  $RZE^{3+}$ . Fluorescenčno spektroskopijo pa uporabljamo za določitev umeritvene krivulje za posamezni  $RZE^{3+}$ , koncentracij adsorbiranih  $RZE^{3+}$ , adsorpcijskih izoterm ter kinetike in termodinamike adsorpcije.

### 2.5.1 Spektroskopija UV/VIS

Spektroskopija UV/VIS izkorišča dejstvo, da molekule ob izpostavitvi svetlobi določene valovne dolžine, in sicer v spektralnem območju od 190 nm do 400 nm za ultravijolično svetlobo (UV) ter v območju od 400 nm do 860 nm za vidno svetlobo (VIS), absorbirajo energijo, intenziteta svetlobe pri prehodu skozi vzorec pa se ob tem zmanjša. Absorpcija UV/VIS-svetlobe je povezana z vzbujanjem elektronov v atomih in molekulah. Ko molekula absorbira svetlobo določene valovne dolžine, elektroni preskočijo na višji energijski nivo, kjer ne ostanejo dolgo in se vračajo v svoja osnovna stanja. Ta prehod se izraža kot izguba energije zaradi vibracij in rotacij same molekule, oddane toplote in kot izguba energije na račun trkov med molekulami. Razmerje med intenziteto prepuščene in vpadne svetlobe imenujemo transmittanca, ki je komplementarna absorpciji. Shema spektrometra UV/VIS je prikazana na sliki 2-25.



Slika 2-25. UV/VIS spektroskopija

Svetloba potuje preko monokrometra in razdelilnika žarkov skozi referenčno celico in skozi vzorec, ki se nahaja v kiveti. Detektorja oziroma fotodiodi zaznata intenziteto prepuščene svetlobe skozi vzorec in skozi referenčno celico [198]. Dobljeni spekter se izriše na osnovi procesiranja intenzitete prepuščene svetlobe skozi vzorec in referenčno celico.

Na osnovi izmerjene absorbance vzorca določimo koncentracijo izbranega analita z Beer-Lambertovim zakonom:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon c L \quad (2.9)$$

kjer je:

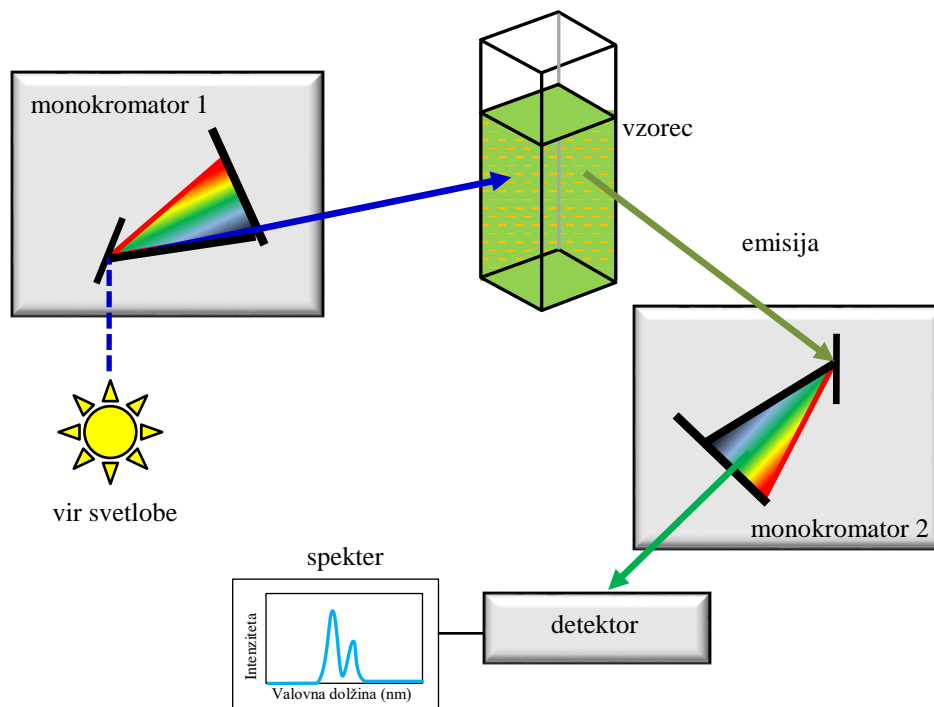
$A$	absorbanca (/)
$I_0$	intenziteta vpadne svetlobe (W)
$I$	intenziteta prepuščene svetlobe (W)
$\epsilon$	absorpcijski koeficient $\left(\frac{\text{L}}{\text{mol cm}}\right)$
$c$	koncentracija $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$
$L$	dolžina optične poti oziroma kivete (cm).

Na osnovi dobljenega spektra, slika 2-25, lahko določimo valovno dolžino vzbujanja za posamezno vodno raztopino RZE<sup>3+</sup>. Kadar vodna raztopina RZE<sup>3+</sup> ne daje signala z vzbujanjem UV/VIS, je treba pripraviti vodne raztopine kompleksa RZE<sup>3+</sup> z ustreznim ligandom.

## 2.5.2 Fluorescenčna spektroskopija

Pri fluorescenčni spektroskopiji se analizira fluorescenčni odziv vzorca. Atomi/molekule v vzorcu v ravnovesnem stanju zasedajo najnižja energijska stanja, ko pa so vzbujeni, preidejo v višja stanja. Vzbujena stanja so nestabilna in navadno trajajo le nekaj nanosekund, da se atomi/molekule vrnejo v osnovno stanje. Molekule imajo znotraj energijskih nivojev še vibracijska in rotacijska stanja, katerih energijski prehodi so veliko ožji. Vzbujeni atomi/molekule absorbirajo foton, pri čemer elektron skoči v enega od vibracijskih nivojev v višjem energijskem stanju, odvisno od energije oziroma od valovne dolžine vzbujanja. Ker atomi/molekule med seboj trkajo, izgubljajo vibracijsko energijo in elektroni prehajajo v nižja vibracijska stanja višjega energijskega nivoja. Pri prehodu med energijskima nivojema pa se emitira foton. Ker je tako v osnovnem kot v vzbujenem stanju atomov/molekul možnih več vibracijskih stanj, so izsevane frekvence fotonov lahko različne. Z analizo teh frekvenc lahko določimo strukturo molekul, z analizo izsevanega spektra pa količino fluorescenčnih delcev v vzorcu. Atomi nimajo vibracijskih nivojev, zato je emitirana svetloba enake valovne dolžine kot vzbujevalna svetloba; ta proces reemitiranja se imenuje resonančna fluorescenca in ga lahko opazimo tudi pri nekaterih molekulah.

Princip delovanja fluorescenčnega spektrofotometra je prikazan na sliki 2-26 [198]. Svetloba od izvora potuje skozi primarni vzbujevalni filter (monokromator 1), ki omogoča izbiro valovne dolžine vzbujevalne svetlobe, ki na vzorcu povzroči fluorescenco. Pri prehodu svetlobe skozi vzorec, del te svetlobe absorbirajo fluorofori in jo nato pri daljši valovni dolžini izsevajo. Monokromator 2 omogoča merjenje posamezne valovne dolžine izsevane svetlobe. Dobljeni fluorescenčni spekter prikazuje odvisnost intenzitete emisije od valovne dolžine. Predpostavimo, da je intenziteta fluorescence sorazmerno s koncentracijo atomov/molekul.



Slika 2-26. Fluorescenčna spektroskopija

Molekulam, ki bi jih želeli opazovati, a same po sebi niso fluorescenčne, lahko s kemijskimi postopki dodamo funkcionalno skupino, tako da tudi te oddajajo svetlobo. Pri načrtovanju spojine je treba paziti, da se njeno delovanje zaradi dodanega fluorofora čim manj spremeni. Tako se lahko nefluorescenčnim RZE<sup>3+</sup> dodajajo različni ligandi [213]-[215]. Posamezni ligandi so za kritične RZE zbrani v tabeli 2-5. 4-etilbenzojska kislina (4-EBA) in terpiridin (terpi) tvorita učinkovit ligand za Eu<sup>3+</sup> in Tb<sup>3+</sup>, saj kompleksa Eu[(4-EBA)<sub>3</sub>(terpi)H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> in Tb[(4-EBA)<sub>3</sub>(terpi)H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub> zagotavljata visoko fluorescenco [216]. Za fluorescenčno detekcijo Tb<sup>3+</sup> je kot ligand uporabljen tudi tiron [217], Eu<sup>3+</sup> s tenoiltrifluoroacetonom (TTA) in N,N%-dinaftil-N,N%-difenil-3,6-dioksaoktan diamidom (DDD) tvori kompleks Eu(TTA)<sub>3</sub>DDD [218]. Kompleks iz Nd<sup>3+</sup> in dveh ligandov, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>COOH in 2-amino-3-kloro-5-trifluorometil piridin (Tfpy), kaže dobre fluorescenčne lastnosti. Namesto C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>COOH so primerni tudi C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>COOH in (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO [219]. Za fluorescenčno detekcijo Dy<sup>3+</sup> je primeren kompleks iz Dy, rodamina B salicilaldehyd hidrazina odprtega (HL<sup>1-o</sup>) in zaprtega obroča (L<sup>1</sup>), v acetonu in etanolu [Dy<sub>2</sub>(HL<sup>1-o</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]·1,5ACE·0,5Et<sub>2</sub>O [220]. Y<sup>3+</sup> skupaj z ligandoma, 1,10-fenantrolin in 4,4'-bis(2-sulfonatostiril)bifenil, tvori kompleks z dobrimi fluorescenčnimi lastnostmi [221]. Tvorba Ce<sup>3+</sup> kompleksa z natrijevim trifosfatom Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> omogoča uporabo fluorescenčne spektroskopije za določitev količine Ce<sup>3+</sup> v sledovih [222]. Natrijev benzoat-trioktolfosfin oksid-Triton-X-100 v vodni raztopini pri pH ≈ 5,5 tvori skupaj z različnimi RZE<sup>3+</sup> (Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> in Eu<sup>3+</sup>) komplekse, ki fluorescirajo [223]. Prav tako pa lahko povečamo fluorescenco Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> in Eu<sup>3+</sup> s tvorbo kompleksa z ligandom benzen-1,3,5-trikarboksilna kislina-trioktolfosfin oksid-Triton-X-100 [224]. Panigrahi je v literaturi [225] predstavil učinkovitost piridin karboksilnih kislin (2,6-piridindikarboksilna kislina, 2-piridinkarboksilna kislina in piridin 3-karboksilna kislina) kot ligandov za adsorpcijo Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> in Eu<sup>3+</sup>.

Za povečanje intenzitete fluorescence kompleksov  $RZE^{3+}$  sintetiziramo nove ligande, ki vsebujejo več estrskih skupin, več benzenskih obročev in več karboksilnih skupin, s čimer znatno izboljšajo prenos energije med ligandom in  $RZE^{3+}$ . Ligand, sintetiziran z mešanjem benzen-1,4-dikarbonilklorida ( $C_8H_4Cl_2O_2$ ) in pentaeritritola  $C(CH_2OH)_4$  pri  $120^\circ C$  pet ur in spiranjem z raztopino  $Na_2CO_3$ , skupaj z 1,10-fenantrolinom in  $Eu^{3+}$  tvori kompleks z visoko fluorescenco [226].

Tabela 2-5. Kompleksi oziroma ligandi za fluorescenčno spektroskopijo  $RZE^{3+}$ 

$RZE^{3+}$	Ligandi
$Dy^{3+}$	rodamin B salicilaldehid hidrazin [220] rodamin B 3-metilsalicilaldehid hidrazin [220] natrijev benzoat-trioktolfosfin oksid-Triton-X-100 [223] benzen 1,3,5 trikarboksilna kislina-trioktolfosfin oksid-Triton-X-100 [224] 2,6-piridindikarboksilna kislina [225]
$Eu^{3+}$	4-etilbenzojska kislina + 2,2':6',2"-terpiridin [216] tenoiltrifluoroaceton + N,N%-dinaftil-N,N%-difenil-3,6-dioksaoktan diamid [218] natrijev benzoat-trioktolfosfin oksid-Triton-X-100 [223] benzen 1,3,5 trikarboksilna kislina-trioktolfosfin oksid-Triton-X-100 [224] 2,6-piridindikarboksilna kislina [225]
$Nd^{3+}$	pentafluoropropanojska kislina + 2-amino-3-kloro-5-trifluorometil piridin [219] heptafluorobutanojska kislina+ 2-amino-3-kloro-5-trifluorometil piridin [219] penta- in heptafluorobutanojska kislina + 2-amino-3-kloro-5-trifluorometil piridin [219]
$Tb^{3+}$	4-etilbenzojska kislina + 2,2':6',2"-terpiridin [216] natrijev benzoat-trioktolfosfin oksid-Triton-X-100 [223] benzen 1,3,5 trikarboksilna kislina-trioktolfosfin oksid-Triton-X-100 [224] tiron [217] 2,6-piridindikarboksilna kislina [225]
$Y^{3+}$	4,4'-bis(2-sulfonatostiril)bifenil + 1,10-fenantrolin [221]

Za analizo adsorpcije s fluorescenčno spektroskopijo pogosto uporabljamo standardne vodne raztopine.

### Standardne vodne raztopine

Zaradi enostavnejše in hitrejše analize preučujemo adsorpcijo  $RZE^{3+}$  iz standardnih vodnih raztopin namesto adsorpcije  $RZE^{3+}$  iz odpadnih voda. Za adsorpcijo nefluorescenčnih  $RZE^{3+}$  so standardne vodne raztopine sestavljene iz vodne raztopine  $RZE^{3+}$  in ustreznega liganda. Tako standardne vodne raztopine uporabljamo za pripravo umeritvene krivulje, določevanje afinitete  $RZE^{3+}$  do sintetiziranih nanodelcev, adsorpcijskih izoterm ter kinetike in termodinamike adsorpcije.

### Umeritvena krivulja

Za določitev umeritvene krivulje si pripravimo slepi vzorec (brez  $\text{RZE}^{3+}$ ) ter serijo standardnih vodnih raztopin  $\text{RZE}^{3+}$  z ustreznimi ligandi ( $\text{RZE}^{3+}$  kompleks) v različnih množinskih razmerjih. Pripravljenim raztopinam izmerimo fluorescenco pri valovni dolžini vzbujanja, določeni s spektroskopijo UV/VIS. Intenzitete absorbanc odčitamo pri tisti valovni dolžini, kjer se pojavijo emisijski vrhovi  $\text{RZE}^{3+}$  kompleksa. Ko tako izmerimo intenziteto absorbance slepemu vzorcu  $I_0$  in vsaki pripravljeni raztopini  $I$ , lahko narišemo umeritveno krivuljo. Na abscisno os nanašamo koncentracije  $\text{RZE}^{3+}$ , na ordinatno os pa za vsako pripravljeno raztopino razmerje absorbanc  $\frac{I}{I_0}$ . Ker se pri pripravi standardnih vodnih raztopin lahko pojavijo slučajne napake, so potrebne vsaj 3 paralelke standardnih vodnih raztopin, na osnovi katerih se izračunajo povprečne vrednosti in standardna deviacija. Umeritvena krivulja je uspešno določena takrat, ko je determinacijski koeficient  $R^2$  večji od 0,99. Iz dobljene enačbe regresijske premice lahko kateremu koli vzorcu na osnovi izmerjenih absorbanc določimo koncentracijo adsorbiranih  $\text{RZE}^{3+}$ .

### Afiniteta $\text{RZE}^{3+}$ do sintetiziranih nanodelcev

Za določitev afinitete  $\text{RZE}^{3+}$  do adsorbentov moramo poznati koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$  pred adsorpcijo in po njej. Koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$  pred adsorpcijo  $c_{\text{ads},0}$  določimo na osnovi slepega vzorca  $I_0$  (brez  $\text{RZE}^{3+}$ ) in ene izmed standardnih vodnih raztopin  $\text{RZE}^{3+}$  z ustreznim ligandom  $I_{\text{pred ad}}$  (znana koncentracija  $\text{RZE}^{3+}$ ). Pri razmerju  $\frac{I_{\text{pred ad}}}{I_0}$  odčitamo iz umeritvene krivulje  $c_{\text{ads},0}$ . Koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$  po adsorpcijo (ravnotežna koncentracija  $\text{RZE}^{3+}$  v vodni raztopini)  $c_{\text{ads},e}$  pa določimo na osnovi slepega vzorca  $I_0$  (brez  $\text{RZE}^{3+}$ ) in vzorca z neznano koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$   $I_{\text{po ad}}$ . Vzorec z neznano koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$  vsebuje supernatant, v katerem so  $\text{RZE}^{3+}$ , ki se niso adsorbirali na nanodelce [20][110]. Pri razmerju  $\frac{I_{\text{po ad}}}{I_0}$  odčitamo iz umeritvene krivulje  $c_{\text{ads},e}$ . Koncentracija adsorbiranih  $\text{RZE}^{3+}$  na nanodelce  $c_{\text{ads}}$ :

$$c_{\text{ads}} = c_{\text{ads},0} - c_{\text{ads},e} \quad (2.10)$$

kjer je:

$c_{\text{ads}}$	koncentracija adsorbata – adsorbiranih $\text{RZE}^{3+}$ $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$
$c_{\text{ads},0}$	začetna koncentracija $\text{RZE}^{3+}$ v vodni raztopini $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$
$c_{\text{ads},e}$	ravnotežna koncentracija $\text{RZE}^{3+}$ v vodni raztopini $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$ .

Masna koncentracija adsorbiranih  $\text{RZE}^{3+}$  na nanodelce:

$$\gamma_{\text{ads}} = c_{\text{ads}} \cdot M_{\text{ads}} \quad (2.11)$$

kjer je:

$\gamma_{\text{ads}}$	masna koncentracija adsorbata $\left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right)$
$c_{\text{ads}}$	koncentracija adsorbata – adsorbiranih $\text{RZE}^{3+}$ $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$
$M_{\text{ads}}$	molska masa adsorbata $\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)$ .

Adsorpcijska kapaciteta  $q_{\text{ad}}$  je podana kot masa adsorbiranih  $\text{RZE}^{3+}$  na maso nanomateriala kot adsorbenta (mg/g) [3]:

$$q_{\text{ad}} = \frac{\gamma_{\text{ads}} \cdot V_{\text{r}}}{m_{\text{ND}}} \quad (2.12)$$

kjer je:

$q_{\text{ad}}$	adsorpcijska kapaciteta $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$
$\gamma_{\text{ads}}$	masna koncentracija adsorbata $\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$
$m_{\text{ND}}$	masa nanodelcev, masa nanodelcev z adsorbiranimi $\text{RZE}^{3+}$ (g)
$V_{\text{r}}$	volumen raztopine (L).

Učinkovitost adsorpcije [110]:

$$q_{\text{ad},\%} = \frac{(c_{\text{ads},0} - c_{\text{ads},e})}{c_{\text{ads},0}} \cdot 100 \quad (2.13)$$

kjer je:

$q_{\text{ad},\%}$	učinkovitost adsorpcije (%)
$c_{\text{ads},0}$	začetna koncentracija $\text{RZE}^{3+}$ v vodni raztopini $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$
$c_{\text{ads},e}$	ravnotežna koncentracija $\text{RZE}^{3+}$ v vodni raztopini $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$ .

### Kinetična analiza adsorpcije

Različni kinetični modeli opisujejo spremembo adsorpcijske kapacitete  $q_{\text{ad}}$  v odvisnosti od časa [211][228]. Najpogosteje uporabljeni modeli, ki upoštevajo prenos adsorbata do filma na površini adsorbenta, preko zunanje in notranje difuzije do fizikalnih in kemijskih reakcij na površini adsorbenta, so kinetični modeli psevdo prvega reda, psevdo drugega reda in Elovichev model [229].

**Kinetični model psevdo prvega reda** predpostavlja, da je: (i) adsorpcija mogoča le na določenih mestih adsorbenta in ne upošteva interakcij med ioni adsorbata, (ii) energija adsorpcije ni odvisna od zasedenosti površine adsorbenta z adsorbatom in da (iii) maksimalna adsorpcija sovпада z nasičenostjo površine adsorbenta z adsorbatom [229]. Kinetični model psevdo prvega reda lahko zapišemo v nelinearni obliki [1][4][29][230][231]:

$$q_{\text{ad},t} = q_{\text{ad},e} \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (2.14)$$

kjer je:

$q_{\text{ad},t}$	adsorpcijska kapaciteta v času $t$ $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$
$q_{\text{ad},e}$	ravnotežna adsorpcijska kapaciteta v vodni raztopini $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$
$t$	čas (min)
$k_1$	konstanta psevdo prvega reda $\left(\frac{1}{\text{min}}\right)$ .

Z linearizacijo enačbe psevdo prvega reda določimo parametra  $k_1$  in  $q_{ad,e}$  s pomočjo naklona in odseka na ordinatni osi krivulje  $\ln(q_{ad,e,exp} - q_{ad,t}) = f(t)$ , pri čemer je  $q_{ad,e,exp}$  eksperimentalno dobljena adsorpcijska kapaciteta v ravnotežju v (mg/g) [230]:

$$\ln(q_{ad,e} - q_{ad,t}) = -k_1 \cdot t + \ln q_{ad,e} \quad (2.15)$$

**Kinetični model psevdo drugega reda** opisuje kemijsko adsorpcijo in upošteva izmenjavo elektronov med adsorbentom in adsorbatom [4][29][230][231][232]:

$$q_{ad,t} = \frac{k_2 \cdot q_{ad,e}^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_{ad,e} \cdot t} \quad (2.16)$$

kjer je:

$q_{ad,t}$	adsorpcijska kapaciteta v času $t$ $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$
$q_{ad,e}$	adsorpcijska kapaciteta v ravnotežju $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$
$t$	čas (min)
$k_2$	konstanta psevdo drugega reda $\left(\frac{\text{g}}{\text{mg min}}\right)$ .

Z linearizacijo enačbe psevdo drugega reda določimo parametra  $q_{ad,e}$  in  $k_2$  s pomočjo naklona in odseka na ordinatni osi premice  $\frac{t}{q_{ad,t}} = f(t)$ :

$$\frac{t}{q_{ad,t}} = \frac{1}{q_{ad,e}} \cdot t + \frac{1}{k_2 \cdot q_{ad,e}^2} \quad (2.17)$$

**Elovichev kinetični model** predpostavlja adsorpcijo samo na nekaterih lokaliziranih mestih na površini adsorbenta, vendar dopušča interakcijo med adsorbatnimi ioni. Prav tako predpostavlja linearno povečanje energije adsorpcije z naraščanjem deleža površine adsorbenta, kjer so že vezani adsorbirani ioni [229]. Pogosto uporabljamo poenostavljeno Elovichevo enačbo:

$$q_{ad,t} = \frac{1}{\beta_E} \cdot \ln(\alpha_E \cdot \beta_E \cdot t) \quad (2.18)$$

kjer je:

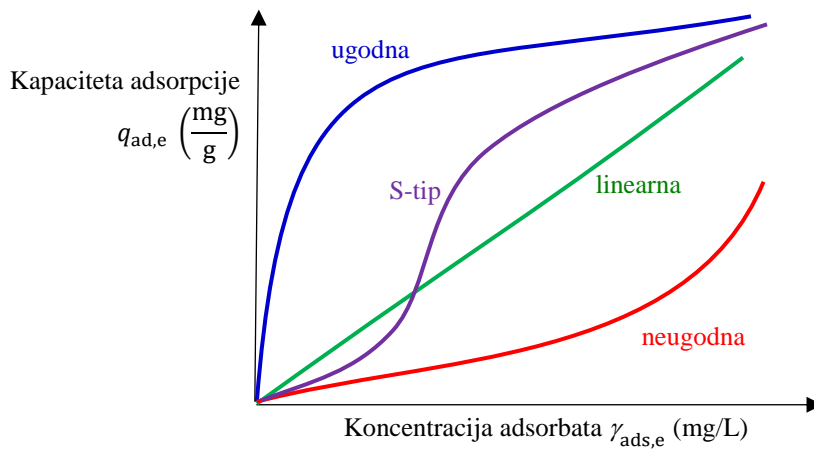
$q_{ad,t}$	adsorpcijska kapaciteta v času $t$ $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$
$\alpha_E$	konstanta začetne hitrosti adsorpcije Elovichevega modela $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g s}}\right)$
$\beta_E$	konstanta zasedenosti površine in energije adsorpcije Elovichevega modela $\left(\frac{\text{g}}{\text{mg}}\right)$
$t$	čas (min).

Z linearizacijo enačbe Elovichevega kinetičnega modela določimo parametra  $\alpha_E$  in  $\beta_E$  s pomočjo naklona in odseka na ordinatni osi premice  $q_{ad,t} = f(\ln t)$ :

$$q_{ad,t} = \frac{1}{\beta_E} \ln t + \frac{1}{\beta_E} \cdot \ln(\alpha_E \cdot \beta_E) \quad (2.19)$$

### Adsorpcijske izoterme

Adsorpcijske izoterme nam prikazujejo odvisnost adsorpcijske kapacitete  $q_{ad}$  (mg/g) od ravnotežne masne koncentracije adsorbata  $\gamma_{ads,e}$  pri konstantni temperaturi. Meritve potekajo pri spreminjajočih začetnih koncentracijah RZE<sup>3+</sup> v vodni raztopini  $\gamma_{ads,0}$ , medtem ko vsi drugi parametri ostajajo nespremenljivi [228][233]. Oblika adsorpcijskih krivulj nam pove kakšni so pogoji adsorpcije oziroma kakšna je narava adsorpcije. Če so dosežene velike adsorpcijske kapacitete v ravnotežju  $q_{ad,e}$  že pri nizkih ravnotežnih masnih koncentracijah adsorbata v vodni raztopini  $\gamma_{ads,e}$ , govorimo o ugodnih pogojih za adsorpcijo oziroma o ugodni adsorpciji. Če pa nizke koncentracije  $\gamma_{ads,e}$  omogočajo nizke adsorpcijske kapacitete v ravnotežju  $q_{ad,e}$  pa govorimo o neugodnih pogojih adsorpcije oziroma o neugodni adsorpciji, slika 2-27 [232][234]. Za linearno izotermo je značilna konstantna afiniteta adsorbata do adsorbenta. Adsorpcija S-tipa je kooperativna adsorpcija, za katero so značilne močne interakcije med adsorbatom in adsorbentom [235].



Slika 2-27. Adsorpcijske izoterme

Med mnogimi adsorpcijskimi modeli so za adsorpcije RZE<sup>3+</sup> z nanomateriali najpogosteje uporabljene Langmuirjeva adsorpcijska izoterma, ki je najosnovnejša, Freundlichova, Dubinin-Radushkevicheva in Temkinova adsorpcijska izoterma [211][232][233][234][236]. Pri tem je treba poudariti, da na osnovi adsorpcijske izoterme, ki najbolj opiše naše eksperimentalne rezultate adsorpcije, lahko samo sklepamo na adsorpcijski mehanizem, ne moremo pa ga potrditi.



**Langmuirjeva adsorpcijska izoterma** predpostavlja: (i) omejeno število lokaliziranih adsorpcijskih – veznih mest na površini adsorbenta, (ii) vezavo le ene molekule na vsako vezno mesto, torej predvideva enoslojno adsorpcijo in (iii) homogeno površino adsorbenta z energetskega stališča, torej enakomerno afiniteto vseh veznih mest do adsorbata brez interakcij med molekulami adsorbata. Langmuirjeva adsorpcijska izoterma opisuje kemijsko adsorpcijo [29][228][234]:

$$q_{ad,e} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot \gamma_{ads,e}}{1 + K_L \cdot \gamma_{ads,e}} \quad (2.20)$$

kjer je:

$q_{ad,e}$	adsorpcijska kapaciteta v ravnotežju $\left(\frac{mg}{g}\right)$
$q_m$	kapaciteta enoslojne adsorpcije $\left(\frac{mg}{g}\right)$
$K_L$	Langmuirjeva izotermna konstanta $\left(\frac{L}{mg}\right)$
$\gamma_{ads,e}$	ravnotežna masna koncentracija adsorbata v vodni raztopini $\left(\frac{mg}{L}\right)$ .

Z linearizacijo adsorpcijske Langmuirjeve adsorpcijske izoterme določimo parametra  $q_m$  in  $K_L$  na osnovi odseka na ordinatni osi in naklona premice  $\frac{\gamma_{ads,e}}{q_{ad,e}} = f(\gamma_{ads,e})$  [1][234]:

$$\frac{\gamma_{ads,e}}{q_{ad,e}} = \frac{1}{q_m} \cdot \gamma_{ads,e} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (2.21)$$

Tudi z linearizacijo adsorpcijske Langmuirjeve adsorpcijske izoterme na osnovi odseka na ordinatni osi in naklona premice  $\frac{1}{q_{ad,e}} = f\left(\frac{1}{\gamma_{ads,e}}\right)$  lahko določimo parametra  $q_m$  in  $K_L$  [1][234]:

$$\frac{1}{q_{ad,e}} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} \cdot \frac{1}{\gamma_{ads,e}} + \frac{1}{q_m} \quad (2.22)$$

**Freundlichova adsorpcijska izoterma** predpostavlja neenakomerno afiniteto veznih mest do adsorbata in s tem opisuje dobro večslojno adsorpcijo in adsorpcijo na heterogeno površino adsorbenta. Freundlichova adsorpcijska izoterma opisuje kemijsko adsorpcijo [29][234]:

$$q_{ad,e} = K_F \cdot \gamma_{ads,e}^{\frac{1}{n}} \quad (2.23)$$

kjer je:

$q_{ad,e}$	adsorpcijska kapaciteta v ravnotežju $\left(\frac{mg}{g}\right)$
$K_F$	Freundlich-ova izotermna konstanta $\left(\frac{mg}{g} \cdot \left(\frac{L}{mg}\right)^{\frac{1}{n}}\right)$
$n$	intenzivnost adsorpcije (/)
$\gamma_{ads,e}$	ravnotežna masna koncentracija adsorbata v vodni raztopini $\left(\frac{mg}{L}\right)$ .

Z linearizacijo Freundlichove adsorpcijske izoterme določimo parametra  $n$  in  $K_F$  na osnovi odseka na ordinatni osi in naklona premice  $\log q_{ad,e} = f(\log \gamma_{ads,e})$  [234]:

$$\log q_{ad,e} = \frac{1}{n} \log \gamma_{ads,e} + \log K_F \quad (2.24)$$

Oblika Freundlichove adsorpcijske izoterme kaže naravo adsorpcije, ki jo lahko opišemo s faktorjem intenzivnosti adsorpcije  $n$  [234]. Če je  $n < 1$ , je adsorpcija ugodna, za  $n > 1$  pa je adsorpcija neugodna.

**Dubinina-Radushkevicheva adsorpcijska izoterma** je bila v osnovi razvita za proces adsorpcije, ki sledi mehanizmu polnjenja por. Primerna je za opis adsorpcije na homogenih in heterogenih površinah adsorbenta [233]:

$$q_{ad,e} = q_s \cdot \exp(-K_{DR} \cdot \varepsilon_{DR}^2); \quad \varepsilon_{DR} = R \cdot T \cdot \ln \left( 1 + \frac{1}{\gamma_{ads,e}} \right) \quad (2.25)$$

kjer je:

$q_{ad,e}$	adsorpcijska kapaciteta v ravnotežju $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$
$q_s$	konstanta adsorpcijske kapacitete Dubinina-Radushkevicheva izoterme $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$
$K_{DR}$	konstanta proste energije Dubinina-Radushkevicheva izoterme $\left(\frac{\text{mol}^2}{\text{kJ}^2}\right)$
$T$	temperatura (K)
$R$	splošna plinska konstanta $\left(8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right)$
$\gamma_{ads,e}$	ravnotežna masna koncentracija adsorbata v vodni raztopini $\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$ .

Z linearizacijo Dubinina-Radushkevicheve adsorpcijske izoterme določimo parametra  $q_s$  in  $K_{DR}$  na osnovi odseka na ordinatni osi in naklona premice  $\ln q_{ad,e} = f(\varepsilon_{DR}^2)$  [233]:

$$\ln q_{ad,e} = \ln q_s - K_{DR} \cdot \varepsilon_{DR}^2 \quad (2.26)$$

**Temkinova adsorpcijska izoterma** upošteva, da celotna površina adsorbenta z energetskega stališča ni homogena oziroma da energija, s katero se vsak adsorbat veže na površino adsorbenta ni enaka v vsaki točki površine. Model upošteva, da so na površini adsorbenta mesta z različnimi silami delovanja na adsorbat, pri čemer za vsako takšno mesto veljajo vsa druga pravila Langmuirjevega modela, vendar z različno vrednostjo energije adsorpcije. Izkazalo se je, da se na mesta na površini adsorbenta z zelo visoko energijo adsorpcije veže adsorbat že pri nizkih koncentracijah v raztopini in da so za odvisnost adsorpcije od koncentracije odgovorna predvsem mesta z nizko energijo na površini adsorbenta [237].

Temkinova izoterma predpostavlja linearno zmanjševanje energije adsorpcije vseh adsorbiranih molekul v sloju s povečanjem površine adsorbenta, pokrite z adsorbatom. Predpostavlja torej linearno odvisnost interakcij med adsorbatom in adsorbentom, kar povzroči zmanjšanje energije adsorpcije za molekule v istem sloju, in opisuje kemijsko adsorpcijo [29][234]:

$$q_{ad,e} = \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln(A_T \gamma_{ads,e}) \quad (2.27)$$

kjer je:

$q_{ad,e}$	adsorpcijska kapaciteta v ravnotežju $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$
$R$	splošna plinska konstanta $\left(8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right)$
$T$	temperatura (K)
$b_T$	Temkinova izotermna konstanta toplote adsorpcije $\left(\frac{\text{J g}}{\text{mol mg}}\right)$ .
$A_T$	Temkinova izotermna konstanta vezave v ravnotežju $\left(\frac{\text{L}}{\text{g}}\right)$ .

Z linearizacijo Temkinove adsorpcijske izoterme določimo parametra  $b_T$  in  $A_T$  na osnovi odseka na ordinatni osi in naklona premice  $q_{ad,e} = f(\ln \gamma_{ads,e})$  [234]:

$$q_{ad,e} = \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln \gamma_{ads,e} + \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln A_T \quad (2.28)$$

### Termodinamična analiza adsorpcije

Termodinamična analiza adsorpcije omogoča vpogled v energetske spremembe v procesu adsorpcije. Spontanost adsorpcije ugotavljamo na osnovi spremembe Gibbsove proste energije  $\Delta G^0$  [1] [232][238]. Kadar je  $\Delta G^0 < 0$ , poteka adsorpcija spontano, torej za adsorpcijo ni potreben vnos energije iz okolja, medtem ko je pri  $\Delta G^0 > 0$  potrebno za adsorpcijo vnesti energijo iz okolja. Gibbsova prosta energija  $\Delta G^0$  [1][238]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (2.29)$$

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (2.30)$$

kjer je:

$\Delta G^0$	Gibbsova prosta energija $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)$
$\Delta H^0$	sprememba standardne entalpije oziroma toplota adsorpcije $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)$
$\Delta S^0$	sprememba standardne entropije $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right)$
$R$	splošna plinska konstanta $\left(8,3143 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right)$
$T$	temperatura (K)
$K_d$	ravnotežna konstanta za adsorpcijo (/).

Brezdimenzijska ravnotežna konstanta  $K_d$  za adsorpcijo posameznega RZE<sup>3+</sup> [215][239]-[241]:

$$K_d = \gamma_r \cdot \frac{q_{ad,e}}{\gamma_{ads,e}} \quad (2.31)$$

kjer je:

$\gamma_r$  masna koncentracija vode ( $1000 \frac{g}{L}$ )

$q_{ad,e}$  adsorpcijska kapaciteta v ravnotežju ( $\frac{mg}{g}$ )

$\gamma_{ads,e}$  ravnotežna masna koncentracija adsorbata v vodni raztopini ( $\frac{mg}{L}$ ).

Proces adsorpcije pa določata tudi sprememba entalpije  $\Delta H^0$  in sprememba entropije  $\Delta S^0$ . Sprememba standardne entalpije  $\Delta H^0$  in sprememba standardne entropije  $\Delta S^0$  sta povezani z enačbo van't Hoff [29][240]:

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2.32)$$

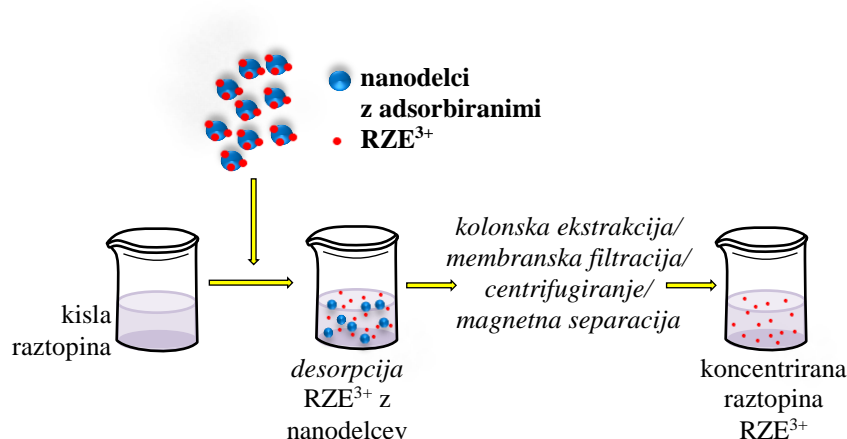
Pri različnih temperaturah izračunamo ravnotežne konstante  $K_d$  in izračunamo Gibbsove proste energije  $\Delta G^0$ . Spremembo entalpije  $\Delta H^0$  in spremembo entropije  $\Delta S^0$  lahko določimo iz odseka na ordinatni osi in naklona premice  $\Delta G^0 = f(T)$  oziroma  $\ln K_d = f\left(\frac{1}{T}\right)$  [1][238].

Če je  $\Delta H^0 > 0$ , je adsorpcija RZE<sup>3+</sup> endotermna reakcija, medtem ko  $\Delta H^0 < 0$  kaže na adsorpcijo kot eksotermno reakcijo. Vrednost  $\Delta G^0 < 0$  pa kaže na spontan proces adsorpcije RZE<sup>3+</sup> na nanodelce. Zmanjšanje  $\Delta G^0$  z naraščajočo temperaturo kaže na povečano učinkovitost adsorpcije pri višjih temperaturah [29].

## 2.6 Desorpcija, regeneracija in ponovna uporaba RZE

Po adsorpciji RZE<sup>3+</sup> na površino nanodelcev in ločitvi sistema RZE<sup>3+</sup>/nanodelci iz vodne raztopine sledi ločevanje RZE<sup>3+</sup> od nanodelcev z različnimi postopki, kot so: kolonska ekstrakcija [212], centrifugiranje [4] ali membranska filtracija [110] v primeru nemagnetnih nanodelcev in z uporabo zunanega magneta v primeru magnetnih nanodelcev.

Desorpcijo  $\text{RZE}^{3+}$  s površine nanodelcev, slika 2-28, običajno izvedemo s kisló raztopino, kot so raztopine  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  ali  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [232]. Na splošno desorpcija adsorbata z visoko afiniteto do adsorbenta zahteva visoko koncentracijo kisló in/ali kelatnih sredstev [110]. Desorpcijske študije so opravljene za različne kombinacije  $\text{RZE}^{3+}$ /nanodelci pod različnimi pogoji.



Slika 2-28. Regeneracija  $\text{RZE}^{3+}$

Za določitev desorpcije  $\text{RZE}^{3+}$  s površine adsorbentov v kisló raztopini moramo poznati koncentracijo adsorbiranih  $\text{RZE}^{3+}$  in koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$  po desorpciji. Postopek je podoben kot pri adsorpciji, le da tokrat začnemo s koncentracijo adsorbiranih  $\text{RZE}^{3+}$  oziroma pred desorpcijo  $c_{\text{des},0} = c_{\text{ads}}$ . Po končani desorpciji določimo koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$   $c_{\text{des},e}$ . Koncentracija  $c_{\text{des},0}$  ustreza razmerju  $\frac{I_{\text{pred de}}}{I_0}$  na umeritveni krivulji. Koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$  po desorpciji  $c_{\text{des},e}$  pa določimo na osnovi slepega vzorca  $I_0$  (brez  $\text{RZE}^{3+}$ ) in vzorca z neznano koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$   $I_{\text{po de}}$ . Vzorec z neznano koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$  vsebuje supernatant, v katerem so  $\text{RZE}^{3+}$ , ki so se uspešno desorbirali s površine nanodelcev [20][110]. Pri razmerju  $\frac{I_{\text{po de}}}{I_0}$  odčitamo iz umeritvene krivulje  $c_{\text{des},e}$  in to je koncentracija desorbiranih  $\text{RZE}^{3+}$  s površine nanodelcev  $c_{\text{des}}$ .

Kapaciteto desorpcije  $q_{\text{de}}$  lahko izračunamo podobno kot kapaciteto adsorpcije [7]:

$$q_{\text{de}} = \frac{c_{\text{des}} \cdot V_{\text{r,a}} \cdot M_{\text{ads}}}{m_{\text{ND}}} \quad (2.33)$$

kjer je:

$q_{\text{de}}$	desorpcijska kapaciteta (mg/g)
$c_{\text{des}}$	koncentracija desorbata – desorbiranih $\text{RZE}^{3+}$ $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$
$V_{\text{r,a}}$	volumen kisló raztopine (mL)
$M_{\text{ads}}$	molska masa adsorbata, desorbiranih $\text{RZE}^{3+}$ $\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)$
$m_{\text{ND}}$	masa nanodelcev (g).

Učinkovitost desorpcije  $q_{de,\%}$  lahko izračunamo kot [29]:

$$q_{de,\%} = \frac{c_{des}}{c_{ads}} \cdot 100 \quad (2.34)$$

Učinkovitost regeneracije RZE<sup>3+</sup> [7]:

$$q_{reg,\%} = \frac{q_{de}}{q_{ad}} \cdot 100 \quad (2.35)$$

kjer je:

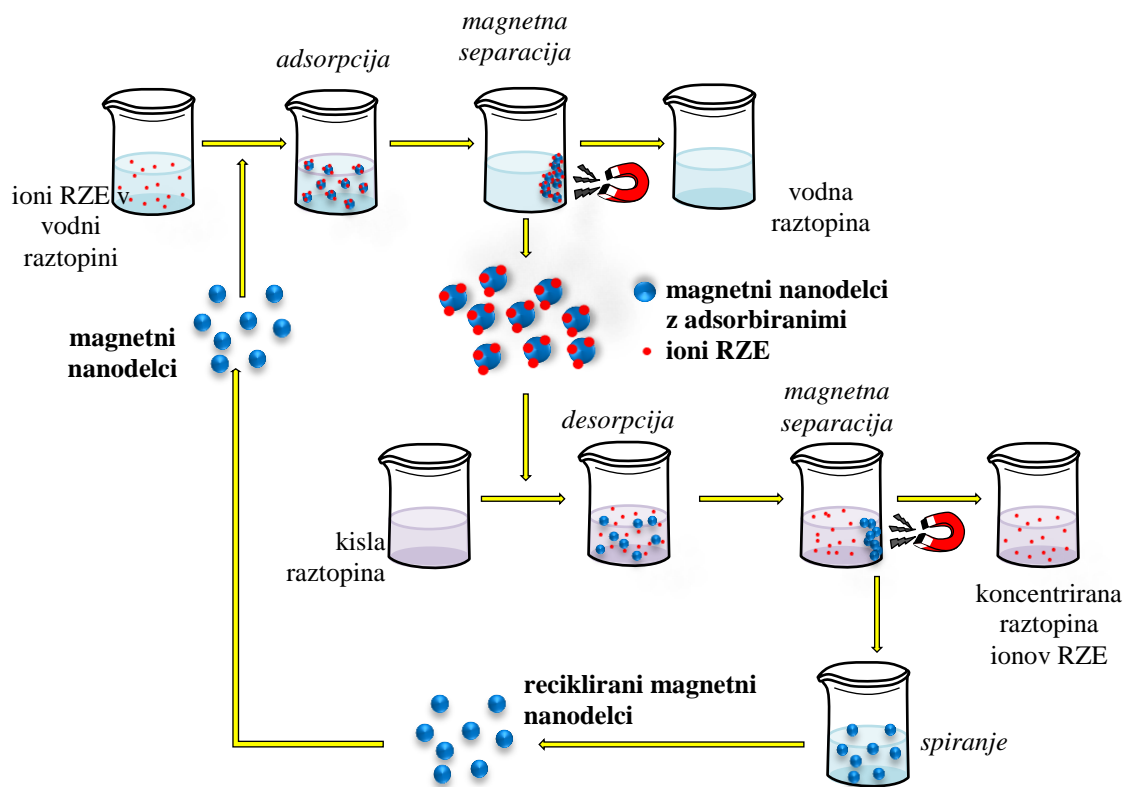
$q_{reg,\%}$	učinkovitost regeneracije RZE <sup>3+</sup> (%)
$q_{ad}$	adsorpcijska kapaciteta $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$
$q_{de}$	desorpcijska kapaciteta $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$ .

## 2.7 Regeneracija in ponovna uporaba nanomaterialov

V zadnjih letih se uporaba nanomaterialov v industrijskih aplikacijah in potrošniških izdelkih nenehno povečuje. Poleg tega nanomateriala uporabljamo na področju okoljevarstva, kjer dajejo dobre rezultate zlasti pri odstranjevanju onesnaževal ali zmanjševanju toksičnosti [126][242]. Zato industrija in vladne inštitucije veliko vlagajo v razvoj nanotehnologije in recikliranja nanomaterialov.

Treba je priznati, da je razumevanje učinkov nanodelcev na zdravje ljudi in varstvo okolja še vedno zelo omejeno [243][244]. Zato je recikliranje nanodelcev pomembno, saj s tem lahko vplivamo na zmanjšanje nanodelcev v okolju in tako na zmanjšanje izpostavljenosti morebitnim škodljivim vplivom nanodelcev v okolju. Po drugi strani pa je recikliranje nanodelcev vedno bolj zanimivo zaradi hitrih, poceni, učinkovitih in okolju prijaznih metod ločevanja, čiščenja in predelave nanomaterialov, zlasti če so ti nanomateriali izdelani iz dragih in plemenitih kovin [245]. Ker so v uporabi zelo raznoliki nanomateriali, do sedaj ni izdelanih standardov, ki bi predpisovali varno odstranjevanje in recikliranje posameznih nanodelcev [246].

Magnetna separacija je privlačna in učinkovita metoda za recikliranje magnetnih nanodelcev [36][37]. Glavna prednost te metode je, da z uporabo zunanega magnetnega polja ne vplivamo na spremembe lastnosti nanomateriala. Slika 2-29 prikazuje način recikliranja magnetnih nanodelcev.  $RZE^{3+}$  v vodni raztopini se adsorbirajo na površino nanodelcev. Magnetne nanodelce z adsorbiranimi  $RZE^{3+}$  ločimo iz vodne raztopine z zunanjim magnetom. Magnetne nanodelce z adsorbiranimi  $RZE^{3+}$  vodimo v kisle raztopine, kjer poteka desorpcija  $RZE^{3+}$  s površine magnetnih nanodelcev. Magnetne nanodelce ločimo z zunanjim magnetom in dobimo raztopino s koncentriranimi  $RZE^{3+}$ . V primeru nemagnetnih nanodelcev namesto kolonske ekstrakcije uporabimo membransko filtracijo ali centrifugiranje. Po separaciji nanodelcev obnovimo nanodelce z večkratnim spiranjem z vodo, da bi jih lahko ponovno uporabili.



Slika 2-29. Recikliranje magnetnih nanodelcev





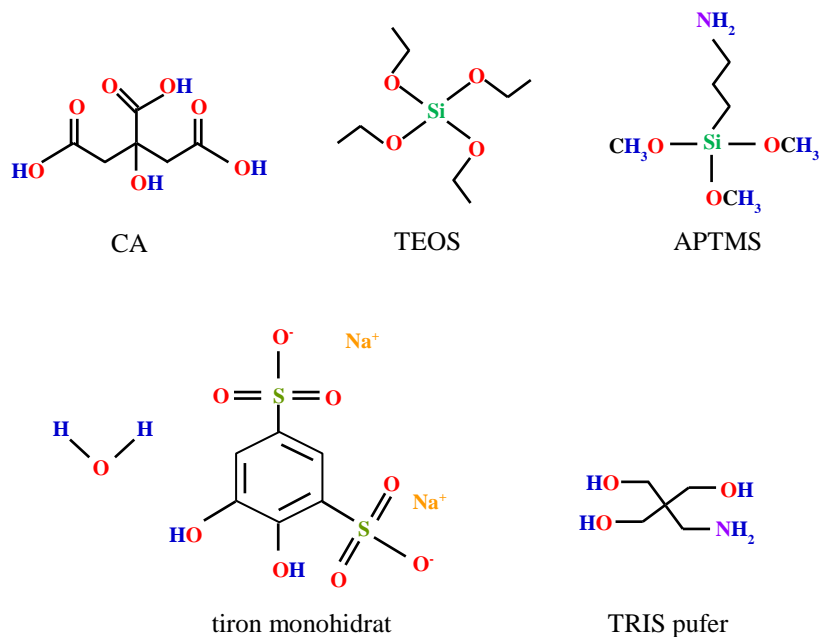
### 3 Eksperimentalni del

V okviru eksperimentalnega dela so najprej predstavljeni uporabljeni materiali. Potem so predstavljene posamezne metode, ki smo jih uporabili za sintezo in karakterizacijo novih nanodelcev ter za adsorpcijo  $RZE^{3+}$ . Po uspešni adsorpciji posameznih  $RZE^{3+}$  smo izvedli desorpcijo z možnostjo recikliranja  $RZE^{3+}$  ter ponovne uporabe nanodelcev.

#### 3.1 Materiali

Uporabljeni materiali pri eksperimentalnem delu so zbrane v tabeli 3-1, kjer so poleg kemijske formule podane še nekatere osnovne fizikalno-kemijske lastnosti in številka kemikalije CAS z dobaviteljem.

Strukturne formule za CA, TEOS, APTMS, tiron monohidrat in TRIS pufer so prikazane na sliki 3-1.



Slika 3-1. Strukturne formule

Tabela 3-1. Uporabljeni materiali

Material	Kemijska formula	Molska masa (g/mol)	Gostota pri 25 °C (g/cm <sup>3</sup> )	Številka CAS dobavitelj
<b>2-propanol</b> 99,8 %	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,10	0,785	67-63-0 Gram Mol
<b>3-trimetoksisilan-propilamin (APTMS)</b> 97 %	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> Si	179,29	1,027	13822-56-5 Merck
<b>Aceton</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,01	0,791	67-64-1 Carlo Erba
<b>Amonijev hidroksid</b> 25 %	NH <sub>4</sub> OH	35,05	0,910	1336-21-6 Gram Mol
<b>Citronska kislina (CA)</b> > 99,5	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	192,12	1,542	77-92-9 Sigma Aldrich
<b>Destilirana voda</b>	dH <sub>2</sub> O	18,02	0,998	-
<b>Disprozijev nitrat pentahidrat</b> 99,9 %	Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	438,59	4,820	10031-49-9 Alfa Aesar
<b>Dušikova kislina</b> 65 %	HNO <sub>3</sub>	63,01	1,370	7697-37-2 Carlo Erba
<b>Etanol</b> 96 %	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	0,810	64-17-5 Honeywell
<b>Etanol</b> 99 %	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	0,810	64-17-5 Honeywell
<b>Klorovodikova kislina</b>	HCl	36,46	1,190	7647-01-0 Gram-Mol
<b>Terbijev klorid heksahidrat</b> 99,9 %	TbCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	373,38	4,350	13798-24-8 Sigma Aldrich
<b>Tiron monohidrat</b> 98 %	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	314,20		149-45-1 Sigma Aldrich
<b>Tetraetoksisilan (TEOS)</b> 99 %	C <sub>6</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si	208,33	0,940	78-10-4 Sigma Aldrich
<b>Tris(hidroksimetil)aminometan (TRIS pufer)</b>	H <sub>2</sub> NC(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	121,14	0,800	77-86-1 Merck
<b>Železov (II) klorid tetrahidrat</b> 99 %	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	198,81	1,930	13478-10-9 Sigma Aldrich
<b>Železov (III) klorid heksahidrat</b> 99 %	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	270,30	1,820	10025-77-1 Sigma Aldrich

### 3.2 Laboratorijske metode

Za sintezo nanodelcev smo uporabili naslednji metodi: sol-gel metodo in metodo koprecipitacije. Sintetizirali smo nefunkcionalizirane/funkcionalizirane magnetne nanodelce. Novi postopki nanodelcev so primerjani z obstoječimi postopki, objavljenimi v literaturi. Pri vsaki vrsti sintetiziranih nanodelcev smo z ustreznimi metodami izvedli karakterizacijo nanodelcev. Novo sintetizirane nanodelce z odličnimi lastnostmi smo uporabili za adsorpcijo Tb<sup>3+</sup> in Dy<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin z možnostjo nadaljnje desorpcije RZE<sup>3+</sup> s površine nanodelcev in ponovne uporabe sintetiziranih nanodelcev.

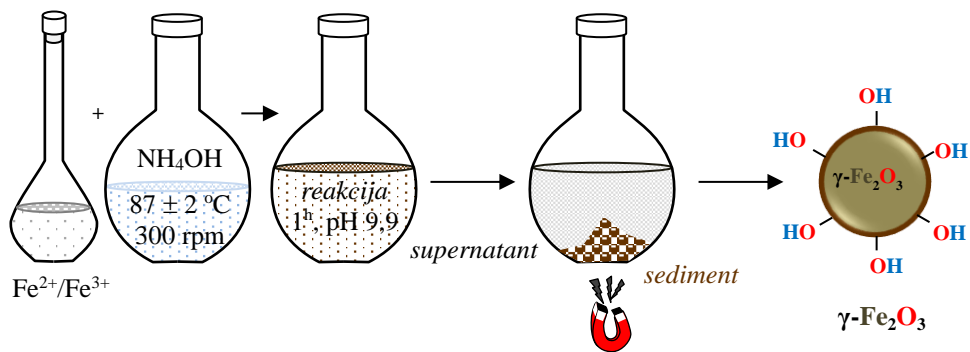
### 3.2.1 Sinteza magnetnih nanodelcev

Sintezo magnetnih  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev smo izvedli s koprecipitacijo. Kemikalije, ki smo jih uporabili za sintezo  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev, so:

- 0,5 M raztopina Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> (50 mL),
- 25 % NH<sub>4</sub>OH (150 mL),
- dH<sub>2</sub>O.

Za pripravo 50 mL 0,5 M raztopine Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> v razmerju 1 : 2 smo najprej izračunali potrebni mase kristalohidratov, in sicer 1,6735 g FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in 4,5505 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Izračunane mase kristalohidratov smo zatehtali v manjšo čašo, raztopili z nekaj dH<sub>2</sub>O in kvantitativno prenesli v 50 mL bučko ter z dH<sub>2</sub>O dopolnili do oznake.

Postopek sinteze  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev je prikazan na sliki 3-2. Reakcijsko bučko z magnetnim mešalčkom in 150 mL 25 % NH<sub>4</sub>OH smo nato postavili v oljno kopel in pričeli s segrevanjem pri vrtilni hitrosti 300 rpm. Ko je temperatura oljne kopeli dosegla (87 ± 2) °C, smo k 150 mL 25 % NH<sub>4</sub>OH v reakcijsko bučko dodali 50 mL pripravljene 0,5 M raztopine Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>. Reakcijsko bučko smo nato zaprli s povratnim hladilnikom. Reakcija je potekala 1 uro pri pH 9,9. Sediment smo ločili od supernatanta s posedanjem na magnetu ter ga nato večkrat spirali z dH<sub>2</sub>O. Postopek spiranja zajema dodajanje dH<sub>2</sub>O, posedanje na magnetu in odlivanje supernatanta. K tako dobljenim magnetnim nanodelcem smo dodali dH<sub>2</sub>O. Od te suspenzije nanodelcev smo odvzeli nekaj mL vzorca za meritve  $\zeta$ -potenciala in analizo TEM/EDXS, nekaj mL vzorca pa smo pri 80 °C posušili za analize FT-IR, XRD, TGA, BET in VSM.



Slika 3-2. Sinteza  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev

Opisan novi postopek sinteze  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev se razlikuje od obstoječih sintez  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev, opisanih v literaturi, in sicer so razlike v začetnih kemikalijah in/ali v različnih reakcijskih pogojih in/ali postopkih spiranja sedimenta in/ali postopkih ločevanja sedimenta od supernatanta. Dubey & Grandhi sta v literaturi [31] opisala postopke sinteze  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev iz železovega oksalata dihidrata, ki je dobljen iz železovega sulfat heptahidrata FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O in raztopine natrijevega oksalata dihidrata, z večkratnim spiranjem z dH<sub>2</sub>O in EtOH. Miraoui [26] je sintetiziral  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelce s koprecipitacijo stehiometrične zmesi FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O v raztopini NH<sub>4</sub>OH, pri čemer dobljeni magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, nakisan z dušikovo kislino HNO<sub>3</sub>, ob dodatku Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in acetona pri 90 °C oksidira v maghemit  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pogosto pa so objavljene sinteze magnetnih Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodelcev [11][22][27][28][32][36][38][42][43] in magnetnih Fe<sup>0</sup> nanodelcev [30][41].

### 3.2.2 Sinteza stabiliziranih magnetnih nanodelcev

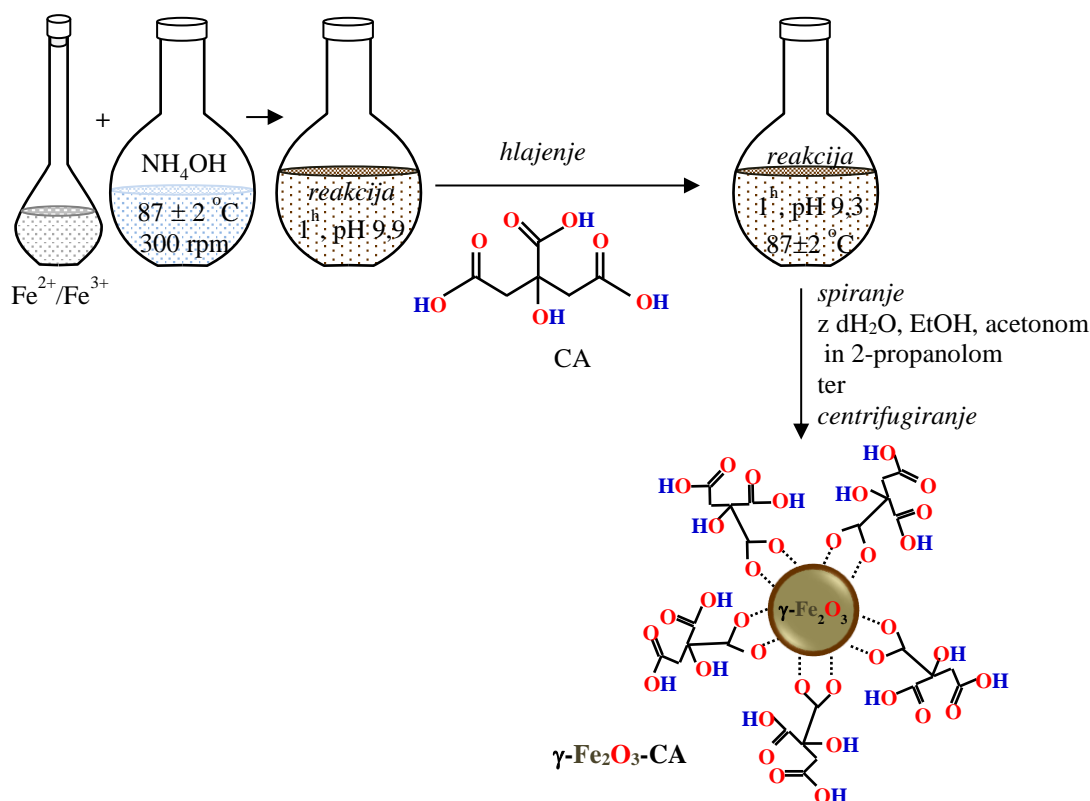
Sintetizirane  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelce iz Fe-kloridov smo stabilizirali elektrosterično s CA ter elektrostatsko v kislem mediju s HNO<sub>3</sub> in v bazičnem mediju z NH<sub>4</sub>OH.

#### $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelci

Kemikalije, ki smo jih uporabili za stabilizacijo sintetiziranih  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev, so:

- 0,5 M raztopina Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> (50 mL),
- 25 % NH<sub>4</sub>OH (150 mL),
- dH<sub>2</sub>O,
- 99,5 % CA (10 mL),
- 96 % EtOH,
- 2-propanol in
- aceton.

Za sintezo  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelcev smo ponovili postopek sinteze  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev do postopka spiranja sedimenta. Nespranemu sedimentu (~1,6 g) smo v bučko dodali 10 mL CA (0,5 g/mL). Reakcija je potekala 1 uro pri temperaturi 90 °C ob konstantnem mešanju. Po končani stabilizaciji smo  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelce ohladili na sobno temperaturo in sediment ločili od supernatanta s centrifugiranjem ter ga nato spirali z dH<sub>2</sub>O, EtOH, 2-propanolom in acetonom. Postopek spiranja zajema dodajanje ustrezne kemikalije, centrifugiranje in odlivanje supernatanta. Postopek sinteze  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelcev je prikazan na sliki 3-3. Magnetno fazo v koloidu (masa suhe snovi) smo določili s TGA. Prav tako smo določili gostoto koloida. Nekaj mL vzorca pa smo pri 80 °C posušili za FT-IR in TGA.



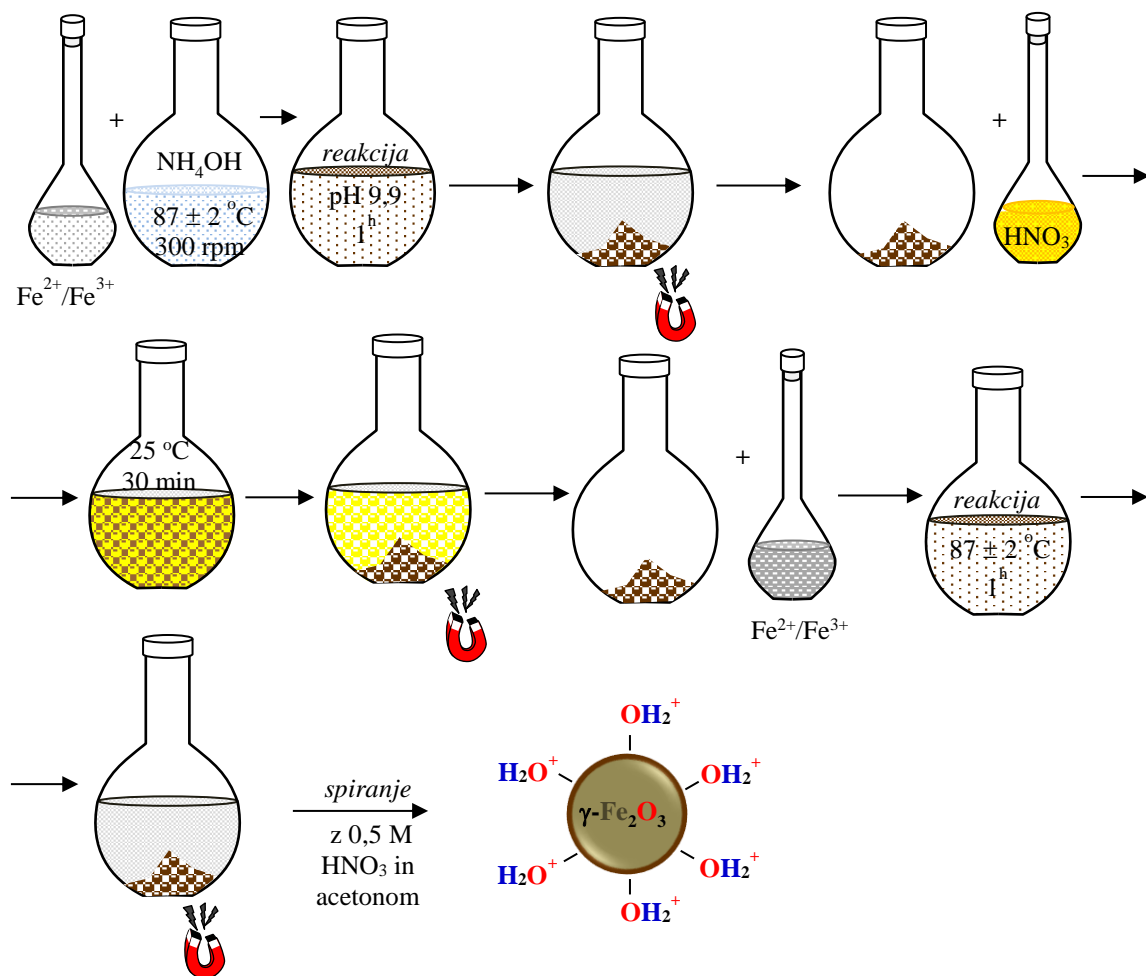
Slika 3-3. Sinteza  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelcev

### $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub> nanodelci

Kemikalije, ki smo jih uporabili za stabilizacijo sintetiziranih  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev v kislem mediju, so:

- 0,5 M raztopina Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> (50 mL + 50 mL),
- 25 % NH<sub>4</sub>OH (150 mL),
- dH<sub>2</sub>O,
- 65 % HNO<sub>3</sub>,
- aceton.

Za sintezo  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub> nanodelcev, stabiliziranih v kislem mediju, smo ponovili postopek sinteze  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev vključno do ločitve sedimenta od supernatanta s posedanjem na magnetu. Sedimentu smo nato dodali dH<sub>2</sub>O, posedali na magnetu in odlili supernatant. Sedimentu smo dodali 50 mL 1 M HNO<sub>3</sub> in mešali 30 minut pri sobni temperaturi. Po ponovnem posedanju na magnetu smo sedimentu dodali 50 mL 0,5 M raztopine Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>. Reakcija je potekala 1 uro pri temperaturi (87 ± 2) °C ob konstantnem mešanju. Sediment smo nato ponovno ločili od supernatanta s posedanjem na magnetu, nakar smo ga spirali z 0,5 M HNO<sub>3</sub> in acetonom. Postopek spiranja zajema dodajanje HNO<sub>3</sub> oziroma acetona, posedanje na magnetu in odlivanje supernatanta. Celoten postopek sinteze  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelcev je prikazan na sliki 3-4.



Slika 3-4. Sinteza  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub> nanodelcev

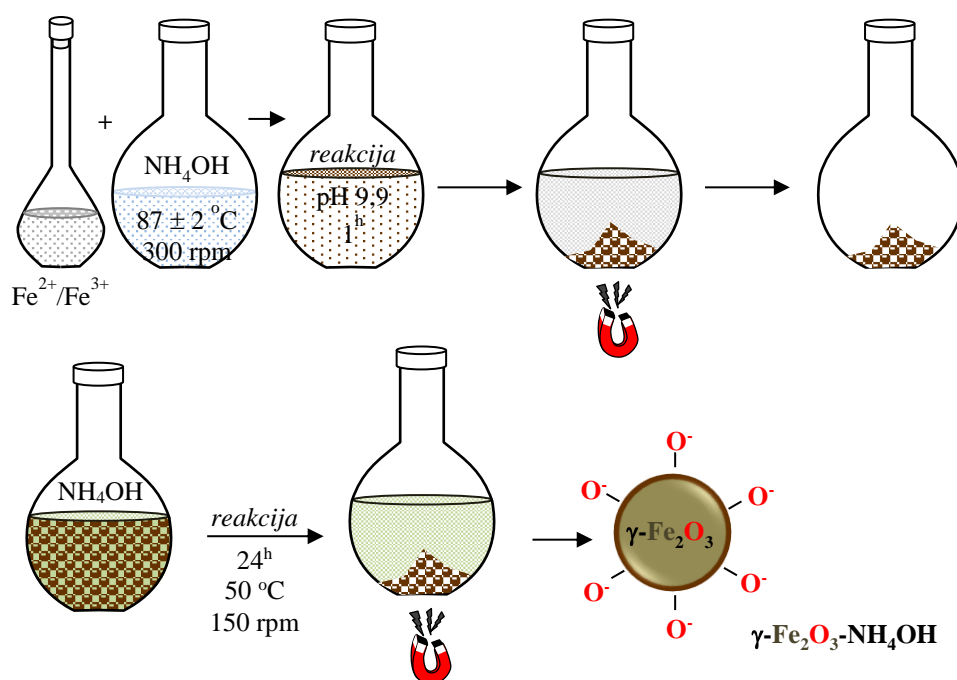
K tako dobljenim magnetnim nanodelcem smo dodali dH<sub>2</sub>O. Magnetno fazo v koloidu (masa suhe snovi) smo določili s TGA. Prav tako smo določili gostoto koloida. Nekaj mL vzorca pa smo pri 80 °C posušili za FT-IR in TGA.

### $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH nanodelci

Kemikalije, ki smo jih uporabili za stabilizacijo sintetiziranih  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev, so:

- 0,5 M raztopina Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> (50 mL),
- 25 % NH<sub>4</sub>OH (150 mL + 25 mL),
- dH<sub>2</sub>O.

Za sintezo  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH nanodelcev, stabiliziranih v bazičnem mediju, smo ponovili postopek sinteze magnetnih  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev, vključno s postopkom spiranja sedimenta. Predhodno spranemu sedimentu (~1,6 g) smo v bučko dodali 25 mL 25 % NH<sub>4</sub>OH. Reakcija je potekala 24 ur pri temperaturi 50 °C ob konstantnem mešanju. Po stabilizaciji smo stabilizirane  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH nanodelce ločili od supernatanta z zunanjim magnetom in dodali dH<sub>2</sub>O. Celoten postopek sinteze  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH nanodelcev, stabiliziranih v bazičnem mediju, je prikazan na sliki 3-5.



Slika 3-5. Sinteza  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH nanodelcev

Magnetno fazo v koloidu (masa suhe snovi) smo določili s TGA. Prav tako smo določili gostoto koloida. Nekaj mL vzorca pa smo pri 80 °C posušili za FT-IR in TGA.

V literaturi je predstavljena stabilizacija magnetnih Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodelcev z oleinsko kislino [39], cisteinom in citronsko kislino [28][29]. Pogosto pa se stabilizirajo magnetni nanodelci kar s silikatno prevleko [36][37][40].

### 3.2.3 Sinteza jedro@lupina nanodelcev

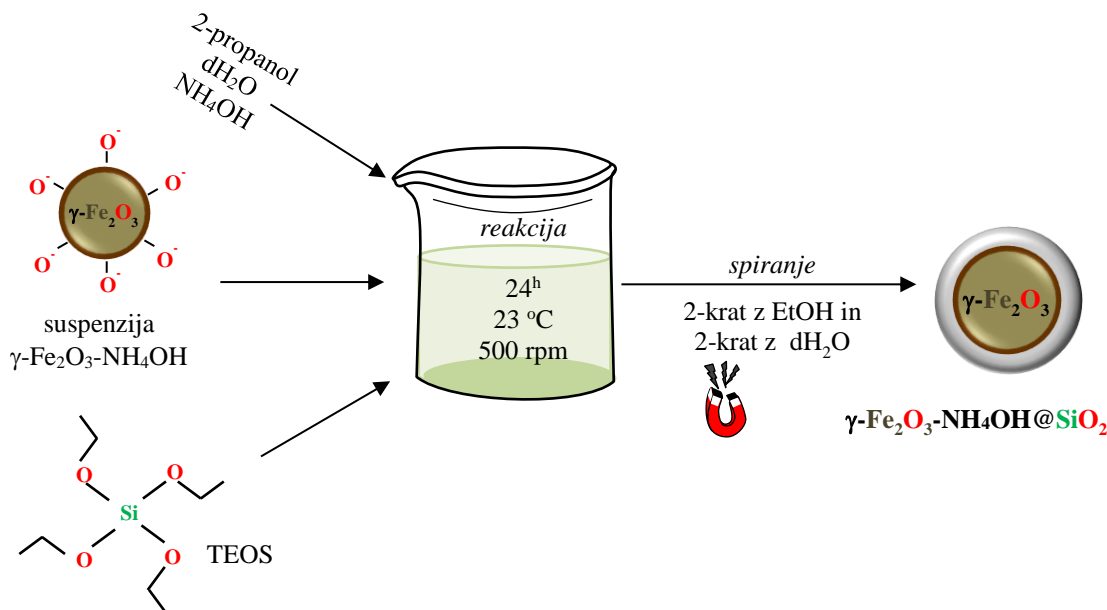
Na osnovi rezultatov karakterizacije različno stabiliziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev so za sintezo jedro@lupina in nadaljnjo funkcionalizacijo uporabljeni le  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  nanodelci.

Kemikalije, ki smo jih uporabili za sintezo  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@SiO_2$  nanodelcev, so:

- 2-propanol (66 mL),
- dH<sub>2</sub>O (15,42 mL),
- 25 % NH<sub>4</sub>OH (1,7 mL),
- suspenzija  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  (4,93 mL),
- 99 % TEOS (0,324 mL).

Množinsko razmerje vode (čiste dH<sub>2</sub>O, v NH<sub>4</sub>OH in v koloidu) in TEOS:  $\frac{n(\text{dH}_2\text{O})}{n(\text{TEOS})} = 830$ .

Kemikalije za sintezo  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@SiO_2$  nanodelcev smo mešali na magnetnem mešalu 24 ur, v zaprti posodici, pri sobni temperaturi, z vrtilno frekvenco 500 rpm. Po končani reakciji smo nanodelce 2-krat spirali z EtOH in 2-krat z dH<sub>2</sub>O. Spiranje smo izvedli s posedanjem na magnetu. Postopek sinteze  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@SiO_2$  nanodelcev je prikazan na sliki 3-6.



Slika 3-6. Sinteza  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@SiO_2$  nanodelcev

Nekaj mL suspenzije smo odvzeli za določitev  $\zeta$ -potenciala, nekaj mL vzorca pa smo pri 80 °C posušili za FT-IR in TGA.

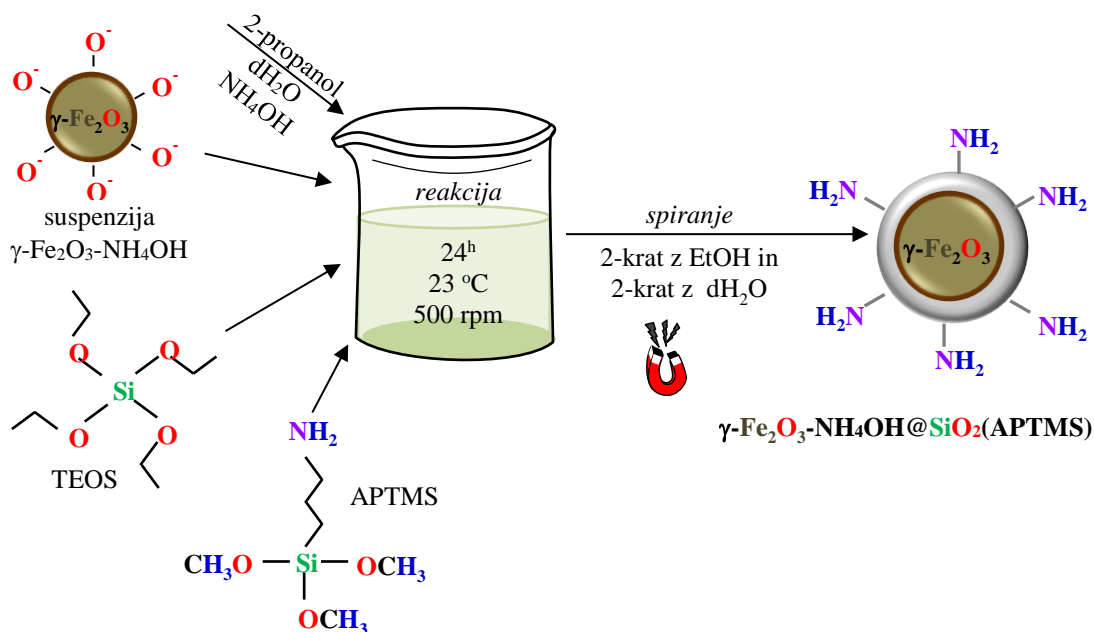
V literaturi je predstavljenih več sintez jedro@lupina nanodelcev, pri čemer je magnetno jedro iz Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ali Fe<sup>0</sup> nanodelcev obdano s siliko brez predhodne stabilizacije [38][40][41].

### 3.2.4 Sinteza funkcionaliziranih jedro@lupina nanodelcev

Kemikalije, ki smo jih uporabili za sintezo  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev, so:

- 2-propanol (66 mL),
- dH<sub>2</sub>O (15,62 mL),
- 25 % NH<sub>4</sub>OH (1,7 mL),
- suspenzija  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  (4,93 mL),
- 99 % TEOS (0,324 mL),
- 98 % APTMS (0,259 mL; 0,518 mL; 1,036 mL).

Posameznim volumnom APTMS 0,259 mL; 0,518 mL in 1,036 mL ustrezajo naslednja množinska razmerja  $P = \frac{n(\text{TEOS})}{n(\text{APTMS})}$ : 1; 0,5 in 0,25. Množinsko razmerje vode (čiste dH<sub>2</sub>O, vode v NH<sub>4</sub>OH in v koloidu) in TEOS:  $\frac{n(\text{dH}_2\text{O})}{n(\text{TEOS})} = 830$ . Sintezo  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev oziroma funkcionalizacijo smo izvedli »in-situ«. Kemikalije za sintezo  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev smo mešali na magnetnem mešalu 24 ur, v zaprti posodici, pri sobni temperaturi, z vrtilno frekvenco 500 rpm. Po končani reakciji smo nanodelce 2-krat spirali z EtOH in 2-krat z dH<sub>2</sub>O. Spiranje smo izvedli s posedanjem na magnetu. Postopek sinteze  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev je prikazan na sliki 3-7. Nekaj mL suspenzije smo odvzeli za določitev  $\zeta$ -potenciala, analize TEM/EDXS in PT, nekaj mL vzorca pa smo pri 80 °C posušili za analize FT-IR, TGA, BET in VSM.



Slika 3-7. Sinteza  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev

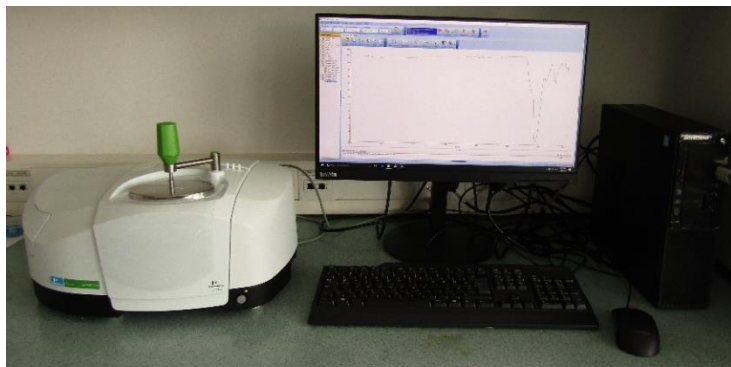
V literaturi je predstavljenih več sintez funkcionaliziranih jedro@lupina nanodelcev, pri čemer je magnetno jedro iz Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ali Fe<sup>0</sup> nanodelcev obdano s siliko brez predhodne stabilizacije in funkcionalizirano z amino skupinami iz DETA [34], EAPS/DTPA [40], TMS-EDTA [37] in iz DTPA [41].



### 3.2.5 Metode karakterizacije

#### FT-IR

Na sliki 3-8 je prikazana naprava Perkin Elmer (IOS, Maribor) za meritve FT-IR s programskim orodjem Spectrum GX. Spektre FT-IR smo posneli v območju valovnih števil od  $400\text{ cm}^{-1}$  do  $4000\text{ cm}^{-1}$ .



Slika 3-8. Naprava za spektroskopijo FT-IR

#### PT

PT smo izvedli s sistemom Mettler Toledo T-70, opremljenim z dvojnimi biretami in s kombinirano stekleno elektrodo Mettler T DG 117 (Fakulteta za strojništvo, Maribor), slika 3-9. Voltmeter/pH meter meri napetost/pH raztopine. Vse raztopine smo pripravili tako, da smo vzorec raztopili v 30 mL  $\text{dH}_2\text{O}$  z zelo nizko koncentracijo karbonatov, ki je bila dosežena s segrevanjem in ohlajanjem  $\text{dH}_2\text{O}$  v dušikovi atmosferi. Titracije smo izvedli v obeh smereh, od alkalne do kisle in od kisle do alkalne, in sicer v območju od 2,5 pH do 11,5 pH, pri čemer sta bili bireti napolnjeni s titrantoma 0,1 M HCl in 0,1 M KOH. Volumni dodanega titranta so bili med 0,001 mL in 0,25 mL. Titracije smo izvedli pri ionski moči 0,1 mol/L z dodatkom ustrezne količine 0,1 M KCl v raztopini. Sprememba ionske moči je pri dodatkih močne kisline (HCl) in močne baze (KOH) ostajala v mejah 2 % od začetne nastavljene vrednosti. Kriterij stabilnosti končnega pH je bil nastavljen na  $\frac{dE}{dt} = \frac{0,1\text{ mV}}{20\text{ s}}$ , kjer je 20 s minimalni čas za doseg ravnovesja med dvema dodatkom titranta, nastavljeni maksimalni čas titracij pa je bil 180 s. Na koncu je bila izvedena titracija slepih vzorcev (HCl, KOH) pod enakimi pogoji kot z vzorcem.

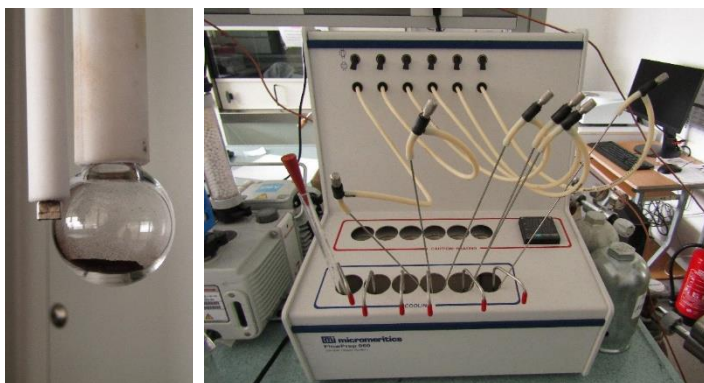


Slika 3-9. Naprava za izvajanje PT

Na osnovi rezultatov PT smo izbrali najprimernejšo množinsko razmerje  $P$  za funkcionalizacijo  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelcev.

### BET

Na sliki 3-10 je prikazana naprava Micromeritics, Flow Prep 060 (IOS, Maribor) za karakterizacijo BET s programskim orodjem Tristar II 3020. Pred vsako meritvijo smo z dušikom 24 ur prepihovali vzorec v posebni bučki pri temperaturi 110 °C. S tem smo odstranili pline, ki bi se lahko adsorbirali na površino nanodelcev med pripravo in med shranjevanjem vzorca. Po prepihovanju smo vzorec v bučki ohladili na sobno temperaturo, bučko postavili v posodo s tekočim dušikom in z računalniškim programom TriStar II Version 3.02 izvedli meritve pri relativnem tlaku od 0,05 do 0,3 in pri temperaturi 77,35 K. Po nastanku adsorpcijske plasti smo po 24 urah odstranili vzorec iz dušikove atmosfere in določili adsorbirano količino dušika ter na osnovi specifične površine nanodelcev na enoto mase in gostote nanodelcev ocenili povprečen premer nanodelcev.



Slika 3-10. Naprava za analizo BET

### TEM/EDXS

Na sliki 3-11 sta prikazana presevalni elektronski mikroskop JEOL JEM-2100 in JEOL JEM-2010F, opremljen z EDXS (Kemijski inštitut, Ljubljana) za izvedbo presevalne elektronske mikroskopije TEM z energijsko disperzijskim spektrometrom rentgenskih žarkov EDXS. Pripravljene vzorce smo nanесли na bakreno mrežico, ki smo jo v nosilcu vstavili v mikroskop. Vzorce smo opazovali pri napetosti 200 keV.



Slika 3-11. Naprava za analizi TEM in EDXS

### TGA

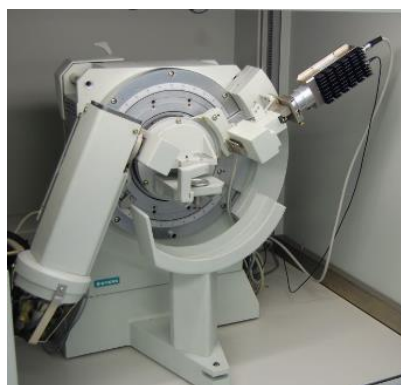
Na sliki 3-12 je prikazana naprava za analizo TGA, in sicer Perkin Elmer TGA 4000 s programsko opremo (IOS, Maribor). Aparatura je kalibrirana z zlitino alumel-železo (NiMnAlSi-Fe) pri 5 °C in 20 °C. Vzorce smo natehtali v lonček iz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Z računalniškim programom smo nastavili hitrost segrevanja 20 °C/min v temperaturnem območju od 25 °C do 900 °C. Meritve smo izvedli v dušikovi atmosferi pri pretoku dušika 20 mL/min.



Slika 3-12. Naprava za analizo TGA

### XRD

Sintetizirane nanodelce smo po sintezi analizirali z rentgenskim praškovnim difraktometrom Bruker D4 Endavor (Kemijski inštitut, Ljubljana), slika 3-13. Nanodelce smo enakomerno porazdelili na sredino nosilca v središču merilnega kroga, kjer detektor zaznava intenziteto in uklon rentgenskega žarka. Meritve smo izvedli pri temperaturi 25 °C s časovnim korakom 30 s pri Braggovem kotu  $2\theta$  v območju od 20 ° do 80 ° s korakom 0,036 °. Valovna dolžina X-žarkov, pridobljenih ob izbijanju elektronov iz K lupine z Cu anodo, je znašala 0,154 nm.



Slika 3-13. Naprava za analizo XRD

## DLS

Na sliki 3-14 je prikazana naprava DLS Zetasizer nano series Malvern (Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor) za določanje  $\zeta$ -potenciala. Pripravljene razredčene raztopine sintetiziranih nanodelcev smo s pomočjo brizgalke vbrizgali v celico za merjenje  $\zeta$ -potenciala. Po izbiri ustreznega titranta (HCl ali NaOH) smo izmerili  $\zeta$ -potencial pri temperaturi 25 °C.



Slika 3-14. Naprava DLS za določanje  $\zeta$ -potenciala

## VSM

Na sliki 3-15 je prikazan magnetometer Lake Shore 7400 VSM (Inštitut Jožef Štefan, Ljubljana) za analizo VSM. Sintetiziranim nanodelcem smo določili masno magnetizacijo v odvisnosti od magnetnega polja  $H$  pri sobni temperaturi. Masna magnetizacija je merjena v  $\text{emu/g}$  ( $1 \frac{\text{emu}}{\text{g}} = \frac{\text{A m}^2}{\text{kg}}$ ), jakost magnetnega polja pa v Oe ( $1 \text{ Oe} = \frac{10^3 \text{ A}}{4 \pi \text{ m}}$ ).



Slika 3-15. Naprava za analizo VSM

### 3.2.6 Metode za določevanje adsorpcijskih karakteristik

#### Spektrofotometrija UV/VIS

S spektrofotometrom UV/VIS Perkin Elmer Lambda 35 (IOS, Maribor), slika 3-16, smo določili valovno dolžino vzbujanja za komplekse  $RZE^{3+}$ , ki je potrebna za nadaljnjo fluorometrično analizo.



Slika 3-16. Spektrofotometer UV/VIS

#### Fluorescenčna spektroskopija

S fluorescenčnim spektrometrom Perkin Elmer LS 55 (IOS, Maribor), slika 3-17, smo z merjenjem intenzitete fluorescence določali umeritvene krivulje za  $RZE^{3+}$  ter koncentracijo  $RZE^{3+}$  pred adsorpcijo in po njej.



Slika 3-17. Fluorescenčni spektrometer

Ker  $RZE^{3+}$  ne fluorescirajo sami po sebi, smo pripravili komplekse iz  $RZE^{3+}$  z ustreznim ligandom z namenom zaznavanja fluorescence.

Z raztapljanjem  $RZE^{3+}$  soli v  $dH_2O$  pri temperaturi  $25\text{ }^{\circ}C$  smo pripravili  $10^{-4}M$  raztopino  $RZE^{3+}$ ,  $10^{-4}M$  raztopino tiron monohidrata  $C_6H_4N_2O_8S_2 \cdot H_2O$  in  $0,05M$  raztopino TRIS pufra (pH 7).

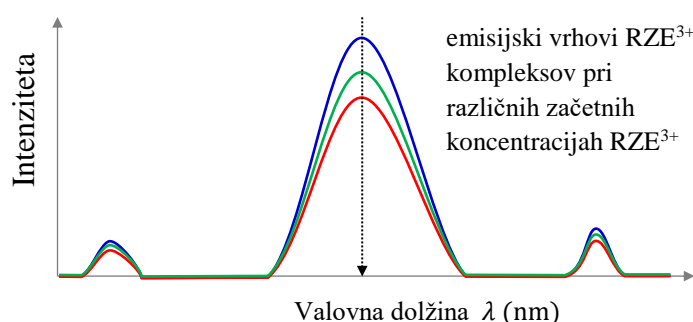


Za določitev umeritvene krivulje za adsorpcijo posameznega  $\text{RZE}^{3+}$  iz standardnih vodnih raztopin smo pripravili slepi vzorec (brez  $\text{RZE}^{3+}$ ) ter serijo standardnih vodnih raztopin  $\text{RZE}^{3+}$  z ustreznimi ligandi ( $\text{RZE}^{3+}$  kompleks) v različnih množinskih razmerjih, tabela 3-2.

Tabela 3-2. Slepi vzorec in standardne raztopine za umeritveno krivuljo  $\text{RZE}^{3+}$

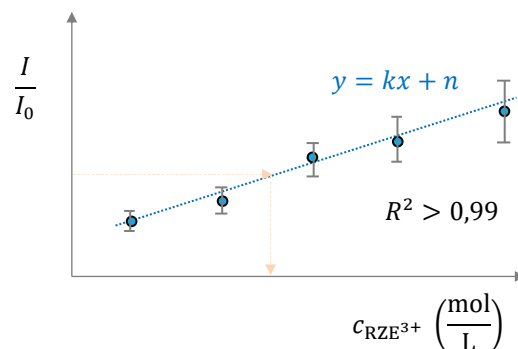
Raztopina	$\frac{n(\text{RZE}^{3+})}{n(\text{Tiron})}$	$V_r(\text{Tiron})$ (mL)	$V_r(\text{TRIS})$ (mL)	$V_r(\text{RZE}^{3+})$ (mL)	$V(\text{dH}_2\text{O})$ (mL)	$c(\text{RZE}^{3+})$ (M)
1	0			0,000	3,500	0
2	0,05			0,025	3,745	$0,5 \cdot 10^{-6}$
3	0,10	0,5	1	0,050	3,450	$1,0 \cdot 10^{-6}$
4	0,20			0,100	3,400	$2,0 \cdot 10^{-6}$
5	0,30			0,150	3,350	$3,0 \cdot 10^{-6}$
6	0,40			0,200	3,300	$4,0 \cdot 10^{-6}$

Pripravljenim raztopinam smo izmerili fluorescenco pri valovni dolžini vzbujanja, predhodno določeni s spektroskopijo UV/VIS. Intenzitete absorbcanc smo odčitali pri valovni dolžini, kjer se pojavijo najintenzivnejši emisijski vrhovi posameznega  $\text{RZE}^{3+}$  kompleksa, slika 3-18.



Slika 3-18. Intenzitete absorbcanc  $\text{RZE}^{3+}$  kompleksa

Na osnovi treh paralelek pripravljenih standardnih vodnih raztopin smo izmerili intenzitete absorbcanc slepega vzorca  $I_0$  in vsake pripravljene standardne raztopine  $I$  ter narisali odvisnosti razmerja absorbcanc  $\frac{I}{I_0}$  od koncentracije  $\text{RZE}^{3+}$ . Na osnovi treh meritev smo izračunali povprečne vrednosti in standardno deviacijo ter narisali končno umeritveno krivuljo za adsorpcijo izbranih  $\text{RZE}^{3+}$  iz vodnih raztopin, slika 3-19.



Slika 3-19. Umeritvena krivulja za  $\text{RZE}^{3+}$

Umeritvena krivulja za posamezni kompleks  $\text{RZE}^{3+}$  s tironom je bila uspešno določena, ko je determinacijski koeficient  $R^2 > 0,99$ . Dobljeno enačbo regresijske premice za vsak posamezen kompleks  $\text{RZE}^{3+}$  s tironom smo na osnovi izmerjenih absorbanc uporabili za določitev koncentracije adsorbiranih  $\text{RZE}^{3+}$  kateremu koli vzorcu z neznano koncentracijo izbranega  $\text{RZE}^{3+}$ .

Za koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$  pred adsorpcijo ( $c_{\text{ads},0}$ ) smo izbrali eno izmed koncentracij  $\text{RZE}^{3+}$  končne raztopine iz tabele 3-2, ki ustreza razmerju intenzitet absorbanc standardne raztopine ( $I_{\text{pred ad}}$ ) in slepega vzorca ( $I_0$ ) iz umeritvene krivulje, slika 3-19. Koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$  po adsorpciji ( $c_{\text{ads},e}$ ) pa smo določili na osnovi slepega vzorca  $I_0$  in vzorca z neznano koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$  ( $I_{\text{po ad}}$ ). Vzorec z neznano koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$  je raztopina, ki vsebuje supernatant, v katerem so  $\text{RZE}^{3+}$ , ki se niso adsorbirali na nanodelce. Pri razmerju  $\frac{I_{\text{po ad}}}{I_0}$  smo odčitali iz umeritvene krivulje  $c_{\text{ads},e}$ . Koncentracija adsorbiranih  $\text{RZE}^{3+}$  na nanodelce  $c_{\text{ads}}$  pa je razlika  $c_{\text{ads},0}$  in  $c_{\text{ads},e}$ .

Za vzorce z neznano koncentracijo smo uporabili izbrano standardno raztopino, pri čemer smo namesto raztopine  $\text{RZE}^{3+}$  uporabili enak volumen supernatanta, ki smo ga dobili po končani adsorpciji  $\text{RZE}^{3+}$  na sintetizirane nanodelce. Adsorpcija je potekala v 20 mL  $10^{-4}$  M raztopine  $\text{RZE}^{3+}$  z določeno maso adsorbenta  $m_{\text{ND}}$ , določen čas  $t_{\text{ad}}$ , pri določeni začetni koncentraciji adsorbata  $c_{\text{ads},0}$  in pri določeni temperaturi  $T_{\text{ad}}$ . Adsorbirane  $\text{RZE}^{3+}$  na nanodelcih smo ločili z zunanjim magnetom iz raztopine, supernatant pa uporabili za fluorescenčno spektroskopijo.

Za analizo adsorpcije posameznega  $\text{RZE}^{3+}$  na nanodelce smo preučevali naslednje vplivne faktorje na adsorpcijo: maso adsorbenta  $m_{\text{ND}}$ , čas adsorpcije  $t_{\text{ad}}$ , začetno koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$   $c_{\text{ads},0}$  in temperaturo adsorpcije  $T_{\text{ad}}$ .

Najprej smo spreminjali maso adsorbenta  $m_{\text{ND}}$  z namenom določitve ravnotežne mase adsorbenta  $m_{\text{ND,eq}}$ , pri kateri se % adsorpcije ne spreminja več pri nespremenjenih vplivnih faktorjih adsorpcije. Nato smo spreminjali čas adsorpcije  $t_{\text{ad}}$  z namenom določitve ravnotežnega časa adsorpcije  $t_{\text{ad,eq}}$ , pri katerem je doseženo ravnotežje adsorpcije, pri čemer so bile vrednosti vseh ostalih vplivnih faktorjev nespremenljive. S spreminjanjem začetne koncentracije  $\text{RZE}^{3+}$   $c_{\text{ads},0}$  smo določili optimalno začetno koncentracijo  $\text{RZE}^{3+}$  za adsorpcijo. Na koncu pa smo določali še temperaturno odvisnost adsorpcije s spreminjanjem temperature adsorpcije  $T_{\text{ad}}$  z namenom določitve optimalne temperature  $T_{\text{ad,opt}}$  za maksimalno učinkovitost adsorpcije pri nespremenljivih vrednosti preostalih vplivnih faktorjev.

### 3.2.7 Desorpcija $\text{RZE}^{3+}$

Desorpcijo  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+}$  s površine sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev smo izvedli z uporabo 0,1 M HCl in 0,5 M  $\text{HNO}_3$ , ki sta pogosto uporabljena reagenta za desorpcijo  $\text{RZE}^{3+}$  z različnih nanodelcev [12][28][29]. Desorpcijo, ki je potekala 120 minut, smo izvedli samo kot primer, nismo pa iskali optimalnih eksperimentalnih pogojev zanjo.

### 3.3 Zakonodaja

**Nanomateriali** po mnenju Evropske agencije za kemikalije (ECHA) lahko predstavljajo določeno tveganje za zdravje ljudi in za okolje. Relevantna zakonodaja EU, ki vključuje nanomateriale [247]:

- **REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) Regulation EC 1907/2006:** registracija, evalvacija, avtorizacija in omejevanje in ravnanje s kemikalijami, tudi z nanomateriali;
- **CLP (Classification, Labelling and Packaging) Regulation EC 1272/2008:** razvrščanje, označevanje in pakiranje snovi, vključno z nanomateriali, ki izpolnjujejo kriterij za razvrstitev kot nevarna snov;
- **BPR (Biocidal Products Regulation) EU 528/2012:** varna uporaba biocidnih materialov in pravna ureditev nanomaterialov v biocidnih proizvodih
- **Regulation (EC) 1223/2009/ES:** varnost kozmetičnih izdelkov.

Čeprav je toksičnost **RZE** v splošnem nizka, pa lahko dolgotrajna izpostavljenost RZE nevarno vpliva tako na živa bitja kot tudi na okolje [248]. Zato rudarjenje in predelovalno industrijo RZE urejajo številni mednarodni in evropski (EU) standardi in predpisi. UE direktive omogočajo posameznim državam EU, da oblikujejo svoje zakone, medtem ko so EU predpisi zavezujoči za vse države EU. Pomembnejša zakonodaja v zvezi z rudarjenjem in predelovalno industrijo RZE [248]:

- **EC Directive 2013/59/EURATOM (BSS, 2013):** osnovni varnostni standardi za zaščito pred nevarnostmi zaradi izpostavljenosti ionizirajočemu sevanju;
- **EC Directive 2013/51/EURATOM:** zahteva za varovanje zdravja prebivalstva v zvezi z radioaktivnimi snovmi v vodi, namenjeni za prehrano ljudi;
- **EC Regulation No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council;**
- **EC Regulation No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council (Classification, Labelling and Packaging Regulation:** razvrščanje, označevanje in pakiranje nevarnih kemikalij;
- **EC Directive 2006/21/EC of the European Parliament and Council (Mining Waste Directive):** ravnanje z odpadki iz rudarskih dejavnosti;
- **EC Decision 2009/360/EC:** tehnične zahteve za opredelitev rudarskih odpadkov;
- **Directive 2010/75/EU (Industrial Emissions Directive):** industrijske emisije (celovito preprečevanje in nadzorovanje onesnaževanja);
- **Directive 2008/98/EC (Waste Framework Directive):** ravnanje z odpadki;
- **Directive 1999/31/EC (Landfill Directive):** odlagališča odpadkov;
- **Directive 2006/118/EC (Groundwater Directive):** zaščita podtalnice pred onesnaževanjem;
- **Directive 92/43/EEC (Habitats Directive) in Directive 2009/147/EC (Birds Directive):** ohranjanje naravnih habitatov ter živalskih in rastlinskih vrst;
- **Directive 2003/87/EC (Emissions Trading System Directive):** vzpostavitev sistema za trgovanje s pravicami do emisij toplogrednih plinov;
- **Directive 2011/92/EU (Environmental Impact Assessment Directive):** ocena učinkov nekaterih javnih in zasebnih projektov na okolje (kodifikacija);
- **Directive of the European Parliament and of the Council 2004/35/EC (Environmental Liability Directive):** okoljska odgovornost v zvezi s preprečevanjem in sanacijo okoljske škode;



- **Council Directive 98/83/EC (Quality of Drinking Water Directive):** kakovost vode, namenjene za prehrano ljudi;
- **Council Directive 89/391/EEC (Health and Safety at Work Directive):** ukrepi za spodbujanje izboljšav varnosti in zdravja delavcev pri delu;
- **Council Directive 92/104/EEC:** minimalne zahteve za izboljšanje varnosti in varovanja zdravja delavcev v rudarski industriji;
- **Council Directive 92/91/EEC:** minimalne zahteve za izboljšanje varnosti in zdravja delavcev v rudarskih dejavnostih;
- **Directive 2002/49/EC (Environmental Noise Directive):** ocenjevanje in obvladovanje hrupa;
- **Directive 2006/42/EC (Machinery Directive):** delovanje in kontrola strojev.



## 4 Rezultati in diskusija

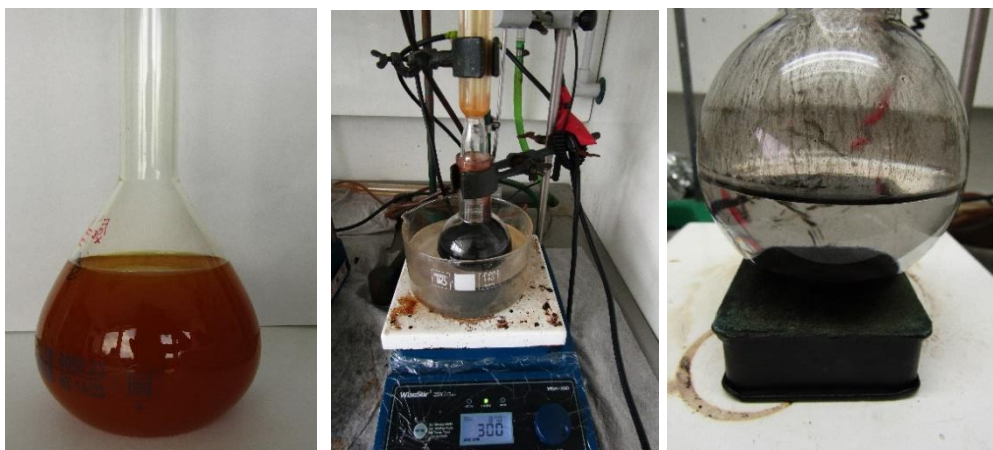
Predstavljeni so rezultati sinteze in karakterizacije novo sintetiziranih nanodelcev za adsorpcijo RZE<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin z možnostjo desorpcije ter ponovne uporabe RZE<sup>3+</sup> in nanodelcev. Po sintezi in karakterizaciji magnetnih nanodelcev smo sintetizirane  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelce stabilizirali elektrosterično s CA in elektrostatično v kislem mediju s HNO<sub>3</sub> ter v bazičnem mediju z NH<sub>4</sub>OH. Glede na analizo rezultatov karakterizacije različno stabiliziranih nanodelcev smo za nadaljnji postopek sinteze nanodelcev s stabiliziranim magnetnim jedrom in nemagnetno lupino uporabili le nanodelce z najučinkovitejšo stabilizacijo. Praktična uporaba najučinkoviteje stabiliziranih magnetnih nanodelcev, obdanih s SiO<sub>2</sub> lupino in funkcionaliziranih z amino skupinami iz APTMS, je prikazana na primeru adsorpcije Tb<sup>3+</sup> in Dy<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin. Samo kot primer je prikazana desorpcija Tb<sup>3+</sup> in Dy<sup>3+</sup> s površine novo sintetiziranih stabiliziranih in funkcionaliziranih jedro@lupina nanodelcev z možnostjo ponovne uporabe tako RZE<sup>3+</sup> kot nanodelcev. Dobljeni rezultati so analizirani in primerjani z rezultati iz razpoložljive literature.

### 4.1 Sintetizirani nanodelci

V nadaljevanju so prikazani postopoma sintetizirani nanodelci.

#### 4.1.1 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelci

Na slika 4-1 je prikazana 0,5 M raztopina Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, reakcija v reakcijski buči pri temperaturi 87 °C in posedanje  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev na magnetu.



Slika 4-1. Magnetni  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelci

Masa nastalih sintetiziranih nestabiliziranih  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev je 1,6110 g.

#### 4.1.2 Stabilizirani $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelci

##### $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA

Reakcija med raztopino  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev in CA v reakcijski bučki ter dobljeni elektrosterično stabilizirani  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelci so prikazani na sliki 4-2.

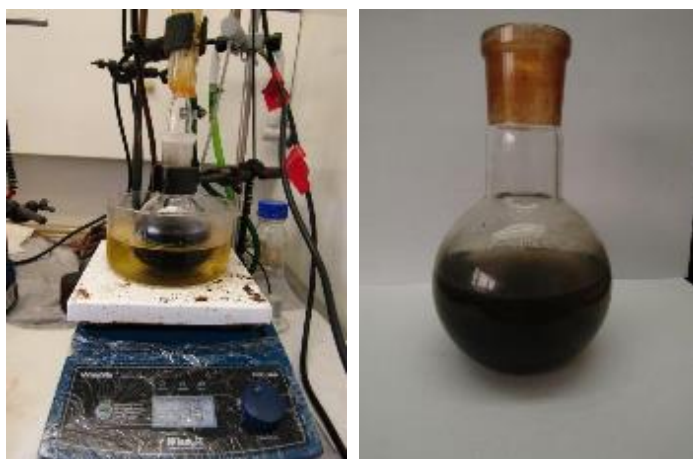


Slika 4-2. Sintetizirani  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelci

Masa suhe snovi oziroma masa elektrosterično stabiliziranih  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelcev v 1 mL koloida znaša 25,07 mg, medtem ko je gostota koloida 1,0157 g/mL.

##### $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub>

Na sliki 4-3 je prikazana stabilizacija  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev s HNO<sub>3</sub>.



Slika 4-3. Sintetizirani  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub> nanodelci

Masa suhe snovi oziroma masa  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub> nanodelcev, stabiliziranih v kislem mediju, v 1 mL koloida znaša 30,36 mg, medtem ko je gostota koloida 1,04721 g/mL.

### $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$

Na sliki 4-4 je prikazana stabilizacija  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev z 25 %  $\text{NH}_4\text{OH}$  in stabilizirani  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  nanodelci.



Slika 4-4. Sintetizirani  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  nanodelci

Masa suhe snovi oziroma masa  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  nanodelcev, stabiliziranih v bazičnem mediju, v 1 mL koloida znaša 42,24 mg, medtem ko je gostota koloida 1,0735 g/mL.

Glede na dobljeno maso stabiliziranih nanodelcev je najučinkovitejša stabilizacija dosežena pri  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  nanodelcih.

#### 4.1.3 Jedro@lupina $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$ nanodelci

Na sliki 4-5 je prikazana reakcija v zaprti posodici pri sobni temperaturi in posedanje sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelcev na magnetu.



Slika 4-5. Sintetizirani  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelci

#### 4.1.4 Funkcionalizirani jedro@lupina $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ nanodelci

Na sliki 4-6 je prikazana reakcija v zaprti posodici pri sobni temperaturi, posedanje sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev na magnetu in sintetizirani  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci.



Slika 4-6. Sintetizirani  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci

## 4.2 Karakterizacija nanodelcev

Izvedene karakterizacije novo sintetiziranih nanodelcev so prikazane v tabeli 4-1. Karakterizacije so izbrane tako, da lahko na osnovi njih ocenimo, primerjamo in analiziramo lastnosti sintetiziranih nanodelcev.

Tabela 4-1. Izvedene karakterizacije za novo sintetizirane nanodelce

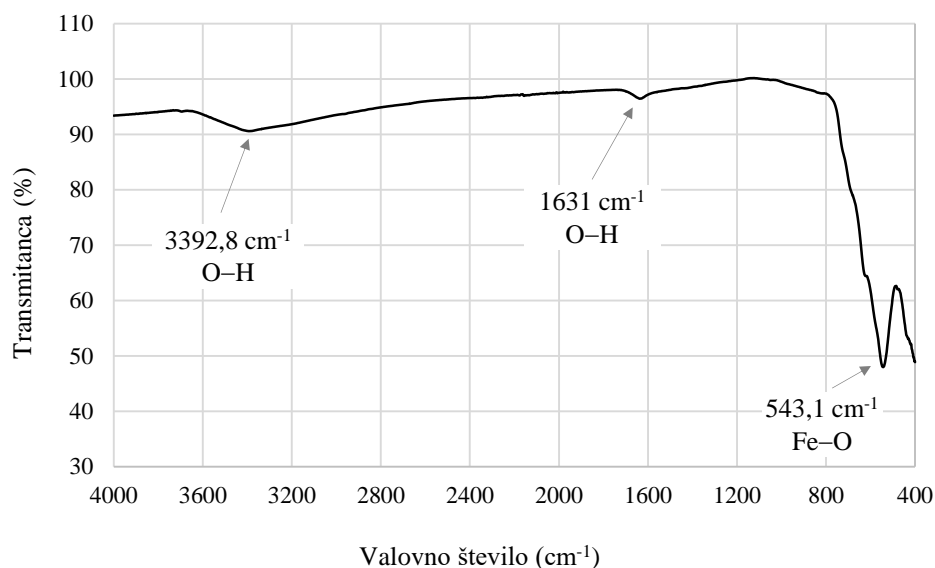
Nanodelci	FT-IR	PT	BET	TEM	EDXS	TGA	XRD	DLS	VSM
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CA}$	✓					✓			
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-HNO}_3$	✓								
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$	✓					✓			
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$	✓					✓		✓	
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓

Rezultate posameznih karakterizacij za postopoma sintetizirane nove nanodelce smo analizirali in primerjali z rezultati karakterizacij nanodelcev, ki so sintetizirani po drugih metodah in objavljeni v razpoložljivi literaturi.

#### 4.2.1 Karakterizacija $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanodelcev

##### FT-IR

Na sliki 4-7 je prikazan spekter FT-IR za nestabilizirane magnetne  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce. Absorpcijski vrh pri  $543,1\text{ cm}^{-1}$ , tabela 2-3, ustreza razteznim vibracijam Fe–O vezi. Vrh pri  $3392,8\text{ cm}^{-1}$  ustreza hidroksilni skupini O–H,  $1631\text{ cm}^{-1}$  pa pripisujemo O–H vezi v vodi, ki je adsorbirana na površino vzorca.



Slika 4-7. FT-IR  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev

Značilni vrhovi vezi Fe–O za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce so pri  $630\text{ cm}^{-1}$ ,  $590\text{ cm}^{-1}$ ,  $570\text{ cm}^{-1}$  in  $450\text{ cm}^{-1}$  [249], pri  $620\text{ cm}^{-1}$  [168], pri  $454\text{ cm}^{-1}$  in  $632\text{ cm}^{-1}$  [176], pri  $573\text{ cm}^{-1}$  [250], pri  $640\text{ cm}^{-1}$  in  $440\text{ cm}^{-1}$  [251], pri  $454\text{ cm}^{-1}$  in  $632\text{ cm}^{-1}$  [171] ter pri  $547\text{ cm}^{-1}$  in  $470\text{ cm}^{-1}$  [252]. Poleg Fe–O vezi so v literaturi za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce omenjeni še vrhovi pri  $3420\text{ cm}^{-1}$  (hidroksilna  $\text{OH}^-$  iz vode),  $2361\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2$  iz atmosfere) in pri  $1630\text{ cm}^{-1}$  (hidroksidna skupina OH) [169][171][250].

Izrazitejši vrh spektra FT-IR pri  $543,1\text{ cm}^{-1}$  na sliki 4-7 za novo sintetizirane  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce se ujema z rezultati iz literature, saj se nahaja v območju valovnih števil za Fe–O vezi. Vrhovi v spektru  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev na sliki 4-7, ki so značilni za hidroksilno  $\text{OH}^-$  skupino in  $\text{CO}_2$  iz atmosfere, pa so manj izraziti. Spekter FT-IR novo sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev se ujema s spektri FT-IR, objavljenimi v literaturi [168][169][171][176][249]-[252].



**BET**

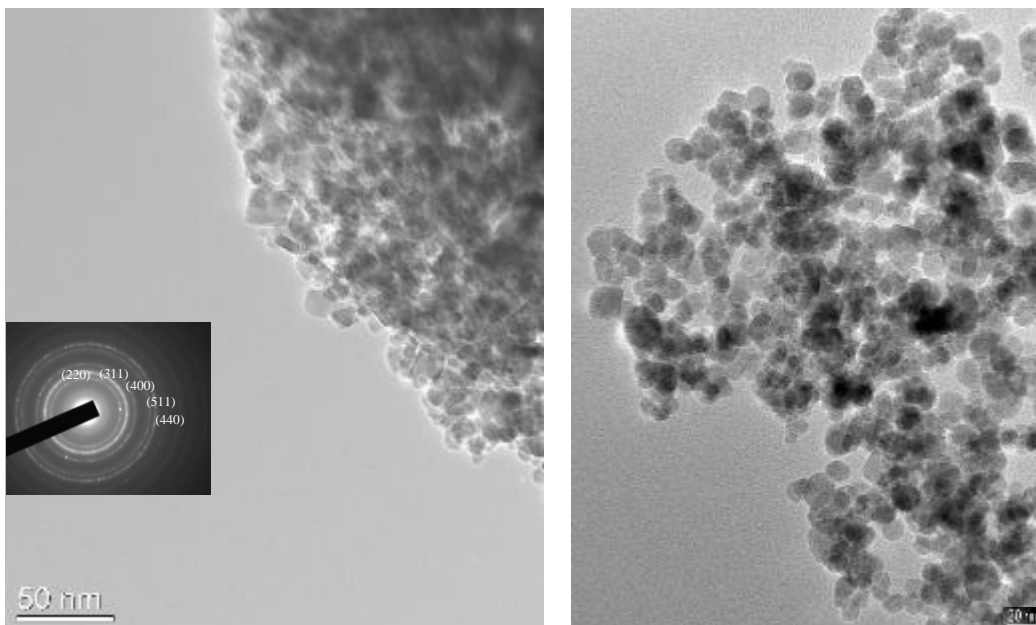
Z analizo BET je določena specifična površina sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev, ki znaša  $11,98 \text{ m}^2/\text{g}$ . Po Barrett, Joyner in Halenda (BJH) metodi znaša srednji premer por  $8,6 \text{ nm}$  z volumnom por  $0,1988 \text{ cm}^3/\text{g}$  pri adsorpciji, pri desorpciji po metodi BJH pa je srednji premer por  $11,2 \text{ nm}$  s skupnim volumnom por  $0,2921 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Pri izmerjeni specifični površini  $79,36 \text{ m}^2/\text{g}$  pri relativnem tlaku  $0,3$  in ob upoštevanju gostote  $\rho_{\text{ND}} = 4,88 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  izračunamo po enačbi (2.4) premer  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev:

$$d_{\text{ND}} = \frac{6}{79,36 \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \cdot 4,88 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 15,5 \text{ nm}.$$

Afkhami v literaturi [253] poroča o specifični površini  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev  $81,61 \text{ m}^2/\text{g}$ , dobljeni z analizo BET, in o srednjem premeru por  $10,37 \text{ nm}$  z volumnom por  $0,2116 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Rezultati analize BET sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev se ujemajo z rezultati iz literature [253].

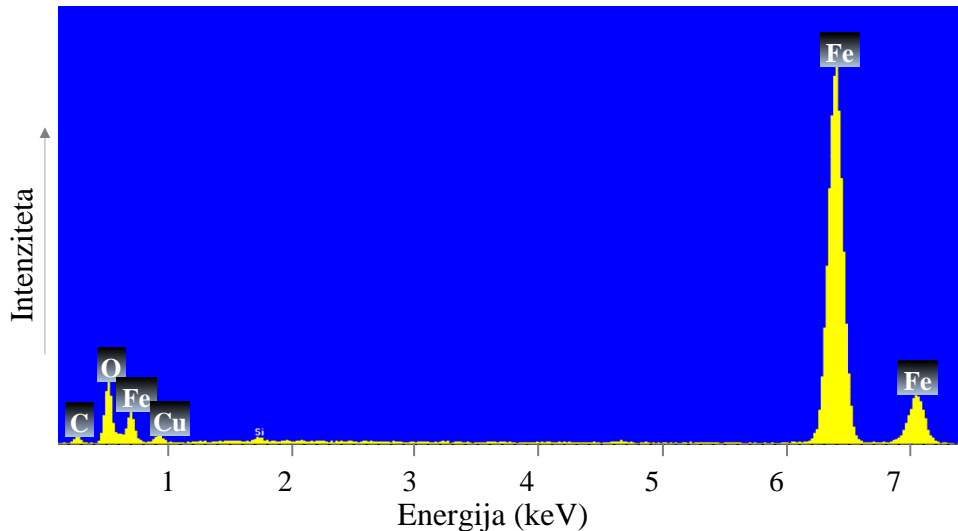
**TEM/EDXS**

Posnetki TEM  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev so prikazani na sliki 4-8, kjer je razvidna relativno sferična morfologija maghemitnih nanodelcev. Ocenjena velikost nanodelcev, dobljena z analizo TEM, znaša od  $15 \text{ nm}$  do  $20 \text{ nm}$ . Posnetek elektronske difrakcije vzorca  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , kjer vsak od difrakcijskih obročev ustreza spinelni strukturi, potrjujejo spinelno kristalno strukturo  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev.

Slika 4-8. TEM  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev



Na sliki 4-9 je prikazan spekter EDXS  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev, ki potrjuje prisotnost Fe in O ter majhen delež C in Cu. Prisotnost Cu je posledica uporabe Cu mrežice, v kateri se nahaja vzorec med analizo EDXS. Elementarna sestava potrjuje sintezo maghemita.



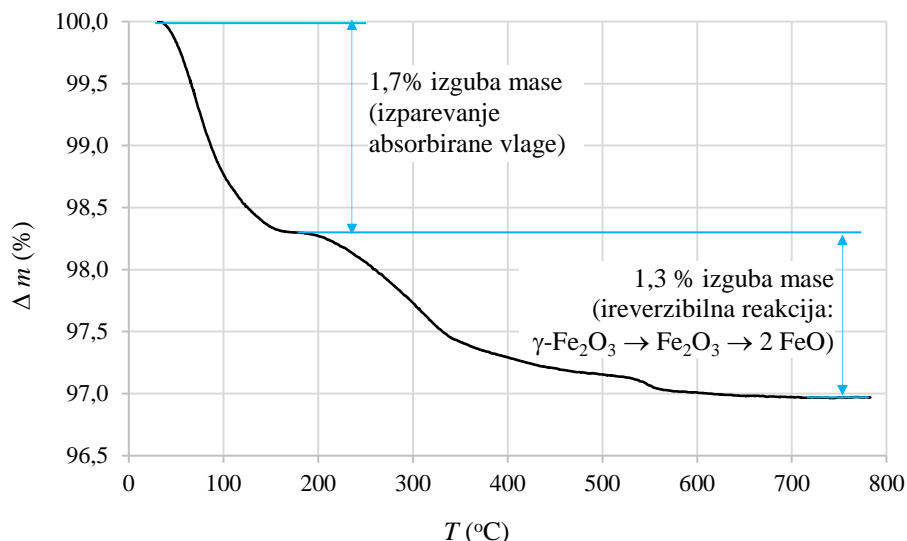
Slika 4-9. EDXS  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev

Aliahmad & Moghaddam v literaturi [169] poročata o velikosti sintetiziranih  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev premera 22 nm, dobljeni z analizo TEM. O še manjšem povprečnem premeru  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev, od 8 nm do 10 nm, pa poročajo Darezereshki [176], Mirzayi [251] in Nazari [171]. Rezultati analize TEM v literaturi [173] kažejo, da povprečna velikost  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev znaša 56 nm. Arcos [254] poroča o velikosti  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev od 10 nm do 15 nm, dobljenih z analizo TEM, medtem ko so  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelci v literaturi [179] premera  $13,7 \pm 2,9$  nm. Khodabakhshi & Bahari [255] poročata o velikosti od 3 nm do 9 nm glede na sam postopek sinteze  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev. Nurdin [256] poroča, da je premer približno 100 nm nanodelcev v območju od 3 nm do 17 nm in zaključuje, da je povprečna vrednost približno 9,9 nm. Poroča tudi, da ni večje aglomeracije maghemitnih nanodelcev po dveh mesecih skladiščenja nanodelcev. V literaturi [257] je predstavljen vpliv temperature sinteze  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev na velikost nanodelcev, in sicer se povprečni premer nanodelcev, dobljen z analizo TEM, nahaja v območju od 9,6 nm do 17,8 nm. Pal [252] poroča o 50 nm povprečnem premeru  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev.

Vidimo, da se velikosti sintetiziranih nanodelcev, objavljenih v literaturi, kar precej razlikujejo, kar je posledica različnih sinteznih postopkov  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev. Rezultati TEM novo sintetiziranih  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev, slika 4-8, se nahajajo znotraj vrednosti, objavljenih v razpoložljivi literaturi.

## TGA

Na sliki 4-10 je prikazana izguba mase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev pri segrevanju z uporabo analize TGA. Opazno je zmanjšanje mase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev pri segrevanju do 160 °C za približno 1,7 %, kar lahko pripišemo izparevanju absorbirane vlage. Z nadaljnjim segrevanjem je opazen še padec mase za nadaljnjih 1,3 % v območju od 200 °C do 750 °C, kar pa lahko pripišemo reakciji  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 2FeO.



Slika 4-10. TGA  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev

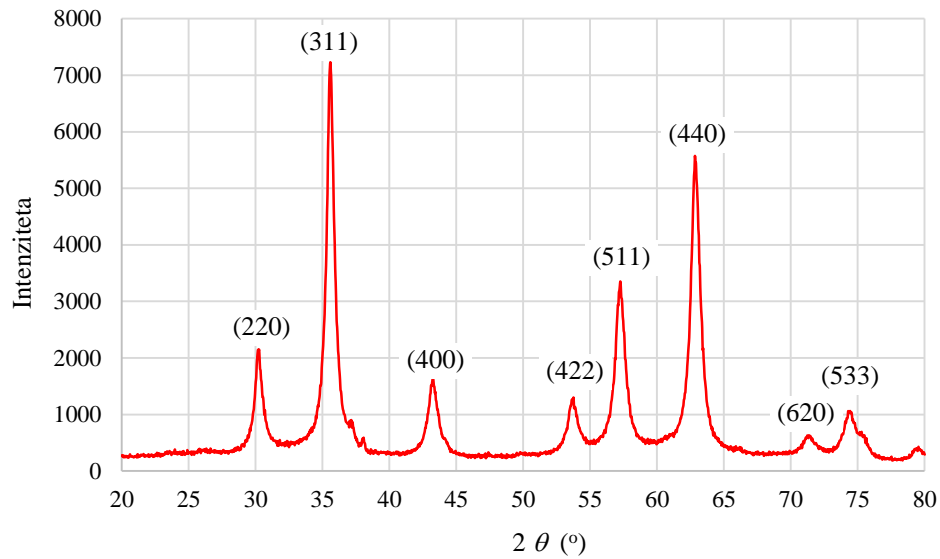
Yoon [258] je preučeval vpliv temperature na  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelce. Ugotovil je, da je zmanjšanje mase nanodelcev do temperature 200 °C majhno, medtem ko je pri nadaljnjem povišanju temperature od 200 °C do 650 °C opazna 10 % izguba mase zaradi poteka reakcij  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → 2FeO. Pretvorba maghemita v hematit je ireverzibilna reakcija, medtem ko je 2FeO metastabilna faza, ki se pri ohlajanju pretvori nazaj v hematit [258]. Aliahmad & Moghaddam [169] pri naraščanju temperature do 300 °C 2 % izgubo mase pripisujeta izparevanju absorbirane vlage, medtem ko je 5 % izguba mase v temperaturnem območju od 700 °C do 900 °C posledica fazne spremembe  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dobljeni rezultati analize TGA, slika 4-10, se v testiranem temperaturnem območju do 750 °C ujemajo z rezultati, objavljenimi v literaturi [169].

## XRD

Rezultati rentgenske praškovne difrakcije za  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so prikazani na sliki 4-11. Rentgenski praškovni difraktogram  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev kaže vrhove, ki ustrezajo kristalnim ravninam (hkl), in sicer: (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620) in (533). Vse vrhove na difraktogramu lahko pripišemo spinelni strukturi, ki je značilna za maghemit. Največji difrakcijski vrh  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faze je pri  $2\theta = 35,5^\circ$  za kristalno ravnino (311). Ostali vrhovi, ki so značilni za čisti maghemit, so pri  $2\theta = 30,2^\circ$ , ustrežajoč kristalni ravnini (220), pri  $2\theta = 43,2^\circ$ , ustrežajoč kristalni ravnini (400), pri  $2\theta = 53,6^\circ$ , ustrežajoč ravnini (422), pri  $2\theta = 57,1^\circ$ , ustrežajoč ravnini (511), pri  $2\theta = 62,9^\circ$ , ustrežajoč ravnini (440), pri  $2\theta = 71,3^\circ$ , ustrežajoč ravnini (620) in pri  $2\theta = 74,4^\circ$ , ustrežajoč kristalni ravnini (533).

Difraktogram XRD na sliki 4-11 potrjuje kristalno strukturo  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev.



Slika 4-11. XRD  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev

S pomočjo dobljenega difraktograma XRD izračunana razdalja med ravninami v kristalni mreži  $d$ , enačba (2.5), za največji difrakcijski vrh znaša:

$$d = \frac{0,154 \text{ nm}}{2 \cdot \sin\left(\frac{35,5}{2}\right)} = 0,252 \text{ nm.}$$

Mrežna konstanta oziroma dimenzija kubične kristalne osnovne celice  $a$ , enačba (2.6), izračunana na osnovi največjega difrakcijskega vrha:

$$a = 0,252 \text{ nm} \sqrt{(3^2 + 1^2 + 1^2)} = 0,8358 \text{ nm.}$$

Mrežna konstanta 0,8358 nm za sintetizirane  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelce se ujema z mrežno konstanto za kubično spinelno strukturo maghemita, ki znaša 0,835 nm [259][260].

Premer nanodelca  $d_{\text{ND}}$ , enačba (2.7), za največji difrakcijski vrh znaša:

$$d_{\text{ND}} = \frac{0,9 \cdot 0,154 \text{ nm}}{\frac{0,85 \cdot \pi}{2 \cdot 180} \text{ rad} \cdot \cos\left(\frac{35,5}{2}\right)} = 22,2 \text{ nm.}$$

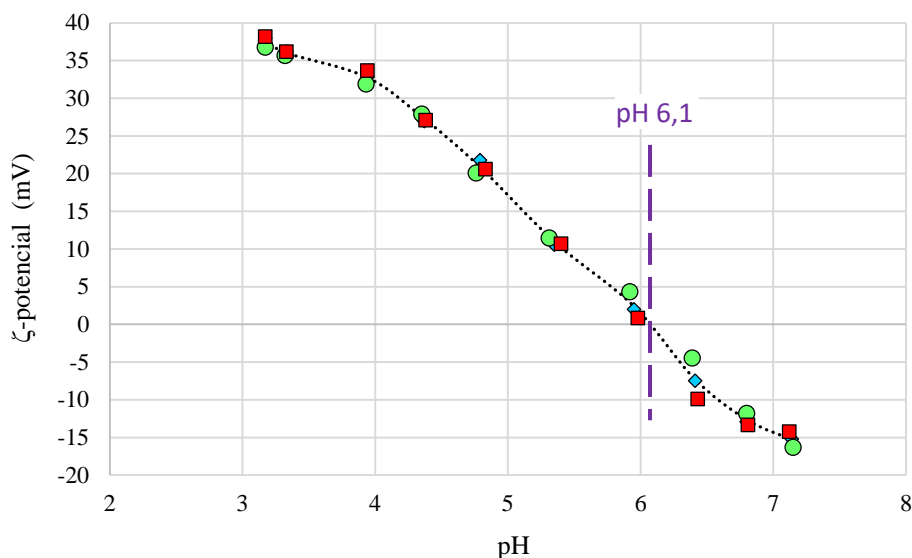
Pri najvišjem difrakcijskem vrhu, ki ustreza kristalni ravnini (311) znaša razdalja med kristalnimi ravninami 0,252 nm, mrežna konstanta 0,8358 nm in premer  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev 22,2 nm. Povprečni premer  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev pa znaša  $(19,1 \pm 3,3)$  nm.

V literaturi so za  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iz Fe-kloridov omenjene kristalne ravnine (111), (210), (220), (311) in (400) s povprečnim premerom nanodelcev 14 nm [261]. Aliahmad & Moghaddam sta v literaturi [169] prikazala vrhove, ki ustrezajo ravninam (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) in (531). Vrhovi v območju od 10 ° do 130 ° pa ustrezajo ravninam (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (731), (800), (622) [254]. Darezereshki [176] je določil vrhove pri kristalnih ravninah (211), (220), (222) (400), (422), (511), (440), dobljeni povprečni premer pa je znašal 13 nm. Feitoza [250] in Lan [262] sta za  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z analizo XRD dobila difrakcijske vrhove kristalnih ravnin (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440). Feitoza [250] je dokazal na osnovi določene povprečne mrežne konstante 0,834 nm, ki ustreza mrežni konstanti 0,835 nm, značilni za kubično  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinelno strukturo, da je maghemit prevladujoča kristalna faza v vzorcu. Srednji premer kristalnih nanodelcev najbolj intenzivnega difrakcijskega vrha je znašal 10,5 nm. Predoi [263] je prikazal vrhove za  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelce, ki ustrezajo kristalnim ravninam (220), (311), (400), (422), (511) in (440), pri čemer medravninska razdalja za najvišji difrakcijski vrh kristalne ravnine (311) znaša 0,24 nm, premer nanodelcev pa je približno 8 nm. Gdula je v literaturi [173] pripisal vrhove (220), (311), (400), (422), (511), (440) in (533)  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcem. Praktično vsi vrhovi, ki sta jih predstavila Wang v literaturi [100] in Khodabakhshi & Bahari v [255] za  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ustrezajo kristalnim ravninam vzorca na sliki 4-11. Lee je v literaturi [172] prikazal rezultate analize XRD za  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelce, sintetizirane z dodajanjem vodne raztopine ionov Fe-kloridov v bazično raztopino s pipeto po kapljicah in s piezoelektrično šobo. V primeru postopka dodajanja Fe raztopine po kapljicah k bazični raztopini je analiza XRD pokazala difrakcijske vrhove kristalnih ravnin (220), (311), (400), (511) in (440), medtem ko so pri postopku dodajanja raztopine Fe-kloridov k bazični raztopini s piezoelektrično šobo doseženi vrhovi, ki ustrezajo (111), (220), (311), (400), (422), (511) in (440) kristalnim ravninam [172]. V literaturi [257] je predstavljen vpliv temperature sinteze  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev na velikost nanodelcev, in sicer se z analizo XRD določen premer nanodelcev nahaja v območju od 10,3 nm do 16,2 nm.

Primerjava rezultatov analize XRD kaže dobro ujemanje vrhov difraktograma novo sintetiziranih  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev z rezultati iz razpoložljive literature. Praktično pri vseh sintetiziranih  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iz literature je analiza XRD potrdila kristalno zgradbo maghemitnih nanodelcev, najpogosteje omenjene kristalne ravnine pa so (220), (311), (400), (511) in (440), ki imajo tudi najizrazitejše difrakcijske vrhove na sliki 4-11. Za novo sintetizirane  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelce, se izračunana razdalja med kristalnimi ravninami, mrežna konstanta in premer nanodelcev za najvišji difrakcijski vrh ravnine (311), slika 4-11, ujemajo z objavljenimi rezultati v [259][260][263] in s standardno strukturo maghemita (JCPDS card No.: 39-1346).

**DLS**

$\zeta$ -potencial za  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelce znaša od +40 mV do -15 mV v testiranem območju od pH 3 do pH 8, slika 4-12. Izoelektrična točka je dosežena pri pH 6,1. Vrednost  $\zeta$ -potenciala nad 30 mV je dosežena pri pH < 4,2, torej so  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelci v koloidni raztopini stabilni pri pH < 4,2.



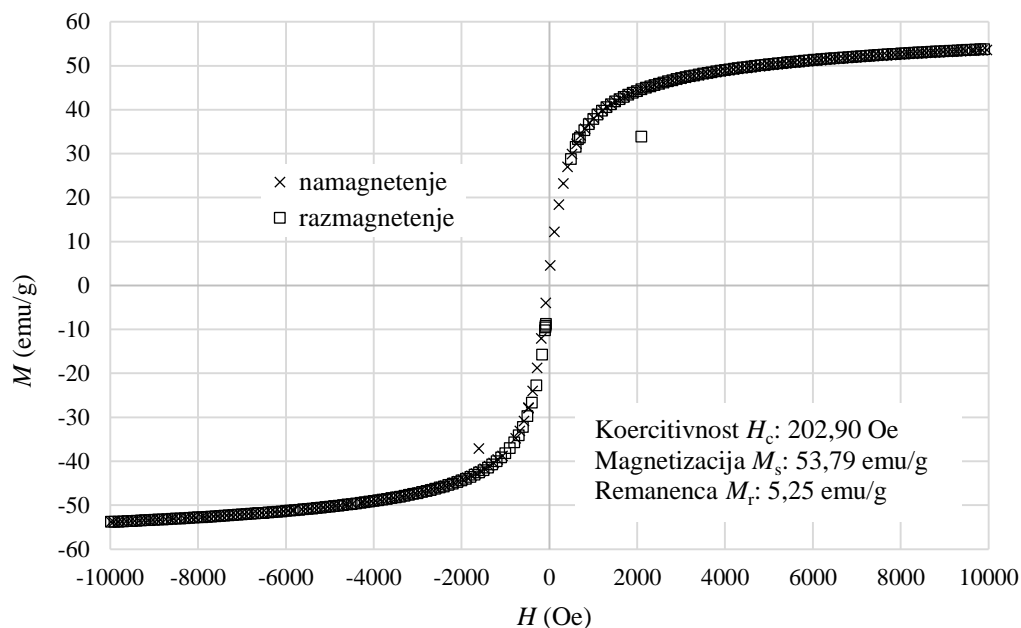
Slika 4-12.  $\zeta$ -potencial  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev

Gdula v literaturi [173] poroča o izoelektrični točki za  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelce pri pH 7,5 in o izmerjenem  $\zeta$ -potencialu med +40 mV in -10 mV v testiranem območju od pH 2 do pH 9. V merilnem območju od pH 2 do pH 12 pa  $\zeta$ -potencial znaša od +40 mV do -40 mV, izoelektrična točka pa je izmerjena pri pH 7,4 [264]. Podobno poroča Andrade v literaturi [249] o  $\zeta$ -potencialu med +40 mV in -10 mV v testiranem območju od pH 2 do pH 10 in o izoelektrični točki pri pH ~5 za Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodelce. O izoelektrični točki za  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelce pri pH 5,6 oziroma pri pH 6,6 pa poroča Lan [262], kjer se vrednosti  $\zeta$ -potenciala nahajajo od +40 mV do -20 mV v testiranem območju od pH 2 do pH 8. Nurdin [257] poroča o izoelektrični točki za  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelce pri pH 6,6 in o izmerjenem  $\zeta$ -potencialu med +41,7 mV in -40,4 mV v testiranem območju od pH 2 do pH 12.

Primerjava rezultatov analize DLS novo sintetiziranih  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev, slika 4-12, z rezultati različnih avtorjev iz literature kaže dobro ujemanje vrednosti  $\zeta$ -potenciala in pH izoelektrične točke.

## VSM

Slika 4-13 kaže histerezo krivuljo vzorca  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev. V fazi magnetenja znaša masna magnetizacija nasičenja  $M_s$  sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev 53,79 emu/g pri jakosti magnetnega polja  $H = 10000$  Oe. Z razmagnetanjem vzorca se vrednost magnetnega odziva zmanjšuje in remanentna magnetizacija  $M_r$  v primeru brez magnetnega polja ostane v vzorcu 5,25 emu/g. Koercitivnost  $H_c$  za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce znaša 202,90 Oe.



Slika 4-13. VSM  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev

Aliahmad & Moghaddam v literaturi [169] poročata o superparamagnetnih lastnostih vzorca  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , torej ni koercitivnosti in remanentna magnetizacija je po odstranitvi magnetnega polja nič. Za vrednost masne magnetizacije nasičenja  $M_s$  za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  navajata 31 emu/g. Guivar v literaturi [265] poroča o masni magnetizaciji  $M_s$  59 emu/g za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce. Khodabakhshi & Bahari [255] poročata o masni magnetizaciji  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev 35 emu/g. Masna magnetizacija nasičenja za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce v [251] znaša 59 emu/g. Nurdin [256] poroča, da masna magnetizacija nasičenosti za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce pri sobni temperaturi znaša 32,2 emu/g. V literaturi [257] je predstavljen vpliv temperature sinteze  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev na masno magnetizacijo nasičenja, ki znaša od 25,5 emu/g do 34,3 emu/g.

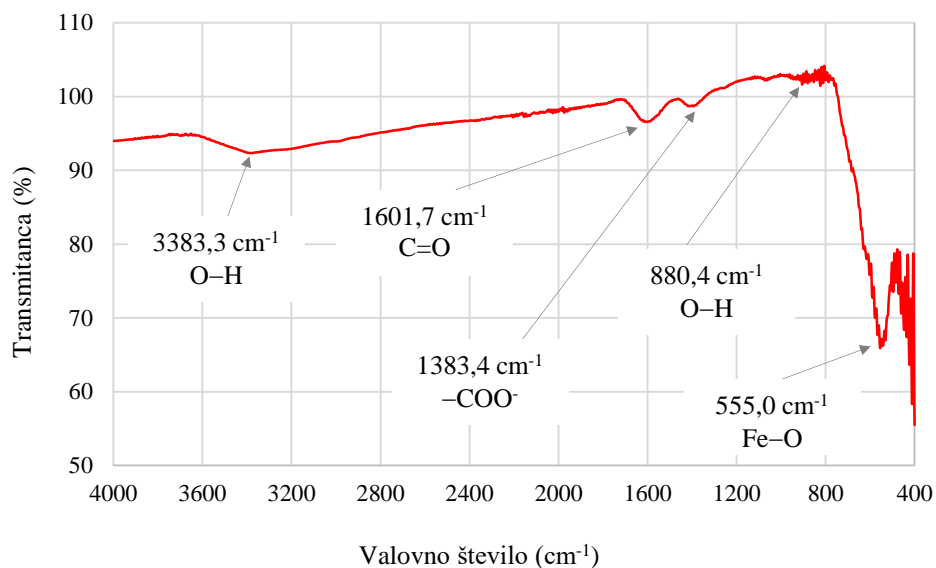
Vrednosti masne magnetizacije nasičenja sintetiziranih nanodelcev, objavljenih v literaturi, se kar precej razlikujejo, kar je posledica različnih sinteznih postopkov  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev. Vrednosti masne magnetizacije nasičenja novo sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev, slika 4-13, se ujemajo z vrednostmi iz literature.

## 4.2.2 Karakterizacija stabiliziranih $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev

### FT-IR

#### ✓ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA

Na sliki 4-14 je prikazan spekter FT-IR za  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelce. Valovno število 3383,3 cm<sup>-1</sup> dokazuje prisotnost O–H skupine (raztezne vibracije) iz H<sub>2</sub>O, medtem ko valovno število 1601,7 cm<sup>-1</sup> kaže na raztezne vibracije C=O vezi iz karboksilne kisline. Vrh pri 1383,4 cm<sup>-1</sup> pa lahko ponazarja prisotnost oziroma simetrično raztezanje COO<sup>-</sup> skupine, medtem ko vrhovi pri 880,4 cm<sup>-1</sup> kažejo na raztezanje O–H vezi iz karboksilne kisline. Absorpcijski vrh pri 555,0 cm<sup>-1</sup> ustreza razteznim vibracijam Fe–O vezi. Spekter FT-IR za  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelce kaže, da je karboksilna skupina, ki je za CA potrjena z vrhom pri 1680 cm<sup>-1</sup> za C=O raztezne vibracije, premaknjena k nižjemu valovnemu številu, in sicer k 1601,7 cm<sup>-1</sup>, zaradi kovalentnih vezi na površini  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev. Prav tako je vrh pri 1401 cm<sup>-1</sup>, ki je značilen za simetrično raztezanje COO<sup>-</sup>, rahlo premaknjen k nižjemu valovnemu številu 1383,4 cm<sup>-1</sup>, kar potrjujejo uspešno stabilizacijo  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev s CA.



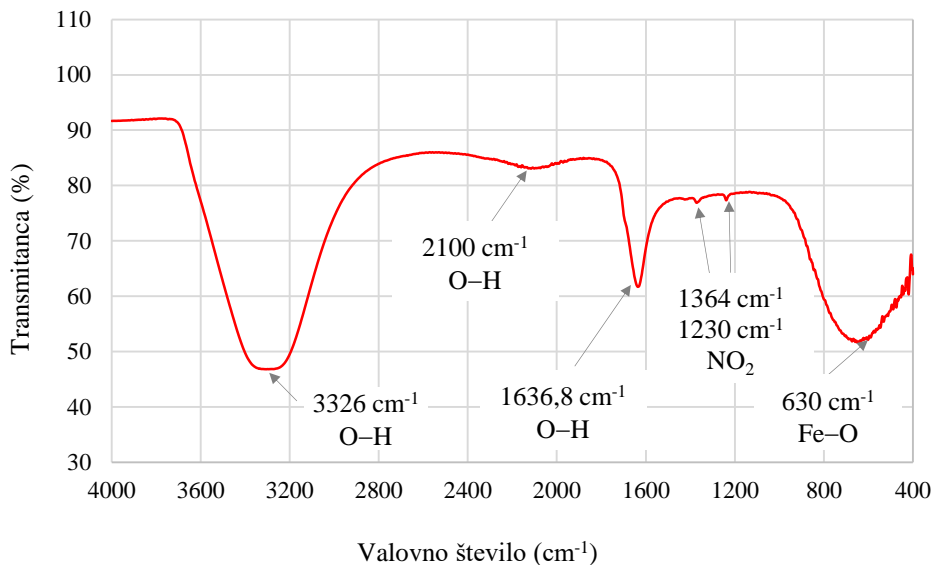
Slika 4-14. FT-IR  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelcev

Ashour je v literaturi [29] pokazal, da je raztezanje C=O vezi, ki je značilno za CA pri 1680 cm<sup>-1</sup>, premaknjeno k 1583 cm<sup>-1</sup>. Podobno je simetrično raztezanje COO<sup>-</sup>, ki ima za CA vrh pri valovnem številu 1401 cm<sup>-1</sup>, premaknjeno pri  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelcih k valovnemu številu 1389 cm<sup>-1</sup>. Cheraghipour je v [266] razložil, da je vrh pri 1755 cm<sup>-1</sup>, značilen za vibracije C=O iz COOH skupine za CA, premaknjen k valovnemu številu 1646 cm<sup>-1</sup> za Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CA nanodelce, kar potrjuje vezavo CA radikalov na površino Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodelcev s kemisorpcijo. V literaturi [267] je predstavljen spekter FT-IR za CA in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CA nanodelce, kjer je vrh pri valovnem številu 1710 cm<sup>-1</sup>, karakterističen za nesimetrične raztezne vibracije C=O vezi iz COOH skupine v CA, premaknjen k valovnemu številu 1600 cm<sup>-1</sup>, kar dokazuje vezavo CA na površino Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodelcev. Vrhovi pri valovnih številih 1400 cm<sup>-1</sup>, 1250 cm<sup>-1</sup> in 1065 cm<sup>-1</sup> pa ustrezajo simetričnemu raztezanju COO<sup>-</sup>, simetričnemu raztezanju C–O vezi in prisotnosti OH skupine v CA, medtem ko vrh pri 575 cm<sup>-1</sup> potrjuje raztezne vibracije Fe–O vezi iz Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Na osnovi analize spektra FT-IR, slika 4-14, in primerjave z literaturo [29][266][267] lahko zaključimo, da je stabilizacija novo sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  s CA uspešna.

#### ✓ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-HNO}_3$

Na sliki 4-15 je prikazan spekter FT-IR za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce, stabilizirane v kislem  $\text{HNO}_3$  mediju. Spekter FT-IR za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-HNO}_3$  nanodelce kaže absorpcijske vrhove pri valovnih številih  $3326\text{ cm}^{-1}$ ,  $2100\text{ cm}^{-1}$ ,  $1636,8\text{ cm}^{-1}$ ,  $1364\text{ cm}^{-1}$ ,  $1230\text{ cm}^{-1}$  in  $630\text{ cm}^{-1}$ . Valovno število  $3326\text{ cm}^{-1}$  dokazuje prisotnost O–H skupine (raztezne vibracije) iz  $\text{H}_2\text{O}$ , valovno število  $1636,8\text{ cm}^{-1}$  pa kaže na upogibne vibracije O–H skupine, prav tako neizrazit vrh pri valovnem številu  $2100\text{ cm}^{-1}$  kaže na prisotnost O–H skupine. Neizrazita vrhova pri  $1364\text{ cm}^{-1}$  in pri  $1230\text{ cm}^{-1}$  ustrežata simetričnim razteznim vibracijam  $\text{NO}_2$  skupine. Absorpcijski vrhovi v območju od  $400\text{ cm}^{-1}$  do  $630\text{ cm}^{-1}$  pa ustrezajo razteznim vibracijam funkcionalne skupine Fe–O.



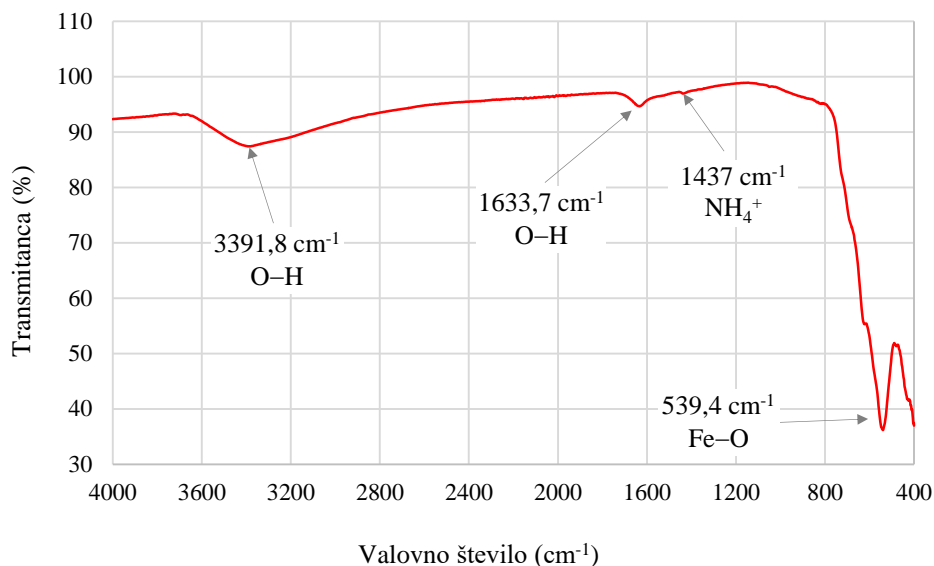
Slika 4-15. FT-IR  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-HNO}_3$  nanodelcev

V razpoložljivi literaturi ni rezultatov za stabilizirane  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce s  $\text{HNO}_3$ . Kljub vsemu FT-IR potrjuje uspešno stabilizacijo, saj je opazna prisotnost  $\text{NO}_2$  skupine.



✓  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ 

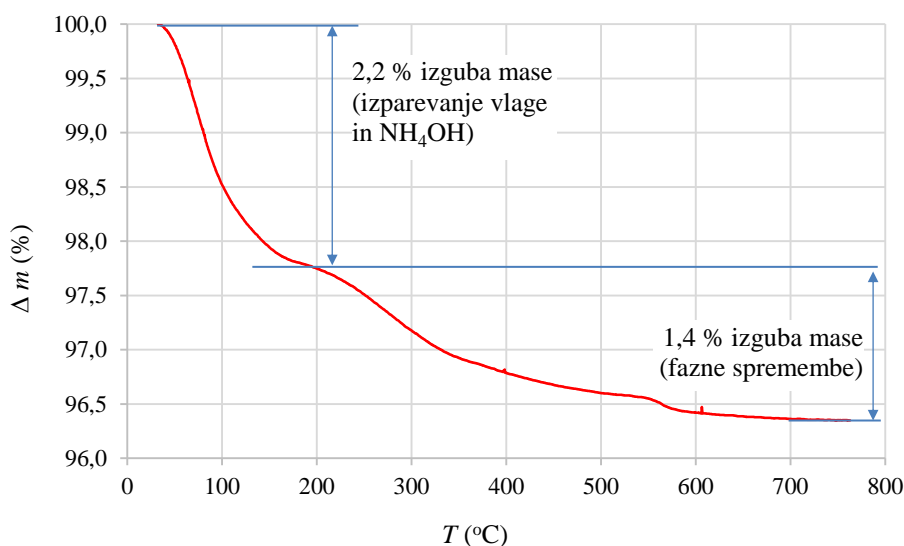
Na sliki 4-16 je prikazan spekter FT-IR za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  nanodelce. Valovno število  $3391,8\text{ cm}^{-1}$  dokazuje prisotnost O–H skupine (raztezne vibracije) iz  $\text{H}_2\text{O}$ , medtem ko valovno število  $1633,7\text{ cm}^{-1}$  kaže na upogibne vibracije O–H skupine. Neizrazit vrh pri  $1437\text{ cm}^{-1}$  lahko ponazarja prisotnost  $\text{NH}_4^+$  skupine. Absorpcijski vrh pri  $539,4\text{ cm}^{-1}$  ustreza razteznim vibracijam Fe–O vezi.

Slika 4-16. FT-IR  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  nanodelcev

V razpoložljivi literaturi ni rezultatov za stabilizirane  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce z  $\text{NH}_4\text{OH}$ , saj so sintetizirani  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  nanodelci popolnoma novi. Kljub vsemu pa FT-IR potrjuje uspešno stabilizacijo, saj je opazna prisotnost  $\text{NH}_4^+$  skupine, valovna števila vrhov vseh drugih skupin pa se minimalno razlikujejo od vrhov pri  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcih.

**TGA**✓  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ 

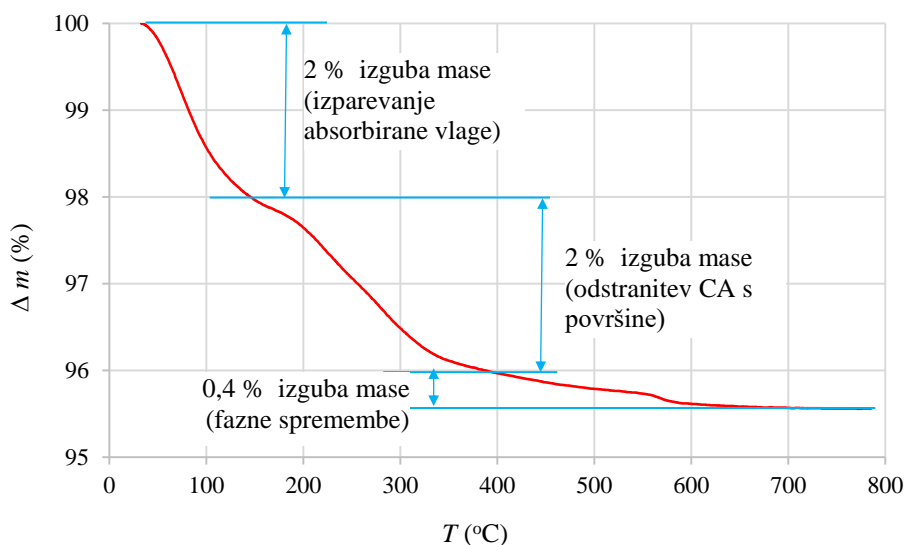
Na sliki 4-17 je prikazana izguba mase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  nanodelcev pri segrevanju z uporabo analize TGA. Masa  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  nanodelcev se zniža pri segrevanju do  $750\text{ }^\circ\text{C}$  za približno 3,6 %. Pri segrevanju  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  nanodelcev od  $200\text{ }^\circ\text{C}$  znaša izguba mase 2,2 %, kar lahko pripišemo izparevanju absorbirane vlage in odstranitvi  $\text{NH}_4\text{OH}$  z nanodelcev. Nadaljnja 1,4 % izguba mase pri segrevanju do  $750\text{ }^\circ\text{C}$  pripišemo faznim spremembam.

Slika 4-17. TGA  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH nanodelcev

V razpoložljivi literaturi ni rezultatov analize TGA za  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH nanodelce, vendar pa rezultati TGA, slika 4-17, potrjujejo uspešnost stabilizacije  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z NH<sub>4</sub>OH.

#### ✓ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA

Na sliki 4-18 je prikazana izguba mase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelcev pri segrevanju z uporabo analize TGA. Masa  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelcev se zniža pri segrevanju do 800 °C za približno 4,4 %. Pri segrevanju  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelcev do 150 °C znaša izguba mase 2 %, kar lahko pripišemo izparevanju absorbirane vlage. Nadaljnja 2 % izgube mase pri segrevanju do 400 °C je lahko posledica odstranitve CA s površine nanodelcev, nadaljnjo 0,4 % izgubo mase pa lahko pripišemo faznim spremembam.

Slika 4-18. TGA  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CA nanodelcev

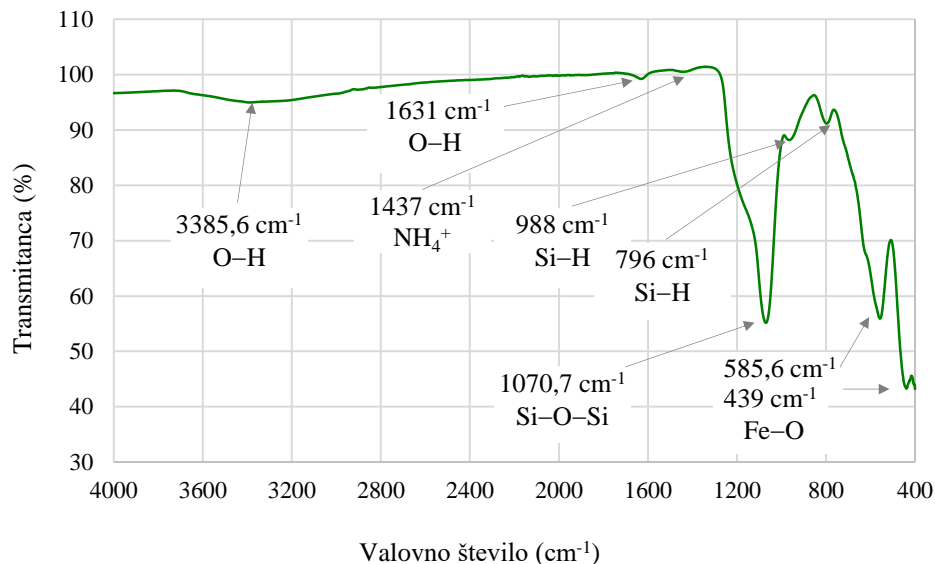
Rezultati TGA analize  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA}$  nanodelcev v literaturi [29] kažejo na 1 % izgubo mase pri segrevanju od 50 °C do 200 °C zaradi izparevanju absorbirane vlage. 8,8 % izguba mase pri segrevanju nad 200 °C predstavlja odstranitev CA s površine nanodelcev, medtem ko je nadaljnja izguba mase pri segrevanju nad 450 °C posledica fazne spremembe  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nigam v literaturi [267] analizira izgubo mase  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CA}$  nanodelcev pri segrevanju do 700 °C. 7,5 % izgubo mase pri segrevanju do 150 °C pripisuje izparevanju absorbirane vlage, nadaljnjo 13,5 % izgubo mase v območju od 150 °C do 400 °C pripisuje odstranitvi CA s površine nanodelcev, medtem ko 3 % izgubo mase pri segrevanju nad 400 °C razloži s fazno spremembo  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Na osnovi opravljene analize dobljenih rezultatov TGA in primerjave z razpoložljivo literaturo lahko zaključimo, da je stabilizacija  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  s CA uspešna.

#### 4.2.3 Karakterizacija $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$ nanodelcev

##### FT-IR

Na sliki 4-19 je prikazan spekter FT-IR za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelce. Valovno število  $3385,6\text{ cm}^{-1}$  dokazuje raztezne vibracije vezi O–H iz  $\text{H}_2\text{O}$ , medtem ko valovno število  $1631\text{ cm}^{-1}$  kaže na strižne vibracije O–H skupine. Neizrazit vrh pri  $1437\text{ cm}^{-1}$  lahko ponazarja prisotnost  $\text{NH}_4$  skupine. Vrh pri  $1070,7\text{ cm}^{-1}$  ustreza asimetričnemu raztezanju Si–O–Si vezi. Absorpcijska vrhova pri  $988\text{ cm}^{-1}$  in pri  $796\text{ cm}^{-1}$  ustrejata strižnim vibracijam Si–H vezi. Absorpcijska vrhova pri  $585,6\text{ cm}^{-1}$  in pri  $439\text{ cm}^{-1}$  pa ustrejata razteznim vibracijam Fe–O vezi.



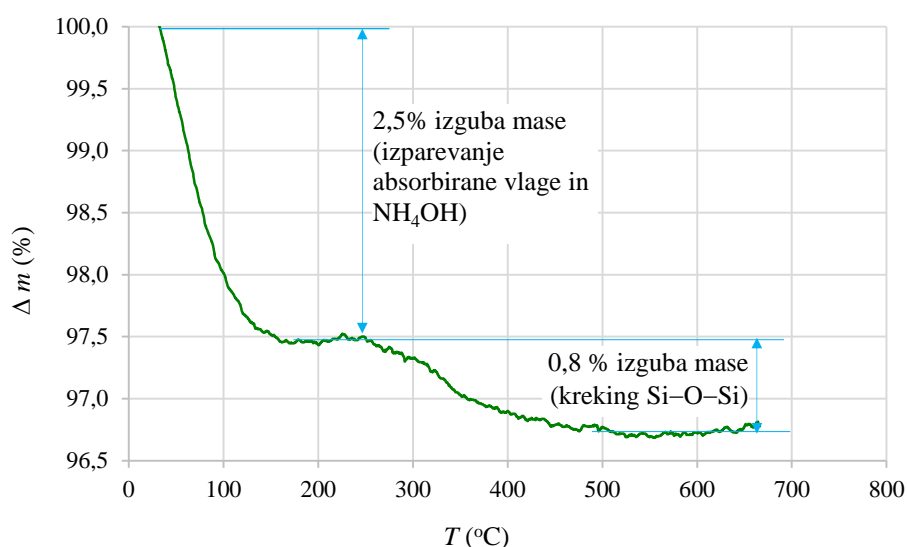
Slika 4-19. FT-IR  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelcev

V literaturi [254] je prikazan spekter FT-IR za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$  nanodelce. Omenjena sta dva vrhova pri  $1120\text{ cm}^{-1}$  in  $1030\text{ cm}^{-1}$ , ki potrjujeta prisotnost Si–O–Si vezi in s tem oblogo  $\text{SiO}_2$  na magnetnih nanodelcih. Prisotnost vezi Fe–O pa je potrjena z vrhovoma pri valovnih številih  $634\text{ cm}^{-1}$  in  $582\text{ cm}^{-1}$  [254].

Spekter FT-IR, slika 4-19, nazorno kaže prisotnost Si–O–Si in Si–H vezi, kar potrjuje lupino SiO<sub>2</sub> na magnetnem jedru  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH. Valovna števila vrhov, ki so značilna za prisotnost SiO<sub>2</sub>, se ujemajo z valovnimi števili v literaturi [254].

## TGA

Na sliki 4-20 je prikazana izguba mase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub> nanodelcev pri segrevanju z uporabo analize TGA. Opazno je zmanjšanje mase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub> nanodelcev pri segrevanju do 160 °C za približno 2,5 %, kar lahko pripišemo izparevanju absorbirane vlage in NH<sub>4</sub>OH. Z nadaljnjim segrevanjem je opazen še padec mase za nadaljnjih 0,8 % v območju od 260 °C do 650 °C, kar lahko pripišemo odstranitvi SiO<sub>2</sub> obloge s površine nanodelcev in krekingu verige siloksanov Si–O–Si.



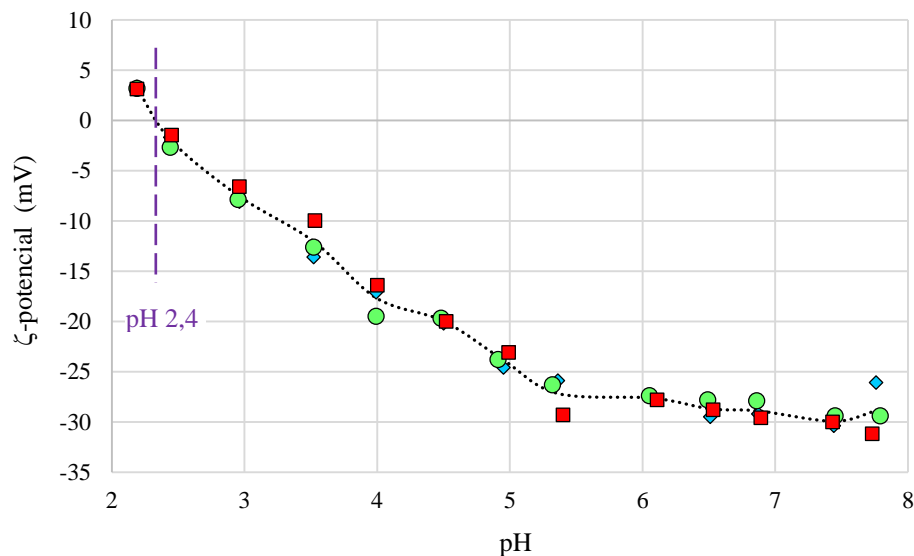
Slika 4-20. TGA  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub> nanodelcev

Legaria je v literaturi [9] prikazal analizo TGA  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> nanodelcev, pri čemer je poudaril, da je 5,2 % izguba mase v območju od 25 °C do 150 °C posledica izparevanja absorbirane vlage, nadaljnja 4,4 % izguba mase v območju od 220 °C do 400 °C je posledica termičnega razpada SiO<sub>2</sub> lupine magnetnega nanodelca, nadaljnja 1,2 % izguba mase s segrevanjem do 600 °C pa je posledica krekinga verige siloksanov.

Izguba mase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub> nanodelcev, slika 4-20, je v primerjavi z izgubo mase  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> nanodelcev v literaturi [9] precej manjša, kar je posledica različne sinteze nanodelcev.

## DLS

Na sliki 4-21 je prikazan  $\zeta$ -potencial  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelcev. Izmerjena izoelektrična točka je pri pH 2,4, medtem ko se vrednosti  $\zeta$ -potenciala nahajajo v območju med +5 mV in -30 mV v testiranem območju od pH 2 do pH 8. Znatno zmanjšanje pH, pri katerem je dosežena izoelektrična točka, glede na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce, je posledica uspešne vezave  $\text{SiO}_2$  na jedro  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  nanodelcev. Pravzaprav je vrednost pH izoelektrične točke  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelcev bližje čistemu  $\text{SiO}_2$  kot pa  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Lupina iz  $\text{SiO}_2$  povzroča povečanje kemične stabilnosti maghemitnih nanodelcev in s tem poveča njihovo učinkovitost v bio-aplikacijah.



Slika 4-21.  $\zeta$ -potencial  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelcev

Gdula v literaturi [173] poroča o izoelektrični točki za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$  nanodelce pri pH 3,5 in o vrednostih za  $\zeta$ -potencial med +5 mV in -55 mV v območju med pH 2 in pH 9. Andrade pa v literaturi [249] poroča o izoelektrični točki za  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$  nanodelce pri pH ~2,3.

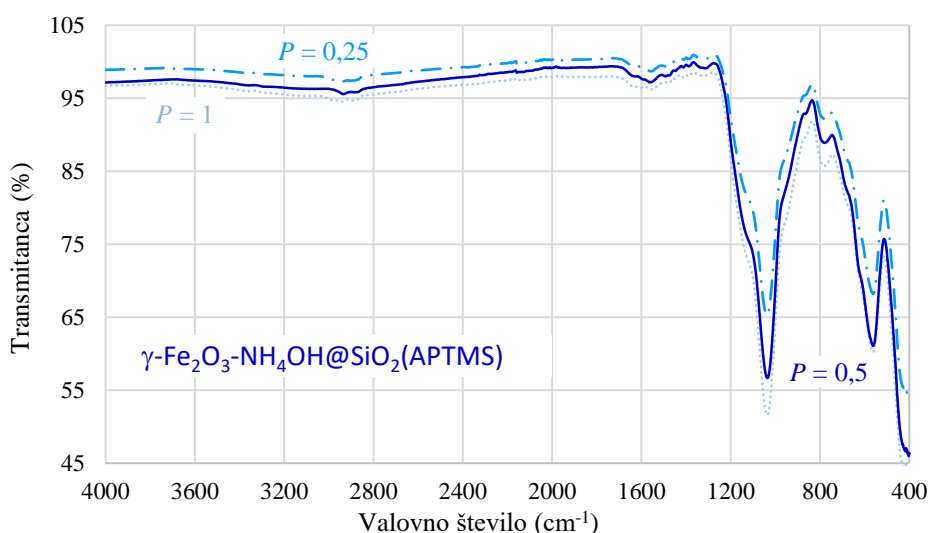
Čeprav v razpoložljivi literaturi ni rezultatov DLS za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelce, pa lahko primerjamo elektrokinetične lastnosti za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$  nanodelce, saj ima na  $\zeta$ -potencial in izoelektrično točko prevladujoč vpliv  $\text{SiO}_2$ . Primerjava rezultatov DLS analize novo sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelcev, slika 4-21, z rezultati različnih avtorjev iz literature za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$  nanodelce kaže dobro ujemanje vrednosti  $\zeta$ -potenciala in pH izoelektrične točke.

### 4.2.4 Karakterizacija $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ nanodelcev

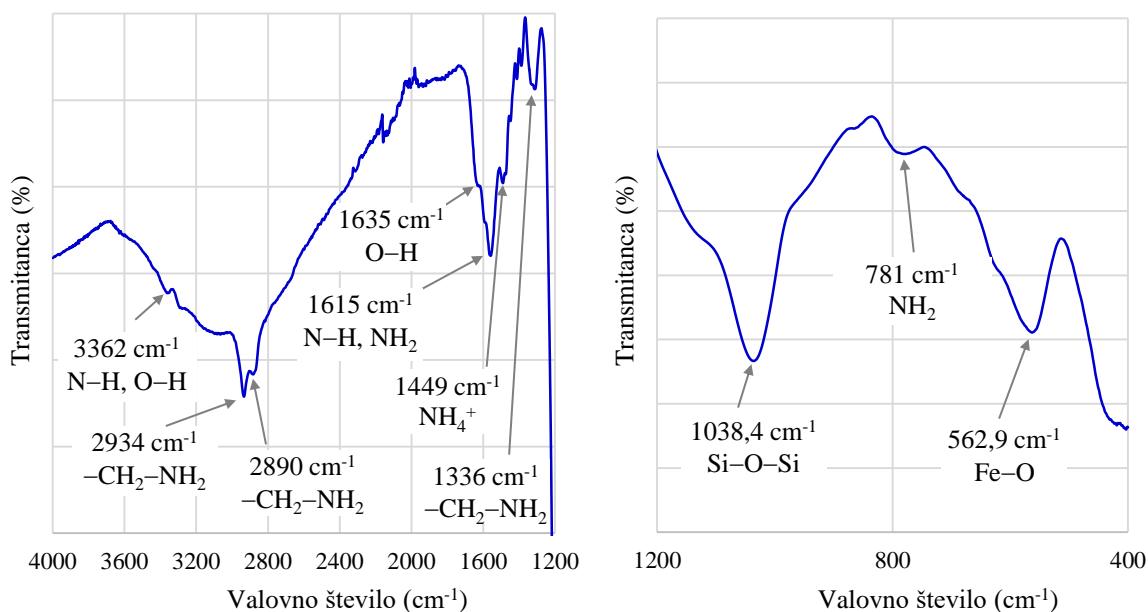
Primerjava rezultatov karakterizacije  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev z literaturo ni mogoča, saj ti nanodelci v literaturi niso omenjeni. Za nekatere karakterizacije smo izvedli primerjavo z rezultati za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce, katerih postopki sinteze niso enaki sintezi  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev.

## FT-IR

Na sliki 4-22 so prikazani spektri FT-IR za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce z različnimi množinskimi razmerji  $P$ . Valovna števila vrhov v spektrih FT-IR so za nanodelce z različnimi množinskimi razmerji  $P$  praktično identični, zato je podrobneje analiziran samo spekter FT-IR pri  $P = 0,5$ , slika 4-23. Valovno število  $3362\text{ cm}^{-1}$  kaže na prisotnost N–H in O–H vezi, vrha pri valovnih številih  $2934\text{ cm}^{-1}$  in  $2890\text{ cm}^{-1}$  lahko pripišemo prisotnosti in raztezanju  $\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ . Valovno število pri  $1635\text{ cm}^{-1}$  kaže na strižne vibracije vezi O–H. Vrh pri  $1615\text{ cm}^{-1}$  kaže na prisotnost N–H in  $\text{NH}_2$  skupin, vrh pri  $1449\text{ cm}^{-1}$  pa prisotnost  $\text{NH}_4^+$  skupine. Vrh pri  $1336\text{ cm}^{-1}$  ponazarja prisotnost  $\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ . Asimetričnemu raztezanju vezi Si–O–Si pa ustreza valovno število pri  $1038,4\text{ cm}^{-1}$ . Absorpcijski vrh pri  $781\text{ cm}^{-1}$  ustreza kimanju in zvijanju  $\text{NH}_2$  amino skupine. Absorpcijski vrh pri  $562,9\text{ cm}^{-1}$  ustreza razteznim vibracijam Fe–O vezi.



Slika 4-22. FT-IR  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev z različnimi  $P$

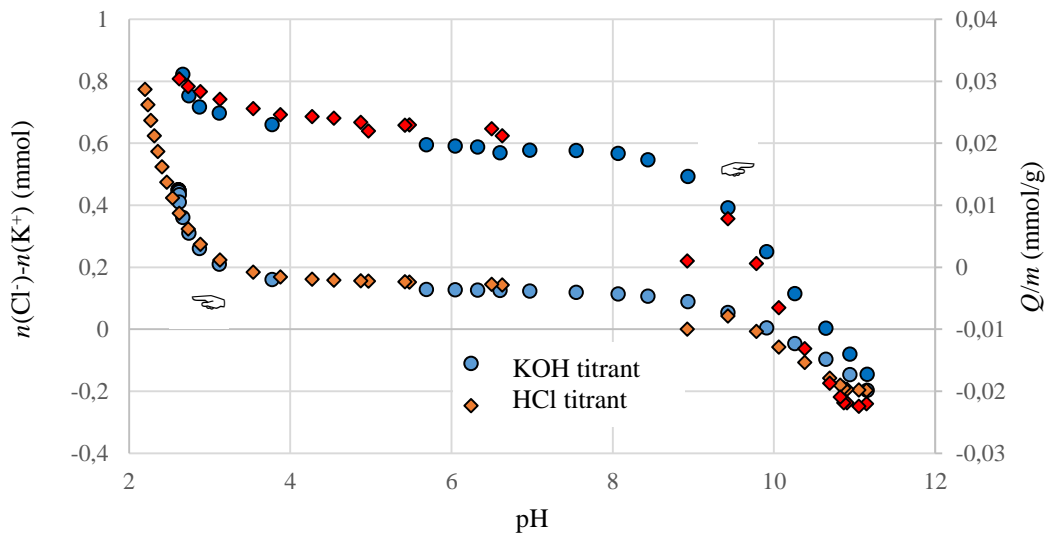


Slika 4-23. FT-IR  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev

**PT**

S potenciometrično titracijo smo ugotavljali učinkovitost funkcionalizacije novo sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev.

Rezultati potenciometrične titracije kažejo na učinkovito funkcionalizacijo sintetiziranih nanodelcev  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ , in sicer pri različnih množinskih razmerjih. Z zmanjševanjem razmerja  $P$  oziroma z večjo množino APTMS glede na množino TEOS-a narašča množina funkcionaliziranih amino skupin. Množina funkcionaliziranih skupin pri razmerju  $P = 1$  znaša  $0,0264 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$ , pri  $P = 0,5$  pa  $0,0448 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$  (70 % izboljšanje učinkovitosti funkcionalizacije glede na  $P = 1$ ), medtem ko pri  $P = 0,25$  znaša  $0,0658 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$  (45 % izboljšanje učinkovitosti funkcionalizacije glede na  $P = 0,5$ ). Glede na največji porast učinkovitosti funkcionalizacije so na sliki 4-24 prikazani rezultati potenciometrične titracije  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev pri  $P = 0,5$ . Titracijska izotermna krivulja kaže dva ločena koraka protonacije, in sicer v območju  $3 < \text{pH} < 6$  in v območju  $8 < \text{pH} < 11$ .



Slika 4-24. PT  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev

Dobljena ločena koraka protonacije sta v skladu s teorijo, kjer se primarni amini  $-\text{NH}_2$  protonirajo pri  $\text{pH} \sim 9$ , sekundarni amini  $-\text{NH}$  pa pri vrednosti  $\text{pH} \sim 4,5$  [203]. Rezultati PT kažejo, da z zmanjšanjem množinskega razmerja  $P$  narašča učinkovitost funkcionalizacije z amino skupinami  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelcev. Vendar pa je treba upoštevati, da z večjo funkcionalizacijo pada magnetizem nanodelcev, ki je potreben za uspešno odstranjevanje nanodelcev z adsorbiranimi  $\text{RZE}^{3+}$  iz vodnih raztopin, zato so za adsorpcijo izbrani sintetizirani  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci z razmerjem  $P = 0,5$ .

**BET**

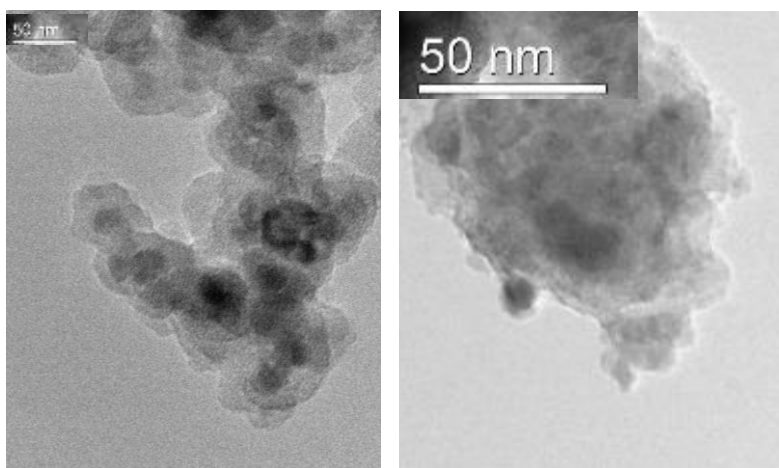
Z analizo BET je določena specifična površina novo sintetiziranih nanodelcev  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ , ki znaša  $6,41 \text{ m}^2/\text{g}$ . Pri adsorpciji BJH znaša srednji premer por  $5,4 \text{ nm}$  z volumnom por  $0,0505 \text{ cm}^3/\text{g}$ , pri desorpciji BJH pa  $5,7 \text{ nm}$  s skupnim volumnom por  $0,0531 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Pri izmerjeni specifični površini  $28,0 \text{ m}^2/\text{g}$  pri relativnem tlaku  $0,3$  in ob upoštevanju gostote  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev  $\rho_{\text{ND}} = 4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  izračunamo po enačbi (2.4) premer  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev:

$$d_{\text{ND}} = \frac{6}{28 \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \cdot 4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 53,6 \text{ nm}.$$

V razpoložljivi literaturi ni podatkov o analizi BET za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce niti ne za nanodelce  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2(\text{APTMS})$ .

**TEM/EDXS**

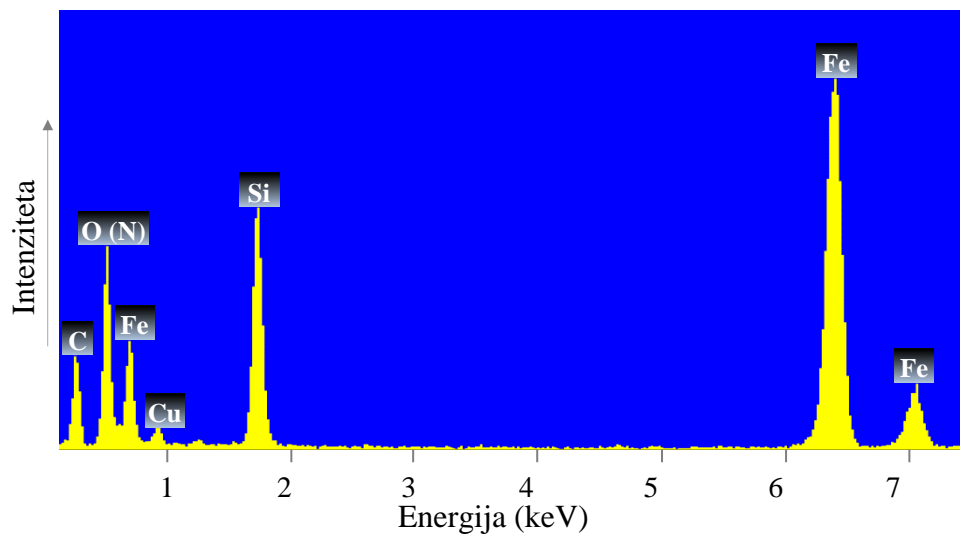
Na sliki 4-25 je prikazan posnetek TEM za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce, kjer ni izrazitega prispevka funkcionalizacije z APTMS. Na splošno je jasno, da so organske prevleke okoli nanodelcev na posnetkih TEM slabo vidne, ker je za organske prevleke značilen slab elektronsko-optični kontrast slike, poleg tega pa so te prevleke občutljive na ionizirajoče sevanje. Ocenjena velikost  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev je v območju od  $50 \text{ nm}$  do  $60 \text{ nm}$ .



Slika 4-25. TEM  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev

Na sliki 4-26 je prikazan spekter EDXS za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce, kjer je razvidna prisotnost Fe, O (N), Si in C. Prisotnost Cu je posledica uporabe Cu mrežice, na kateri je vzorec pri EDXS analizi. Elementarna sestava potrjuje uspešnost sinteze magnetnega jedra, silikatne lupine in funkcionalizacije z amino skupinami.

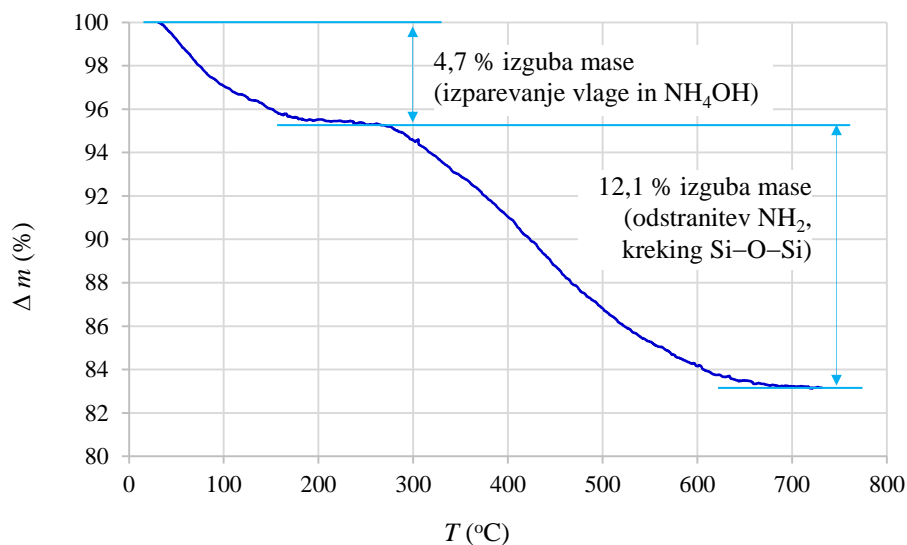


Slika 4-26. EDXS  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev

Rezultati analize TEM [173] kažejo, da povprečni premer funkcionaliziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev znaša 100 nm, pri čemer je treba upoštevati, da ti nanodelci niso sintetizirani po enakih postopkih, kot so novi  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci, sintetizirani v okviru magistrske naloge.

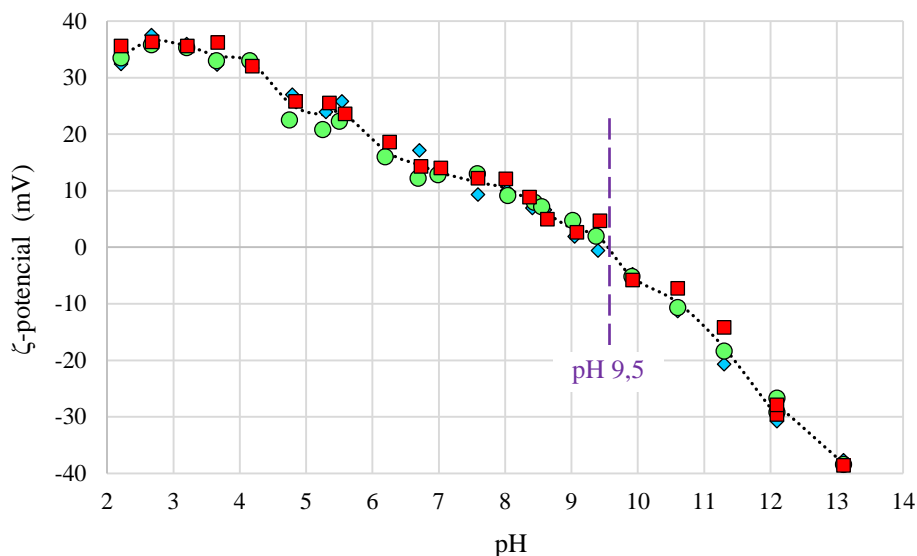
### TGA

Na sliki 4-27 je prikazana izguba mase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev pri segrevanju z uporabo analize TGA. Opazno je zmanjšanje mase nanodelcev  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  pri segrevanju do 180 °C za približno 4,7 %, kar lahko pripišemo izparevanju absorbirane vlage in  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Z nadaljnjim segrevanjem je opazen še padec mase za nadaljnjih 12,1 % v območju od 280 °C do 700 °C, kar lahko pripišemo odstranitvi  $-\text{NH}_2$  amino skupin in krekingu verige siloksanov  $\text{Si-O-Si}$ .

Slika 4-27. TGA  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev

## DLS

Na sliki 4-28 je prikazan  $\zeta$ -potencial  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev. Vidimo, da  $\zeta$ -potencial zavzame pozitivne vrednosti v območju vse do pH 9,5. Izoelektrična točka je dosežena pri pH 9,5. Kationski polielektrolit APTMS, uporabljen za funkcionalizacijo magnetnih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelcev torej omogoča pozitivno nabito površino v širokem območju pH. Prisotnost aminskega sloja na površini stabilizira ta koloidni nanokompozit. Nanodelci  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  so stabilni v območju pH < 4,5 in pri pH > 12.



Slika 4-28.  $\zeta$ -potencial  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev

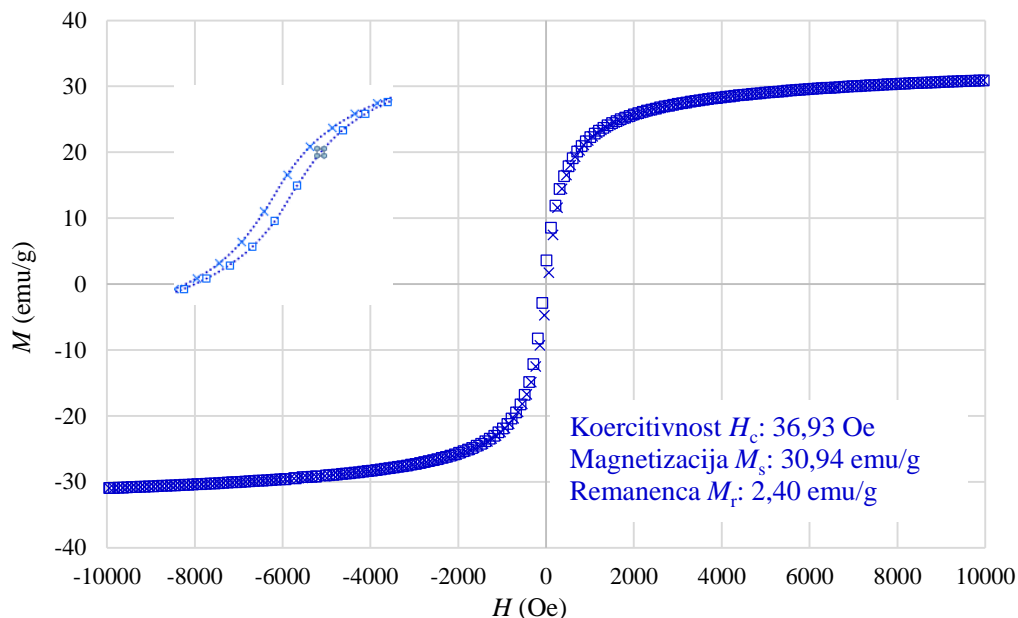
Gdula v literaturi [173] poroča o izoelektrični točki za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2(\text{APTMS})$  nanodelce pri pH > 9 in o vrednostih za  $\zeta$ -potencial med +40 mV in +20 mV v območju med pH 3 in pH 9.

Primerjava rezultatov analize DLS novo sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev, slika 4-28, z rezultati iz literature [173] kaže dobro ujemanje vrednosti  $\zeta$ -potenciala in pH izoelektrične točke.

## VSM

Pri preučevanju magnetnih lastnosti  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev pri različnih množinskih razmerjih  $P$  smo ugotovili, da se koercitivnost nahaja v območju od 35,99 Oe do 36,93 Oe, masna magnetizacija nasičenja je v območju od 30,39 emu/g do 33,53 emu/g, remanentna magnetizacija pa se nahaja v območju od 2,34 emu/g do 2,48 emu/g. Za odstranjevanje  $\text{RZE}^{3+}$  iz vodnih raztopin je zaželeno, da ima nanomaterial ob visoki masni magnetizaciji nasičenja čim nižjo koercitivnost in čim nižjo remanentno magnetizacijo, saj želimo, da nanodelci po odstranitvi zunanega magnetnega polja ne kažejo magnetnega odziva. Glede na dobljene podatke je izbrana funkcionalizacija z množinskim razmerjem  $P = 0,5$ ; slika 4-29. Pri teh  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcih v fazi magnetenja masna magnetizacija nasičenja  $M_s$  znaša 30,94 emu/g pri jakosti magnetnega polja  $H = 10000$  Oe.

Z razmagnetenjem vzorca se vrednost magnetnega odziva zmanjšuje in remanentna magnetizacija  $M_r$  v vzorcu znaša 2,40 emu/g. Koercitivnost  $H_c$  za nanodelce  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  pa znaša 36,93 Oe.



Slika 4-29. VSM  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev

Masna magnetizacija nasičenja  $M_s$ , koercitivnost  $H_c$  in remanentna magnetizacija  $M_r$  se v primeru  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev zmanjša glede na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce, kar je posledica uspešnega nanosa  $\text{SiO}_2$  lupine in funkcionalizacije z amino skupinami. Kljub vsemu pa je izmerjena vrednost  $M_s$  podobna magnetizaciji nasičenja  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev, podani v [255][256]. Koercitivnost in remanentna magnetizacija nanodelcev  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  sta praktično zanemarljivi, slika 4-29, zato so ti novo sintetizirani nanodelci primerni adsorbenti za odstranitev  $\text{RZE}^{3+}$  iz vodnih raztopin.

Za novo sintetizirane magnetne  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , stabilizirane  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ , obdane z lupino  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  in funkcionalizirane  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce smo za posamezne rezultate karakterizacije izvedli primerjalno analizo, ki je podana v prilogi 7.1.

### 4.3 Adsorpcija Tb<sup>3+</sup>

Novo sintetizirane  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub>(APTMS) nanodelce smo analizirali glede na učinkovitost adsorpcije Tb<sup>3+</sup> iz pripravljenih standardnih vodnih raztopin, in sicer smo adsorpcijo določali s pomočjo fluorescence kompleksa Tb<sup>3+</sup> s tironom. Analizirali smo torej sistem adsorbat/adsorbent Tb<sup>3+</sup>/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub>(APTMS), tako da smo določili:

- ravnotežno maso adsorbenta,
- ustrezno enačbo kinetike adsorpcije (kinetična analiza),
- najustreznejšo adsorpcijsko izotermo (analiza vpliva koncentracije adsorbata),
- naravo adsorpcije (termodinamična analiza).

Za določanje afinitete Tb<sup>3+</sup> do sintetiziranih nanodelcev smo najprej določili umeritveno krivuljo za kompleks Tb<sup>3+</sup> s tironom in izvedli karakterizacijo sistema Tb<sup>3+</sup>/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub>(APTMS).

#### 4.3.1 Umeritvena krivulja Tb<sup>3+</sup> kompleksa s tironom

Ker Tb<sup>3+</sup> ne fluorescirajo sami po sebi, smo pripravili komplekse Tb<sup>3+</sup> z ustreznim ligandom z namenom zaznavanja fluorescence. Valovna dolžina vzbujanja za kompleks Tb<sup>3+</sup> s tironom, določena s spektroskopijo UV/VIS, znaša 312 nm.

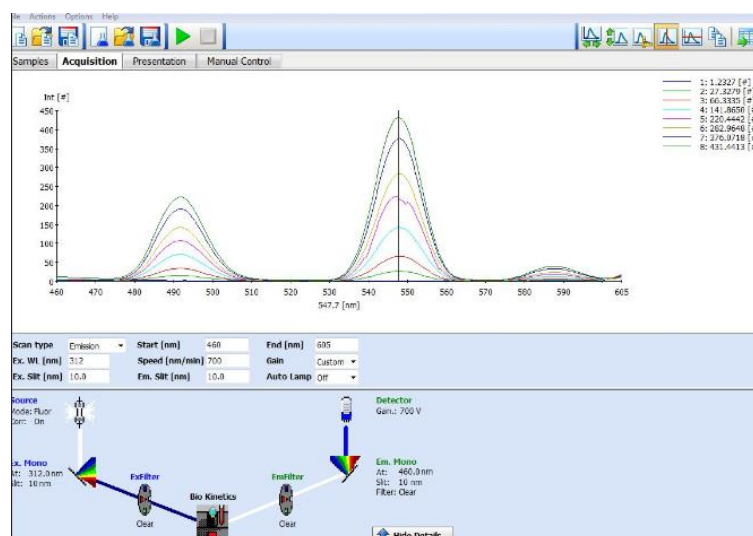
Z raztapljanjem soli v dH<sub>2</sub>O pri temperaturi 25 °C smo pripravili 10<sup>-4</sup> M raztopino TbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 10<sup>-4</sup> M raztopino tiron monohidrata C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O in 0,05 M raztopino TRIS pufra (pH 7).

Za določitev umeritvene krivulje za adsorpcijo Tb<sup>3+</sup> iz standardnih vodnih raztopin smo pripravili slepi vzorec (brez Tb<sup>3+</sup>) ter serijo standardnih vodnih raztopin Tb<sup>3+</sup> s tironom (kompleks Tb<sup>3+</sup> s tironom) v različnih množinskih razmerjih pri končnem volumnu raztopine 5 mL, tabela 4-2.

Tabela 4-2. Slepi vzorec in standardne raztopine za umeritveno krivuljo Tb<sup>3+</sup>

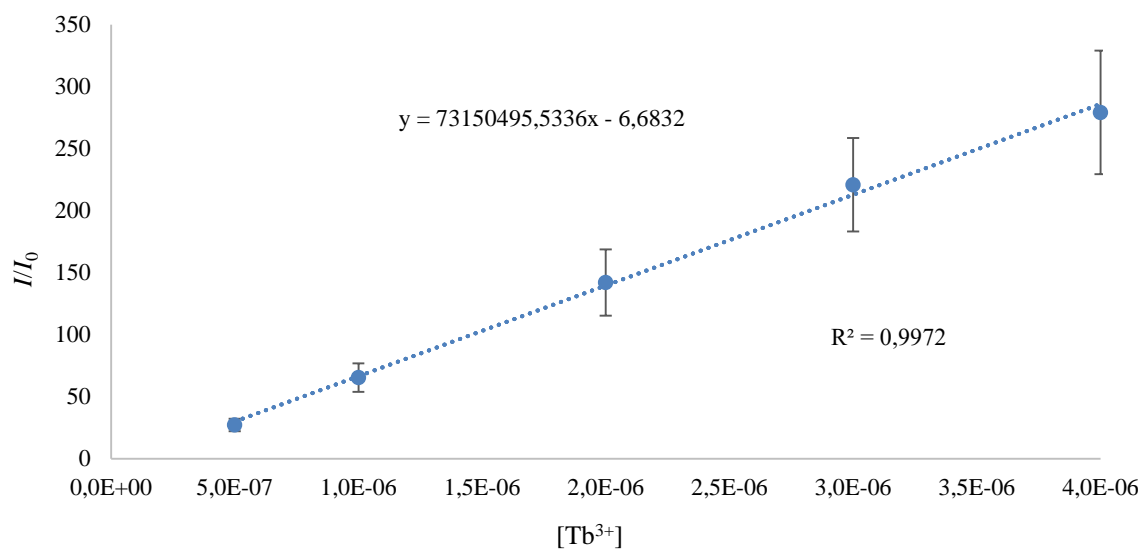
Raztopina	$\frac{n(\text{Tb}^{3+})}{n(\text{Tiron})}$	V <sub>r</sub> (Tiron) (mL)	V <sub>r</sub> (TRIS) (mL)	V <sub>r</sub> (Tb <sup>3+</sup> ) (mL)	V(dH <sub>2</sub> O) (mL)	c(Tb <sup>3+</sup> ) (M)
1	0			0,000	3,500	0
2	0,05			0,025	3,745	0,5·10 <sup>-6</sup>
3	0,10	0,5	1	0,050	3,450	1,0·10 <sup>-6</sup>
4	0,20			0,100	3,400	2,0·10 <sup>-6</sup>
5	0,30			0,150	3,350	3,0·10 <sup>-6</sup>
6	0,40			0,200	3,300	4,0·10 <sup>-6</sup>

Pripravljenim raztopinam smo izmerili fluorescenco pri valovni dolžini vzbujanja 312 nm. Intenzitete absorbcanc smo odčitali pri valovni dolžini 547 nm, kjer se pojavijo največji emisijski vrhovi kompleksa  $Tb^{3+}$  s tironom, slika 4-30.



Slika 4-30. Intenzitete absorbcanc  $Tb^{3+}$  kompleksa

Umeritvena krivulja z determinacijskim koeficientom  $R^2 = 0,9972$  za adsorpcijo  $Tb^{3+}$  iz vodnih raztopin je prikazana na sliki 4-31.



Slika 4-31. Umeritvena krivulja za  $Tb^{3+}$

Za koncentracijo  $Tb^{3+}$  pred adsorpcijo ( $c_{ads,0}$ ) smo izbrali  $2,0 \cdot 10^{-6}$ , tabela 4-2, ki ustreza razmerju intenzitet absorbanc standardne raztopine 4 ( $I_{pred\ ad}$ ) in slepega vzorca ( $I_0$ ) iz umeritvene krivulje, slika 4-31. Za vzorce z neznano koncentracijo smo uporabili standardno raztopino 4, pri čemer smo namesto raztopine  $Tb^{3+}$  uporabili enak volumen supernatanta, ki smo ga dobili po končani adsorpciji  $Tb^{3+}$  na sintetizirane nanodelce. Adsorpcija je potekala v 20 mL pri določeni začetni koncentraciji  $Tb^{3+}$   $c_{ads,0}$ , z določeno maso adsorbenta  $m_{ND}$ , v določenem času  $t_{ad}$  in pri določeni temperaturi  $T_{ad}$ . Adsorbirane  $Tb^{3+}$  na nanodelcih smo ločili z zunanjim magnetom iz raztopine, supernatant pa uporabili za fluorescenčno spektroskopijo.

Pogoji za določitev ravnotežne mase adsorbenta  $m_{ND,eq}$  za adsorpcijo  $Tb^{3+}$ :

- $m_{ND}$ : 5 mg, 10 mg, 20 mg, 30 mg, 40 mg;  
 $t_{ad} = 120$  min,  $c_{ads,0} = 2 \cdot 10^{-6}$  M in  $T_{ad} = 25$  °C.

Pogoji za določitev ravnotežnega časa adsorpcije  $t_{ad,eq}$  za adsorpcijo  $Tb^{3+}$ :

- $t_{ad}$ : 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 240 min, 720 min in 1440 min;  
 $m_{NP,eq}$ ,  $c_{ads,0} = 2 \cdot 10^{-6}$  M in  $T_{ad} = 25$  °C.

Pogoji za določitev optimalne začetne koncentracije  $Tb^{3+}$   $c_{ads,0,opt}$  za adsorpcijo:

- $c_{ads,0}$ :  $5 \cdot 10^{-7}$  M,  $1 \cdot 10^{-6}$  M,  $2 \cdot 10^{-6}$  M,  $3 \cdot 10^{-6}$  M in  $4 \cdot 10^{-6}$  M;  
 $m_{NP,eq}$ ,  $t_{ad,eq}$  in  $T_{ad} = 25$  °C.

Pogoji za določitev optimalne temperature  $T_{ad,opt}$  za adsorpcijo  $Tb^{3+}$ :

- $T_{ad}$ : 25 °C, 50 °C, 75 °C;  
 $m_{ND,eq}$ ,  $c_{ads,0,opt}$  in  $t_{ad,eq}$ .

#### 4.3.2 Afiniteta $Tb^{3+}$ do $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$

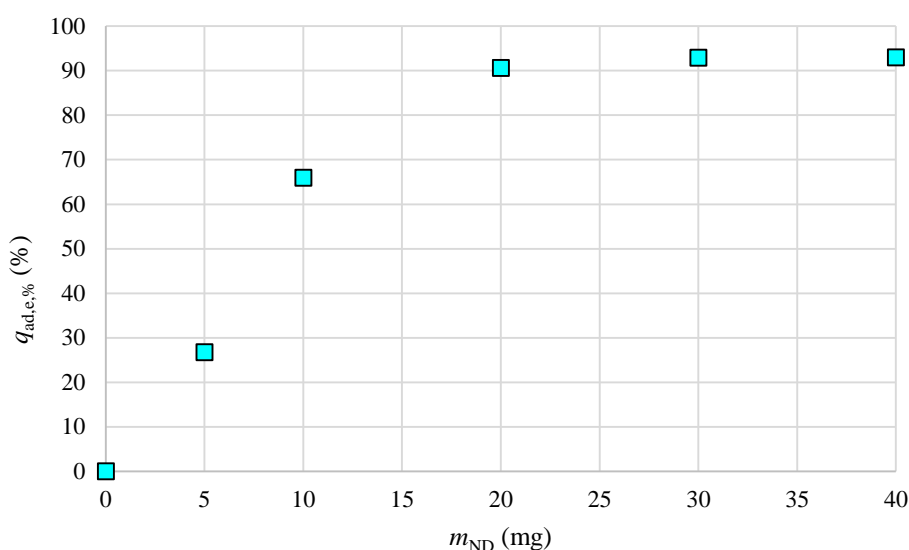
Analizo adsorpcije  $Tb^{3+}$  na novo sintetizirane  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce smo izvedli s pomočjo merjenja intenzitete fluorescence kompleksov  $Tb^{3+}$  s tironom in umeritvene krivulje za komplekse  $Tb^{3+}$  s tironom, slika 4-31.

### Vpliv masa adsorbenta – ravnotežna masa adsorbenta

Vpliv mase adsorbenta  $m_{ND}$  na adsorpcijo, ki smo ga preučevali pri:

- času adsorpcije  $t_{ad} = 120$  min,
- začetni koncentraciji  $Tb^{3+}$   $c_{ads,0} = 2 \cdot 10^{-6}$  M in
- temperaturi adsorpcije  $T_{ad} = 25$  °C,

je prikazan na sliki 4-32. Z naraščanjem mase adsorbenta do 30 mg učinkovitost adsorpcije  $q_{ad,e,\%}$  narašča, nadaljnje povečevanje mase pa nima več vpliva na učinkovitost adsorpcije. Največji gradient učinkovitosti adsorpcije je dosežen pri nižjih masah adsorbenta, do 10 mg. Ravnotežna masa adsorbenta  $m_{ND,eq}$ , pri kateri se učinkovitost adsorpcije ne spreminja več, znaša 30 mg, slika 4-32.



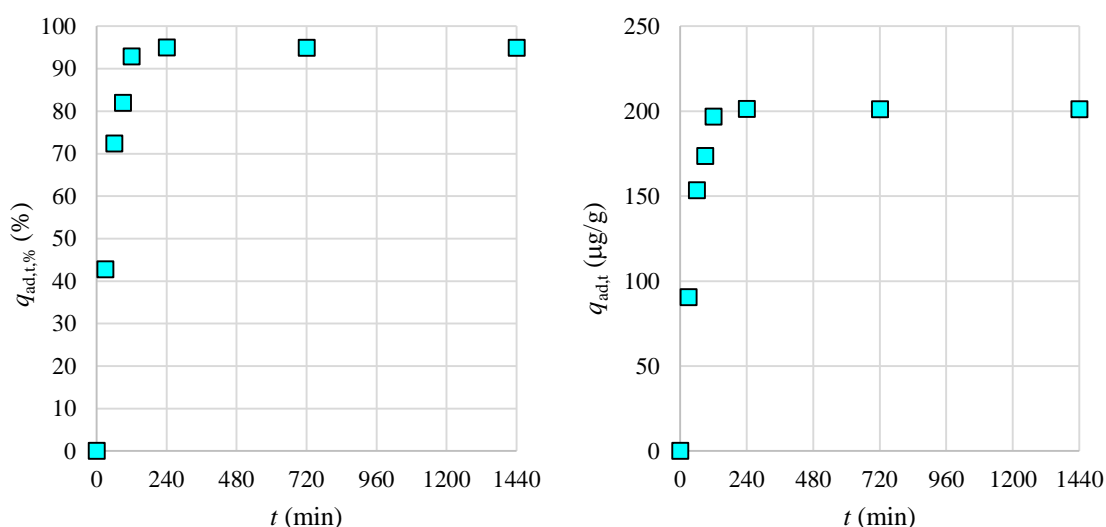
Slika 4-32. Vpliv mase ND na adsorpcijo:  $Tb^{3+}/\gamma-Fe_2O_3-NH_4OH@SiO_2(APTMS)$

### Vpliv časa adsorpcije – kinetični modeli adsorpcije

Časovna odvisnost adsorpcije  $Tb^{3+}$  na površino  $\gamma-Fe_2O_3-NH_4OH@SiO_2(APTMS)$  nanodelcev, ki smo jo določali pri:

- optimalni masi nanodelcev  $m_{ND} = 30$  mg,
- začetni koncentraciji  $Tb^{3+}$   $c_{ads,0} = 2 \cdot 10^{-6}$  M in
- temperaturi adsorpcije  $T_{ad} = 25$  °C,

je prikazana na sliki 4-33. S podaljševanjem časa adsorpcije do 120 minut, učinkovitost adsorpcije  $q_{ad,t,\%}$  izrazito narašča. Trajanje adsorpcije več kot 120 minut pa ni smiselno, saj se učinkovitost adsorpcije praktično ne spreminja več. Prav tako tudi adsorpcijska kapaciteta  $q_{ad,t}$  izrazito narašča pri trajanju adsorpcije do 120 minut. Ravnotežni čas adsorpcije  $t_{ad,eq}$ , pri kateri se učinkovitost adsorpcije  $q_{ad,t,\%} = 95$  % oziroma adsorpcijska kapaciteta  $q_{ad,t} = 201 \frac{\mu g}{g}$  ne spreminjata več, znaša torej 120 minut.


 Slika 4-33. Časovna odvisnost adsorpcije:  $\text{Tb}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ 

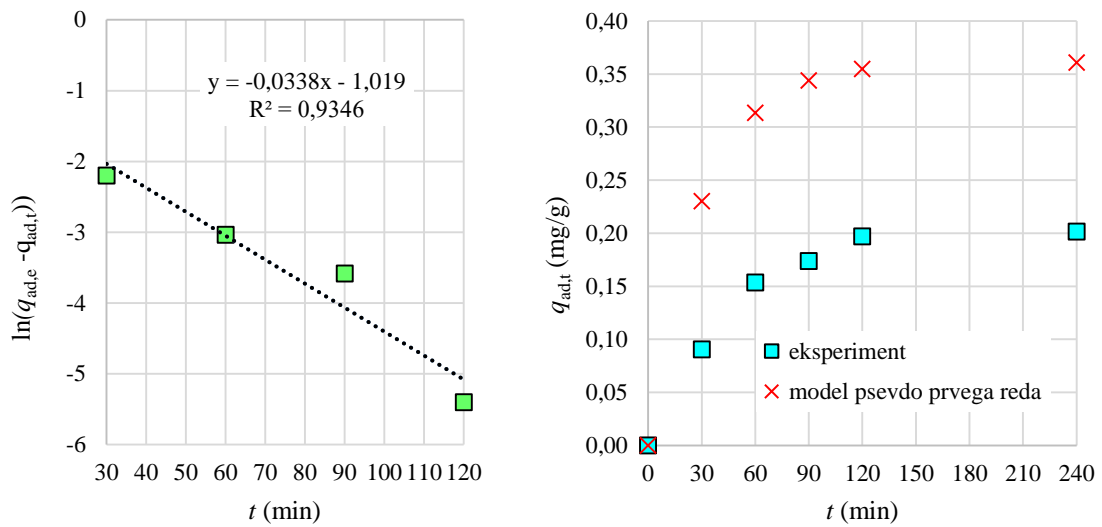
Za eksperimentalno dobljene rezultate adsorpcije  $\text{Tb}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce smo testirali psevdo prvega reda, Elovichev model in kinetični model psevdo drugega reda. V tabeli 4-3 so zbrani parametri kinetičnih modelov sistema  $\text{Tb}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ .

 Tabela 4-3. Parametri kinetičnih modelov za adsorpcijo  $\text{Tb}^{3+}$ 

Kinetični model	Parametri	$\text{Tb}^{3+}$
Psevdo prvega reda	$k_1 \left( \frac{1}{\text{min}} \right)$	0,0338
	$q_{\text{ad,e}} \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$	0,3610
	$R^2$	0,9346
Elovich	$\alpha_E \left( \frac{\text{mg}}{\text{g s}} \right)$	0,0039
	$\beta_E \left( \frac{\text{g}}{\text{mg}} \right)$	42,9369
	$R^2$	0,6097
Psevdo drugega reda	$k_2 \left( \frac{\text{g}}{\text{mg min}} \right)$	0,3030
	$q_{\text{ad,e}} \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$	0,2041
	$R^2$	0,9995

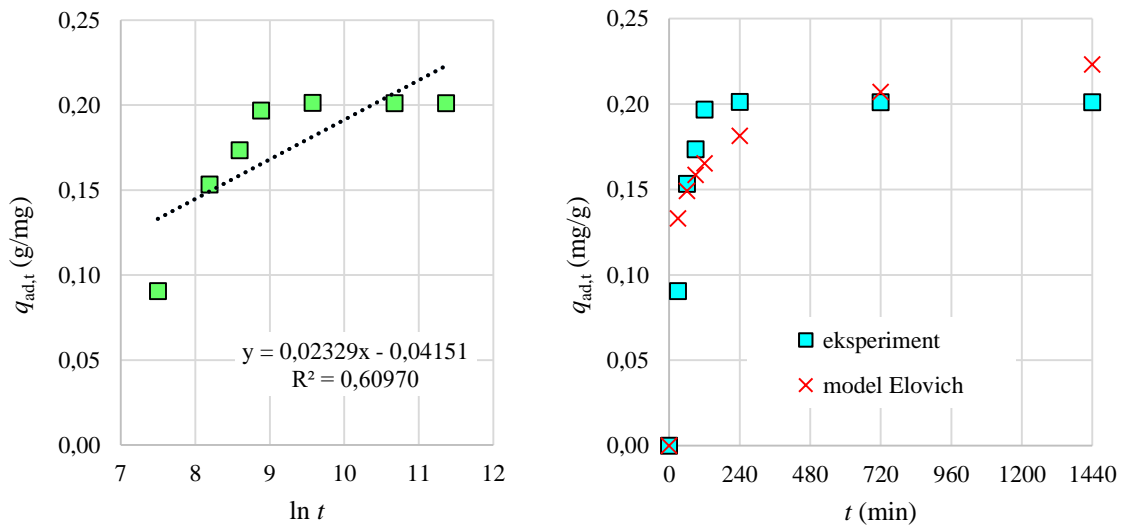


Slika 4-34 prikazuje kinetični model psevdo prvega reda in primerjavo eksperimentalno dobljenih adsorpcijskih kapacitet s kinetičnim modelom psevdo prvega reda.



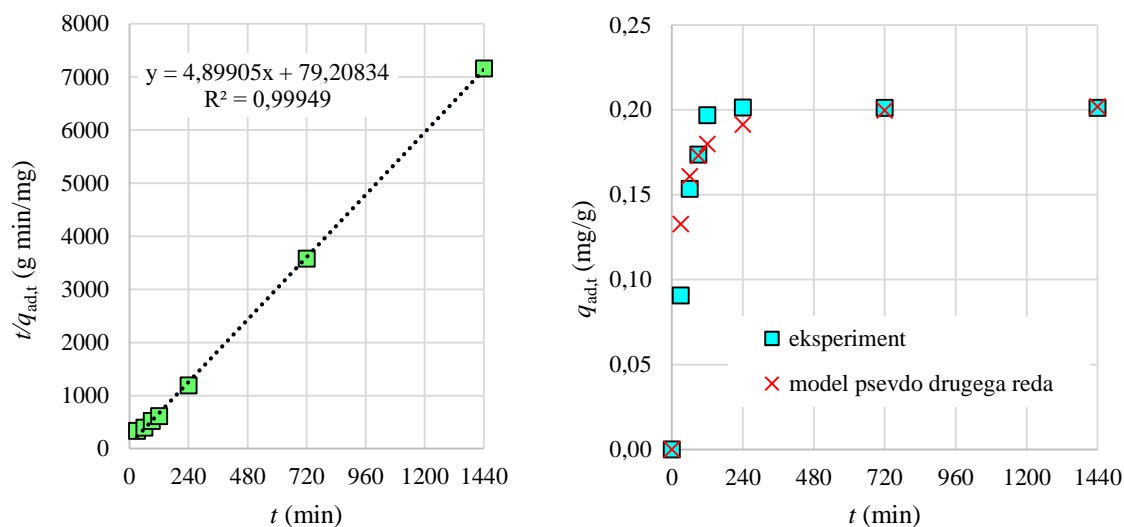
Slika 4-34. Kinetični model psevdo prvega reda:  $Tb^{3+}/\gamma-Fe_2O_3-NH_4OH@SiO_2(APTMS)$

Rezultati adsorpcije kinetičnega modela Elovich so prikazani na sliki 4-35.



Slika 4-35. Kinetični model Elovich:  $Tb^{3+}/\gamma-Fe_2O_3-NH_4OH@SiO_2(APTMS)$

Slika 4-36 prikazuje kinetični model psevd drugega reda in primerjavo eksperimentalno dobljenih adsorpcijskih kapacitet s kinetičnim modelom psevd drugega reda.



Slika 4-36. Kinetični model psevd drugega reda: Tb<sup>3+</sup>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub>(APTMS)

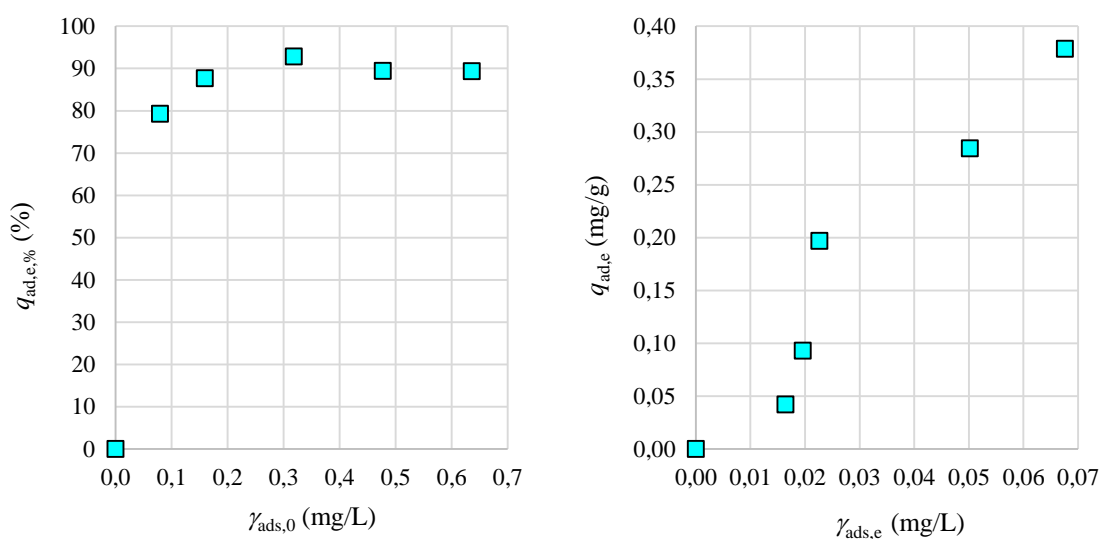
Iz primerjave izračunanih in eksperimentalno dobljenih vrednosti  $q_{ad}$ , od slike 4-34 do slike 4-36, je razvidno, da spremembo adsorpcijske kapacitete Tb<sup>3+</sup> na γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub>(APTMS) nanodelce v odvisnosti od časa najbolje opiše kinetični model psevd drugega reda, ki opisuje kemijsko adsorpcijo in upošteva izmenjavo elektronov med adsorbentom in adsorbatom.

### Vpliv začetne koncentracije Tb<sup>3+</sup> – adsorpcijske izoterme

Vpliv začetne masne koncentracije  $\gamma_{ads,0}$  Tb<sup>3+</sup> na adsorpcijo Tb<sup>3+</sup> na γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub>(APTMS) nanodelce, ki smo jo preučevali pri:

- ravnotežni masi nanodelcev  $m_{ND,eq} = 30\text{mg}$ ,
- ravnotežnem času adsorpcije  $t_{ad,eq} = 120\text{ min}$  in
- temperaturi adsorpcije  $T_{ad} = 25\text{ °C}$

je prikazana na sliki 4-37. S slike 4-37 je razvidno, da optimalna začetna masna koncentracija Tb<sup>3+</sup>  $\gamma_{ads,0,opt}$ , pri kateri je učinkovitost adsorpcije največja, znaša  $0,3179\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ , kar ustreza začetni množinski koncentraciji  $2 \cdot 10^{-6}\text{ M}$  ( $c_{ads,0,opt}$ ). Vpliv ravnotežnih masnih koncentracij  $\gamma_{ads,e}$ , dobljenih iz umeritvene krivulje pri različnih začetnih masnih koncentracijah  $\gamma_{ads,0}$ , na adsorpcijsko kapaciteto je prav tako prikazan na sliki 4-37. Glede na obliko krivulje adsorpcijske kapacitete  $q_{ad,e}$  v odvisnosti od ravnotežne masne koncentracije  $\gamma_{ads,e}$  lahko sklepamo, da je adsorpcija Tb<sup>3+</sup> S-tipa, za katero so značilne močne interakcije med adsorbatom Tb<sup>3+</sup> in adsorbentom γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub>(APTMS).

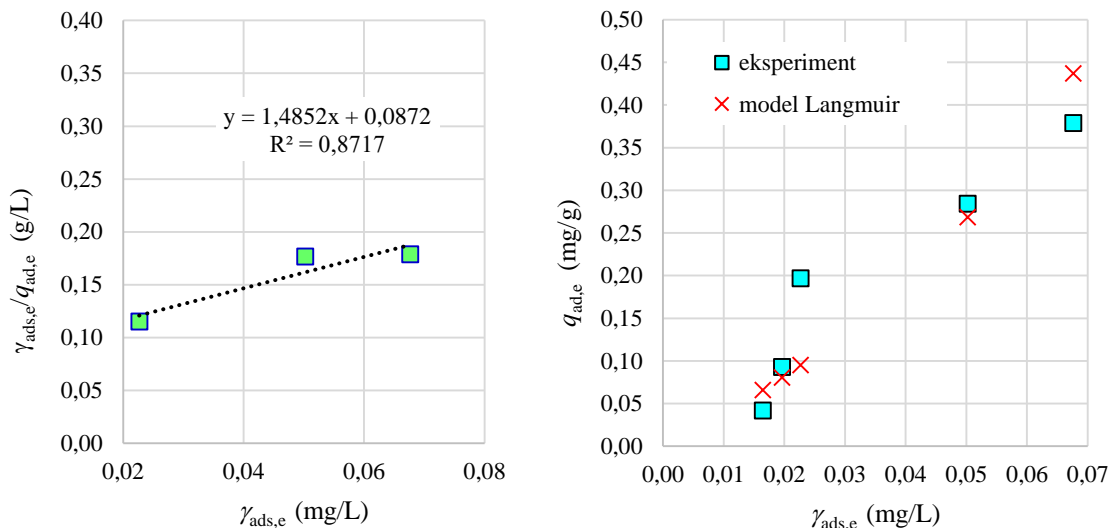

 Slika 4-37. Vpliv začetne koncentracije  $\text{Tb}^{3+}$ :  $\text{Tb}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ 

Za eksperimentalno dobljene rezultate adsorpcije  $\text{Tb}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce smo testirali Langmuirjevo, Freundlichovo, Dubinin-Radushkevichovo in Temkinovo adsorpcijsko izotermo. Parametri za posamezne adsorpcijske izoterme so zbrani v tabeli 4-4.

 Tabela 4-4. Parametri adsorpcijskih izoterm  $\text{Tb}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ 

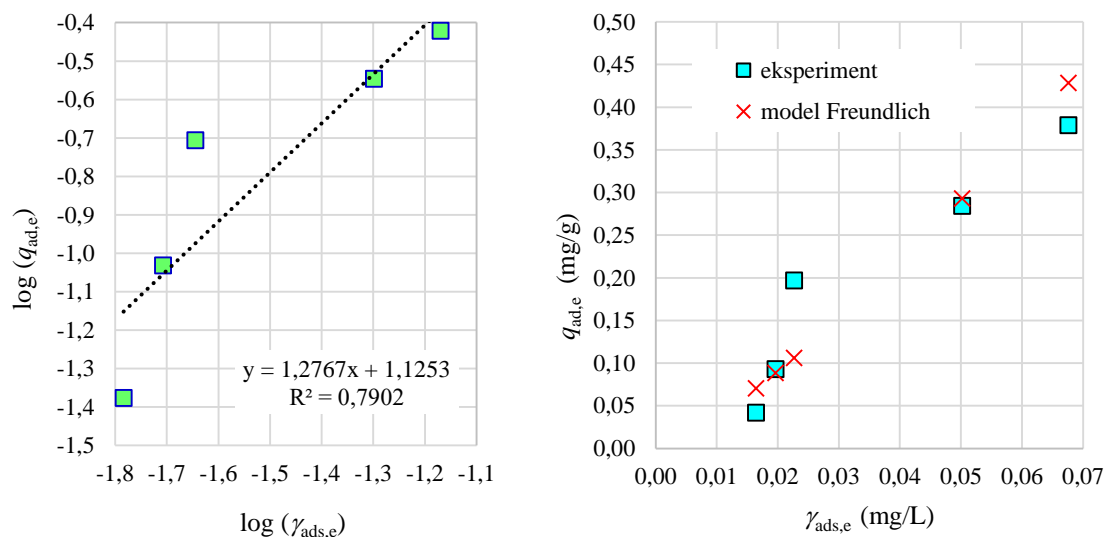
Adsorpcijska izoterma	Parametri	$\text{Tb}^{3+}$
Langmuir	$K_L \left( \frac{\text{L}}{\text{mg}} \right)$	17,0321
	$q_m \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$	0,6733
	$R^2$	0,8717
Freundlich	$K_F \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \cdot \left( \frac{\text{L}}{\text{mg}} \right)^{\frac{1}{n}} \right)$	13,3444
	$n (/)$	0,7833
	$R^2$	0,7902
Dubinin-Radushkevich	$q_s \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$	1,8643
	$K_{\text{DR}} \left( \frac{\text{mol}^2}{\text{kJ}^2} \right)$	$3,1861 \cdot 10^{-8}$
	$R^2$	0,8163
Temkin	$b_T \left( \frac{\text{J g}}{\text{mol mg}} \right)$	$1,1605 \cdot 10^4$
	$A_T \left( \frac{\text{L}}{\text{g}} \right)$	$8,4242 \cdot 10^4$
	$R^2$	0,9333

Slika 4-38 prikazuje Langmuirjevo adsorpcijsko izotermo ter primerjavo eksperimentalno dobljenih adsorpcijskih kapacitet z Langmuirjevim modelom. Langmuirjeva izoterma ne opisuje dobro S-tipa adsorpcije, zato je ujemanje Langmuirjeve izoterme z eksperimentalnimi podatki nesprejemljivo.



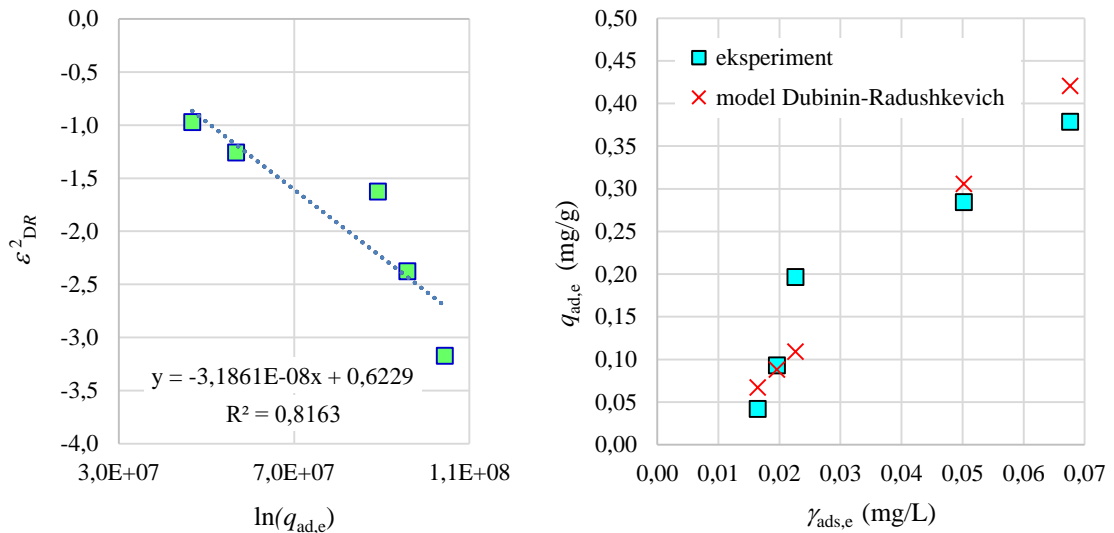
Slika 4-38. Langmuirjeva izoterma:  $Tb^{3+}/\gamma-Fe_2O_3-NH_4OH@SiO_2(APTMS)$

Slika 4-39 prikazuje Freundlichovo adsorpcijsko izotermo ter primerjavo eksperimentalno dobljenih adsorpcijskih kapacitet s Freundlichovim modelom. Kot je razvidno s slike 4-39, Freundlichova izoterma dokaj dobro opisuje adsorpcijo  $Tb^{3+}$  na nanodelce  $\gamma-Fe_2O_3-NH_4OH@SiO_2(APTMS)$ .



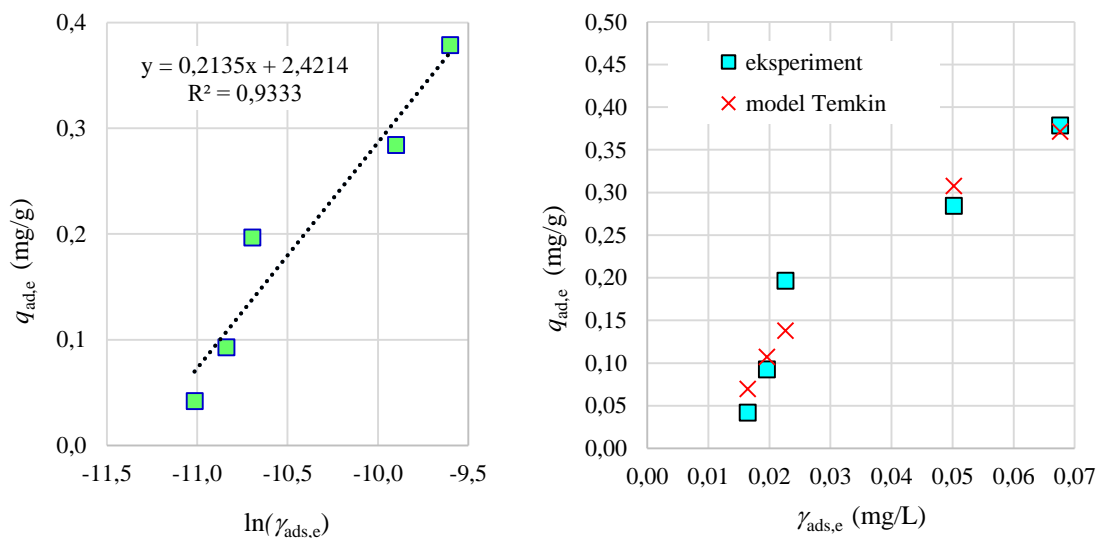
Slika 4-39. Freundlichova izoterma:  $Tb^{3+}/\gamma-Fe_2O_3-NH_4OH@SiO_2(APTMS)$

Dubinin-Radushkevicheva adsorpcijska izoterma ter primerjava eksperimentalno dobljenih adsorpcijskih kapacitet z Dubinin-Radushkevichevim modelom je prikazana na sliki 4-40. Kot je razvidno s slike 4-40, Dubinin-Radushkevicheva izoterma dobro opisuje adsorpcijo  $Tb^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce.



Slika 4-40. Dubinin-Radushkevicheva izoterma:  $Tb^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$

Temkinova adsorpcijska izoterma ter primerjava eksperimentalno dobljenih adsorpcijskih kapacitet s Temkinim modelom je prikazana na sliki 4-41. Kot je razvidno s slike 4-41, Temkinova izoterma zelo dobro opisuje adsorpcijo  $Tb^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ .

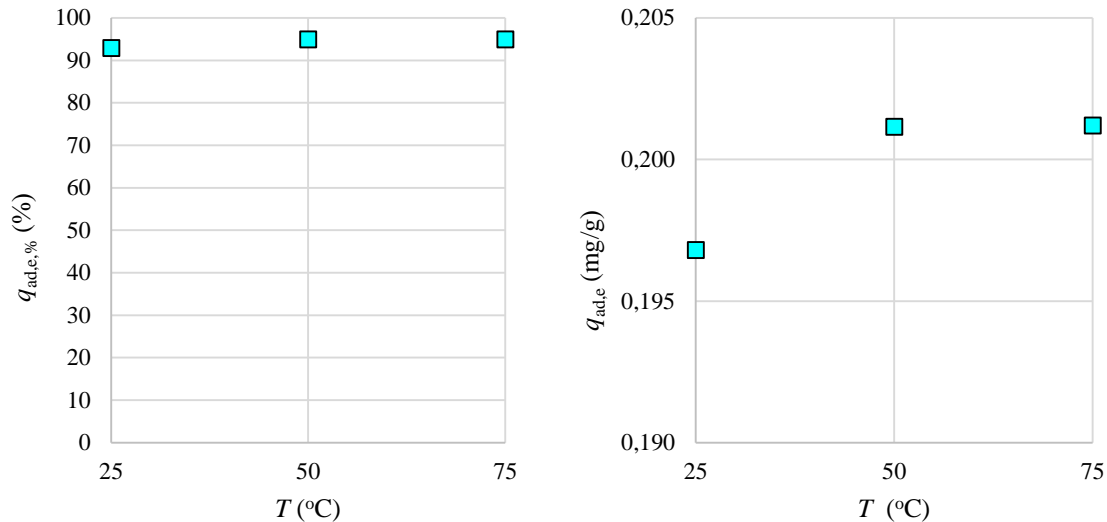


Slika 4-41. Temkinova adsorpcijska izoterma:  $Tb^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$

Glede na prikazane rezultate od slike 4-38 do slike 4-41 lahko zaključimo, da adsorpcijo  $Tb^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce najboljše opiše Temkinova adsorpcijska izoterma. Na osnovi tega lahko sklepamo, da površina  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelca z energetskega stališča ni homogena oziroma da energija, s katero se vsak  $Tb^{3+}$  veže na površino nanodelca, ni enaka v vsaki točki površine.

### Vpliv temperature – termodinamika adsorpcije

Vpliv temperature adsorpcije na učinkovitost adsorpcije in adsorpcijsko kapaciteto  $\text{Tb}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  pri ravnotežni masi nanodelcev  $m_{\text{ND,eq}} = 30 \text{ mg}$ , optimalni koncentraciji  $\text{Tb}^{3+}$   $c_{\text{ads},0,\text{opt}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  in pri ravnotežnem času adsorpcije  $t_{\text{ad,eq}} = 120 \text{ min}$  je prikazan na sliki 4-42.



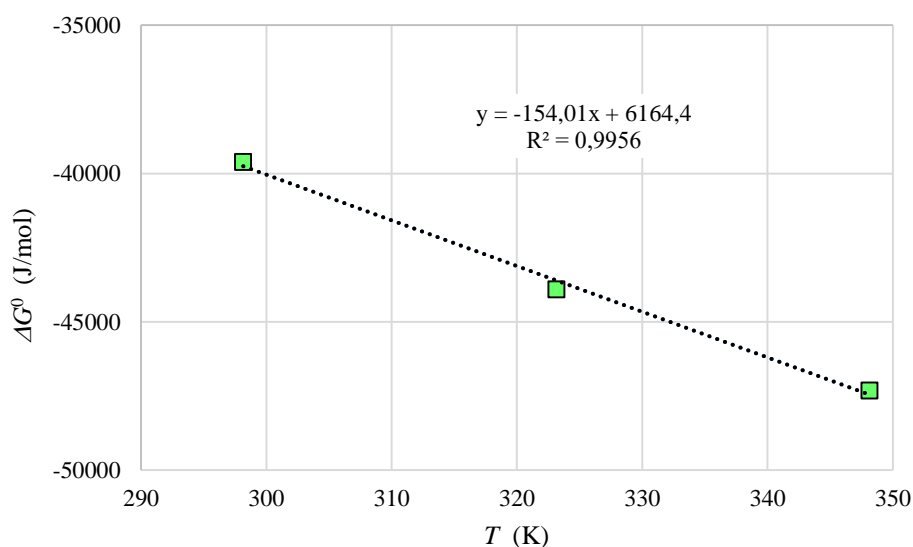
Slika 4-42. Vpliv temperature na adsorpcijo:  $\text{Tb}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$

S slike 4-42 je razvidno, da je že pri sobni temperaturi učinkovitost adsorpcije  $\text{Tb}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce zadovoljiva. Tabela 4-5 prikazuje termodinamične veličine pri različnih temperaturah adsorpcije. Zmanjšanje proste Gibbsove energije  $\Delta G^0$  z naraščajočo temperaturo kaže na rahlo povečano učinkovitost adsorpcije pri višjih temperaturah.

Tabela 4-5. Termodinamične veličine za  $\text{Tb}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ 

Temperatura (°C)	Veličine	$\text{Tb}^{3+}$
25	$\Delta G^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$	-39606
	$\Delta H^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$	6164
	$\Delta S^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right)$	154
50	$\Delta G^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$	-43900
	$\Delta H^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$	6164
	$\Delta S^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right)$	154
75	$\Delta G^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$	-47307
	$\Delta H^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$	6164
	$\Delta S^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right)$	154

Slika 4-43 prikazuje prosto Gibbsovo energijo v odvisnosti od temperature za sistem  $\text{Tb}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ .


 Slika 4-43. Vpliv temperature na  $\Delta G^0$  pri adsorpciji  $\text{Tb}^{3+}$ 

V primeru adsorpcije  $\text{Tb}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce je dobljena sprememba standardne entalpije oziroma toplota adsorpcije  $\Delta H^0 > 0$ , zato je adsorpcija  $\text{Tb}^{3+}$  endotermna reakcija. Dobljena negativna vrednost Gibbsove proste energije  $\Delta G^0$  kaže na spontan proces adsorpcije  $\text{Tb}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce.

Endotermno in spontano reakcijo adsorpcije  $Tb^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce lahko razložimo z dobrim raztapljanjem  $Tb^{3+}$  v vodi. Pri raztapljanju Tb-soli v vodi molekule vode površinsko obdajo ione ter med ioni in vodo nastanejo molekulske vezi – hidratacija. Da se  $Tb^{3+}$  lahko adsorbirajo, morajo izgubiti del svojega hidratacijskega plašča. Ta dehidracijski proces ionov zahteva energijo, ki je večja od sproščene toplote med adsorpcijo ionov na površino adsorbenta. Torej je odstranitev vode iz plašča  $Tb^{3+}$  endotermni proces, katerega energija presega energijo eksotermne reakcije adsorpcije ionov, ki se pripnejo na površino. Dobljene vrednosti proste Gibbsove energije so negativne, kar je pričakovano za spontani adsorpcijski proces [36][268].

### 4.3.3 Karakterizacija $Tb^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$

Za adsorbirane  $Tb^{3+}$  na novo sintetizirane nanodelce, torej za sistem  $Tb^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ , smo pri:

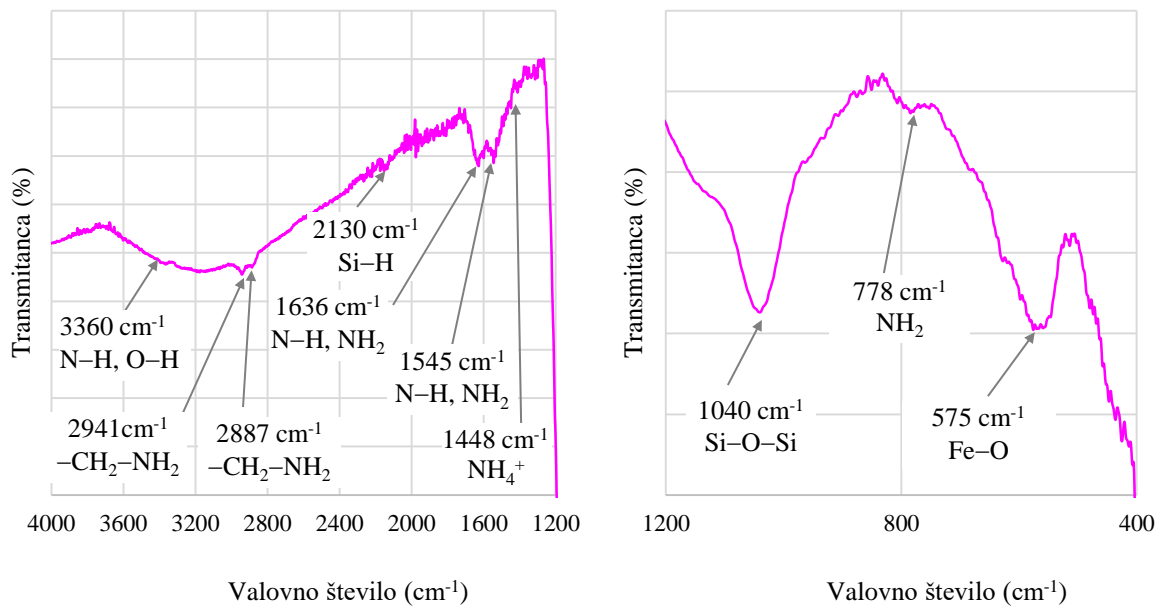
- ravnotežni masi nanodelcev  $m_{\text{ND,eq}} = 30 \text{ mg}$ ,
- ravnotežnem času adsorpcije  $t_{\text{ad,eq}} = 120 \text{ min}$ ,
- koncentraciji  $Tb^{3+}$   $c_{\text{ads,0,opt}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  in
- temperaturi adsorpcije  $T_{\text{ad}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

izvedli karakterizaciji FT-IR in DLS.

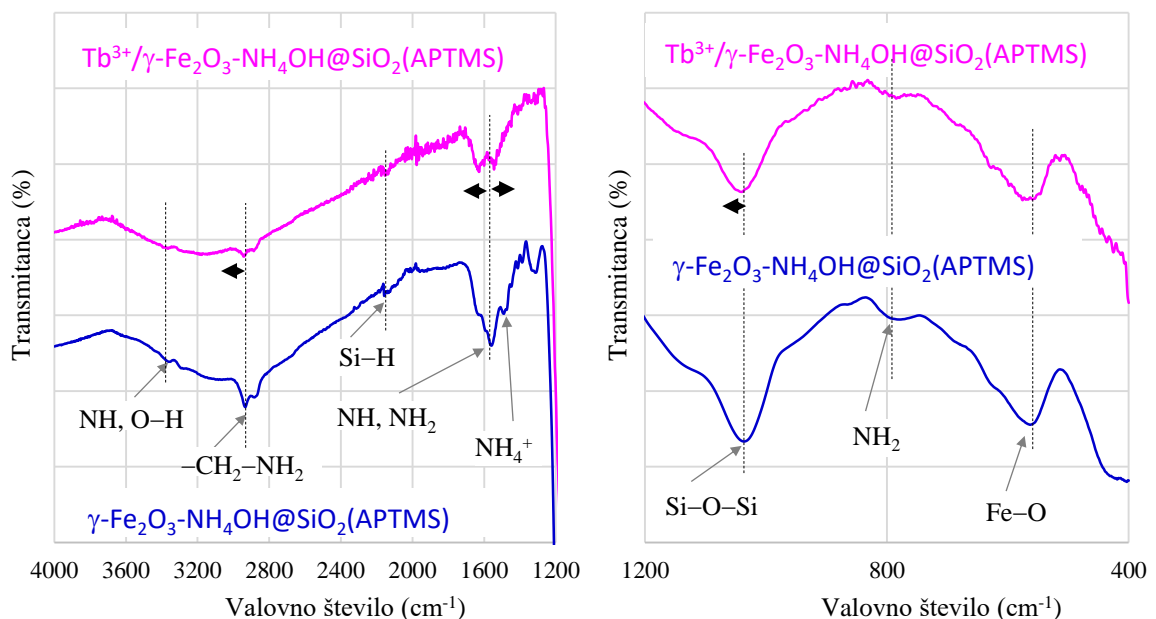
#### FT-IR

Spekter FT-IR za sistem  $Tb^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  je prikazan na sliki 4-44. Valovno število  $3360 \text{ cm}^{-1}$  kaže na prisotnost N–H in O–H vezi, vrhova pri valovnih številih  $2941 \text{ cm}^{-1}$  in  $2887 \text{ cm}^{-1}$  lahko pripišemo prisotnosti in raztezanju  $-\text{CH}_2\text{-NH}_2$  vezi. Valovno število  $2130 \text{ cm}^{-1}$  kaže na prisotnost Si–H vezi, vrhova pri  $1636 \text{ cm}^{-1}$  in  $1545 \text{ cm}^{-1}$  pa kažeta na prisotnost N–H in  $\text{NH}_2$  skupin. Vrh pri  $1448 \text{ cm}^{-1}$  lahko pripišemo  $\text{NH}_4^+$  skupini. Asimetričnemu raztezanju Si–O–Si vezi ustreza valovno število pri  $1040 \text{ cm}^{-1}$ . Absorpcijski vrh pri  $778 \text{ cm}^{-1}$  ustreza kimanju in zvijanju  $-\text{NH}_2$  amino skupine. Absorpcijski vrh pri  $575 \text{ cm}^{-1}$  pa ustreza razteznim vibracijam Fe–O vezi.




 Slika 4-44. FT-IR sistema  $\text{Tb}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ 

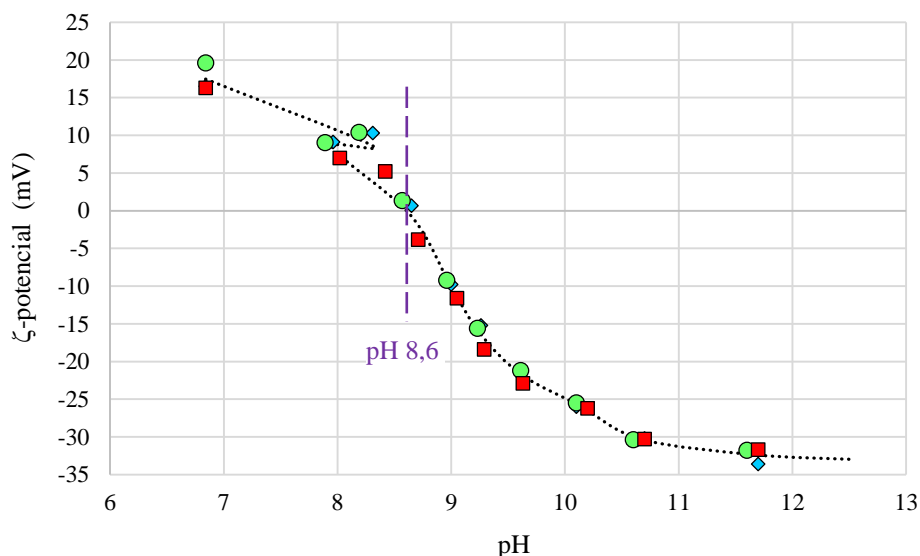
Za potrditev vezave  $\text{Tb}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce je na sliki 4-45 prikazana primerjava spektra FT-IR sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev in sistema  $\text{Tb}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ . Vezava  $\text{Tb}^{3+}$  vpliva na premaknitev nekaterih vrhov glede na spekter FTIR  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev. Tako se je vrh, ki kaže prisotnost in raztezanje  $\text{CH}_2\text{-NH}_2$  skupine, premaknil od  $2934\text{ cm}^{-1}$  k valovnemu številu  $2941\text{ cm}^{-1}$ , medtem ko se je vrh, ki kaže prisotnost N-H in  $\text{NH}_2$  skupin, od  $1615\text{ cm}^{-1}$  premaknil k  $1636\text{ cm}^{-1}$  in k  $1545\text{ cm}^{-1}$ . Manjši premik za  $2\text{ cm}^{-1}$  k višjemu valovnemu številu je opazen tudi za vrh, ki ustreza Si-O-Si vezi.


 Slika 4-45. FT-IR  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev brez/s  $\text{Tb}^{3+}$

Adsorpcija  $Tb^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce je dokazana s premikom posameznih pozicij vrhov vibracij v spektru FT-IR glede na valovno število, spremembo intenzitete in širine vrhov, kar je posledica interakcij med adsorbatom in površino adsorbenta.

## DLS

Na sliki 4-46 je prikazan  $\zeta$ -potencial za sistem  $Tb^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ . Izoelektrična točka je dosežena pri pH 8,6.



Slika 4-46.  $\zeta$ -potencial sistema  $Tb^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$

Z vezavo  $Tb^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce je torej izoelektrična točka dosežena pri nižjem pH kot pri nanodelcih brez vezanega  $Tb^{3+}$ , in sicer za pH 0,9. Zmanjšani pH izoelektrične točke dokazuje uspešnost vezave  $Tb^{3+}$  na nanodelce.

## 4.4 Adsorpcija $Dy^{3+}$

Novo sintetizirane  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce smo analizirali glede na učinkovitost adsorpcije  $Dy^{3+}$  iz pripravljenih standardnih vodnih raztopin, in sicer smo adsorpcijo določali s pomočjo fluorescence kompleksa  $Dy^{3+}$  s tironom. Analizirali smo torej sistem  $Dy^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ , tako da smo določili:

- ravnotežno maso adsorbenta,
- ustrezno enačbo kinetike adsorpcije (kinetična analiza),
- najustreznejšo adsorpcijsko izotermo (analiza vpliva koncentracije adsorbata),
- naravo adsorpcije (termodinamična analiza).

Za določanje afinitete  $Dy^{3+}$  do sintetiziranih nanodelcev smo najprej določili umeritveno krivuljo za kompleks  $Dy^{3+}$  s tironom in izvedli karakterizacijo sistema  $Dy^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ .

#### 4.4.1 Umeritvena krivulja Dy<sup>3+</sup> kompleksa s tironom

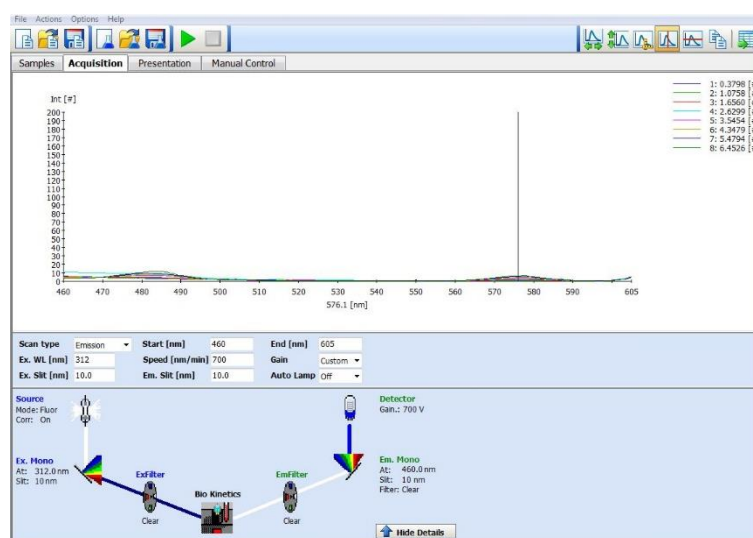
Podobno kot za Tb<sup>3+</sup> smo pripravili komplekse iz Dy<sup>3+</sup> z ustreznim ligandom z namenom zaznavanja fluorescence. Valovna dolžina vzbujanja za Dy<sup>3+</sup> kompleks s tironom, določena z spektroskopijo UV/VIS, znaša 312 nm.

Z raztapljanjem soli v dH<sub>2</sub>O pri temperaturi 25 °C smo pripravili 10<sup>-4</sup> M raztopino Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, 10<sup>-4</sup> M raztopino tiron monohidrata C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O in 0,05 M raztopino TRIS pufra (pH 7). Za določitev umeritvene krivulje za adsorpcijo Dy<sup>3+</sup> iz standardnih vodnih raztopin smo pripravili slepi vzorec (brez Dy<sup>3+</sup>) ter serijo standardnih vodnih raztopin Dy<sup>3+</sup> s tironom (kompleks Dy<sup>3+</sup> s tironom) v različnih množinskih razmerjih, tabela 4-6.

Tabela 4-6. Slepi vzorec in standardne raztopine za umeritveno krivuljo Dy<sup>3+</sup>

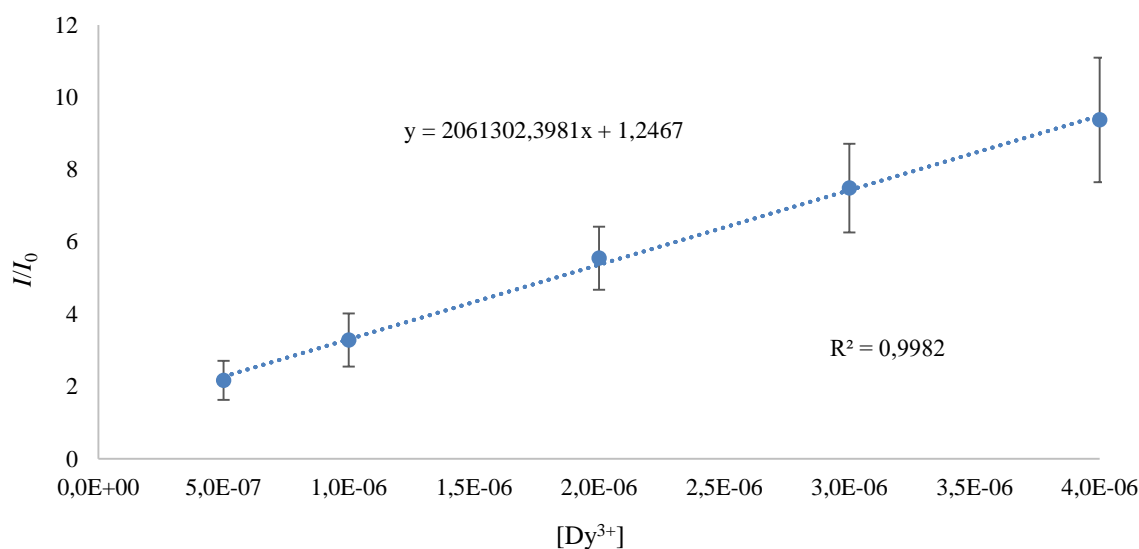
Raztopina	$\frac{n(\text{Dy}^{3+})}{n(\text{Tiron})}$	V <sub>r</sub> (Tiron) (mL)	V <sub>r</sub> (TRIS) (mL)	V <sub>r</sub> (Dy <sup>3+</sup> ) (mL)	V(dH <sub>2</sub> O) (mL)	c(Dy <sup>3+</sup> ) (M)
1	0			0,000	3,500	0
2	0,05			0,025	3,745	0,5·10 <sup>-6</sup>
3	0,10	0,5	1	0,050	3,450	1,0·10 <sup>-6</sup>
4	0,20			0,100	3,400	2,0·10 <sup>-6</sup>
5	0,30			0,150	3,350	3,0·10 <sup>-6</sup>
6	0,40			0,200	3,300	4,0·10 <sup>-6</sup>

Pripravljenim raztopinam smo izmerili fluorescenco pri valovni dolžini vzbujanja 312 nm. Intenzitete absorbanc smo odčitali pri valovni dolžini 577 nm, kjer se pojavijo največji emisijski vrhovi Dy<sup>3+</sup> kompleksa, slika 4-47.



Slika 4-47. Intenzitete absorbanc Dy<sup>3+</sup> kompleksa

Umeritvena krivulja z determinacijskim koeficientom  $R^2 = 0,9982$  za adsorpcijo  $\text{Dy}^{3+}$  iz vodnih raztopin je prikazana na sliki 4-48.



Slika 4-48. Umeritvena krivulja za  $\text{Dy}^{3+}$

Za koncentracijo  $\text{Dy}^{3+}$  pred adsorpcijo ( $c_{\text{ads},0}$ ) smo izbrali  $2,0 \cdot 10^{-6}$ , tabela 4-6, ki ustreza razmerju intenzitet absorbanc standardne raztopine 4 ( $I_{\text{pred ad}}$ ) in slepega vzorca ( $I_0$ ) iz umeritvene krivulje, slika 4-48. Za vzorce z neznano koncentracijo smo uporabili standardno raztopino 4, pri čemer smo namesto raztopine  $\text{Dy}^{3+}$  uporabili enak volumen supernatanta, ki smo ga dobili po končani adsorpciji  $\text{Dy}^{3+}$  na sintetizirane nanodelce. Adsorpcija je potekala v 20 mL pri določeni začetni koncentraciji  $\text{Dy}^{3+}$   $c_{\text{ads},0}$ , z določeno maso adsorbenta  $m_{\text{ND}}$ , v določenem času  $t_{\text{ad}}$  in pri določeni temperaturi  $T_{\text{ad}}$ . Adsorbirane  $\text{Dy}^{3+}$  na nanodelcih smo ločili z zunanjim magnetom iz raztopine, supernatant pa uporabili za fluorescenčno spektroskopijo.

Pogoji za določitev ravnotežne mase adsorbenta  $m_{\text{ND,eq}}$  za adsorpcijo  $\text{Dy}^{3+}$ :

- $m_{\text{ND}}$ : 20 mg, 40 mg, 60 mg, 70 mg in 100 mg;  
 $t_{\text{ad}} = 120$  min,  $c_{\text{ads},0} = 2 \cdot 10^{-6}$  M in  $T_{\text{ad}} = 25$  °C.

Pogoji za določitev ravnotežnega časa adsorpcije  $t_{\text{ad,eq}}$  za adsorpcijo  $\text{Dy}^{3+}$ :

- $t_{\text{ad}}$ : 30 min, 60 min, 90 min, 120 min in 240 min;  
 $m_{\text{NP,eq}}$ ,  $c_{\text{ads},0} = 2 \cdot 10^{-6}$  M in  $T_{\text{ad}} = 25$  °C.

Pogoji za določitev optimalne začetne koncentracije  $\text{Dy}^{3+}$   $c_{\text{ads},0,\text{opt}}$  za adsorpcijo:

- $c_{\text{ads},0}$ :  $5 \cdot 10^{-7}$  M,  $1 \cdot 10^{-6}$  M,  $2 \cdot 10^{-6}$  M,  $3 \cdot 10^{-6}$  M in  $4 \cdot 10^{-6}$  M;  
 $m_{\text{NP,eq}}$ ,  $t_{\text{ad,eq}}$  in  $T_{\text{ad}} = 25$  °C.

Pogoji za določitev optimalne temperature  $T_{\text{ad,opt}}$  za adsorpcijo  $\text{Dy}^{3+}$ :

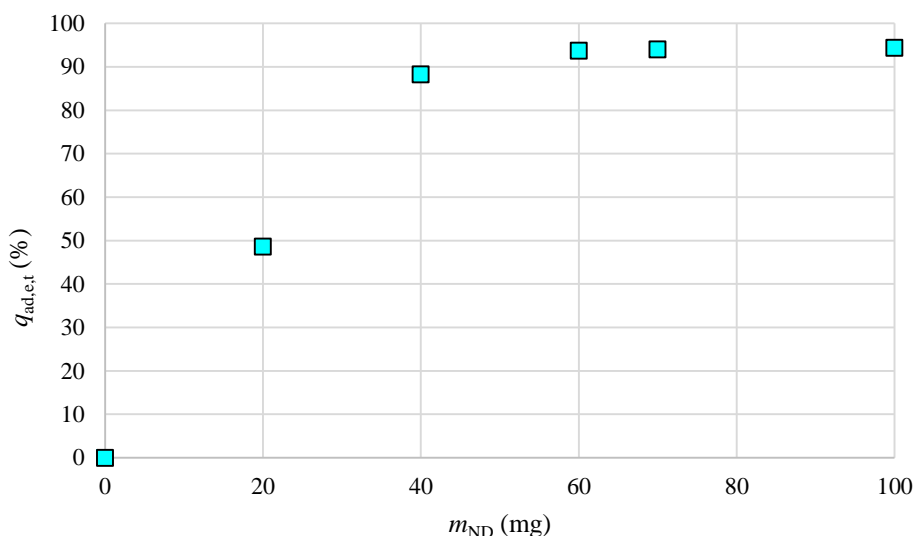
- $T_{\text{ad}}$ : 25 °C, 50 °C, 75 °C;  
 $m_{\text{ND,eq}}$ ,  $c_{\text{ads},0,\text{opt}}$  in  $t_{\text{ad,eq}}$ .

#### 4.4.2 Afiniteta $Dy^{3+}$ do $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$

Analizo adsorpcije  $Dy^{3+}$  na novo sintetizirane  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce smo izvedli s pomočjo merjenja intenzitete fluorescence kompleksov  $Dy^{3+}$  s tironom in umeritvene krivulje za komplekse  $Dy^{3+}$  s tironom, slika 4-48.

#### Vpliv masa adsorbenta – ravnotežna masa adsorbenta

Vpliv mase adsorbenta  $m_{\text{ND}}$  na adsorpcijo pri času adsorpcije  $t_{\text{ad}} = 120$  min, začetni koncentraciji  $Dy^{3+}$   $c_{\text{ads},0} = 2 \cdot 10^{-6}$  M in temperaturi adsorpcije  $T_{\text{ad}} = 25$  °C je prikazan na sliki 4-49. Z naraščanjem mase adsorbenta do 60 mg učinkovitost adsorpcije narašča, nadaljnje povečevanje mase pa nima več vpliva na učinkovitost adsorpcije. Največji gradient učinkovitosti adsorpcije je dosežen pri nižjih masah adsorbenta, do 40 mg. Ravnotežna masa adsorbenta  $m_{\text{ND,eq}}$ , pri kateri se učinkovitost adsorpcije ne spreminja več, znaša 60 mg, slika 4-49.



Slika 4-49. Vpliv mase ND na adsorpcijo:  $Dy^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$

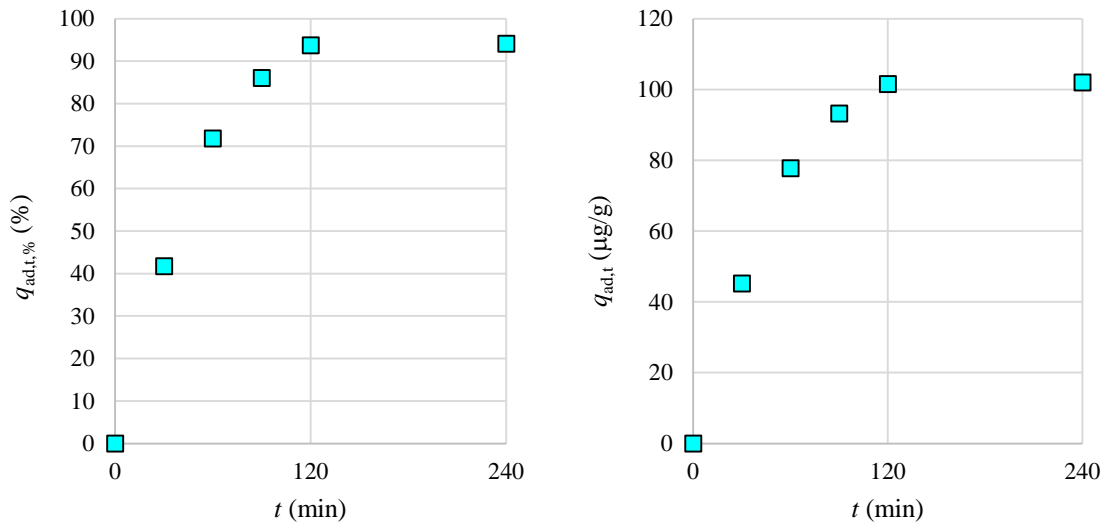
#### Vpliv časa adsorpcije – kinetični modeli adsorpcije

Časovna odvisnost adsorpcije  $Dy^{3+}$  na površino  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev, ki smo jo določali pri:

- optimalni masi nanodelcev  $m_{\text{ND}} = 60$  mg,
- začetni koncentraciji  $Dy^{3+}$   $c_{\text{ads},0} = 2 \cdot 10^{-6}$  M in
- temperaturi adsorpcije  $T_{\text{ad}} = 25$  °C

je prikazana na sliki 4-50. S podaljševanjem časa adsorpcije do 120 minut, učinkovitost adsorpcije  $q_{\text{ad,t},\%}$  izrazito narašča. Trajanje adsorpcije več kot 120 minut pa ni smiselno, saj se učinkovitost adsorpcije praktično ne spreminja več.

Prav tako tudi adsorpcijska kapaciteta  $q_{ad,t}$  izrazito narašča pri trajanju adsorpcije do 120 minut. Ravnotežni čas adsorpcije  $t_{ad,eq}$  za sistem  $Dy^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ , pri kateri se učinkovitost adsorpcije  $q_{ad,t,\%} = 95\%$  oziroma adsorpcijska kapaciteta  $q_{ad,t} = 101 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$  ne spreminjata več, znaša torej 120 minut.



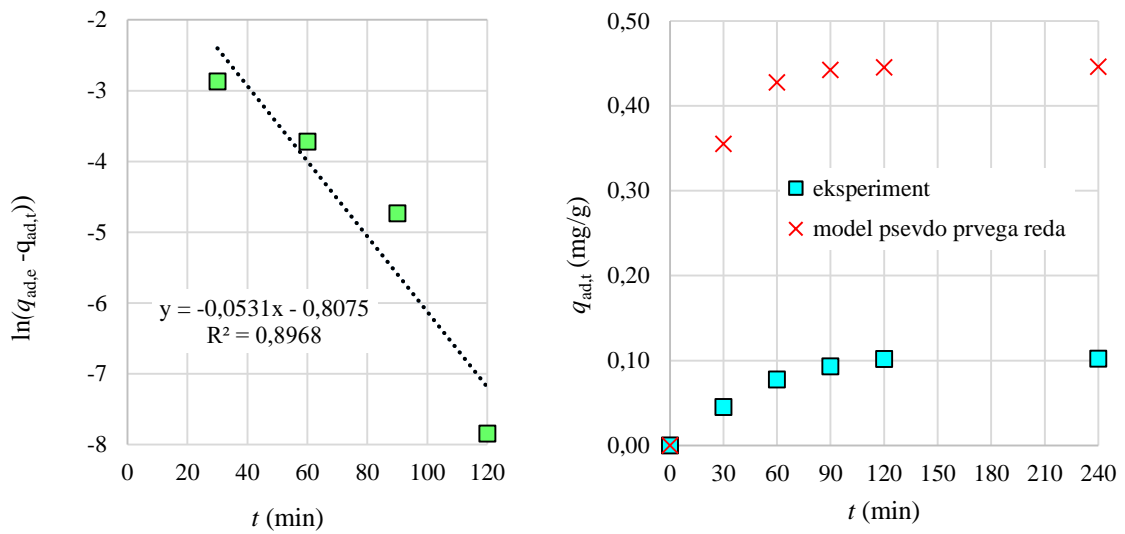
Slika 4-50. Časovna odvisnost adsorpcije:  $Dy^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$

Za eksperimentalno dobljene rezultate adsorpcije  $Dy^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce smo testirali psevdo prvi, Elovichev model in kinetični model psevdo drugega reda. V tabeli 4-7 so zbrani dobljeni parametri kinetičnih modelov sistema  $Dy^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ .

Tabela 4-7. Parametri kinetičnih modelov za adsorpcijo  $Dy^{3+}$

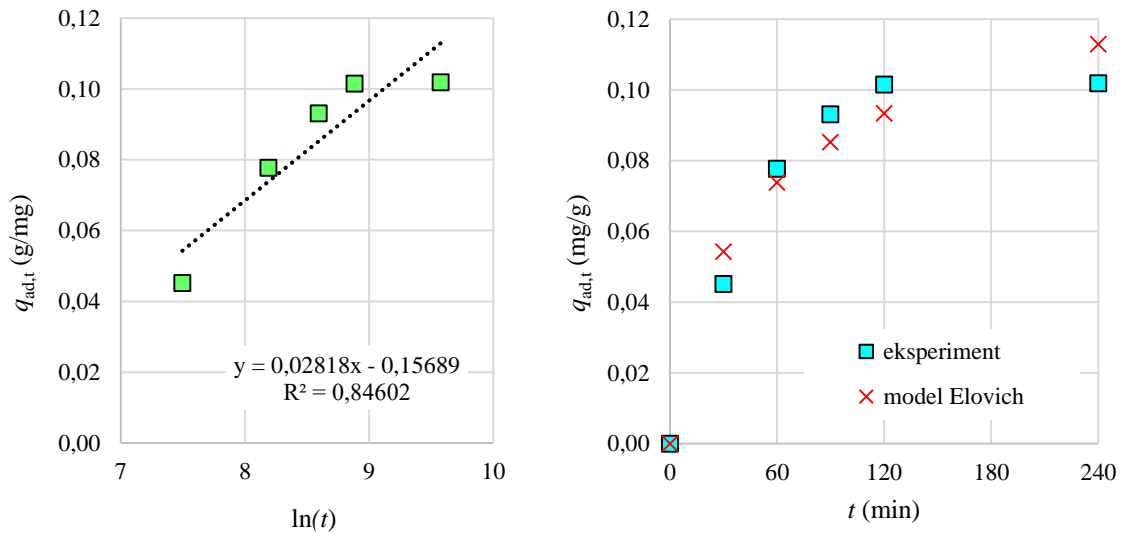
Kinetični model	Parametri	$Dy^{3+}$
Psevdo prvega reda	$k_1 \left( \frac{1}{\text{min}} \right)$	0,0531
	$q_{ad,e} \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$	0,4460
	$R^2$	0,8968
Elovich	$\alpha_E \left( \frac{\text{mg}}{\text{g s}} \right)$	$1,08 \cdot 10^{-4}$
	$\beta_E \left( \frac{\text{g}}{\text{mg}} \right)$	35,4862
	$R^2$	0,8460
Psevdo drugega reda	$k_2 \left( \frac{\text{g}}{\text{mg min}} \right)$	0,4665
	$q_{ad,e} \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)$	0,1105
	$R^2$	0,9712

Slika 4-51 prikazuje kinetični model psevdo prvega reda in primerjavo eksperimentalno dobljenih adsorpcijskih kapacitet s kinetičnim modelom psevdo prvega reda.



Slika 4-51. Kinetični model psevdo prvega reda:  $Dy^{3+}/\gamma-Fe_2O_3-NH_4OH@SiO_2(APTMS)$

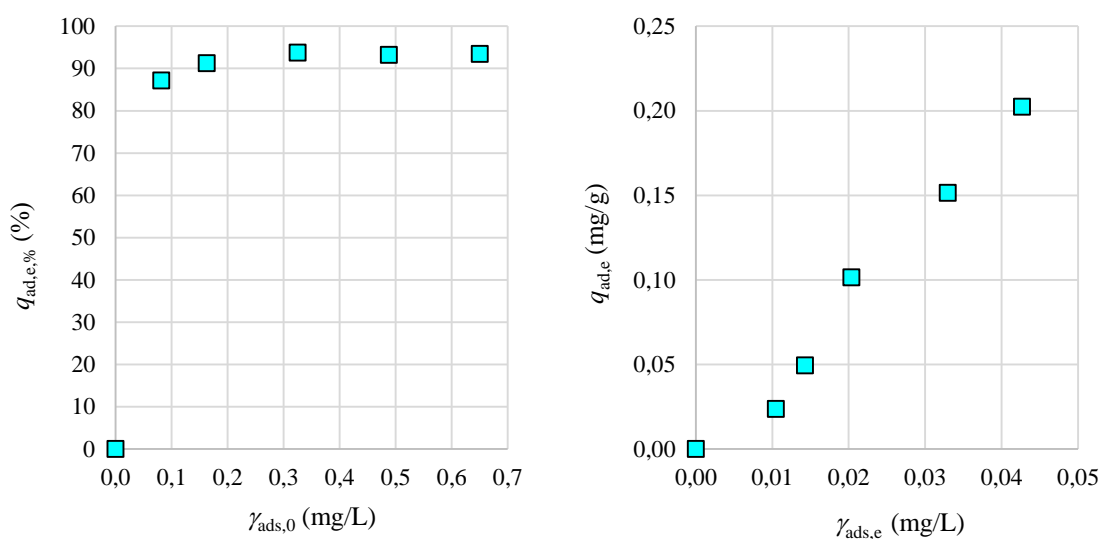
Rezultati adsorpcije kinetičnega modela Elovich so prikazani na sliki 4-52.



Slika 4-52. Kinetični model Elovich:  $Dy^{3+}/\gamma-Fe_2O_3-NH_4OH@SiO_2(APTMS)$





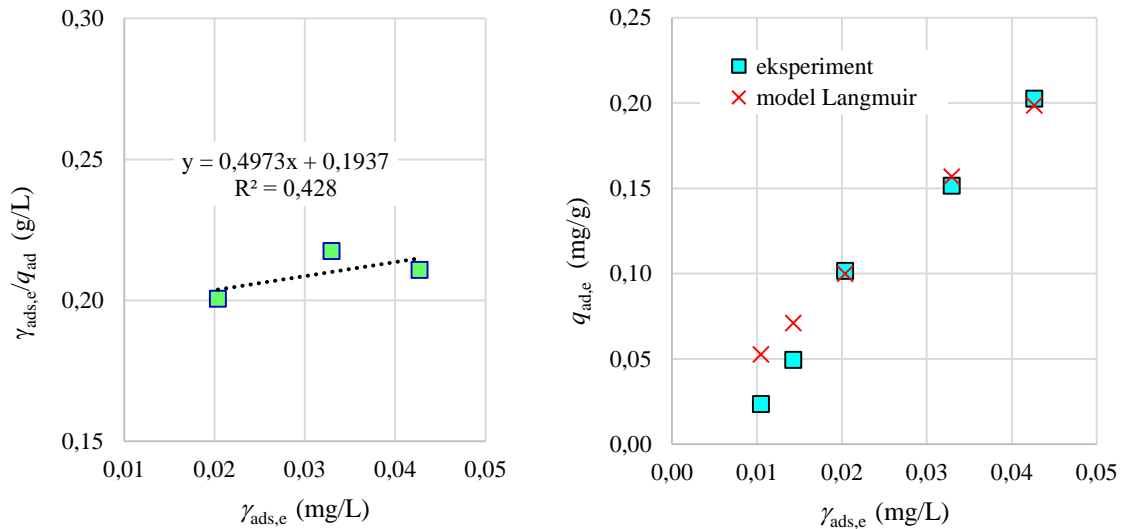

 Slika 4-54. Vpliv začetne koncentracije  $Dy^{3+}$ :  $Dy^{3+}/\gamma-Fe_2O_3-NH_4OH@SiO_2(APTMS)$ 

Za eksperimentalno dobljene rezultate adsorpcije  $Dy^{3+}$  na  $\gamma-Fe_2O_3-NH_4OH@SiO_2(APTMS)$  nanodelce smo testirali Langmuirjevo, Freundlichovo, Dubinin-Radushkevichovo in Temkinovo adsorpcijsko izotermo. Parametri za posamezne adsorpcijske izoterme so zbrani v tabeli 4-8.

 Tabela 4-8. Parametri adsorpcijskih izoterm  $Dy^{3+}/\gamma-Fe_2O_3-NH_4OH@SiO_2(APTMS)$ 

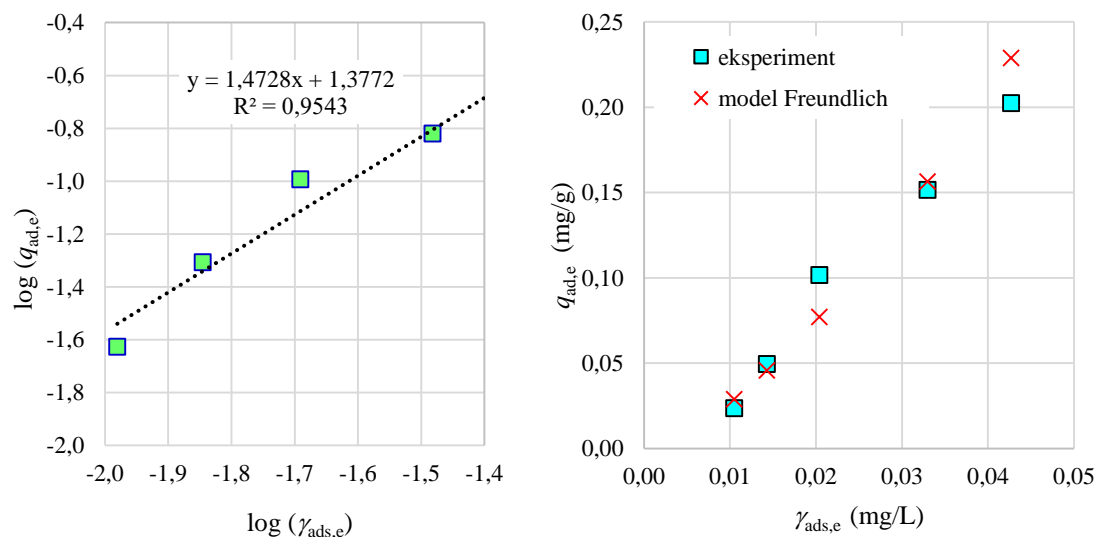
Adsorpcijska izoterma	Parametri	$Dy^{3+}$
Langmuir	$K_L \left( \frac{L}{mg} \right)$	2,5674
	$q_m \left( \frac{mg}{g} \right)$	2,0109
	$R^2$	0,4280
Freundlich	$K_F \left( \frac{mg}{g} \cdot \left( \frac{L}{mg} \right)^{\frac{1}{n}} \right)$	23,8342
	$n (/)$	0,6790
	$R^2$	0,9543
Dubinin-Radushkevich	$q_s \left( \frac{mg}{g} \right)$	1,6351
	$K_{DR} \left( \frac{mol^2}{kJ^2} \right)$	$3,19 \cdot 10^{-8}$
	$R^2$	0,9722
Temkin	$b_T \left( \frac{J g}{mol mg} \right)$	$1,9742 \cdot 10^4$
	$A_T \left( \frac{L}{g} \right)$	$1,0980 \cdot 10^5$
	$R^2$	0,9879

Slika 4-55 prikazuje Langmuirjevo adsorpcijsko izotermo ter primerjavo eksperimentalno dobljenih adsorpcijskih kapacitet z Langmuirjevim modelom. Langmuirjeva izoterma ne opisuje dobro S-tipa adsorpcije, zato je ujemanje Langmuirjeve izoterme z eksperimentalnimi podatki nesprejemljivo.



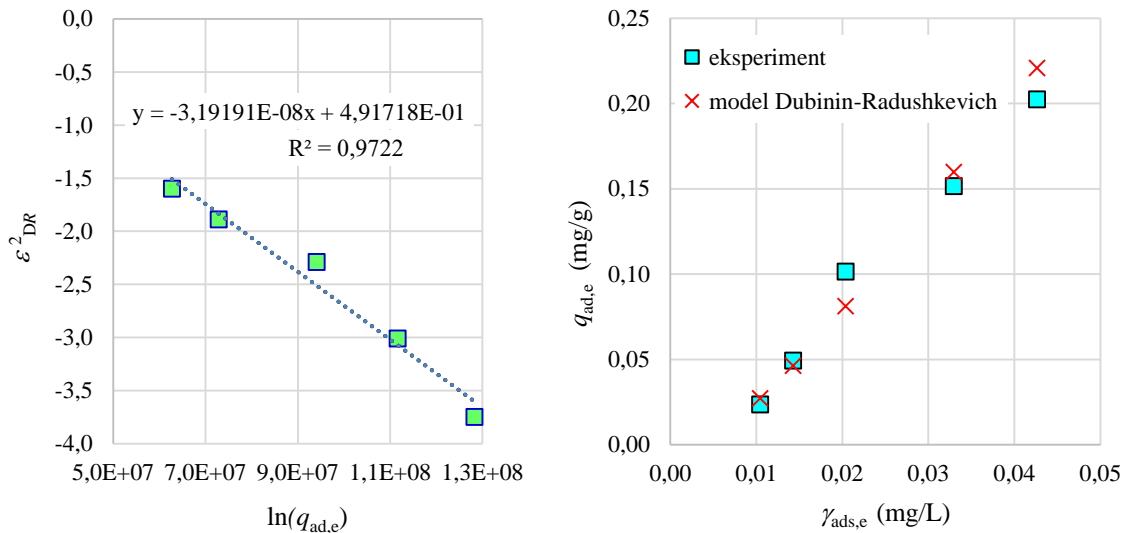
Slika 4-55. Langmuirjeva izoterma:  $Dy^{3+}/\gamma-Fe_2O_3-NH_4OH@SiO_2(APTMS)$

Slika 4-56 prikazuje Freundlichovo adsorpcijsko izotermo ter primerjavo eksperimentalno dobljenih adsorpcijskih kapacitet s Freundlichovim modelom. Kot je razvidno s slike 4-56, Freundlichova izoterma dokaj dobro opisuje adsorpcijo  $Dy^{3+}$  na nanodelce  $\gamma-Fe_2O_3-NH_4OH@SiO_2(APTMS)$ .



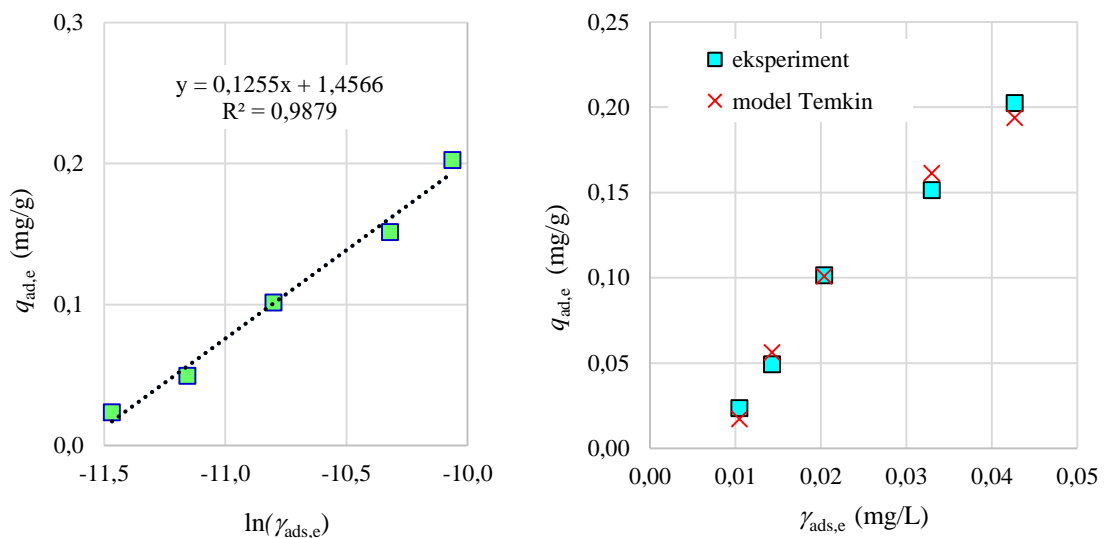
Slika 4-56. Freundlichova izoterma:  $Dy^{3+}/\gamma-Fe_2O_3-NH_4OH@SiO_2(APTMS)$

Dubinin-Radushkevicheva adsorpcijska izoterma ter primerjava eksperimentalno dobljenih adsorpcijskih kapacitet z Dubinin-Radushkevichevim modelom je prikazana na sliki 4-57. Kot je razvidno s slike 4-57, Dubinin-Radushkevicheva izoterma dobro opisuje adsorpcijo  $Dy^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce.



Slika 4-57. Dubinin-Radushkevicheva izoterma:  $Dy^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$

Temkinova adsorpcijska izoterma ter primerjava eksperimentalno dobljenih adsorpcijskih kapacitet s Temkinim modelom je prikazana na sliki 4-58. Kot je razvidno s slike 4-58, Temkinova izoterma zelo dobro opisuje adsorpcijo  $Dy^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ .

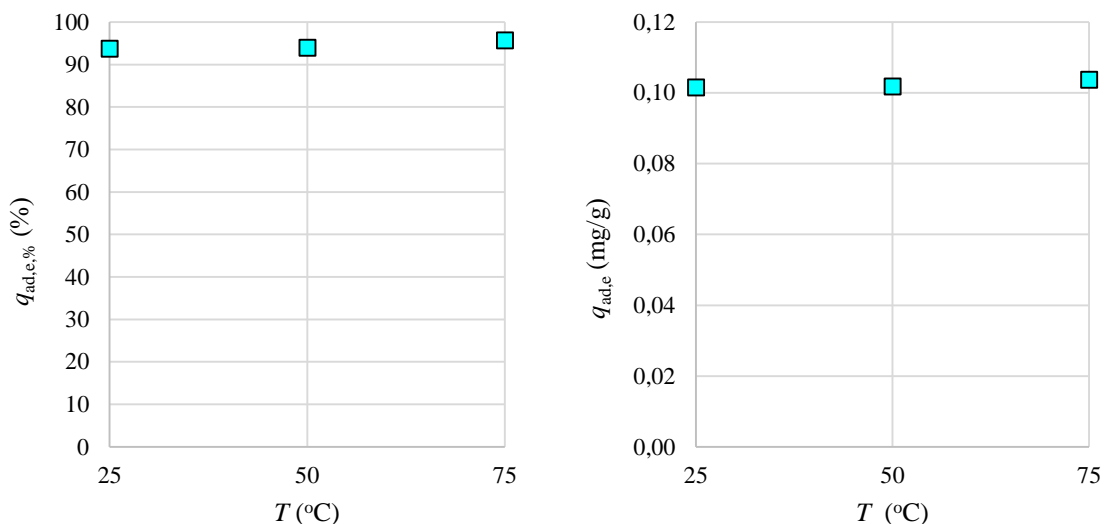


Slika 4-58. Temkinova adsorpcijska izoterma:  $Dy^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$

Glede na prikazane rezultate od slike 4-55 do slike 4-58 lahko zaključimo, da adsorpcijo  $Dy^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce najboljše opiše Temkinova adsorpcijska izoterma. Na osnovi tega lahko sklepamo, da površina  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelca z energetskega stališča ni homogena oziroma da energija, s katero se vsak  $Dy^{3+}$  veže na površino nanodelca ni enaka v vsaki točki površine.

### Vpliv temperature – termodinamika adsorpcije

Vpliv temperature adsorpcije na učinkovitost adsorpcije in adsorpcijsko kapaciteto  $\text{Dy}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  pri ravnotežni masi nanodelcev  $m_{\text{ND,eq}} = 60 \text{ mg}$ , optimalni koncentraciji  $\text{Tb}^{3+}$   $c_{\text{ads},0,\text{opt}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  in pri ravnotežnem času adsorpcije  $t_{\text{ad,eq}} = 120 \text{ min}$  je prikazan na sliki 4-59.



Slika 4-59. Vpliv temperature na adsorpcijo:  $\text{Dy}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$

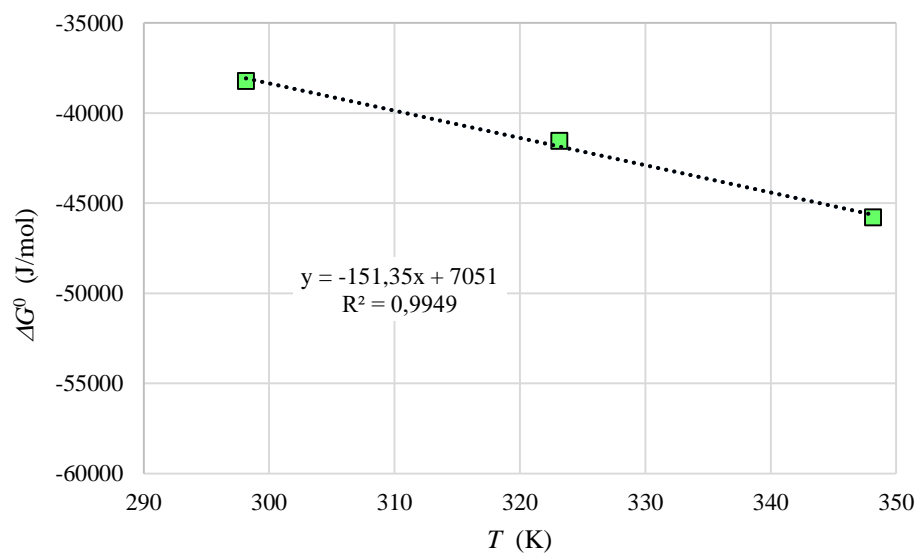
S slike 4-59 je razvidno, da je že pri sobni temperaturi učinkovitost adsorpcije  $\text{Dy}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce zadovoljiva. Tabela 4-9 prikazuje termodinamične veličine pri različnih temperaturah adsorpcije. Zmanjšanje proste Gibbsove energije  $\Delta G^0$  z naraščajočo temperaturo kaže na rahlo povečano učinkovitost adsorpcije pri višjih temperaturah.

V primeru adsorpcije  $\text{Dy}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce je dobljena sprememba standardne entalpije oziroma toplota adsorpcije  $\Delta H^0 > 0$ , zato je adsorpcija  $\text{Dy}^{3+}$  endotermna reakcija. Dobljena negativna vrednost Gibbsove proste energije  $\Delta G^0$  pa kaže na spontan proces adsorpcije  $\text{Dy}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce. Endotermno in spontano reakcijo adsorpcije  $\text{Dy}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce lahko razložimo z dobrim raztapljanjem  $\text{Dy}^{3+}$  v vodi. Pri raztapljanju Dy-soli v vodi molekule vode površinsko obdajo ione ter med ioni in vodo nastanejo molekulske vezi – hidratacija. Da se  $\text{Dy}^{3+}$  lahko adsorbirajo, morajo izgubiti del svojega hidratacijskega plašča. Ta dehidracijski proces ionov zahteva energijo, ki je večja od sproščene toplote med adsorpcijo ionov na površino adsorbenta. Torej je odstranitev vode iz plašča  $\text{Dy}^{3+}$  endotermni proces, katerega energija presega energijo eksotermne reakcije adsorpcije ionov, ki se pripnejo na površino. Dobljene vrednosti proste Gibbsove energije so negativne, kar je pričakovano za spontani adsorpcijski proces [36][268].

Tabela 4-9. Termodinamične veličine za  $\text{Dy}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ 

Temperatura (°C)	Veličine	$\text{Dy}^{3+}$
25	$\Delta G^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$	-38230
	$\Delta H^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$	7051
	$\Delta S^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right)$	151
50	$\Delta G^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$	-41543
	$\Delta H^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$	7051
	$\Delta S^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right)$	151
75	$\Delta G^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$	-45797
	$\Delta H^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$	7051
	$\Delta S^0 \left( \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right)$	151

Slika 4-60 prikazuje prosto Gibbsovo energijo v odvisnosti od temperature za sistem  $\text{Dy}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ .



Slika 4-60. Vpliv temperature na  $\Delta G^0$  pri adsorpciji  $\text{Dy}^{3+}$

#### 4.4.3 Karakterizacija Dy<sup>3+</sup>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub>(APTMS)

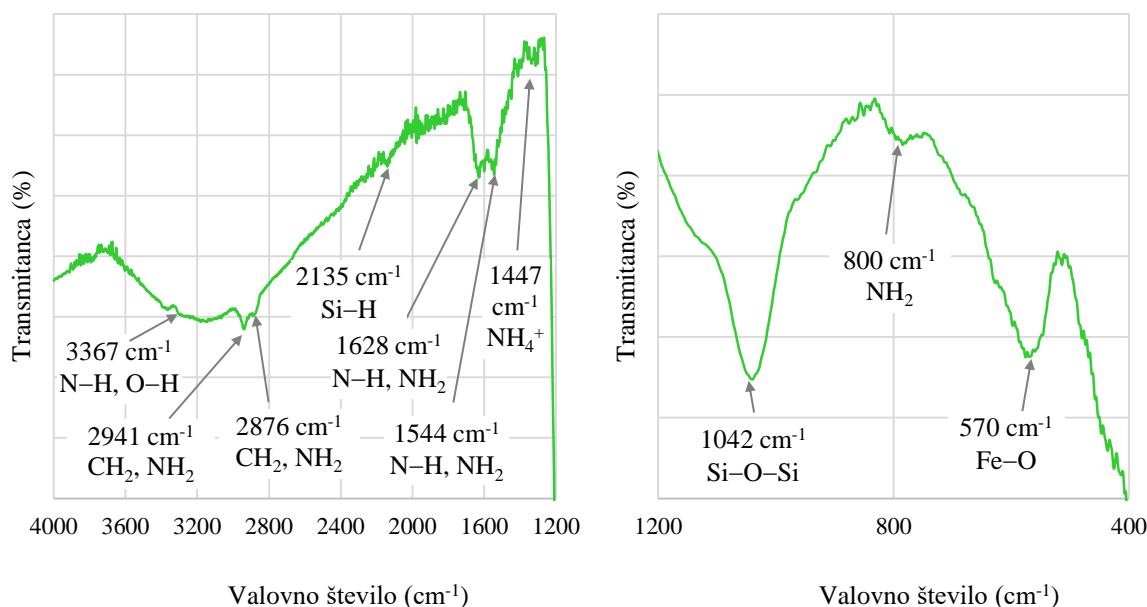
Za adsorbirane Dy<sup>3+</sup> na novo sintetizirane nanodelce, torej za sistem Dy<sup>3+</sup>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub>(APTMS), smo pri:

- ravnotežni masi nanodelcev  $m_{ND,eq} = 60$  mg,
- ravnotežnem času adsorpcije  $t_{ad,eq} = 120$  min,
- koncentraciji Tb<sup>3+</sup>  $c_{ads,0,opt} = 2 \cdot 10^{-6}$  M in
- temperaturi adsorpcije  $T_{ad} = 25$  °C

izvedli karakterizaciji FT-IR in DLS.

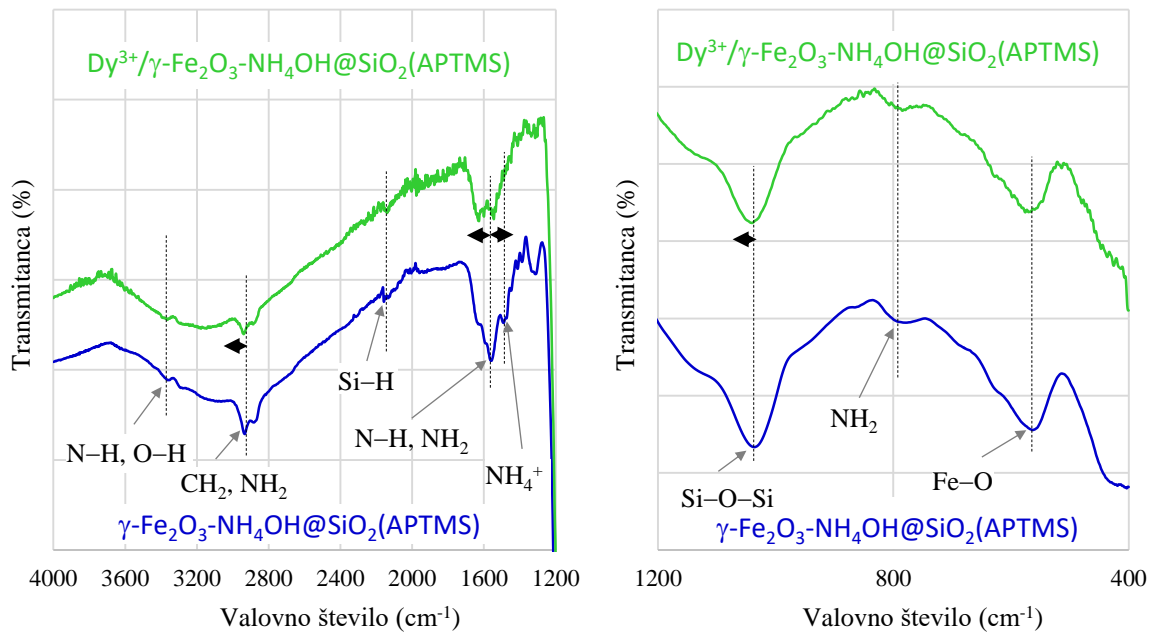
#### FT-IR

Spekter FT-IR za sistem Dy<sup>3+</sup>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub>(APTMS) je prikazana na sliki 4-61. Valovno število 3367 cm<sup>-1</sup> kaže na prisotnost N–H in O–H vezi, vrha pri valovnih številih 2941 cm<sup>-1</sup> in 2876 cm<sup>-1</sup> lahko pripišemo prisotnosti in raztezanju –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>. Valovno število 2135 cm<sup>-1</sup> lahko pripišemo prisotnosti Si–H vezi. Vrhova pri 1628 cm<sup>-1</sup> in pri 1544 cm<sup>-1</sup> kažeta na prisotnost N–H in NH<sub>2</sub> skupin, vrh pri 1447 cm<sup>-1</sup> pa na prisotnost NH<sub>4</sub><sup>+</sup> skupine. Asimetričnemu raztezanju Si–O–Si vezi ustreza valovno število pri 1042 cm<sup>-1</sup>. Absorpcijski vrh pri 800 cm<sup>-1</sup> ustreza kimanju in zvijanju NH<sub>2</sub> amino skupine. Absorpcijski vrh pri 570 cm<sup>-1</sup> pa ustreza razteznim vibracijam Fe–O vezi.



Slika 4-61. FT-IR sistema Dy<sup>3+</sup>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub>(APTMS)

Za potrditev vezave  $\text{Dy}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce je na sliki 4-62 primerjava spektra FT-IR sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev in sistema  $\text{Dy}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ . Vezava  $\text{Dy}^{3+}$  vpliva na premaknitev nekaterih vrhov glede na spekter FTIR  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev. Tako se je vrh, ki kaže prisotnost in raztezanje  $-\text{CH}_2\text{-NH}_2$  skupine, premaknil od  $2934\text{ cm}^{-1}$  k valovnemu številu  $2941\text{ cm}^{-1}$ , medtem ko se je vrh, ki kaže prisotnost N–H in  $\text{NH}_2$  skupin, od  $1615\text{ cm}^{-1}$  premaknil k  $1628\text{ cm}^{-1}$  in k  $1544\text{ cm}^{-1}$ . Manjši premik za  $2\text{ cm}^{-1}$  k višjemu valovnemu številu je opazhen tudi za vrh, ki ustreza Si–O–Si vezi.

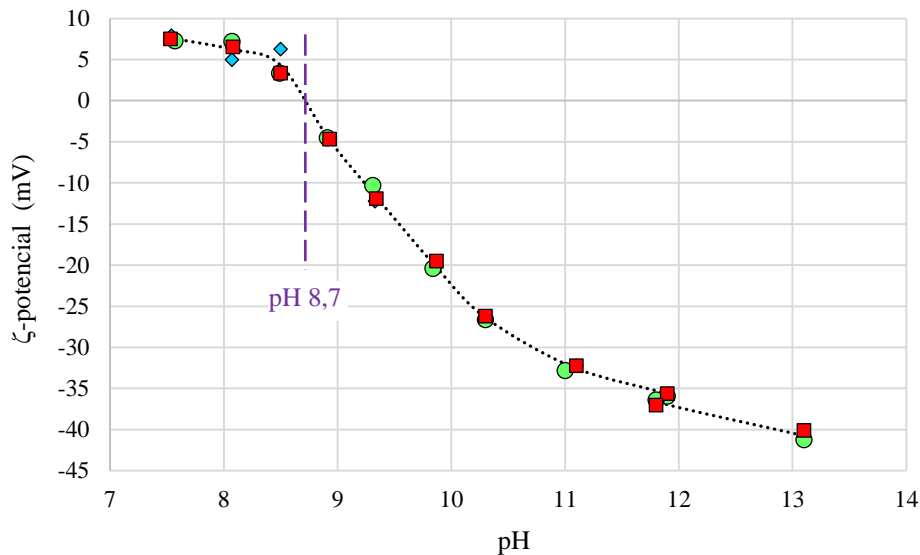


Slika 4-62. FT-IR  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev brez/z  $\text{Dy}^{3+}$

Adsorpcija  $\text{Dy}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce je dokazana s premikom posameznih pozicij vrhov vibracij v spektru FT-IR glede na valovno število, spremembo intenzitete in širine vrhov, kar je posledica interakcij med adsorbatom in površino adsorbenta.

**DLS**

Na sliki 4-63 je prikazan  $\zeta$ -potencial za sistem  $\text{Dy}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ . Izoelektrična točka je dosežena pri pH 8,7.



Slika 4-63.  $\zeta$ -potencial sistema  $\text{Dy}^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$

Z vezavo  $\text{Dy}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce je torej izoelektrična točka dosežena pri nižjem pH kot pri nanodelcih brez vezanega  $\text{Dy}^{3+}$ , in sicer za pH 0,8. Zmanjšani pH izoelektrične točke dokazuje uspešnost vezave  $\text{Dy}^{3+}$  na nanodelce.

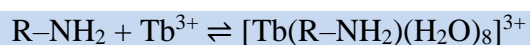
#### 4.5 Mehanizem adsorpcije za $\text{Tb}^{3+}$ in $\text{Dy}^{3+}$

Čeprav mehanizem adsorpcije  $\text{RZE}^{3+}$  na nanodelce v splošnem ni znan, pa lahko z določenimi predpostavkami dokaj dobro razložimo adsorpcijo  $\text{RZE}^{3+}$  na funkcionalizirane nanodelce z amino skupinami [269]. Na osnovi predpostavke, da so za adsorpcijo  $\text{RZE}^{3+}$  najpomembnejše primarne in sekundarne amino skupine [269], nastanejo koordinacijske vezi med N atomi v amino skupinah in  $\text{Tb}^{3+}$  oziroma  $\text{Dy}^{3+}$ . Koordinacijsko število za  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+}$ , torej število vseh vezi centralnega kovinskega iona, je 9. V koordinacijsko spojino je vključena ena ali dve amino skupini. Preostala koordinacijska mesta so zasedena z atomi kisika iz molekul  $\text{H}_2\text{O}$  [269]:





Tako lahko za adsorpcijo  $Tb^{3+}$  oziroma  $Dy^{3+}$  na novo sintetizirane nanodelce  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  predvidimo mehanizem adsorpcije:



Nevtralni dušikovi atomi v primarni amino  $\text{-NH}_2$  in v sekundarni amino  $\text{-NH-}$  skupini, potrjenih s spektroskopijo FT-IR in potenciometrično titracijo, imajo v novo sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcih, prosti elektronski par, ki ga delijo s  $Tb^{3+}$  oziroma  $Dy^{3+}$ . V primeru adsorpcije  $Tb^{3+}$  in  $Dy^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce lahko ocenimo adsorpcijske kapacitete pri naslednjih eksperimentalnih pogojih: začetna koncentracija  $Tb^{3+}$  oziroma  $Dy^{3+}$  v 5 mL vodni raztopini  $c_{\text{ads},0} = 2 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ,  $m_{\text{ND}} = 30 \text{ mg}$  v primeru  $Tb^{3+}$  oziroma  $m_{\text{ND}} = 60 \text{ mg}$  v primeru  $Dy^{3+}$ ,  $t_{\text{ad}} = 120 \text{ min}$  in  $T_{\text{ad}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

V ta namen lahko izračunamo število delcev ( $\text{NH}_2$  skupin in število  $Tb^{3+}$  oziroma število  $Dy^{3+}$ ):

$$N = n \cdot N_A \quad (4.1)$$

kjer je:

$N$  število delcev (/)

$n$  množina snovi (mol)

$N_A$  Avogadrovo število ( $6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{delci}}{\text{mol}}$ )

Glede na zasedenost amino skupin na površini  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev  $0,0448 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$  (rezultat potenciometrične titracije) znaša za že omenjene eksperimentalne pogoje za adsorpcijo  $Tb^{3+}$  število amino  $\text{NH}_2$  skupin v standardni vodni raztopini:

$$N_{\text{NH}_2} = n_{\text{NH}_2} \cdot N_A = 0,0448 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \cdot 30 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{delci}}{\text{mol}} = 8,0936 \cdot 10^{17}$$

in število  $Tb^{3+}$  v standardni vodni raztopini:

$$N_{\text{Tb}^{3+}} = c_{\text{Tb}^{3+}} \cdot V_r \cdot N_A = 2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{L} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{delci}}{\text{mol}} = 6,022 \cdot 10^{15}$$

torej razmerje  $\frac{N_{\text{NH}_2}}{N_{\text{Tb}^{3+}}} = 134,4$ , kar pomeni, da je pri omenjenih eksperimentalnih pogojih, kjer je dosežena  $q_{\text{ad}} = 0,196 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ , za en  $Tb^{3+}$  na razpolago vsaj 134  $\text{NH}_2$  skupin. Ker pa se na  $Tb^{3+}$  veže kvečjemu ena ali dve amino skupini, kar precej amino skupin ni vključenih v adsorpcijo pri masi nanodelcev  $m_{\text{ND}} = 30 \text{ mg}$  in tako za adsorpcijo  $Tb^{3+}$  iz vodne raztopine zadostuje manjša masa  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev oziroma lahko imamo v vodni raztopini višjo koncentracijo  $Tb^{3+}$ .

Podobno lahko izračunamo število amino  $\text{NH}_2$  skupin v standardni vodni raztopini za adsorpcijo  $\text{Dy}^{3+}$ :

$$N_{\text{NH}_2} = n_{\text{NH}_2} \cdot N_A = 0,0448 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \cdot 60 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{delci}}{\text{mol}} = 1,6187 \cdot 10^{18}$$

in število  $\text{Dy}^{3+}$  v standardni vodni raztopini:

$$N_{\text{Dy}^{3+}} = c_{\text{Dy}^{3+}} \cdot V_r \cdot N_A = 2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{L} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{delci}}{\text{mol}} = 6,022 \cdot 10^{15}$$

torej razmerje  $\frac{N_{\text{NH}_2}}{N_{\text{Dy}^{3+}}} = 268,8$ , kar pomeni, da je pri omenjenih eksperimentalnih pogojih, kjer je dosežena  $q_{\text{ad}} = 0,102 \frac{\text{mg}}{\text{g}}$ , za en  $\text{Dy}^{3+}$  na razpolago vsaj 268  $\text{NH}_2$  skupin. Ker pa se na  $\text{Dy}^{3+}$  prav tako veže kvečjemu ena ali dve amino skupini, veliko število amino skupin ni vključenih v adsorpcijo pri masi nanodelcev  $m_{\text{ND}} = 60 \text{ mg}$  in tako za adsorpcijo  $\text{Dy}^{3+}$  iz vodne raztopine zadostuje manjša masa  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev oziroma lahko imamo v vodni raztopini višjo koncentracijo  $\text{Dy}^{3+}$ .

Tako smo adsorpcijo izvedli pri eksperimentalnih pogojih za  $\text{Tb}^{3+}$ :  $c_{\text{ads},0} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $m_{\text{ND}} = 3 \text{ mg}$ ,  $t_{\text{ad}} = 120 \text{ min}$ ,  $T_{\text{ad}} = 25^\circ\text{C}$  oziroma za  $\text{Dy}^{3+}$ :  $c_{\text{ads},0} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $m_{\text{ND}} = 6 \text{ mg}$ ,  $t_{\text{ad}} = 120 \text{ min}$ ,  $T_{\text{ad}} = 25^\circ\text{C}$ , določenih s pomočjo tabele 4-2 in tabele 4-6. Pri teh eksperimentalnih pogojih smo zaradi primerjave maksimalnih vrednosti adsorpcijskih kapacitet in s tem določitve najučinkovitejšega adsorbenta izvedli adsorpcije  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+}$  na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce, tabela 4-10.

Tabela 4-10. Adsorpcijske kapacitete  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+}$  na novo sintetizirane nanodelce

Nanodelci	Adsorpcijska kapaciteta	
	$\text{Tb}^{3+}$	$\text{Dy}^{3+}$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$	46,5 mg/g	23,2 mg/g

Iz tabele 4-10 je razvidno, da novo sintetizirani  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  omogočajo največjo adsorpcijo  $\text{Tb}^{3+}$ , in sicer 46,5 mg/g, medtem ko znaša največja adsorpcijska kapaciteta za  $\text{Dy}^{3+}$  23,2 mg/g.

Dosežene adsorpcijske kapacitete za  $Tb^{3+}$  in  $Dy^{3+}$  z novo sintetiziranimi  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci so primerljive adsorpcijskim kapacitetam, dobljenim z drugimi adsorbenti oziroma z drugimi magnetnimi nanodelci [29][34][41][42]. Primerjava rezultatov adsorpcije  $Tb^{3+}$  in  $Dy^{3+}$  na magnetne nanodelce je prikazana v tabeli 4-11.

Tabela 4-11. Primerjava rezultatov adsorpcije  $Tb^{3+}$  in  $Dy^{3+}$  z literaturo

RZE <sup>3+</sup>	Nanomaterial	Adsorpcijska kapaciteta (mg/g)	Kinetični model	Adsorpcijska izoterma	Vir
$Tb^{3+}$	$\text{Fe}^\circ\text{@SiO}_2\text{@PA/SiO}_2(\text{DTPA})$	1,4	psevdo drugega reda	/	[41]
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$	<b>46,5</b>	<b>psevdo drugega reda</b>	<b>Temkin</b>	
$Dy^{3+}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{citosan}(\text{DETA})$	51,5	psevdo drugega reda	Langmuir	[34]
	$\text{Fe}^\circ\text{@SiO}_2\text{@PA/SiO}_2(\text{DTPA})$	1,9	psevdo drugega reda	Langmuir	[41]
	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}_{18}\text{@citosan}(\text{DETA})$	28,3	psevdo drugega reda	Langmuir	[42]
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$	<b>23,2</b>	<b>psevdo drugega reda</b>	<b>Temkin</b>	

Iz primerjave je razvidno, da so novo sintetizirani  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci glede na kapaciteto adsorpcije odlični adsorbenti za  $Tb^{3+}$ , prav tako so uspešni za adsorpcijo  $Dy^{3+}$  iz vodnih raztopin. Adsorpcija  $Tb^{3+}$  in  $Dy^{3+}$  sledi kinetičnemu modelu psevdo drugega reda ne glede na adsorbent. Adsorpcija  $Tb^{3+}$  in  $Dy^{3+}$  z adsorbenti, objavljenimi v literaturi, praviloma ustreza Langmuirjevi adsorpcijski izotermi, medtem ko z novo sintetiziranimi  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci ustreza Temkinovi adsorpcijski izotermi. Glede na uspešnost adsorpcije in enostavnost oziroma odlično ponovljivost sinteze nanodelcev, lahko zaključimo, da so novi  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci odlični adsorbenti za odstranjevanje  $Tb^{3+}$  in  $Dy^{3+}$  iz vodnih raztopin.

#### 4.6 Desorpcija RZE<sup>3+</sup> in možnost ponovne uporabe RZE/nanodelcev

Izvedeni eksperimenti desorpcije  $Tb^{3+}$  in  $Dy^{3+}$  s površine  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev pri sobni temperaturi so pokazali, da reakcija sistema  $Tb^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  oziroma  $Dy^{3+}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  z 0,1 M HCl in z 0,5 M HNO<sub>3</sub> omogoča le 5 % učinkovitost desorpcije  $q_{\text{de},\%}$  in 5 % učinkovitost regeneracije  $q_{\text{reg},\%}$ . Glede na dobljene rezultate pri izbranih eksperimentalnih pogojih in glede na rezultate, objavljene v literaturi [31], lahko sklepamo, da obstajajo močne vezi med adsorbenti in adsorbati, torej med  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci in  $Tb^{3+}$  in  $Dy^{3+}$ . Nizka učinkovitost desorpcije pri izbranih eksperimentalnih pogojih ne omogoča ponovne uporabe RZE oziroma nanodelcev. Vendar pa je potrebno poudariti, da bi lahko bila učinkovitost desorpcije  $Tb^{3+}$  in  $Dy^{3+}$  s površine sintetiziranih nanodelcev  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  učinkovita pri drugih eksperimentalnih pogojih (pH, temperatura, koncentracija reaktantov) in z drugimi reaktanti ter bi tako lahko ponovno uporabili tako  $Tb^{3+}$  in  $Dy^{3+}$  kakor tudi  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce.



## 5 Zaključek

V okviru magistrske naloge smo uspešno sintetizirali nove  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce za adsorpcijo  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+}$  iz vodnih raztopin.

Novi  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci imajo magnetno jedro iz maghemita  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ki je elektrostatsko stabilizirano z  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Lupina, ki obdaja maghemitno jedro, je iz  $\text{SiO}_2$  in funkcionalizirana z amino skupinami iz APTMS.

Lastnosti postopoma sintetiziranih magnetnih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev smo analizirali glede na strukturo in sestavo, termogravimetrijo, morfologijo, površino in magnetne lastnosti z uporabo karakterizacijskih metod FT-IR, PT, XRD, TGA, TEM/EDXS, BET, DLS in VSM.

Uspešnost stabilizacije z  $\text{NH}_4\text{OH}$ , lupine  $\text{SiO}_2$  in funkcionalizacije z  $\text{NH}_2$  iz APTMS magnetnih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev je potrjena s spektroskopijo FT-IR. Za vsake postopoma sintetizirane nanodelce so vidne ustrezne funkcionalne skupine. Na primer, spektri FT-IR dokazujejo s prisotnostjo Fe–O vezi uspešno sintezo magnetnega  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  jedra, s prisotnostjo  $\text{NH}_4^+$  skupine uspešno stabilizacijo v bazičnem mediju, s prisotnostjo Si–O–Si in Si–H vezi tvorbo uspešne  $\text{SiO}_2$  lupine in s prisotnostjo N–H,  $\text{CH}_2\text{-NH}_2$  in  $\text{NH}_2$  funkcionalizacijo z APTMS.

Potenciometrična titracija potrjuje prisotnost amino skupina na površini nanodelcev  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ , in sicer znaša množina funkcionaliziranih amino skupin 0,0448 mmol/g.

Rezultati analize XRD potrjujejo kristalno zgradbo  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev z razdaljo med kristalnimi ravninami 0,252 nm, z mrežno konstanto 0,8358 nm in s povprečno velikostjo nanodelcev  $(19,1 \pm 3,3)$  nm.

Rezultati analize TGA postopoma sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev kažejo na prisotnost funkcionalnih skupin na površini nanodelcev preko analize izgube mase pri segrevanju nanodelcev. Največja izguba mase je razvidna pri segrevanju nanodelcev  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$ . Izmerjena izguba mase v višini 4,7 % pri segrevanju do 180 °C ustreza uparjanju absorbirane vlage in  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Nadaljnja 12,1 % izguba mase pri segrevanju do 700 °C pa je posledica odstranitve  $\text{NH}_2$  amino skupin s površine nanodelcev in krekingu preostalih siloksanskih skupin Si–O–Si.

Rezultati analize TEM kažejo relativno sferično morfologijo  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev, premera od 15 nm do 20 nm, medtem ko je premer  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev večji od 50 nm. Spekter EDXS z elementarno sestavo Fe, O, N, Si in C potrjuje tako maghemitno jedro,  $\text{SiO}_2$  lupino in funkcionalizacijo z amino skupinami.

Specifična površina sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev je  $11,98\text{ m}^2/\text{g}$ , ocenjena velikost  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev z analizo BET znaša  $15,5\text{ nm}$ , kar se dokaj dobro ujema z velikostjo nanodelcev, dobljeno z analizo XRD in ocenjeno velikostjo z analizo TEM. Specifična površina sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@ \text{SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev znaša  $6,41\text{ m}^2/\text{g}$ , ocenjen premer nanodelcev pa je  $53,5\text{ nm}$ .

Rezultati analize DLS potrjujejo učinkovitost tvorbe maghemitnih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev, tvorbe lupine  $\text{SiO}_2$  okrog stabiliziranega maghemitnega  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  jedra, torej  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@ \text{SiO}_2$  nanodelcev in učinkovitost funkcionalizacije z APTMS, torej  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@ \text{SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev. Za vse omenjene sintetizirane nanodelce so izmerjene izoelektrične točke, in sicer je za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce izoelektrična točka pri pH 6,1; za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@ \text{SiO}_2$  nanodelce pri pH 2,4 in za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@ \text{SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce je izoelektrična točka pri pH 9,5. Vrednost  $\zeta$ -potenciala za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce je višja od  $+30\text{ mV}$  pri pH  $< 4,2$ , kar pomeni, da so  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelci stabilni v koloidni raztopini pri pH  $< 4,2$ .  $\text{SiO}_2$  lupina okrog stabiliziranega maghemitnega jedra poveča kemično stabilnost nanodelcev in s tem možnosti širše uporabe v bio-aplikacijah. Prisotnost amino skupin na površini  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@ \text{SiO}_2$  nanodelcev stabilizira koloidno suspenzijo. Analiza DLS kaže, da je stabilnost novo sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@ \text{SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev zadovoljiva, saj so vrednosti  $\zeta$ -potenciala večje od  $+30\text{ mV}$  pri pH  $< 4,5$  in manjše od  $-30\text{ mV}$  pri pH  $> 12$ .

Analiza VSM kaže zmanjšanje masne magnetizacije nasičenja z vrednosti  $53,79\text{ emu/g}$  v primeru  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev na vrednost  $30,94\text{ emu/g}$  v primeru funkcionaliziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@ \text{SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev. Nizke vrednosti koercitivnosti in remanentne magnetizacije so ugodne z vidika uporabe nanodelcev, zato so novo sintetizirani  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@ \text{SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci primerni adsorbenti za odstranjevanje  $\text{RZE}^{3+}$  iz vodnih raztopin z uporabo zunanjega magnetnega polja.

Postavljene hipoteze v okviru magistrske naloge so potrjene, in sicer:

- sinteze magnetnih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , stabiliziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ , obdanih z lupino  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@ \text{SiO}_2$  in funkcionaliziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@ \text{SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev se razlikujejo po vstopnih kemikalijah, reakcijskih pogojih, stabilizaciji in funkcionalizaciji, kar vpliva na različne lastnosti nanodelcev, ovrednotene z metodami karakterizacije,
- magnetni  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@ \text{SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci so učinkoviti za adsorpcijo  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+}$  zaradi enostavne separacije nanodelcev z zunanjim magnetnim poljem,
- učinkovitost adsorpcije in adsorpcijska kapaciteta  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+}$  sta odvisni od pogojev adsorpcije, torej od začetne koncentracije  $\text{RZE}^{3+}$ , mase nanodelcev, temperature adsorpcije in časa poteka adsorpcije, adsorbenta in adsorbata ( $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+}$ ).

Učinkovitost  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@ \text{SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev kot adsorbenta za adsorpcijo  $\text{RZE}^{3+}$  iz vodnih raztopin potrjuje maksimalna adsorpcijska kapaciteta, ki znaša  $46,5\text{ mg/g}$  za  $\text{Tb}^{3+}$  in  $23,2\text{ mg/g}$  za  $\text{Dy}^{3+}$  pri optimalnih eksperimentalnih pogojih. Adsorpcija  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+}$  sledi kinetičnemu modelu psevdodrugega reda in ustreza Temkinovi adsorpcijski izotermi. Prikazana je tudi desorpcija  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+}$  s površine  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}@ \text{SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev z uporabo  $0,5\text{ M HNO}_3$  z možnostjo recikliranja nanodelcev in  $\text{RZE}^{3+}$ .

Rezultati adsorpcije kakor tudi enostavna in odlična ponovljivost sinteze nanodelcev kažejo, da so novi  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci odlični adsorbenti za odstranjevanje  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{Dy}^{3+}$  iz vodnih raztopin.

Za potrditev uporabe novo sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev za adsorpcijo različnih  $\text{RZE}^{3+}$  iz vodnih raztopin ter za recikliranje tako nanodelcev kot  $\text{RZE}^{3+}$  bi bile potrebne v prihodnje še raziskave (i) vpliva pH na adsorpcijo, (ii) adsorpcije/desorpcije preostalih  $\text{RZE}^{3+}$  z novo sintetiziranimi nanodelci, (iii) vpliva različnih reagentov na desorpcijo ter možnosti ponovne uporabe nanodelcev in  $\text{RZE}^{3+}$ , in (iv) vpliva sterično in elektrosterično stabiliziranih nanodelcev na adsorpcijo  $\text{RZE}^{3+}$  ter primerjava z rezultati adsorpcije, dobljenih z elektrostatično stabilizacijo.





## 6 Literatura

- [1] Anastopoulos I., Bhatnagar A., Lima E. C. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids* 221, 954–962, 2016.
- [2] Jenkins S. B. *Nanoporous materials: Types, properties and uses*. Nova Science Publishers, 2010.
- [3] Wang F., Zhao J., Pan F., Zhou H., Yang X., Li W., Liu H. Adsorption properties toward trivalent rare earths by alginate beads doping with silica. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52, 3453–3461, 2013.
- [4] Wang F., Zhao J., Pan F., Zhou H., Yang X., Li W., Liu H. O-carboxymethyl chitosan entrapped by silica: preparation and adsorption behaviour toward neodymium (III) ions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 88, 317–325, 2013.
- [5] Roshni V., Ottoor D. Synthesis of carbon nanoparticles using one step green approach and their application as mercuric ion sensor. *Journal of Luminescence* 161, 117–122, 2015.
- [6] Younis A. M., Kolesnikov A. V., Desyatov A. V. Efficient removal of La(III) and Nd(III) from aqueous solutions using carbon nanoparticles. *American Journal of Analytical Chemistry* 5, 1273-1284, 2014.
- [7] Wang M., Li X., Hua W., Shen L., Yu X., Wang X. Electrospun poly(acrylic acid)/silica hydrogel nanofibers scaffold for highly efficient adsorption of lanthanide ions and its photoluminescence performance. *ACS Applied Materials & Interfaces* 8, 23995–24007, 2016.
- [8] Topel S. D., Legaria E. P., Tiseanu C., Rocha J., Nedelec J. M., Kessler V. G., Seisenbaeva G. A. Hybrid silica nanoparticles for sequestration and luminescence detection of trivalent rare-earth ions ( $Dy^{3+}$  and  $Nd^{3+}$ ) in solution. *Journal of Nanoparticle Research* 16:2783, 1–17, 2014.
- [9] Legaria E. P. *Hybrid nanoadsorbents for extraction and separation of rare earth elements in solution*. Licentiate Thesis. Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, 2016.
- [10] Awual R., Alharthi N. H., Okamoto Y., Karim M. R., Halim E., Hasan M., Rahman M. M., Islam M., Khaleque A., Sheikh C. Ligand field effect for dysprosium(III) and lutetium(III) adsorption and EXAFS coordination with novel composite nanomaterials. *Chemical Engineering Journal* 320, 427–435, 2017.

- [11] Dupont D., Brullot W., Bloemen M., Verbiest T., Binnemans K. Selective uptake of rare earths from aqueous solutions by EDTA functionalized magnetic and nonmagnetic nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces* 6, 4980–4988, 2014.
- [12] Shiri-Yekta Z., Yaftian M. R., Nilchi A. Silica nanoparticles modified with a Schiff base ligand: An efficient adsorbent for Th(IV), U(VI) and Eu(III) ions. *Korean Journal of Chemical Engineering* 30 (8), 1644–1651, 2013.
- [13] Ghorbanloo M., Monfared H. H., Janiak C. The catalytic function of a silica gel-immobilized Mn(II)-hydrazide complex for alkene epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Molecular Catalysis: Chemical* 345, 12–20, 2011.
- [14] Roosen J., Spooren J., Binnemans K. Adsorption performance of functionalized chitosan-silica hybrid materials toward rare earths. *Journal of Material Chemistry A* 2, 19415–19426, 2014.
- [15] Roosen J., Binnemans K. Adsorption and chromatographic separation of rare earths with EDTA- and DTPA-functionalized chitosan biopolymers. *Journal of Materials Chemistry A* 2, 1530–1540, 2014.
- [16] Repo E., Warchoł J. K., Bhatnagar A., Sillanpää M. Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan-silica hybrid materials. *Journal of Colloid and Interface Science* 358, 261–267, 2011.
- [17] Roosen J., Roosendael S. V., Borra C. R., Gerven T. V., Mullens S., Binnemans K. Recovery of scandium from leachates of Greek bauxite residue by adsorption on functionalized chitosan–silica hybrid materials. *Green Chemistry* 18, 2005–2013, 2016.
- [18] Rosca I. D., Watari F., Uo M., Akasaka T. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon* 43, 3124–3131, 2005.
- [19] Koochaki-Mohammadpour S. M. A., Torab-Mostaedi M., Talebizadeh-Rafsanjani A., Naderi-Behdani F. Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of lanthanum and dysprosium on oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Dispersion Science and Technology* 35 (2), 244–254, 2014.
- [20] Iftekhhar S., Srivastava V., Sillanpää M. Enrichment of lanthanides in aqueous system by cellulose based silica nanocomposite. *Chemical Engineering Journal* 320, 151–159, 2017.
- [21] Gargari J.E., Kalal H.S., Shakeri A., Khnachi A. Synthesis and characterization of silica/polyvinyl imidazole/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> coreshell nanoparticles as recyclable adsorbent for

- efficient scavenging of Sm(III) and Dy(III) from water. *Journal of Colloid and Interface Science* 505, 745–755, 2017.
- [22] Gok C. Neodymium and samarium recovery by magnetic nano-hydroxyapatite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 301, 641–651, 2014.
- [23] Feng Y., Gong J. L., Zeng G. M., Niu Q. Y., Zhang H. Y., Niu C. G., Deng J. H., Yan M. Adsorption of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chemical Engineering Journal* 162, 487–494, 2010.
- [24] Dong L., Zhu Z., Qiu Y., Zhao J. Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent. *Chemical Engineering Journal* 165, 827–834, 2010.
- [25] Sricharoen P., Limchoowong N., Areerob Y., Nuengmatcha P., Techawonstien S., Chanthai S. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/hydroxyapatite/graphene quantum dots as a novel nano-sorbent for preconcentration of copper residue in Thai food ingredients: Optimization of ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction. *Ultrasonics Sonochemistry* 37, 83–93, 2017.
- [26] Miraoui A., Didi M. A., Villemin D. Neodymium(III) removal by functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 307, 963–971, 2016.
- [27] Ashour R. M., Abdel-Khalek A., Ali M. M., Abdel-Magied F. Adsorption of La<sup>3+</sup> and Gd<sup>3+</sup> using magnetic iron oxide nanoparticles: Mechanistic and kinetic study. *Chemical Technology: An Indian Journal* 11 (3), 100–108, 2016.
- [28] Ashour R. M., Abdel-Magied A. F., Abdel-Khalek A. A., Helaly O.S., Ali M.M. Preparation and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles functionalized by L-cysteine: Adsorption and desorption behavior for rare earth metal ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 3114–3121, 2016.
- [29] Ashour R. M., El-Sayed R., Abdel Magied A. F., Abdel Khalek A. A., Ali M. M., Forberg K., Uheida A., Muhammed M., Dutta J. Selective separation of rare earth ions from aqueous solution using functionalized magnetite nanoparticles: kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 327, 286–296, 2017.
- [30] Yesiller S. U., Eroğlu A. E., Shahwan T. Removal of aqueous rare earth elements (REEs) using nano-iron based materials. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19, 898–907, 2013.

- [31] Dubey S. S., Grandhi S. Sorption studies of yttrium (III) ions on nano maghemite. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 4719–4730, 2016.
- [32] Galhoum A. A., Mahfouz M. G., Abdel-Rehem S. T., Gomaa N. A., Atia A. A., Vincent T., Guibal E. Cysteine-functionalized chitosan magnetic nano-based particles for the recovery of light and heavy rare earth metals: uptake kinetics and sorption isotherms. *Nanomaterials* 5, 154–179, 2015.
- [33] Mahfouz M. G., Galhoum A. A., Gomaa N. A., Abdel-Rehem S. S., Atia A. A., Vincent T., Guibal E. Uranium extraction using nano-based particles of diethylenetriamine-functionalized chitosan: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 262, 198–209, 2015.
- [34] Galhoum A. A., Mahfouz M. G., Abdel-Rehem S. T., Gomaa N. A., Atia A. A., Vincent T., Guibal E. Diethylenetriamine-functionalized chitosan magnetic nanobased particles for the sorption of rare earth metal ions [Nd(III), Dy(III) and Yb(III)]. *Cellulose* 22, 2589–2605, 2015.
- [35] Wu D., Zhu C., Chen Y., Zhu B., Yang Y., Wang Q., Ye W. Preparation, characterization and adsorptive study of rare earth ions using magnetic GMZ bentonite. *Applied Clay Science* 62–63, 87–93, 2012.
- [36] Qiu S., Zhao Z., Sun X. Development of magnetic silica hybrid material with P507 for rare earth adsorption. *Journal of Chemical & Engineering Data* 62, 469–476, 2017.
- [37] Dupont D., Luyten J., Bloemen M., Verbiest T., Binnemans K. Acid-stable magnetic core–shell nanoparticles for the separation of rare earths. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, 15222–15229, 2014.
- [38] Wu D, Sun Y., Wang Q. Adsorption of lanthanum (III) from aqueous solution using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester-grafted magnetic silica nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials* 260, 409–419, 2013.
- [39] Basualto C., Gaete J., Molina L., Valenzuela F., Yañez C., Marco J. F. Lanthanide sorbent based on magnetite nanoparticles functionalized with organophosphorus extractants. *Science and Technology of Advanced Materials* 16, 1–9, 2015.
- [40] Almeida S. N., Toma H. E. Neodymium(III) and lanthanum(III) separation by magnetic nanohydrometallurgy using DTPA functionalized magnetite nanoparticles. *Hydrometallurgy* 161, 22–28, 2016.

- [41] Zhang H., McDowell R. G., Martin L. R., Qiang Y. Selective extraction of heavy and light lanthanides from aqueous solution by advanced magnetic nanosorbents. *Applied Materials & Interfaces* 8, 9523–9531, 2016.
- [42] Liu E., Zheng X., Xu X., Zhang F., Liu E., Wang Y., Li C., Yan Y. Preparation of diethylenetriamine-modified magnetic chitosan nanoparticles for adsorption of rare-earth metal ions. *New Journal of Chemistry* 41, 7739–7750, 2017.
- [43] Yang S., Zong P., Ren X., Wang Q., Wang X. Rapid and highly efficient preconcentration of Eu(III) by core–shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@humic acid magnetic nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces* 4, 6891–6900, 2012.
- [44] Charalampides G., Vatalis K. I., Apostolos B., Ploutarch-Nikolas B. Rare earth elements: Industrial applications and economics dependency of Europe. *Procedia Economics and Finance* 24, 126–135, 2015.
- [45] Migaszewska Z. M., Gałuszka A. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45, 429–471, 2015.
- [46] Klinger J. M. A historical geography of rare earth elements: From discovery to the atomic age. *The extractive Industries and Society* 2, 572–580, 2015.
- [47] Zepf V. *Rare earth elements. A new approach to the nexus of supply, demand and use: Exemplified along the use of neodymium in permanent magnets*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013.
- [48] Drogenik M. *Splošna in anorganska kemija*. Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemisko tehnologijo, Maribor, 2013.
- [49] Zhan W., Guo Y., Gong X., Guo Y., Wang Y., Lu G. Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis. *Chinese Journal of Catalysis* 35, 1238–1250, 2014.
- [50] Borges de Lima I., Filho W. L. *Rare earths industry. Technological, economic, and environmental implications*. Amsterdam: Elsevier, 2016.
- [51] Chakhmouradian A. R., Wall F. Rare earth elements: Minerals, Mines, Magnets. *Elements* 8, 333–340, 2012.
- [52] Gonzalez V., Vignati D. A. L., Leyval C., Giamberini L. Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry? *Environmental International* 71, 148–157, 2014.

- [53] Tunsu C., Petranikova M., Gergorić M., Ekberg C., Retegan T. Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. *Hydrometallurgy* 156, 239–258, 2015.
- [54] USGS. *Mineral commodity summaries 2017*. Virginia: U. S. Geological Survey, 2017.
- [55] Ebner J. *Europe's rare earth dependence on China*. EIAS Briefing Paper, European Institute for Asian Studies, 2014.
- [56] Zhou B., Li Z., Zhao Y., Zhang C., Wei Y. Rare earth elements supply vs. clean energy technologies: New problems to be solve. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 32 (4), 29–44, 2016.
- [57] Huang X., Zhang G., Pan A., Chen F., Zheng C. Protecting the environment and public health from rare earth mining. *Earth's future* 4 (11), 532–535, 2016.
- [58] Pagano G., Aliberti F., Guida M., Oral R., Siciliano A., Trifuoggi M., Tommasi F. Rare earth elements in human and animal health: State of art and research priorities. *Environmental Research* 142, 215–220, 2015.
- [59] Pagano G., Guida M., Tommasi F., Oral R. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements – Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 115, 40–48, 2015.
- [60] Rim K. T. Effects of rare earth elements on the environment and human health: A literature review. *Toxicology and Environmental Health Sciences* 8 (3), 189–200, 2016.
- [61] Haque N., Hughes A., Lim S., Vernon C. Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. *Resources* 3, 614–635, 2014.
- [62] Binnemans K., Jones P. T. Rare earths and the balance problem. *Journal of Sustainable Metallurgy* 1, 29–38, 2015.
- [63] Smith Y. R., Kumar P., McLennan J. D. On the extraction of rare earth elements from geothermal brines. *Resources* 6 (39), 1–16, 2017.
- [64] Shen L., Wu N., Zhong S., Gao L. Overview on China's rare earth industry restructuring and regulation reforms. *Journal of Resources and Ecology* 8 (3), 2013–222, 2017.
- [65] Zhang S. On problem in rare earth exports of China and countermeasures. *International Business and Management* 6 (1), 21–25, 2013.

- [66] Sadri F., Nazari A. M., Ghahreman A. A review on the cracking, baking and leaching processes of rare earth element concentrates. *Journal of rare earths* 35 (8), 739–752, 2017.
- [67] Yang Y., Walton A., Sheridan R., Güth K., Gauss R., Gutfleisch O., Buchert M., Steenari B. M., Gerven T., Jones P. T., Binnemans K. REE recovery end-of-life NdFeB permanent magnet scrap: A critical review. *Journal of Sustainable Metallurgy* 3, 122–149, 2017.
- [68] ERECON. *Strengthening the European rare earths supply-chain*. Challenges and policy options. A report by the European Rare Earths Competency Network, 2015.
- [69] Tsamis A., Coyne M. *Recovery of rare earths from electronic wastes: An opportunity for high-tech SMEs*. Directorate general for internal policies. EU Policy department A: Economic and scientific policy, 2015.
- [70] Golev A., Scott M., Erskine P. D., Ali A. H., Ballantyne G. R. Rare earths supply chains; Current status, constraints and opportunities. *Resources Policy* 41, 52–59, 2014.
- [71] Panayotova M., Panayotov V. Review of methods for the rare earth metals recycling. *Mining and Mineral Processing* 55, 142–147, 2012.
- [72] Ali A. H. Social and environmental impact of the rare earth industries. *Resources* 3, 123–134, 2014.
- [73] Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B., Gerven T. V., Yang Y., Walton A., Buchert M. Recycling of rare earths: A critical review. *Journal of Cleaner Production* 51, 1–22, 2013.
- [74] Voncken J. H. L. *Rare earth elements: An introduction*. Springer Verlag, 2016.
- [75] Peelman S., Sun Z.H.I. Sietsma J., Yang Y. *Leaching of rare earth elements: Past and present*. ERES2014: European rare earth resources Conference 446–456, 2014.
- [76] Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B., Gerven T. V., Pontikes Y. Towards zero-waste valorization of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review. *Journal of Cleaner Production* 99, 17–38, 2015.
- [77] Gutiérrez-Gutiérrez S. C., Coulon F., Jiang Y., Wagland S. Rare earth elements and critical metal content of extracte landfilled material and potential recovery opportunities. *Waste Management* 42, 128–136, 2015.

- [78] Bian Y., Guo S., Jiang L., Liu J., Tang K., Ding W. Recovery of rare earth elements from NdFeB magnet by VIM-HMS method. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4, 810–818, 2016.
- [79] Bünzli J. C. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. John Wiley & Sons, 2013.
- [80] Cong L., Jin H., Fitsos P., McIntyre T., Yih Y., Zhao F., Sutherland J. W. Modeling the value of rare earth permanent magnets at end-of-life. *Procedia CIRP* 29, 680685, 2015.
- [81] Cui H., Anderson C. G: Literature review of hydrometallurgical recycling of printed circuit boards (PCBs). *Journal of Advanced Chemical Engineering* 6 (1), 1–12, 2016.
- [82] EC. *Directive 2006/66/EC of the European Parliament of the Council on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC*. Official Journal of the European Union, 2012.
- [83] EC. *Report on critical raw materials for the EU. Report of the ad-hoc Working Group on defining critical raw materials*. European Commission, 2014a.
- [84] EC, *COM(2014) 397 final*. Proposal for a Directive of the European parliament and of the council amending Directives 2008/98/EC on waste, 94/62/EC on packaging and packaging waste, 1999/31/EC on the landfill of waste, 2000/53/EC on end-of-life vehicles, 2006/66/EC on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators, and 2012/19/EU on waste electrical and electronic equipment, 2014b.
- [85] Rollat A., Guyonnet D., Planchon M., Tuduri J. Prospective analysis of the flows of certain rare earths in Europe at the 2020 horizon. *Waste Management* 49, 427–436, 2016.
- [86] Farella F., Innocenzi V., Maggiore F. Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. *Resources, Conservation and Recycling* 108, 10–20, 2016.
- [87] Lixandru A., Venkatesan P., Jönsson C., Poenaru I., Hall B., Yang Y., Watson A., Güth K., Gauss R., Gutfleisch O. Identification and recovery of rare-earth permanent magnets from waste electrical and electronic equipment. *Waste Management* 68, 482–489, 2017.
- [88] Tansel B. From electronic consumer products to e-waste: Global outlook, waste quantities, recycling challenges. *Environment International* 98, 35–45, 2017.



- [89] Hu A. H., Kuo C. H., Huang L. H., Su C. C. Carbon footprint assessment of recycling technologies for rare earth elements: A case study of recycling yttrium and europium from phosphor. *Waste Management* 60, 765–774, 2017.
- [90] Innocenzi V., Ippolito N. M., Michelis I. D., Medici F., Veglio F. A hydrometallurgical process for the recovery of terbium from fluorescent lamps: Experimental design, optimization of acid leaching process and process analysis. *Journal of Environmental Management* 184, 552–559, 2016.
- [91] Lederer F. L., Curtis S. B., Bachmann S., Dunnbar W. S., MacGillvray R. T. A. Identification of lanthanum – specific peptides for future recycling of rare earth elements from compact fluorescent lamps. *Biotechnology and Bioengineering* 114 (5), 1016–1024, 2017.
- [92] Loy S. V., Binnemans K., Gerven T. V. Recycling of rare earths from lamp phosphor waste: Enhanced dissolution of  $\text{LaPO}_4: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  by mechanical activation. *Journal of Cleaner Production* 156, 226–234, 2017.
- [93] Ruiz–Mercado G. J., Gonzales M. A., Smith R. L., Meyer D. E. A conceptual chemical process for the recycling of Ce, Eu, and Y from LED flat panel displays. *Resources, Conservation & Recycling* 126, 42–49, 2017.
- [94] Song G., Yuan W., Zhu X., Wang X., Zhang C., Li J., Bai J., Wang J. Improvement in rare earth element recovery from waste trichromatic phosphors by mechanical activation. *Journal of Cleaner Production* 151, 361–370, 2017.
- [95] Yang X., Zhang J., Fang X. Rare earth element recycling from waste nickel-metal hydride batteries. *Journal of Hazardous Materials* 279, 384–388, 2014.
- [96] Abbasalizadeh A., Mafliet A., Seetharaman S., Sietsma J., Yang Y. Electrochemical recovery of rare earth elements from magnets: Conversion of rare earth based metals into rare earth fluorides in molten salts. *Material Transactions* 58 (3), 400–405, 2017.
- [97] Högberg S., Holboll J., Mijatovic N., Jensen B. B., Bendixen F. B. Direct reuse of rare earth permanent magnets – coating integrity. *IEEE Transaction on Magnetics* 53 (4), 1–9, 2017.
- [98] Schulze R., Buchert M. Estimates of global REE recycling potentials from NdFeB magnet material. *Resources, Conservation and Recycling* 113, 12–27, 2016.
- [99] Ogata T., Narita H., Tanaka M. Adsorption mechanism of rare earth elements by adsorbents with diglycolamic acid ligands. *Hydrometallurgy* 163, 156–160, 2016.

- [100] Wang J., Wang X., Song Y., Wang J., Zhang C., Chang C., Yan J., Qiu L., Wu M., Guo Z. A platinum anticancer theranostic agent with magnetic targeting potential derived from maghemite nanoparticles. *Chemical Science* 4, 2605–2612, 2013.
- [101] Akahori T., Miyamoto Y., Saeki T., Okamoto M., Okabe T. H. Optimum conditions for extracting rare earth metals from waste magnets by using molten magnesium. *Journal of Alloys and Compounds* 703, 337–343, 2017.
- [102] Li C., Zhuang Z., Huang F., Wu Z., Hong Y., Lin Z. Recycling rare earth elements from industrial wastewater with flowerlike nano-Mg(OH)<sub>2</sub>. *ACS Applied Materials & Interfaces* 5, 9719–9725, 2013.
- [103] Legaria E. P., Rocha J., Tai C. W., Kessler V. G., Seisenbaeva G. A. *Unusual seeding mechanism for enhanced performance in solidphase magnetic extraction of Rare Earth Elements*. Scientific Report 7:43740, 1–13, 2017.
- [104] Ramasamy D. L., Repo E., Srivastava V., Sillanpää M. Chemically immobilized and physically adsorbed PAN/acetylacetone modified mesoporous silica for the recovery of rare earth elements from the waste water-comparative and optimization study. *Water Research* 114, 264–276, 2017.
- [105] Zhu Y., Zheng Y., Wang A. Preparation of granular hydrogel composite by the redox couple for efficient and fast adsorption of La(III) and Ce(III). *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3, 1416–1425, 2015.
- [106] Zhu Y., Zheng Y., Wang A. A simple approach to fabricate granular adsorbent for adsorption of rare elements. *International Journal of Biological Macromolecules* 72, 410–420, 2015.
- [107] Chen W., Wang L., Zhuo M., Wang Y., Fu S., Li Y., Wu S. Reusable colloidal graphene oxide suspensions combined with dialysis bags for recovery of trace Y(III) from aqueous solutions. *RCS Advances* 4, 58778–58787, 2014.
- [108] Demir S., Brune N. K., Humbeck J. F. V., Mason J. A., Plakhova T. V., Wang S., Tian G., Minasian S. G., Tyliczszak T., Yaita T., Kobayashi T., Kalmykov S. N., Shiwaku H., Shuh D. K., Long J. R. Extraction of lanthanide and actinide ions from aqueous mixtures using carboxylic acid-functionalized porous aromatic framework. *ACS Central Science* 2, 253–265, 2016.
- [109] Gladysz-Płaska A., Majdan M., Grabias E. Adsorption of La, Eu and Lu on raw and modified red clay. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 301, 33–40, 2014.

- [110] Ogata T., Narita H., Zanaka M. Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid. *Hydrometallurgy* 152, 178–182, 2015.
- [111] Wang F., Wang W., Zhu Y., Wang A. Evaluation of Ce(III) and Gd(III) adsorption from aqueous solution using CTS-g-(AA-co\_SS)/ISC hybrid hydrogel adsorbent. *Journal of Rare Earths* 35 (7), 697–708, 2017.
- [112] Ramasamy D. L., Khan S., Repo S., Sillanpää M. Synthesis of mesoporous and microporous amine and non-amine functionalized silica gels for the application of rare earth elements (REE) recovery from the waste water-understanding the role of pH, temperature, calcination and mechanism in Light REE and Heavy REE separation. *Chemical Engineering Journal* 322, 56–65, 2017.
- [113] Melnyk I. V., Goncharyk V. P., Stolyarchuk N. V., Kozhara L. I., Lunochkina A. S., Alonso B., Zub Y. L. Dy(III) sorption from water solutions by mesoporous silicas functionalized with phosphonic acid groups. *Journal of Porous Materials* 19, 579–585, 2012.
- [114] Bunina Z. Y., Bryleva K., Yurchenko O., Belikov K. Sorption materials based on ethylene glycol dimethacrylic acid copolymers for rare earth elements extraction from aqueous solutions. *Adsorption Science & Technology* 35 (5–6), 545–559, 2017.
- [115] Naser A. A., El-deen G. E. S., Bhran A. A., Metwally S. S., El-Kamash A. M. Elaboration of impregnated composite for sorption of europium and neodymium ions from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 32, 264–272, 2015.
- [116] Liatsou I., Efstathiou M., Pashalidis I. Adsorption of trivalent lanthanides by marine sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 304, 41–45, 2015.
- [117] Delrish E., Khanchi A., Outokesh M., Tyyebi A., Tahvildary K. Study on the adsorption of samarium and gadolinium ions by a biopolymer microcapsules containing DEHPA/TOPO extract. *Journal of Applied Chemical Research* 8 (2), 61–69, 2014.
- [118] Fisher A., Kara D. Determination of rare earth elements in natural water samples – A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies. *Analytica Chimica Acta* 935, 1–29, 2016.
- [119] Patra S., Roy E., Madhuri R., Sharma P. K. Removal and recycling of precious rare earth elements from wastewater samples using imprinted magnetic ordered mesoporous carbon. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5, 6910–6923, 2017.

- [120] Vollath D. *Nanomaterials: An introduction to synthesis, properties and applications*. Wiley-VCH, 2013.
- [121] Runowski M. Nanotechnology – nanomaterials, nanoparticles and multifunctional core/shell type nanostructures. *Chemik* 9, 771–779, 2014.
- [122] Bréchnignac C., Houdy P., Lahmani M. *Nanomaterials and nanochemistry*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- [123] Conradi M. Nanosilica-reinforces polymer composites. *Materials and Technology* 47, 285–293, 2013.
- [124] Sharma C. K., Sharma M., Verma O., Sharma V. Green synthesis of different nanoparticles and their potential applications in different fields – A critical review. *International Journal of Pharma and Bio Sciences* 6 (3), 555–567, 2015.
- [125] Mikhaylova M., Kim D. K., Bobrysheva N., Osmolowsky M., Semenov V., Tsakalakos T., Muhammed M. Superparamagnetism of magnetite nanoparticles: Dependence on surface modification. *Langmuir* 20 (6), 2472–2477, 2004.
- [126] Tang S. C. N. Lo I. M. C. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Research* 47, 2613–2632, 2013.
- [127] Jiang W., Lai K. L., Hu H., Zeng X. B., Lan F., Liu K. X., Wu Y., Gu Z. W. The effect of  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  molar ratio and iron salts concentration on the properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in the water/ethanol/toluene system. *Journal of Nanoparticle Research* 13, 5135–5145, 2011.
- [128] Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Elst L. V., Muller R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews* 108, 2064–2110, 2008.
- [129] Lu A. H., Salabas E. L. Schüth F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalized, and application. *Angeandte Chemie International Edition* 46, 1222–1244, 2007.
- [130] Sheng-Nan S., Chao W., Zan-Zan Zhu, Yang-Long H., Venkatraman S. S., Zhi-Chuan X. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface coating techniques for biomedical applications. *Chinese Physics B* 23 (3), 1–19, 2014.
- [131] Byranvand M. M., Kharat A. N., Fathlahi L., Beiranvand Z. M. A Review on synthesis of nano-TiO<sub>2</sub> via different methods. *Journal of nanostructures* 3, 1–9, 2013.

- [132] Gao H. Nanoscale silicon dioxide prepared by sol-gel process. *Modern Applied Science* 4 (9), 152–156, 2010.
- [133] Berijani S., Reza Ganjali M., Sereshti H., Norouzi P. A selective modified nanoporous silica as sorbent for separation and preconcentration of dysprosium in water samples prior to ICP-OES determination. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 92, 355–365, 2012.
- [134] Frančič N., Košak A., Lobnik A. Immobilization of organophosphate hydrolase on mesoporous and Stöber particles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 79, 497–509, 2016.
- [135] Alibeigi S., Vaezi M. R. Phase transformation of iron oxide nanoparticles by varying the molar ratio of  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ . *Chemical Engineering & Technology* 31(11), 1591–1596, 2008.
- [136] Blaney L. Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): Properties, synthesis, and applications. *Lehigh Review* 15, 33–81, 2007.
- [137] Abou-Hassan A., Bazzi R., Cabuil V. Multistep continuous-flow microsynthesis of magnetic and fluorescent  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  core/shell nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* 48, 7180–7183, 2009.
- [138] Ang B. C., Yaacob I. I., Nurdin I. Effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratio on maghemite-silica particulate nanocomposites. *Journal of Central South University* 20, 2954–2959, 2013.
- [139] Ang B. C., Yaacob I. I., Nurdin I. Investigation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nanocomposite by FESEM and TEM. *Journal of Nanomaterials* 2013, 1–6, 2013.
- [140] Fang C. L., Qian K., Zhu J., Wang S., Lv X., Yu S. H. Monodisperse  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{Au}$  core/shell nanocomposite spheres: Synthesis, characterization and properties. *Nanotechnology* 19, 1–7, 2008.
- [141] Gawande M B., Goswami A., Asefa T., Guo H., Biradar A. V., Peng D. L., Zboril R., Varma R. S. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chemical Society Reviews* 44, 7540–7590, 2015.
- [142] Vestal C. R., Zhang Z. J. Atom transfer radical polymerization synthesis and magnetic characterization of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{polystyrene}$  core/shell nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 124, 14312–14313, 2002.
- [143] Ding H. L., Zhang Y. X., Wang S., Xu J. M., Xu S. C., Li G. H.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  core/shell nanoparticles: The silica coating regulations with a single core for different core sizes and shell thicknesses. *Chemistry of Materials* 24, 4572–4580, 2012.

- [144] López-Ortega A., Estarder M., Salazar-Alvarez G., Roca A. G., Nogués J. Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles. *Physics Reports* 553, 1–32, 2015.
- [145] Wei S., Wang Q., Zhu J., Sun L., Lin H., Guo Z. Multifunctional composite core-shell nanoparticles. *Nanoscale* 3, 4474–4502, 2011.
- [146] Lue J. T. Physical properties of nanomaterials. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 10, 1–46, 2007.
- [147] Faraji M., Yamini Y., Rezaee M. Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. *Journal of the Iranian Chemical Society* 7 (1), 1–37, 2010.
- [148] Brinker C. J., Scherer G. W. *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Boston: Academic Press, 1990.
- [149] Hasany S. F., Ahmed I., Rajan J., Rehman A. Systematic review of the preparation techniques of iron oxide magnetic nanoparticles. *Nanoscience and Nanotechnology* 2 (6), 148–158, 2012.
- [150] Markuš S. *Sinteza nanodelcev zlitin (Cr, Cu)Ni s sol-gel metodo in oblačenje delcev*. Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo. Maribor, 2015.
- [151] Sonmez M., Georgescu M., Alexandrescu L., Gurau D., Fikai A., Fikai D., Andronescu E. Synthesis and applications of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> core-shell materials. *Current Pharmaceutical Design* 21, 1–12, 2015.
- [152] Azlina H. N., Hasnidawani J. N., Norita H., Surip S. N. Synthesis of SiO<sub>2</sub> nanostructures using sol-gel method. *Acta Physica Polonica A* 129 (4), 842–844, 2016.
- [153] Brinker C. J., Grye G. C., Hurd A. J., Ashley C. S. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films* 201, 97–108, 1991.
- [154] Guo Q., Huang D., Kou X., Cao W., Li L., Ge L., Li J. Synthesis of disperse amorphous SiO<sub>2</sub> nanoparticles via sol-gel process. *Ceramics International* 43, 192–196, 2017.
- [155] Košak A., Bauman M., Padežnik-Gomilšek J., Lobnik A. Lead(II) complexation with 3-mercaptopropyl-groups in the surface layer of silica nanoparticles: Sorption, kinetics and EXAFS/XANES study. *Journal of Molecular Liquids* 229, 371–379, 2017.
- [156] Košak A., Lobnik A., Bauman M. Adsorption of mercury(II), lead(II), cadmium(II) and zinc(II) from aqueous solutions using mercapto-modified silica particles. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 12 (2), 461–472, 2015.

- [157] Viltušnik B., Lobnik A., Košak A. The removal of Hg(II) ions from aqueous solutions by using thiol-functionalized cobalt ferrite magnetic nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 74, 199–207, 2015.
- [158] Viltušnik B., Košak A., Zub Y. L., Lobnik A. Removal of Pb(II) ions from aqueous systems using thiol-functionalized cobalt-ferrite magnetic nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 68, 365–373, 2013.
- [159] Yang H., Pi P., Cai Z. Q., Wen X., Wang X., Cheng J., Yang Z. Facile preparation of super-hydrophobic and super-oleophilic silica film on stainless steel mesh via sol-gel process. *Applied Surface Science* 256, 4095–4102, 2010.
- [160] Milea C. A., Bogatu C., Duță A. The influence of parameters in silica sol-gel process. *Engineering Sciences* 4 (53), 59–66, 2011.
- [161] Singh L. P., Bhattacharyya K., Kumar R., Mishra G., Sharma U., Singh G., Ahalawat S. Sol-gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Advances in Colloid and Interface Science* 214, 17–37, 2014.
- [162] Yong W. Y. D., Zhang Z., Cristobal G., Chin S. One-pot synthesis of surface functionalized spherical silica particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 460, 151–157, 2014.
- [163] Rahman I. A., Padavettan V., Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites – A review. *Journal of Nanomaterials* 2012, 1–15, 2012.
- [164] Raileanu M., Crisan M., Petrache C., Crisan D., Zaharescu M. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites obtained by different sol-gel routes. *Journal of Optoelectronics and Advances Materials* 5 (3), 693–698, 2003.
- [165] Morel A. L., Nikitenko S. I., Gionnet K., Wattiaux A., Lai-Kee-Him J., Labrugere C., Chevalier B., Deleris G., Petibois C., Brisson A., Simonoff M. Sonochemical approach to the synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles with tunable properties. *ACS Nano* 2 (5), 847–856, 2008.
- [166] Sia P. D. *Science and applications of Tailored Nanostructures*. One Central Press, 2017.
- [167] Teng X., Black D., Watkins N.J., Gao Y., Yang H. Platinum-maghemite core-shell nanoparticles using a sequential synthesis. *Nano Letters* 3 (2), 261–264, 2003.

- [168] Alp E., Aydogan N. A comparative study: Synthesis of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in air and N<sub>2</sub> atmosphere. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 510, 205–212, 2016.
- [169] Aliahmad M., Maghaddan N. N., Synthesis of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles by thermal-decomposition magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles. *Materials Science-Poland* 31(2), 264–268, 2013.
- [170] Jeong J. R., Lee S. J., Kim J. D., Shin S. C. Magnetic properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles made by coprecipitation method. *Physica Status Solidi (b)* 241(7), 1593–1596, 2004.
- [171] Nazari M., Ghasemi N., Maddah H., Mothlagh M. M. Synthesis and characterization of maghemite nanopowders by chemical precipitation method. *Journal of Nanostructure in Chemistry* 4:99, 1–5, 2014.
- [172] Lee S. J., Jeong J. R., Shin S. C., Kim J. C., Kim J. D. Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by coprecipitation technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 282, 147–150, 2004.
- [173] Gdula K., Dąbrowski A., Skwarek E. Synthesis, surface characterization and electrokinetic properties of colloidal silica nanoparticles with magnetic core. *Adsorption* 22, 681–688, 2016.
- [174] Mandel K., Hutter F., Gelleman C., SEXTL G. Synthesis and stabilisation of superparamagnetic iron oxide nanoparticle dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 390, 173–178, 2011.
- [175] Mandel K., Szezerba W., Thünemann A. F., Riesemeier H., Girod M., SEXTL G. Nitric acid-stabilized superparamagnetic iron oxide nanoparticles studied with X-rays. *Journal of Nanoparticle Research* 14, 1–9, 2012.
- [176] Darezereshki E. Synthesis of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles by wet chemical method at room temperature. *Material Letters* 64, 1471–1472, 2010.
- [177] Gubin S. P. *Magnetic nanoparticles*. Wiley-VCH, Moskva, 2009.
- [178] Bönnemann H., Richards R. M. Nanoscopic metal particles – synthesis methods and potential applications. *European Journal of Inorganic Chemistry* 1434, 2455–2480, 2001.
- [179] Čampelj S., Makovec D., Drofenik M. Preparation and properties of water-based magnetic fluids. *Journal of Physics: Condensed Matter* 20, 1–5, 2008.



- [180] Kralj S., Makovec D., Čampelj S., Drogenik M. Producing ultra-thin silica coatings on iron-oxide nanoparticles to improve their surface reactivity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322, 1847–1853, 2010.
- [181] Shinohara S., Eom N., Teh E. J., Tamada K., Parsons D., Craig V. S. J. The role of citric acid in the stabilization of nanoparticles and colloidal particles in the environment: Measurement of surface forces between hafnium oxide surfaces in the presence of citric acid. *Langmuir* 34, 2595–2605, 2018.
- [182] Lucas I. T., Durand-Vidal S., Dubois E., Chevalet J., Turq P. Surface charge density of maghemite nanoparticles: Role of electrostatics in the proton exchange. *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 18568–18576, 2007.
- [183] Pfeiffer C., Rehbock C., Hühn D., Camillo-Carrion C., Aberasturi D. J., Merk V., Barcikowski S., Parak W. J. Interaction of colloidal nanoparticles with their local environment: the (ionic) nanoenvironment around nanoparticles is different from bulk and determines the physico-chemical properties of the nanoparticle. *Journal of the Royal Society Interface* 11, 1–13, 2014.
- [184] Wu W., Wu Z., Yu T., Jiang C., Kim W.S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Science and Technology of Advanced Materials* 16, 1–44, 2015.
- [185] Bumb A., Brechbiel M. W., Choyke P. L., Fugger L., Eggeman A., Prabhakaran D., Hutchinson J., Dobson P. J. Synthesis and characterization of ultra-small superparamagnetic iron oxide nanoparticles thinly coated with silica. *Nanotechnology* 19 (33), 1–14, 2008.
- [186] Ban I., Stergar J., Maver U. NiCu magnetic nanoparticles: review of synthesis methods, surface functionalization approaches, and biomedical applications. *Nanotechnology reviews* 7(2), 187–207, 2018.
- [187] Nedeljko P., Turel M., Košak A., Lobnik A. Synthesis of hybrid thiol-functionalized SiO<sub>2</sub> particles used for agmatine determination. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 79, 487–496, 2016.
- [188] Ribeiro T., Baleizão C., Farinha J. P. S. Functional films from silica/polymer nanoparticles. *Materials* 7, 3881–3900, 2014.
- [189] Lemire J., Harrison J. J., Turner R. J. Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. *Nature Reviews Microbiology* 11, 371–384, 2013.

- [190] Saito M., Kawaharasaki S., Ito K., Yamada S., Hayamizu K., Seki S. Strategies for fast ion transport in electrochemical capacitor electrolytes from diffusion coefficients, ionic conductivity, viscosity, density and interaction energies based on HSAB theory. *RCS Advances* 7, 14528–14535, 2017.
- [191] Belfiore L. A., Ruzmaikina I. Y., Das P. K. Thermophysical property modifications in functional polymers via lanthanide trichloride hydrates. *Polymer Engineering & Science* 41 (7) 1196–1205, 2001.
- [192] Bernardo P. D., Melchior A., Tolazzi M., Zanonato P. L. Thermodynamics of lanthanide(III) complexation in non-aqueous solvents. *Coordination Chemistry Reviews* 256, 328–351, 2012.
- [193] Fedosseev A. M., Grigoriev M. S., Budantseva N. A., Guillaumont D., Naour C. L., Simoni E., Auwer C. D., Moisy P. Americium(III) coordination chemistry: An unexplored diversity of structure and bonding. *Comptes Rendus Chimie* 13, 839–948, 2010.
- [194] Panak P. J., Geist A. Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine N-donor ligands. *Chemical Reviews* 113, 1199–1236, 2013.
- [195] Košak A., Makovec D., Drogenik M., Žnidaršič A. In situ synthesis of magnetic MnZn-ferrite nanoparticles using reverse microemulsions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272276, 1542–1544, 2004.
- [196] Guo Q., Ghadiri R., Weigel T., Aumann A., Gurevich E. L., Esen C., Medenbach O., Cheng W., Chichkov B., Ostendorf A. Comparison of in situ and ex situ methods for synthesis of two-photon polymerization polymer nanocomposites. *Polymers* 6, 2037–2050, 2014.
- [197] Farré M., Sanchís J., Barceló D. Analysis and assessment of the occurrence, the fate and the behavior of nanomaterials in the environment. *Trends in Analytical Chemistry* 30 (3), 517–527, 2011.
- [198] Joshi M., Bhattacharyya A., Ali S. W. Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles. *Indian Journal on Fibre & Textile Research* 33, 304–317, 2008.
- [199] Socrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*. John Wiley and Sons, Chichester, 2005.
- [200] Stuart B. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Sydney 2004.

- [201] Payerl C., Bračić M., Zankel A., Fischer W., Kaschowitz M., Frölich E., Kargl R., Stelzer F., Spirk S. Nonspecific protein adsorption on cationically modified Lyocell fibers monitored by zeta potential measurements. *Carbohydrate Polymers* 164, 49–56, 2017.
- [202] Čakara D., Fras L., Bračić M., Stana Kleinschek K. Protonation behavior of cotton fabric with irreversibly adsorbed chitosan: A potentiometric titration study. *Carbohydrate Polymers* 78, 36–40, 2009.
- [203] Fras Zemljič L., Čakara D., Michaelis N., Heinze T., Stana Kleinschek K. Protonation behavior of 6-deoxy-6-(2-aminoethyl)amino cellulose: a potentiometric titration study. *Cellulose* 18, 33–43, 2011.
- [204] Khan I., Saeed K., Khan I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* (in print).
- [205] Bhattacharjee S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release* 235, 337–351, 2016.
- [206] McNeil S. E., *Characterization of nanoparticles intended for drug delivery*. Humana Press, New York, 2011.
- [207] Moulin P. Zeta potential measurement of calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science* 261, 115 – 126, 2003.
- [208] Gulicovski J. J., Čerović L. S., Milonjić S. K. Point of zero charge and isoelectric point of alumina. *Materials and Manufacturing Processes* 23, 615–619, 2008.
- [209] Pihlasalo S., Auranen L., Hänninen P., Härmä H. Method for estimation of protein isoelectric point. *Analytical Chemistry* 84, 8253–8258, 2012.
- [210] Ms A. R., Arm A. R. Removal of heavy metals from industrial waste water by biomass-based materials: A review. *Journal of Pollution Effect & Control* 5 (1), 113, 2017.
- [211] Iftekhhar S., Ramasamy D. L., Srivastava V., Asif M. B., Silanpää M. Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review. *Chemosphere* 204, 413–430, 2018.
- [212] Li X., Zhang F., Zhao D. Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: Progress and challenges. *Nano Today* 8, 643–676, 2013.
- [213] Sun C., Zhao P., Wei M., Chang Z., Li W. Synthesis, structure, and fluorescent properties of lanthanide complexes based on 8-hydroxyquinoline-7-carboxylic acid. *Journal of Inorganic and General Chemistry* 642 (5), 372–376, 2016.

- [214] Vančo J., Trávníček Z., Kozák O., Boča R. Structural, magnetic and luminescent properties of lanthanide complexes with N-salicylideneglycine. *International Journal of Molecular Sciences* 16, 9520–9539, 2015.
- [215] Liu Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? *Journal of Chemical & Engineering Data* 54, 1981–1985, 2009.
- [216] Huo J. X., Wang Y., Zhang D. H., Ren N., Zhang J. J. Syntheses, characterization, luminescence, and thermal decomposition mechanism of four lanthanide complexes with 4-ethylbenzoic acid and terpyridine. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 124, 1575–1585, 2016.
- [217] Zhao Y. B., Wang D. Y., Guo X. Q., Xu J. G. Determination of DNA and RNA by their quenching effect fluorescence of the Tb<sup>3+</sup>-Tiron complex. *Analytica Chimica Acta* 353, 329–335, 1997.
- [218] Yang W., Teng X., Chen M., Gao J., Yuan L., Kang J., O Q., Liu S. Determination of trace europium based on new fluorimetric system of europium(III) with thenoyltrifluoroacetone and N,N'-dinaphthyl-N,N'-diphenyl-3,6-dioxaoctanediamide. *Talanta* 46, 527–532, 1998.
- [219] Yunxia Y., Lihua W., Weichen S., Yinqun H. Effect of different ligands on fluorescent properties of Nd<sup>3+</sup> organic complexes. *Rare Metal Materials and Engineering* 43 (10), 2359–2364, 2014.
- [220] Liu M. J., Yuan J., Tao J., Zhang Y. Q., Liu C. M., Kou H. Z. Rhodamine salicylaldehyde hydrazone Dy(III) complexes: Fluorescence and magnetism. *Inorganic Chemistry* 57, 4061–4069, 2018.
- [221] Fu R., Hu S., Sheng T., Wu X. Synthesis, crystal structures, and luminescent properties of eleven new lanthanide and yttrium complexes with fluorescent whitener and 1,10-phenanthroline. *New Journal of Chemistry* 33, 1508–1514, 2009.
- [222] Akseli A., Rakicioğlu Y. Fluorometric trace determination of cerium(III) with sodium triphosphate. *Talanta* 43, 1983–1988, 1996.
- [223] Peter S., Panigrahi B. S., Viswanathan K. S., Mathews C. K. Fluorescence enhancement of dysprosium, europium and terbium using sodium benzoate-trioctylphosphine oxide – Triton X-100. *Analytica Chimica Acta* 260, 135–141, 1992.
- [224] Panigrahi B. S., Peter S., Viswanathan K. S., Mathews C. K. Fluorescence enhancement and cofluorescence in complexes of terbium, dysprosium and europium with trimesic acid. *Analytica Chimica Acta* 282, 117–124, 1993.

- [225] Panigrahi B. S. A fluorimetric study of terbium, europium and dysprosium in aqueous solution using pyridine carboxylic acids as ligands. *Journal of Alloys and Compounds* 334, 228–231, 2002.
- [226] Xi P., Zhao M., Gu X., Li Z., Gao M., Cheng B. Synthesis, characterization and fluorescence properties of a novel rare earth complexes with a multi-branched ligand and 1, 10-phen. *Journal of Rare Earths* 28, 277–280, 2010.
- [227] Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknecht S., Barthés V., Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22, 249–275, 2007.
- [228] Gandhi N., Sirisha D., Sekhar K. B. C. Adsorption of fluoride (F<sup>-</sup>) from aqueous solution by using pineapple (ananas comosus) peel and orange (citrus sinensis) peel powders. *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation* 4(2), 55–67, 2016.
- [229] Largitte L., Pasquier R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design* 109, 495–504, 2016.
- [230] Lin J., Wang L. Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* 3(3), 320–324, 2009.
- [231] Simonin J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* 300, 254–263, 2016.
- [232] Babu C. M., Binnemans K., Roosen J. Ethylenediaminetriacetic acid-functionalized activated carbon for the adsorption of rare earths from aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57, 1487–1497, 2018.
- [233] Chen X. Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Information* 6, 14–22, 2015.
- [234] Foo K. Y., Hameed B. H. Insight into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156, 2–10, 2010.
- [235] Gu T., Zhu B. Y. The S-type isotherm equation for adsorption of nonionic surfactants at the silica gel-water interface. *Colloids and Surfaces* 44, 81–87, 1990.

- [236] Dada A. O., Olalekan A. P., Olatunya A. M., Dada O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of  $Zn^{2+}$  unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry* 3(1), 38–45, 2012.
- [237] Momčilović M. Z. *Kinetički i ravnotežni parametri adsorpcionih procesa pri uklanjanju pojedinih štetnih katjonskih sastojaka iz vodenih rastvora aktivnim ugljevima dobijenih hemijsko-termičkom obradom srži ploda divljeg kestena i šišarke crnog bora*. Doktorska disertacija. Prirodno-matematički fakultet, Niš, 2012.
- [238] Khan A. S. A. Evaluation of thermodynamic parameters of cadmium adsorption on sand from Temkin adsorption isotherm. *Turkish Journal of Chemistry* 36, 437–443, 2012.
- [239] Milonjić S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameter adsorption. *Journal of Serbian Chemical Society* 72(12), 1363–1367, 2007.
- [240] Negrea A., Gabor A., Davidescu C. M., Ciopec M., Negrea P., Duteanu N., Barbulescu A. Rare earth elements removal from water using natural polymers. *Scientific Reports* 316(8), 1–11, 2018.
- [241] Zhou X., Zhou X. The unit problem in the thermodynamic calculation of adsorption using the Langmuir equation. *Chemical Engineering Communications* 201, 1459–1467, 2014.
- [242] Mattson M. O., Simko M. The changing face of nanomaterials: Risk assessment challenges along the value chain. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 84, 105–115, 2017.
- [243] Caballero-Guzman A., Sun T., Nowack B. Flows of engineered nanomaterials through the recycling process in Switzerland. *Waste Management* 36, 33–43, 2015.
- [244] Puzyn T., Leszczynski J. *Towards Efficient Designing of Safe Nanomaterials Innovative Merge of Computational Approaches and Experimental Techniques*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2012.
- [245] Nazar M.F., Shah S. S., Eastoe J., Khan A. M., Shah A. Separation and recycling of nanoparticles using cloud point extraction with non-ionic surfactant mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science* 363, 490–496, 2011.
- [246] Faunce T., Kolodziejczyk B. *Nanowaste: Need for disposal and recycling standards*.
- [247] Humar Jurič T., Krajnc K., Menard A., Ternifi V. Legislation in the field of nanomaterials and safety of nanomaterials. *Tekstilec*, 56(2), 145–153, 2013.

- [248] Keith-Roach M., Grundfelt B., Kousa A., Pohljolainen E., Magistrati P., Aggelatou V., Oliveri N., Ferrari A. *Past experience of environmental, health and safety issues in REE mining and processing industries and an evaluation of related EU and international standards and regulations*. EURARE, 7<sup>th</sup> Framework Programme, 2015.
- [249] Andrade A. L., Souza D. M., Pereira M. C., Fabris J. D., Domingues R. Z. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach. *Cerâmica* 55, 420–424, 2009.
- [250] Feitoza N. C., Gonçalves T. D., Mesquita J. J., Menegucci J. S., Santos M. K., M. S., Chaker J. A., Cuncha R. B., Medeiros A. M. M., Rubim J. C., Sousa M. H. Fabrication of glycine-functionalized maghemite nanoparticles for magnetic removal of copper from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 264, 153–160, 2014.
- [251] Mirzayi B., Nematollahzadeh A., Seraj S. Synthesis and characterization of magnetic maghemite/catecholamine core/shell nanoparticles. *Powder Technology* 270, 185–191, 2015.
- [252] Pal M., Rakshit R., Mandal K. Facile functionalization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles to induce inherent photoluminescence and excellent photocatalytic activity. *Applied Physics Letters* 104, 1–5, 2014.
- [253] Afkhami A., Moosavi R., Madrakian T. Maghemite-nanoparticles enhanced effects in electrochemical determination of dipyrindamole utilizing simultaneous statistical based experimental design optimization. *Journal of the Electrochemical Society* 160, 775–781, 2013.
- [254] Arcos D., Fal-Miyar V., Ruiz-Hernández E., Garcia-Hernández M., Ruiz-González M. L., González-Calbet J., Vallet-Regi M. Supramolecular mechanism in the synthesis of mesoporous magnetic nanospheres for hyperthermia. *Journal of Materials Chemistry* 22, 64–72, 2012.
- [255] Khodabakhshi M., Bahari A. Investigation and characterization of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles and its cytotoxicity studies. *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research* 51(2), 295–301, 2017.
- [256] Nurdin I., Yaacob I. I., Johan M. R., Ang B. C. Characterization and stability monitoring of maghemite nanoparticle suspensions. *Advanced Materials Research* 576, 398–401, 2012.

- [257] Nurdin I., Satriananda R. The effect of temperature on synthesis and stability of superparamagnetic maghemite nanoparticles suspension. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering* 4, 35–41, 2016.
- [258] Yoon S. Preparation and physical characterizations of superparamagnetic maghemite nanoparticles. *Journal of Magnetism* 19(4), 323–326, 2014.
- [259] Matijevic E., Borkovec M. *Surface and Colloid Science*. New York, Kluwer Academic/Plenum Publisher, 2004.
- [260] Goss C. J. Saturation magnetisation, coercivity and lattice parameter changes in the system  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and their relationship to structure. *Physics and Chemistry of Minerals* 16 (2), 164–177, 1988.
- [261] Rahman Z., Rahman M. U., Usman M., Hasana S. K., Rahman Z., Ullah A., Kim I. W. Static magnetic properties of maghemite nanoparticles. *Journal of the Korean Physical Society* 65 (11), 1925–1929, 2014.
- [262] Lan Q., Cao M., Ye Z., Zhu J., Chen M., Chen X., Liu C. Effect of oxalate and pH on photodegradation of pentachlorophenol in heterogeneous irradiated maghemite system. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 328, 198–206, 2016.
- [263] Predoi D., Andronescu E., Radu M., Munteanu M. C., Dinischiotu A. Synthesis and characterization of bio-compatible maghemite nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 5 (3), 779–786, 2010.
- [264] González B., Ruiz-Hernández E., Feito M. J., de Laorden C. L., Arcos D., Ramírez-Santillán C., Matesanz C., Portolés M. T., Vallet-Regí M. Covalently bonded dendrimer-maghemite nanosystems: nonviral vectors for in vitro gene magnetofection. *Journal of Materials Chemistry* 21, 4598–4604, 2011.
- [265] Guivar J. A. R., Sadrollahi E., Menzel D., RamosFernandes E. G. R., López E. O., Torres M. M., Asuaga J. M., Arencibia A., Litterst F. J. Magnetic, structural and surface properties of functionalized maghemite nanoparticles for copper and lead adsorption. *RCS Advances* 7, 28763–28779, 2017.
- [266] Cheraghipour E., Javadpour S., Mehdizadeh A. R. Citrate capped superparamagnetic iron oxide nanoparticles used for hyperthermia therapy. *Journal of Biomedical Science and Engineering* 5, 715–719, 2012.



- [267] Nigam S., Barick K. C., Bahadur D. Development of citrate-stabilized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Conjugation and release of doxorubicin for therapeutic applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323, 237–243, 2011.
- [268] Naseem R., Tahir S. S. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Research* 35(16), 3982–3986, 2001.
- [269] Zhao F., Repo E., Song Y., Yin D., Hammouda S. B., Chen L., Kalliola S., Tang J., Tam K. C., Sillanpää M. Polyethylenimine-cross-linked cellulose nanocrystals for highly efficient recovery of rare earth elements from water and a mechanism study. *Green Chemistry* 19, 4816–4828, 2017.



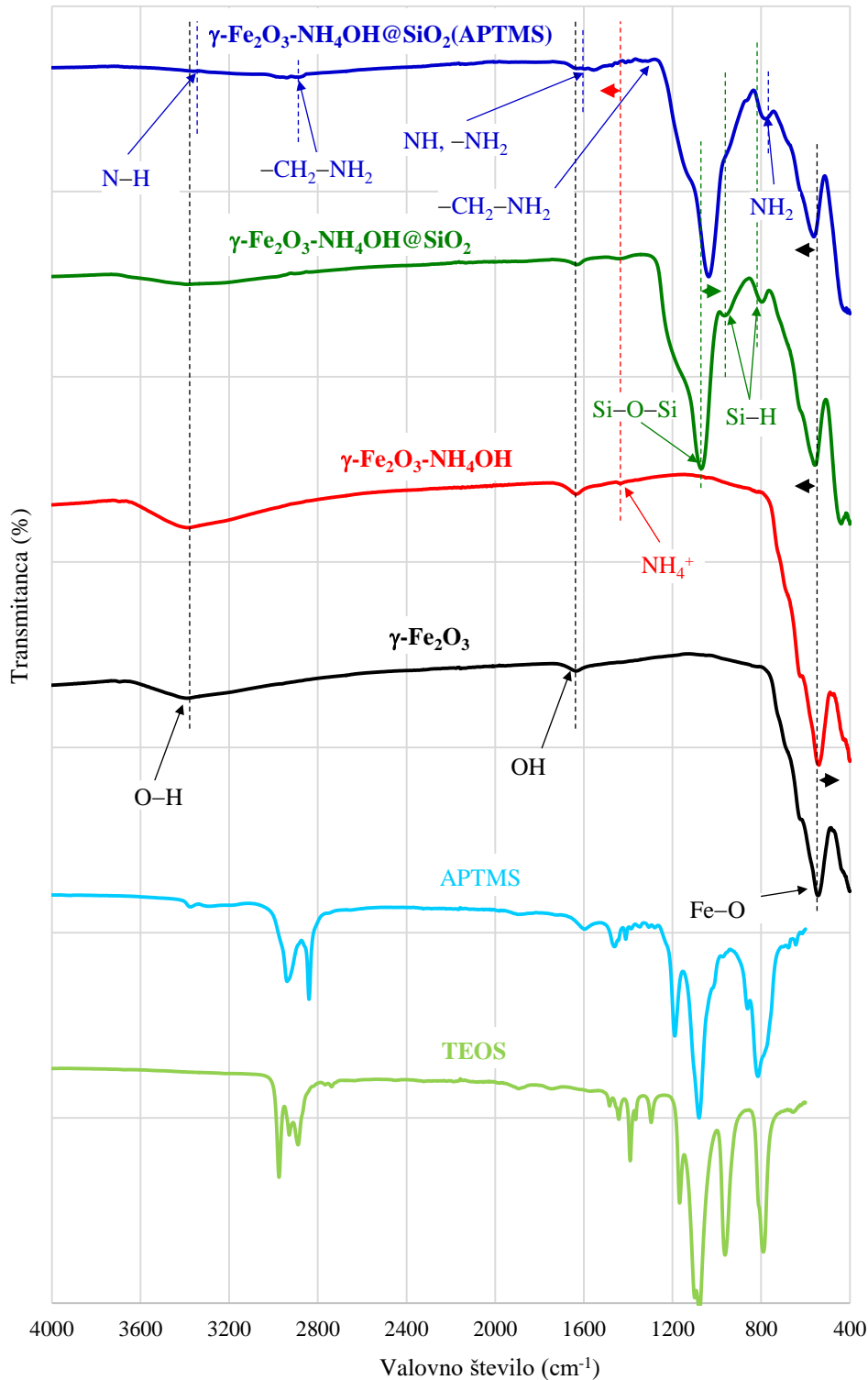
## 7 PRILOGA

V prilogi je predstavljena primerjalna analiza rezultatov karakterizacije postopoma sintetiziranih novih nanodelcev.

### 7.1 Priloga 1 – Primerjalna analiza sintetiziranih nanodelcev

Prisotnost vezi in funkcionalizacijskih skupin postopoma sintetiziranih nanodelcev,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub> in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH@SiO<sub>2</sub>(APTMS), je razvidna iz spektrov FT-IR na sliki 7-1, kjer sta prikazana tudi spektra za TEOS in APTMS.

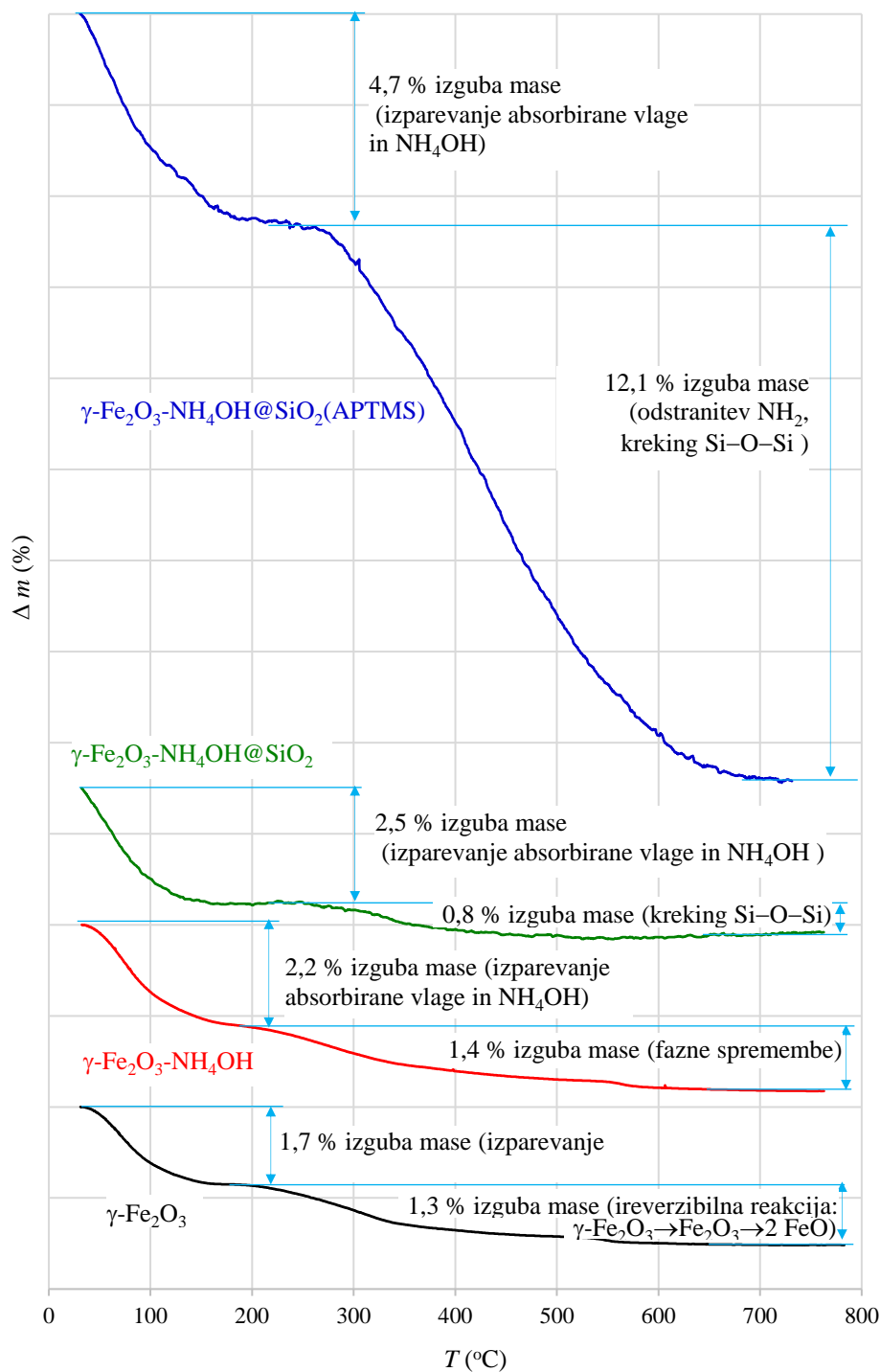
Dva vrhova blizu valovnih števil 3400 cm<sup>-1</sup> in 1630 cm<sup>-1</sup> lahko pripišemo O–H skupini za vse postopoma sintetizirane nanodelce. Močni absorpcijski vrh pri 543,1 cm<sup>-1</sup> za  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelce, ki ustreza razteznim vibracijam Fe–O funkcionalen skupine, je pomaknjen za približno 4 cm<sup>-1</sup> k nižjemu valovnemu številu zaradi procesa stabilizacije, od koder je premaknjen za 46 cm<sup>-1</sup> k višjemu valovnemu številu zaradi obloge stabiliziranega jedra z lupino iz SiO<sub>2</sub> in še za 4 cm<sup>-1</sup> zaradi funkcionalizacije z amino skupinami. Neizraziti vrh pri 1437 cm<sup>-1</sup>, ki s prisotnostjo NH<sub>4</sub><sup>+</sup> skupine potrjuje proces stabilizacije  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodelcev, je premaknjen za približno 12 cm<sup>-1</sup> k višjemu valovnemu številu pri funkcionalizaciji z amino skupinami iz APTMS. Obloga stabiliziranega jedra  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>OH nanodelcev z lupino iz SiO<sub>2</sub> je potrjena z asimetričnim raztezanjem Si–O–Si vezi pri 1071 cm<sup>-1</sup> in strižnim vibracijam Si–H vezi pri 796 cm<sup>-1</sup> in pri 988 cm<sup>-1</sup>. Valovno število, ki ustreza Si–O–Si vezi je premaknjeno za približno 33 cm<sup>-1</sup> k nižjemu valovnemu številu zaradi procesa funkcionalizacije. Funkcionalizacija z amino skupino iz APTMS je potrjena z vrhovi pri 2934 cm<sup>-1</sup>, 1615 cm<sup>-1</sup>, 1336 cm<sup>-1</sup> in 781 cm<sup>-1</sup>, ki jih pripišemo razteznim vibracijam –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub> vezi, strižnim vibracijam N–H in NH<sub>2</sub>, kimanju in zvijanju –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub> ter kimanju in zvijanju NH<sub>2</sub> amino skupine.



Slika 7-1. FT-IR postopno sintetiziranih nanodelcev

Na osnovi analize spektrov FT-IR in primerjave z literaturo lahko zaključimo, da je sinteza novih magnetnih jedro@lupina nanodelcev  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  uspešna tako z vidika stabilizacije, tvorbe lupine kakor tudi funkcionalizacije.

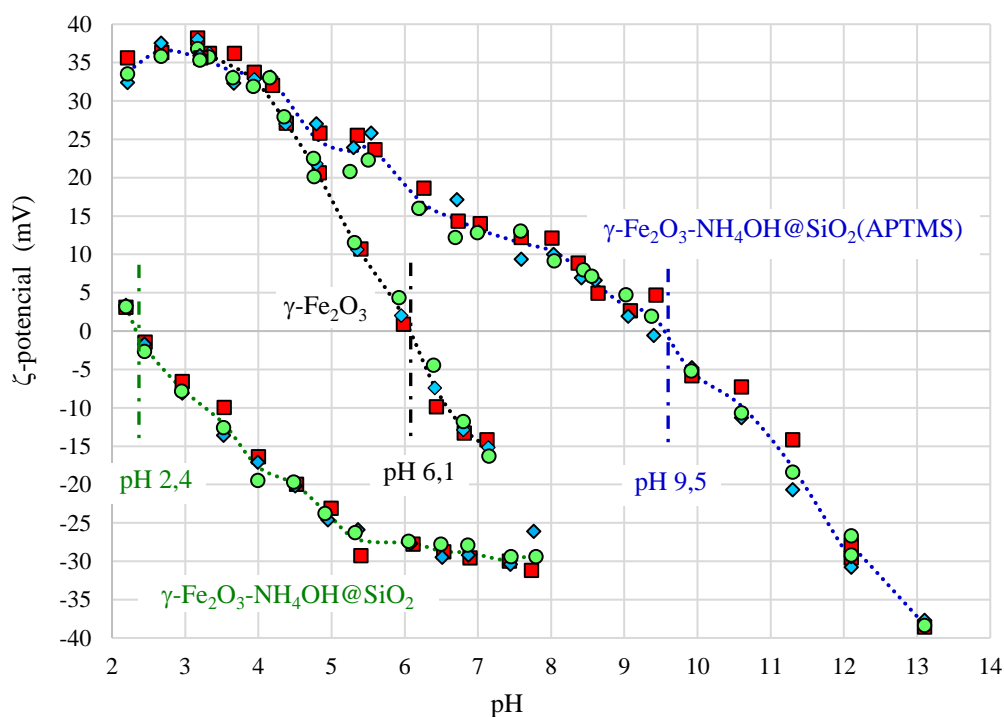
Z namenom določitve količine funkcionalnih skupin na površino novo sintetiziranih nanodelcev, je na sliki 7-2 prikazana analiza TGA postopoma sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev.



Slika 7-2. TGA postopno sintetiziranih nanodelcev

Izguba mase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev v višini 1,7 %, slika 7-2, je pri segrevanju do 160 °C posledica uparjanja absorbirane vlage, pri nadaljnjem segrevanju do 750 °C pa zaradi reakcije  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{FeO}$  znaša izguba mase v višini 1,7 %. Pretvorba maghemita v magnetit je ireverzibilna reakcija, medtem ko je 2FeO metastabilna faza, ki se pri ohlajanju pretvori nazaj v hematit. Analiza TGA stabiliziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH}$  kaže pri segrevanju do 200 °C zaradi uparjanja absorbirane vlage in  $\text{NH}_4\text{OH}$  s površine nanodelcev izgubo mase za 2,2 %. Nadaljnje segrevanje do 750 °C povzroči nadaljnjo 1,4 % izgubo mase zaradi faznih sprememb. Izguba mase zaradi uparjanja absorbirane vlage in  $\text{NH}_4\text{OH}$  pri segrevanju  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelcev do 160 °C znaša 2,5 %. S segrevanjem od 260 °C do 650 °C pa je izguba mase posledica razpada  $\text{SiO}_2$  lupine in krekinga verige siloksanov Si–O–Si. Največja izguba mase pa je razvidna pri segrevanju  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev. Izmerjena izguba mase v višini 4,7 % pri segrevanju do 180 °C ustreza uparjanju absorbirane vlage in  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Nadaljnja 12,1 % izguba mase pri segrevanju do 700 °C pa je posledica odstranitve  $\text{NH}_2$  amino skupin s površine nanodelcev in krekingu preostalih siloksanskih skupin Si–O–Si, slika 7-2.

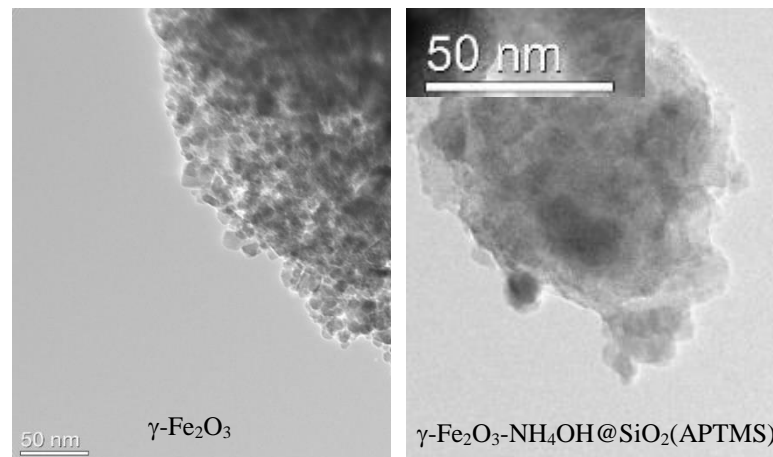
Primerjava rezultatov analize DLS za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce je prikazana na sliki 7-3.



Slika 7-3. DLS postopno sintetiziranih nanodelcev

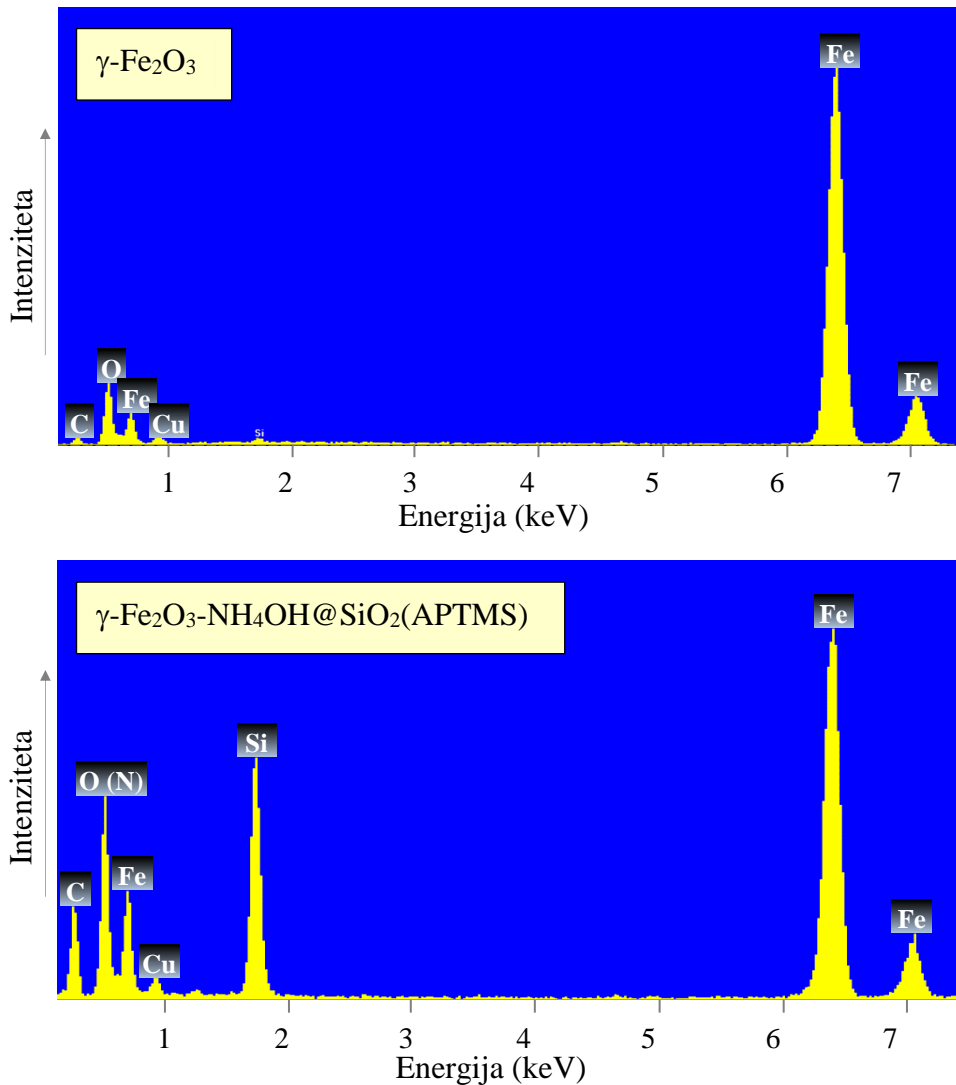
Rezultati DLS analize, slika 7-3, potrjujejo učinkovitost tvorbe maghemitnih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev, tvorbe lupine  $\text{SiO}_2$  okrog stabiliziranega maghemitnega  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  jedra, torej  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelcev in učinkovitost funkcionalizacije z APTMS, torej  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev. Za vse omenjene sintetizirane nanodelce so izmerjene izoelektrične točke, in sicer je za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce izoelektrična točka pri pH 6,1; za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelce je pri pH 2,4 in za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce je pri pH 9,5. Vrednost  $\zeta$ -potenciala za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce je višja od +30 mV pri pH < 4,2, kar pomeni, da so  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelci stabilni v koloidni raztopini pri pH < 4,2. Izmerjena izoelektrična točka  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{NH}_4\text{OH})\text{@SiO}_2$  nanodelcev v koloidni raztopini pri pH 2,4 potrjuje tvorbo obloge – lupine iz  $\text{SiO}_2$ , ker je ta izoelektrična točka pri pH blizu izoelektrične točke za čisto  $\text{SiO}_2$ .  $\text{SiO}_2$  lupina okrog stabiliziranega maghemitnega jedra poveča kemično stabilnost nanodelcev in s tem možnosti širše uporabe v bio-aplikacijah. S slike 7-3 je razvidno, da je lahko APTMS učinkovito uporabljen za funkcionalizacijo stabiliziranih magnetnih jedro@lupina nanodelcev, saj prispeva k pozitivnim vrednostim  $\zeta$ -potenciala v širokem pH območju. Prisotnost amino skupin na površini  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2$  nanodelcev stabilizira koloidno suspenzijo. Analiza DLS kaže, da je stabilnost novo sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev zadovoljiva, saj so vrednosti  $\zeta$ -potenciala večje od +30 mV pri pH < 4,5 in manjše od -30 mV pri pH > 12.

Primerjava analize TEM za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce je prikazana na sliki 7-4.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelci so velikosti 15 nm do 20 nm, medtem ko velikost  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev znaša od 50 nm do 60 nm.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelci so praviloma sferične oblike.



Slika 7-4. TEM postopno sintetiziranih nanodelcev

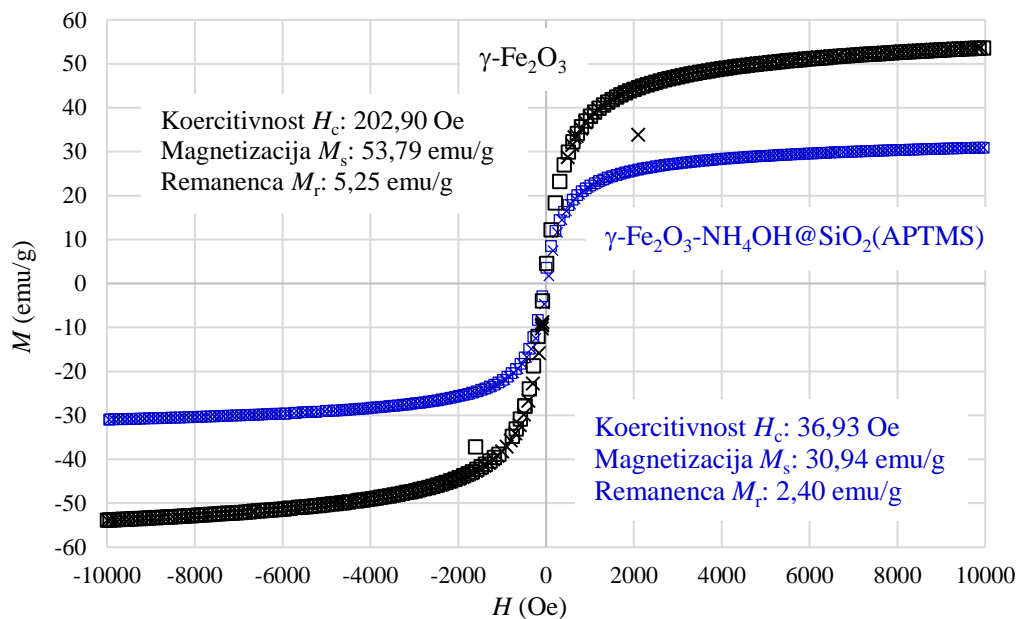
Elementarna sestava  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev, dobljena z analizo EDXS, je prikazana na sliki 7-5. Vsi elementi, Fe, O, N in Si, potrjujejo uspešnost sinteze maghemitnega jedra,  $\text{SiO}_2$  lupine in funkcionalizacije z APTMS. Intenziteta Si in O, v katerem se skriva tudi N, je v primeru  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev jasno izražena. Prisotnost Cu je posledica uporabe Cu rešetke.



Slika 7-5. EDXS postopno sintetiziranih nanodelcev



Primerjava analize VSM za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce je prikazana na sliki 7-6. V fazi magnetenja se pri jakosti magnetnega polja  $H = 10000$  Oe masna magnetizacija nasičenja  $M_s$  sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev zmanjša na 30,94 emu/g od 53,79 emu/g  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev. Z razmagnetjenjem vzorca se vrednost magnetnega odziva zmanjšuje in remanentna magnetizacija  $M_r$  je v primeru  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev 2,40 emu/g, medtem ko v primeru  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev znaša 5,25 emu/g. Prav tako se zmanjša koercitivnost  $H_c$  za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelce na 36,93 Oe, od vrednosti 202,90 Oe, dobljene za  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce. Masna magnetizacija nasičenja  $M_s$ , koercitivnost  $H_c$  in remanentna magnetizacija  $M_r$  se v primeru  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev zmanjšajo glede na  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelce, kar je posledica uspešnega nanosa  $\text{SiO}_2$  lupine in funkcionalizacije z amino skupinami, torej večje velikosti nanodelcev. Ker sta remanentna magnetizacija in koercitivnost  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev praktično zanemarljivi, slika 7-6, so magnetne lastnosti teh nanodelcev blizu superparamagnetnemu materialu, poleg tega pa je  $M_s$  praktično enaka magnetizaciji nasičenja  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodelcev, podani v [255][256]. Zato lahko zaključimo, da so novo sintetizirani magnetni  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelci primerni za adsorpcijo RZE<sup>3+</sup> iz vodnih raztopin.



Slika 7-6. VSM postopno sintetiziranih nanodelcev

Velikost nanodelcev  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  smo določili z analizami XRD, BET in TEM, medtem ko je velikost  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev določena z analizama BET in TEM. Rezultati so zbrani v tabeli 7-1.

Tabela 7-1. Velikost novo sintetiziranih nanodelcev

KARAKTERIZACIJA	Velikost nanodelcev (nm)	
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$
XRD	19,1	/
BET	15,5	53,6
TEM	15 – 20	50 – 60

Vrednosti povprečnega premera sintetiziranih  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{OH@SiO}_2(\text{APTMS})$  nanodelcev, dobljene z različnimi metodami karakterizacije, se dobro ujemajo.

## 8 Življenjepis in bibliografija

### OSEBNI PODATKI Tina Kegl

 Ulica Eve Lovše 8, 2000 Maribor, Slovenija

 [tina.kegl@outlook.com](mailto:tina.kegl@outlook.com); [tina.kegl@student.um.si](mailto:tina.kegl@student.um.si)

Spol ženski | Datum rojstva 25. 01.1994 | Državljanstvo slovensko

### DELOVNE IZKUŠNJE

#### Strokovna praksa

od 10. 8. 2015 do 3. 9. 2015 **NLZOH Maribor**, Center za kemijske analize vzorcev živil, vod in drugih vzorcev okolja  
(pooblastilo za delo na aparatu Gerhardt; določanje in analiziranje vsebnosti različnih komponent: dušika, SO<sub>2</sub>, NaCl, kislin, sladkorjev, skupne suhe snovi, v različnih vzorcih: voda, živila, prehranski izdelki)

od 3. 7. 2017 do 2. 8. 2017 **IOS d.o.o., Maribor**  
(sinteza nanodelcev)

#### Študentsko delo

od 1. 9. 2016 do 30. 9. 2016 **FKKT Maribor**  
(določanje termodinamskih in prenosnih lastnosti sistema polimer/SCF)

2. 9. 2016 do 27. 9. 2016 **Raziskovalno delo**

FKKT Maribor, Laboratorij za separacijske procese in produktno tehniko  
(eksperimentalno določanje fizikalno-kemijskih in transportnih lastnosti sistema PEG 1500/scKr in izračuni in analize eksperimentalno dobljenih rezultatov ter primerjava z literaturo)

7. 8. 2017 do 30. 10. 2017 **IOS d.o.o., Maribor**  
(sinteza nemagnetnih nanodelcev in analiza stanja na področju uporabe nanotehnologije pri recikliranju redkozemeljskih elementov)

15. 2. 2018 do 20. 7. 2018 **IOS d.o.o., Maribor**  
(sinteza, karakterizacija in uporaba novih magnetnih nanodelcev)

### IZOBRAŽEVANJE IN USPOSABLJANJE

2016 –	<b>Druga stopnja magistrska – Kemijska tehnika, Biokemijska tehnika</b>	7 EOK, 5 ISCED
	Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerza v Mariboru, Smetanova 17, 2000 Maribor	
013 – 2016	<b>Prva stopnja univerzitetna – smer Kemijska tehnologija</b>	6 EOK, 5A ISCED
	Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerza v Mariboru, Smetanova 17, 2000 Maribor dipl. inž. kem. tehnol. (UN)	
, 009 – 2013	<b>Splošno srednje izobraževanje</b>	4 EOK, 3A ISCED
	II. gimnazija Maribor Trg Miloša Zidanška 1, 2000 Maribor gimnazijski maturant	

**KOMPETENCE**

Materni jezik slovenščina

Drugi jeziki	RAZUMEVANJE		GOVORJENJE		PISNO SPOROČANJE
	Slušno razumevanje	Bralno razumevanje	Govorno sporazumevanje	Govorno sporočanje	
angleščina	1. B1	2. B1	3. B1	4. B1	5. B1
španščina	6. B1	7. B1	8. A2	9. A2	10. A2

Stopnja: A1/A2: Osnovni uporabnik - B1/B2: Samostojni uporabnik - C1/C2: Usposobljeni uporabnik  
Skupni evropski jezikovni okvir

Komunikacijske kompetence	komunikacijske spretnosti, sposobnost koncentracije, sposobnost opazovanja, analiziranja in izvajanja zaključkov (med opravljanjem študijskega in raziskovalnega dela)
Organizacijske/vodstvene kompetence	odgovornost sprejemanja posledic, vzdržljivost ob naporu, sodelovanje, večšina učinkovitega organiziranja svojega dela (med opravljanjem študijskega in raziskovalnega dela)
Računalniške kompetence	dobro obvladovanje orodij Microsoft Office™ (Word, Excel, PowerPoint); poznavanje osnov računalniškega programiranja (Fortran, Excel); poznavanje programskega orodja (AspenPlus, MatLab);
Druge kompetence Vozniško dovoljenje	veščine javnega nastopanja (Teokratična strežbena šola) B

**DODATNI PODATKI**

Objave v znanstvenih revijah	<i>The Journal of Supercritical Fluids, Applied Mechanics and Materials, Young Scientist Journal, Journal of Young Investigators, Mechanical Testing and Diagnosis</i>
Objave v strokovnih revijah	<i>Kemija v šoli in družbi</i>
Objave v zbornikih konferenc s predstavitev prispevka	22. Slovenski kemijski dnevi 2016, Portorož; RADMI 2013, Kopaonik, Srbija; In-TECH 2012 Rijeka, Hrvatska; RaDMI 2012 Vrnjačka Banja, Srbija; RaDMI 2011, Soko Banja, Srbija; Ekologija za boljši jutri 2012, Rakičan; Ekologija za boljši jutri 2011, Rakičan; "Državno srečanje mladih raziskovalcev", Murska Sobota
Štipendija	Zoisova štipendija (srednješolsko, univerzitetno in podiplomsko izobraževanje)
Priznanja in nagrade	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 2. najboljša študentka Univerze v Mariboru za leto 2017/2018, nagrada Univerze v Mariboru, Elektra Maribor in Energije Plus, 28. maj 2018</li> <li>▪ Dekanova nagrada za diplomsko delo univerzitetnega programa, 14. marec 2017</li> <li>▪ Nagrada sklada Henkel najboljšim študentom FKKT Maribor, 16. december 2016</li> <li>▪ uvrstitev med najboljših 5 % študentov v generaciji 2013/2014, 2014/2015, 2015/2016</li> <li>▪ Krkina nagrada, Krka, Novo mesto 2010</li> <li>▪ Posebno priznanje Natečaja mladih energetikov, Inštitut Jožef Štefan, Ljubljana 2009</li> <li>▪ Zlati ključ II. gimnazije Maribor, 2013</li> <li>▪ priznanja s tekmovanj: "Državno srečanje mladih raziskovalcev": 2009, 2010, 2011, 2012</li> <li>▪ priznanje za odlično predstavitev članka "Optimal design of a roof using biomimetics" na mednarodni konferenci RaDMI 2011 v Soko Banji v Srbiji</li> <li>▪ nagrade za trajnostni razvoj - Javni sklad RS za razvoj kadrov in štipendije: 2010, 2011, 2012</li> </ul>

---

**COBISS Kooperativni online bibliografski sistem in servisi COBISS**

---

**Tina Keggl**

**Osebna bibliografija za obdobje 2009-2018**

---

**ČLANKI IN DRUGI SESTAVNI DELI**

**1.01 Izvirni znanstveni članek**

1. KEGL, Tina, KRAVANJA, Gregor, KNEZ, Željko, KNEZ HRNČIČ, Maša. Effect of addition of supercritical CO<sub>2</sub> on transfer and thermodynamic properties of biodegradable polymers PEG 600 and Brij52. *The Journal of supercritical fluids*, ISSN 0896-8446. [Print ed.], April 2017, vol. 122, str. 10-17, doi: 10.1016/j.supflu.2016.11.011. [COBISS.SI-ID 20059670], [JCR, SNIP, WoS do 27. 8. 2018: št. citatov (TC): 4, čistih citatov (CI): 2, Scopus do 29. 8. 2018: št. citatov (TC): 4, čistih citatov (CI): 1]
2. KEGL, Tina. Optimal design of HFC solar plant by using phase change material for heat storage. *Applied mechanics and materials*, ISSN 1662-7482, 2015, vol. 806, str. 203-213, ilustr., doi: [10.4028/www.scientific.net/AMM.806.203](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.806.203). [COBISS.SI-ID [19506966](#)], [SNIP]
3. KEGL, Tina. Biomimetics and optimal design of roof structures. *Young scientist journal*, ISSN 0974-6102. [Print ed.], 2014, št. 15, str. 21-31, ilustr. [COBISS.SI-ID [10323486](#)]
4. KEGL, Tina. Transformation of heat energy into mechanical work at low environmental pollution. *Journal of young investigators*, ISSN 1539-4026, dec. 2012, str. 80-87, ilustr. [COBISS.SI-ID [9297950](#)]
5. KEGL, Tina. Optimal design of a roof using biomimetics. *Mechanical Testing and Diagnosis*, ISSN 2247-9635, 2011, vol. 1, št. 1, str. 73-81, ilustr. [COBISS.SI-ID [9297438](#)]

**1.04 Strokovni članek**

6. KEGL, Tina, LEITGEB, Maja, PRIMOŽIČ, Mateja. Biosenzorji za detekcijo okoljskih onesnaževalcev. *Kemija v šoli in družbi*, ISSN 2385-989X. [Spletna izd.], 2018, št. 1, str. 1-15, ilustr. <https://www.kemija.net/stevilke/224>. [COBISS.SI-ID [21211926](#)]
7. KEGL, Tina, ČOLNIK, Maja, ŠKERGET, Mojca. Sojini izoflavoni. *Kemija v šoli in družbi*, ISSN 2385-989X. [Spletna izd.], 2018, št. 1, str. 1-15, ilustr. <https://www.kemija.net/stevilke/224>. [COBISS.SI-ID [21207830](#)]
8. KEGL, Tina, LEITGEB, Maja, PRIMOŽIČ, Mateja. Aminokislina in procesi proizvodnje. *Kemija v šoli in družbi*, ISSN 2385-989X. [Spletna izd.], 2017, št. 1, str. 1-9, ilustr. <http://www.kemija.net/stevilke/221>. [COBISS.SI-ID [20769814](#)]
9. KEGL, Tina, LEITGEB, Maja, PRIMOŽIČ, Mateja. Mikrobna proizvodnja aminokislin. *Kemija v šoli in družbi*, ISSN 2385-989X. [Spletna izd.], 2017, št. 1, str. 1-17, ilustr. <http://www.kemija.net/stevilke/221>. [COBISS.SI-ID [20770070](#)]
10. KEGL, Tina, LEITGEB, Maja. Bioseparacijski procesi: centrifugiranje, filtriranje, kromatografija. *Kemija v šoli in družbi*, ISSN 2385-989X. [Spletna izd.], 2016, št. 1, str. 1-20, ilustr. <http://kemija.net/clanki/1566>. [COBISS.SI-ID [19688982](#)]
11. KEGL, Tina, LEITGEB, Maja. Biotehnologija. *Kemija v šoli in družbi*, ISSN 2385-989X. [Spletna izd.], 2016, št. 1, str. 1-20, ilustr. <http://kemija.net/clanki/1565>. [COBISS.SI-ID [19688726](#)]
12. KEGL, Tina, ŠKERGET, Mojca. Petrokemikalije. *Kemija v šoli in družbi*, ISSN 2385-989X. [Spletna izd.], 2015, št. 1, str. 1-11, ilustr. <http://www.kemija.net/stevilke/217>. [COBISS.SI-ID [19019030](#)]

13. KEGL, Tina, ŠKERGET, Mojca. Tehnologija predelave nafte. *Kemija v šoli in družbi*, ISSN 2385-989X. [Spletna izd.], 2015, št. 1, str. 1-22, ilustr. <http://www.kemija.net/stevilke/217>. [COBISS.SI-ID [19018774](#)]

### 1.08 Objavljeni znanstveni prispevek na konferenci

14. KEGL, Tina. Phase change material for heat storage in the hfc solar plant : Tina Kegl. V: DAŠIĆ, Predrag (ur.). *Proceedings. Vol. 2*, 13th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry", RaDMI 2013, 12-15 September 2013, Kopaonik, Serbia. Vrnjačka Banja: Scientific and Technical Center for Intellectual Property. 2013, str. 801-810. [COBISS.SI-ID [10255134](#)]

15. KEGL, Tina. Nacre design as inspiration for optimal design of roof. V: CAR, Zlatan (ur.), KUDLÁČEK, Jan (ur.), PEPELNJAK, Tomaž (ur.). *IN-TECH 2012 : proceedings*, International Conference on Innovative Technologies, 26.-28.9.2012, Rijeka. Rijeka: University of Rijeka, Faculty of Engineering. 2012, str. 5-9. [COBISS.SI-ID [9299230](#)]

16. KEGL, Tina. Optimization of the central receiver system of a solar tower power plant. V: DAŠIĆ, Predrag (ur.). *Proceedings on CD-ROM. Vol. 1-2 : in honor of 50 years of High Technical Mechanical School of Professional Studies of Trstenik (1962-2012)*, 12th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" - RaDMI 2012, 13-17. September 2012, Vrnjačka banja, Serbia. Vrnjačka Banja: Scientific and Technical Center for Intellectual Property: = SaTCIP; Trstenik: High Technical-Mechanical School. 2012, str. 1043-1051. [COBISS.SI-ID [9299486](#)]

17. KEGL, Tina. Biomimetika in optimalno oblikovanje strehe. V: FOŠNARIČ, Samo (ur.). *VII. mednarodno znanstveni posvet/konferenca na temo Ekologija za boljši jutri, od 21. 3. do 23. 3. 2012*. Rakičan: RIS - Raziskovalno izobraževalno središče Dvorec. 2012, str. 30-43, ilustr. [COBISS.SI-ID [9298206](#)]

18. KEGL, Tina. The development of stirling engine for demonstration purpose to increase the ecology knowledge. V: KUDLÁČEK, Jan (ur.), PEPELNJAK, Tomaž (ur.). *IN-TECH 2011 : proceedings*, International Conference on Innovative Technologies, IN-TECH 2011, 01. 09. 2011 to 03. 09. 2011, Bratislava, Slovakia. [S. l.: [J. Kudlaček]. 2011, str. 632-635, ilustr. [COBISS.SI-ID [9298462](#)]

19. KEGL, Tina. Optimal design of a roof using biomimetics. V: DAŠIĆ, Predrag (ur.). *Proceedings on CD-ROM. Vol. 1-2*, 11th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" - RaDMI 2011, 15-18. September 2011, Sokobanja, Serbia. Vrnjačka Banja: Scientific and Technical Center for Intellectual Property. 2011, str. 203-210, ilustr. [COBISS.SI-ID [9298718](#)]

20. KEGL, Tina. Stirling engine. V: DAŠIĆ, Predrag (ur.). *Proceedings on CD-ROM. Vol. 1-2*, 11th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" - RaDMI 2011, 15-18. September 2011, Sokobanja, Serbia. Vrnjačka Banja: Scientific and Technical Center for Intellectual Property. 2011, str. 211-218, ilustr. [COBISS.SI-ID [9298974](#)]

21. KEGL, Tina. Spodbude za pretvorbo toplote v mehanično delo brez znatnega onesnaževanja okolja. V: FOŠNARIČ, Samo (ur.). *VI. mednarodno znanstveni posvet/konferenca na temo Ekologija za boljši jutri, od 23. 3. do 25. 3. 2011*. Rakičan: RIS - Raziskovalno izobraževalno središče Dvorec. 2011, str. 11-24, ilustr. [COBISS.SI-ID [9295902](#)]

### 1.12 Objavljeni povzetek znanstvenega prispevka na konferenci

22. KRAVANJA, Gregor, FAKIN, Gregor, KEGL, Tina, KNEZ HRNČIČ, Maša, KNEZ, Željko. Gostote dvofaznih sistemov v okolici kritične točke. V: KAUCIČ, Venčeslav (ur.), BEŠTER-ROGAČ, Marija (ur.), GANTAR, Marjana (ur.). *Zbornik referatov in povzetkov*, 22. Slovenski kemijski dnevi, Portorož, 28.-30. september 2016 = 22. Slovenian Chemical Days Portorož, September 28-30, 2016. Ljubljana: Slovensko kemijsko društvo. 2016, str. [1], ilustr. [COBISS.SI-ID [19921174](#)]

## MONOGRAFIJE IN DRUGA ZAKLJUČENA DELA

### 2.11 Diplomsko delo

23. KEGL, Tina. *Merjenje fizikalno-kemijskih in transportnih lastnosti sistema polimer/SCF: diplomsko delo univerzitetnega študijskega programa I. stopnje*. Maribor: [T. Kegl], 2016. XII, 85 str., ilustr. <https://dk.um.si/IzpisGradiva.php?id=61670>. [COBISS.SI-ID [20342038](#)]  
nagrada: Nagrada Sklada Henkel Slovenija in Dekanova nagrada

### 2.25 Druge monografije in druga zaključena dela

24. KEGL, Tina. *Z optimiranjem zbiralno-sprejemnega sistema do sončne prihodnosti : raziskovalno področje interdisciplinarno področje fizika, astronomija in kemija, kemijska tehnologija in varstvo okolja : raziskovalna naloga*. Maribor: II. gimnazija, 2012. 60 f. [COBISS.SI-ID [75166465](#)]  
nagrada: Srebrno priznanje

25. KEGL, Tina. *Z biomimetiko do učinkovite strehe nad glavo : raziskovalno področje : interdisciplinarno področje fizika, astronomija & biologija & gradbeništvo, arhitektura: raziskovalna naloga*. Maribor: II. gimnazija, 2011. 80 f., ilustr. [COBISS.SI-ID [69369345](#)]  
nagrada: Zlato priznanje (Srečanje mladih raziskovalcev Slovenije)

26. KEGL, Tina. *Diabetes - tih ubijalec : raziskovalno področje zdravstvo, veterina, šport : raziskovalna naloga*. Maribor: [II. gimnazija], 2010. 80 str., ilustr. [COBISS.SI-ID [65636865](#)]  
nagrada: Bronasto priznanje (Srečanje mladih raziskovalcev Slovenije)

27. KEGL, Tina. *Pretvorba toplote pri majhnih temperaturnih razlikah v mehanično delo : raziskovalno področje: interdisciplinarno področje fizika, astronomija in strojništvo: raziskovalna naloga*. Maribor: II. gimnazija, 2010. 72 f., ilustr. [COBISS.SI-ID [65424897](#)]  
nagrada: Zlato priznanje (Srečanje mladih raziskovalcev Slovenije)

28. KEGL, Tina. *Združimo moči v boju proti diabetesu - tihemu ubijalcu*. Maribor: II. gimnazija, 2010. 106 str., ilustr. [COBISS.SI-ID [9296158](#)]  
nagrada: Krkina nagrada

29. KEGL, Tina. *Eko vozilo - zakaj se mi izmikaš? : raziskovalno področje interdisciplinarno: varstvo okolja & proizvodno-tehnično področje: raziskovalna naloga*. Maribor: OŠ Angela Besednjaka, 2009. 43 f., ilustr. <http://www.ukm.uni-mb.si/UserFiles/658/File/Eko%20vozilo,%20zakaj%20se%20mi%20izmika.pdf>. [COBISS.SI-ID [65022209](#)]  
nagrada: Posebno priznanje (Inštitut Jožef Štefan) in Zlato priznanje (Srečanje mladih raziskovalcev Slovenije)

Izpis bibliografskih enot: vse bibliografske enote

Izbrani format bibliografske enote: ISO 690

Razvrščanje bibliografskih enot: tipologija, leto - padajoče, naslov

Vir bibliografskih zapisov: Vzajemna baza podatkov COBISS.SI/COBIB.SI, 29. 8. 2018

Datum ažuriranja baze JCR (letno): 10. 11. 2017

Datum ažuriranja baze SNIP (letno): 10. 11. 2017

Datum ažuriranja povezav med zapisi v COBIB.SI in WoS ter števila citatov (dnevno): 29. 8. 2018

Datum ažuriranja povezav med zapisi v COBIB.SI in Scopus ter števila citatov (dnevno): 29. 8. 2018





UNIVERZA V MARIBORU

FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

**Izjava o avtorstvu in istovetnosti tiskane in elektronske oblike  
zaključnega dela**

Ime in priimek študentke: **TINA KEGL**  
Študijski program: **2. stopnja, Kemijska tehnika**  
Naslov zaključnega dela: **NOVI NANOMATERIALI ZA ADSORPCIJO  
REDKOZEMELJSKIH ELEMENTOV IZ VODNIH  
RAZTOPIN**

Mentor: **doc. dr. Irena BAN** (FKKT UM)  
Somentor: **dr. Aljoša KOŠAK** (IOS MB)

Podpisana **Tina KEGL**

- izjavljam, da je zaključno delo rezultat mojega samostojnega dela, ki sem ga izdelala ob pomoči mentorice oz. somentorja;
- izjavljam, da sem pridobila vsa potrebna soglasja za uporabo podatkov in avtorskih del v zaključnem delu in jih v zaključnem delu jasno in ustrezno označila;
- 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 seznanjena, 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;
- izjavljam, da je tiskana oblika zaključnega dela istovetna elektronski obliki zaključnega dela, ki sem jo oddala za objavo v DKUM.

Datum in kraj: 4. 9. 2018, Maribor

Podpis študentke:

---

