

TARTU ÜLIKOOL
LODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Füüsika Instituut

Nanostruktuursete metalloksiidsete mikrotorude sool-geel süntees

Bakalaureusetöö
Materjaliteadus
(6EAP)

Laura Elise Arvisto

Juhendaja: Dr. Tanel Tätte

Tartu 2019

Nanostruktuursete metalloksiidsete mikrotorude sool-geel süntees

Kõrgeid temperatuure taluvate, keemiliselt inertsete ja mehhaaniliselt püsivate keraamiliste materjalide valmistamine erineva geomeetria ja mõõtmetega süsteemides rakendamiseks on väga aktuaalne tehnoloogiline valdkond. Üheks populaarseks valdkonnaks, miks keraamilisi materjale uuritakse, on kõrgtemperatuurset tahkeoksiidset kütuselementide, millest loodetakse energeetiliselt efektiivset alternatiivi tänapäevastele energia tootmise meetoditele. Kütuselemente valmistatakse erineva geomeetriaga, milledest olulisemad on planaarse ja tubulaarse geomeetriaga elementid. Seejuures on tähelepanu pööratud tubulaarsete elementide miniaturiseerimisele ehk mikrotubulaarsete tahkeoksiidsete kütuselementide loomisele. Vastav temaatika on oluline, kuna need elementid on suure energiatihedusega ja kõrge efektiivsusega. Nende arendamisel on aga mitmeid probleeme, millest üks kriitilisemaid on sobiva toruja kujuga elektrolüütide valmistamine. Unikaalse meetodina on meie laboris varasemalt välja pakutud meetodika torukujuliste mikroskaalas mõõtmetega nanokeraamika valmistamiseks sool-geel meetodil. Meile teadaolevalt ei ole vastava temaatikaga maailmas enne meid tegeletud. Paraku ei ole vastava meetodika rakendamine andnud stabiilselt reprodutseeritavaid tulemusi. Sünteesi tulemused on olnud raskesti ennustatavad torude tekkemehhanismi osas lõpliku selguse puudumise tõttu. Seni on meil tsirkooniumoksiidi sünteesiks lähteainena kasutatud peamiselt tsirkooniumbutoksiidi, kuid seatud eesmärkide saavutamiseks kasutati antud töös tsirkooniumpropoksiidi. Sünteesimehhanismi uurimiseks varieeriti lähtelahuse koostist, kasutades ülehulgas propanooli ning lisades erinevate katsete korral erineva koguse butanooli ja pentanooli. Katsete tulemusena on välja töötatud meetod, millega on võimalik sünteesida ennustatavate omadustega nanohomogeenseid mikrotorusid diameetriga kuni 100 μm ja seinapaksusega keskmiselt 5-10 μm . Töös näidatakse, et torudel on vajalikud omadused kasutuseks elektrolüütikomponendina elektrolüüt-toestatud mikrotubulaarsetes tahkeoksiidsetes kütuselementides. Mikrotorude tekkemehhanismi selgitamiseks on varieeritud lähtelahuse koostist ja uuritud selle mõju sünteesireaktsiooni käigule ja saadavate torude ja fiibrile omadustele. Töös on välja toodud ka elektrokeemilise impedantspektroskoopia abil määratud materjali ioonjuhtivus, et demonstreerida valmistatud mikrotorude sobilikkust mikrotubulaarse tahkeoksiidse kütuseelementi elektrolüüdina.

Märksõnad: sool-geel tehnoloogia; ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid, YSZ; mikrotoru; mikrotubulaarne kütuselement. CERCS: T153 Keraamilised materjalid ja -pulbrid.

The sol-gel synthesis of nanostructured metaloxide microtubes

Developing ceramic materials that have high temperature tolerance, are chemically inert and mechanically durable, that can be used in systems with varying size and geometry is a topical field of technology. A popular field where materials like this are needed is the development of high-temperature solid oxide fuel cells which are expected to become an alternative method of producing energy to those in practise today. Attention has been drawn to microtubular solid oxide fuel cells in particular as they have high power density and are energy efficient. There are several drawbacks, however, when it comes to the development of these kinds of cells and one of the most critical ones is the production of electrolytes with a suitable geometry. In our laboratory, a unique method of producing microtubular nanoceramics via sol-gel synthesis has been developed. To our knowledge, this topic has not been studied before. Yet the results so far have not been stably reproducible and the properties of the products have proven difficult to predict. This has been mostly because the mechanism of synthesis of the tubes has not been fully understood. So far, zirconium butoxide has been used for the synthesis of zirconia electrolytes with this method. In this work, zirconium propoxide has been used instead and it has given desired results. In order to study the mechanism of the synthesis, the composition of the precursor solution was varied by using propanol as the main solvent and adding varying amounts of butanol and pentanol. As a result of the experiments, a method of producing nanohomogeneous microtubes with an outer diameter of up to 100 μm and wall thickness approximately 5-10 μm has been developed. It is also demonstrated that the microtubes have suitable properties to be used in electrolyte supported microtubular solid oxide fuel cells. In order to explain the mechanism of synthesis of the microtubes the composition of the precursor solution is varied and its effect on the course of the reaction and properties of the resulting tubes and fibers is studied. The results of measuring the ionic conductivity of the material via electrochemical impedance spectroscopy have also been shown in order to demonstrate the suitability of this kind of microtubes to be used as an electrolyte in microtubular solid oxide fuel cells.

Keywords: sol-gel technology; yttria stabilized zirconia, YSZ; microtube; microtubular solid oxide fuel cell. CERCS: T153 Ceramic materials and powders.

Sisukord

1	Sissejuhatus	5
2	Autori osa töös.....	6
3	Kirjanduse ülevaade.....	7
3.1	Kõrgtemperatuursed tahkosiidsed kütuseelemendid	7
3.1.1	Elektrolüüdid	7
3.1.2	Ütriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidi kasutamine	8
3.2	Mikrotubulaarsed kütuseelemendid	8
3.3	Mikrotorude valmistamise meetodeid.....	9
3.4	Mikrotorude valmistamine sool-geel üleminekul	10
3.5	Kolloidlahused ja ülevaade sool-geel meetodist	11
3.6	Tsirkooniumoksiidi alkoksiididepõhine süntees	11
4	Töö eesmärk	13
5	Metoodika	14
5.1	Tsirkooniumalkoksiidipõhise torude sünteesi lähtematerjali valmistamine	14
5.2	Jugade tõmbamine	14
5.3	Vaatlusandmete võrdlemine	15
5.4	Ioonjuhtivuse mõõtmine	15
6	Tulemused ja analüüs.....	16
6.1	Mikrotorude sünteesimehhanism.....	16
6.2	Lähtelahuse koostise mõju valmis torude ja fiibrite omadustele	17
6.3	Ioonjuhtivuse mõõtmise tulemused	18
7	Kokkuvõte ja järeldused	22
8	Kasutatud materjalid	24
9	Lisad	26

1 Sissejuhatus

Jätksuutlike energiaallikate otsimine on tänapäeval aktuaalne uurimisvaldkond ning kütuseelemendid on seejuures üks levinumaid uurimissuundi. Kuigi kütuseelemente on arendatud juba 19. sajandi lõpust, on need seoses fossiilkütuste ammendumise ning kõrge saasteastmega märkimisväärse tähelepanu osaliseks saanud alles viimaste aastakümnete jooksul [1, 2]. Tahkeoksiidsete kütuseelementide konstrueerimine kasutades planaarse geomeetria asemel tubulaarset geomeetriat sai alguse juba 60. aastatel. Nagu mitmete teiste tehnoloogiate arendamisel, uuritakse ka kütuseelementide puhul energiaefektiivsuse ja praktilisuse tõstmiseks võimalusi neid miniaturiseerida. 90. aastatel töötas Kevin Kendalli töörühm välja nn. mikrotubulaarse tahkeoksiidse kütuseelemendi. Selles süsteemis kasutatud elektrolüüt toru välisdiameeter oli siiski mitme millimeetri suurusjärgus [3].

Miniaturiseerimine seab aga uusi väljakutseid tehnoloogiate realiseerimisel. Mikrotubulaarsete kütuseelementide puhul on üheks neist mikroskaalas sobiva kujuga elektrolüütide valmistamine. Seni on levinuimad meetodid selleks näiteks ekstrueerimine ja šablooni katmine. Nendel meetoditel on aga mitmeid puudusi, näiteks töötlemisel tekkivad kahjustused materjalile ja selle omadustele, piirangud saadavate torude suurusele või kõrge hind [4, 5].

Meie uurimisgrupis varasemalt välja töötatud meetod ütriumoksiidiga dopeeritud tsirkooniumoksiidist mikroskaalas torujate elektrolüütstruktuuride valmistamiseks on üks võimalus nimetatud probleeme vältida. Samuti on sel meetodil saadud torud suurusjärgu võrra väiksemad kui seni uuritud: nende torude välisdiameeter on vahemikus 30-100 μm ja seinapaksus vahemikus 1-15 μm . Torude pikkus võib olla aga mitmeid sentimeetreid [6].

Lähim analoog meie töödele maailma mastaabis on meetod, kus mikrotorude sünteesiks on kasutatud mullikeste genereerimist tõmmatud sool-geel filamentidega. Mullikesed genereeritakse juba enne joa tõmbamist. Joa tahenedes mullikesed liituvad ja moodustub toru. Moodustuvad torud on aga väga lühikesed pikkusega 2 mm suurusjärgus [7].

Käesolev töö on seniste arenduste jätk, mille eesmärk on töötada välja sünteesimeetodid, mis on korratavad, kontrollitavad ja suure saagisega. Käesolevas töös selgitatakse oluliselt mikrotorude sünteesimehhanismi.

2 Autori osa töös

Töö autor teostas torude jaoks vajalike prekursormaterjalide sünteesi ning osales prekursormaterjalist jugade tõmbamisel torude lõplikuks valmistamiseks koos juhendaja dr. Tanel Tätttega. Katseandmetest koostas autor ülevaatliku tabeli. Lisaks uuris autor valmistatud materjale optilise mikroskoobi all, koostas vaatlusandmete põhjal graafiku ja torude sünteesimehhanismi kirjeldava joonise ning koostas tervikteksti, sh kirjanduse ülevaate. Samuti assisteeris ja juhendas autor fotograaf Tuule Mürseppa makrofotode tegemisel.

Elektrokeemilise impetantsspektroskoopia mõõtmised teostas ning skaneeriva elektronmikroskoobi foto tegi Andreas Nõlvak.

3 Kirjanduse ülevaade

3.1 Kõrgtemperatuurised tahkoksiidsed kütuseelemendid

Kõrgtemperatuurised tahkoksiidsed kütuseelemendid on energiaefektiivsed seadmed keemilise reaktsiooni energia otse elektrienergiaks muundamiseks. Kõrgtemperatuurised tahkoksiidsed kütuseelemendid koosnevad tahkoksiidsest elektrolüütikilest ning poorsest anoodist ja katoodist kummalgi pool selle pindadel. Anoodil toimub kütuse, näiteks vesiniku oksüdeerumine ja katoodil hapniku redutseerumine. Reaktsiooni käigus toimub ionide liikumine läbi elektrolüüdi ja elektronide liikumine välise ühenduse kaudu. Lisaks elektrienergiale vabaneb ka soojus, mis seab mitmed piirid nendes süsteemides kasutatavatele materjalidele. Samas on võimalik seda soojust ka osades rakendustes ära kasutada [8].

Tahkoksiidsete elementide eelis teisetüübiliste kütuseelementide ees seisneb selles, et tahkete materjalidega on võimalik luua erineva kuju ja suurusega süsteeme. Erinevalt teistest tahketest kütuseelementide tüüpidest saab tahkoksiidsetes kütuseelementides kasutada tänapäeval levinud kütuseid, näiteks biogaasi, butaani või vesinikku. Samas on materjalidel erinevad soojuspaisuvustegurid ning seetõttu on kokkusobivate materjalide valik piiratud [8].

3.1.1 Elektrolüüdid

Tahkoksiidsetes kütuseelementides kasutatav elektrolüüt peab olema kõrge ioon- ja madala elektronjuhtivusega, stabiilne nii oksüdeerivates kui redutseerivates keskkondades ning sellest peab saama moodustada tugeva gaasilekkeid takistava õhukese kile. Lisaks ei tohi elektrolüüdimaterjal reageerida või seguneda kõrgel temperatuuril anoodi ja katoodi materjalidega. Peamiselt elektrolüütide piiratud ioonjuhtivuse tõttu on selliste kütuseelementide töötemperatuur üsna kõrge – kuni 1000°C. Tänapäevaste kiletehnoloogia meetoditega on aga võimalik valmistada ka oksiidkilesid, mis on sedavõrd õhukesed, et nende töötemperatuur on märgatavalt madalam ja seega ka nõuded materjalide omadustele veidi leebemad [8].

Sobiva hinna ja omaduste tasakaalu tõttu on üks kasutatavamaid elektrolüüdimaterjale dopeeritud tsirkooniumoksiid ning seejuures on levinuima dopandina kasutusel ütriumoksiid [9]. Alternatiivsete materjalidena kasutatakse ka näiteks dopeeritud tseeriumi või vismuti

oksiide. Nende kasutamist võivad raskendada elektronjuhtivus, kõrge hind või raskused töötlemisel. Dopandina kasutatakse ka näiteks skandiumoksiidi, mis on kütuseelemendi seisukohast küll paremate omadustega kuid palju kallim ja raskemini kättesaadav [8].

3.1.2 Ütriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidi kasutamine

Temperatuurivahemikus 1170-2370°C on tsirkooniumoksiid stabiilne tahkkeskendatud tetragonaalse võrega. Temperatuuri langemisel alla 1000°C toimub üleminek monokliinsesse faasi, mis põhjustab materjali 3-5% ruumalamuutuse. See muudab aga materjali hapramaks ning võib põhjustada selle purunemist. Kuna mitmetes potentsiaalsetes rakendustes, sealhulgas kütuseelementides, peab tsirkooniumoksiid sellisele temperatuurimuutusele vastu pidama, lisatakse tetragonaalse faasi stabiliseerimiseks dopante, millena antud töö kontekstis kasutatakse ütriumoksiidi [8]. Sellest tuleneb ka materjali nimetus: ütriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid (ingl. *yttria-stabilized zirconia* - YSZ).

Soovides kasutada tsirkooniumoksiidi kütuseelemendis, on dopeerimine vajalik ka teisel põhjusel: puhta oksiidi korral on võredefekte üsna vähe ning sellest tulevana on ka materjali ioonjuhtivus üsna madal. Vaadeldavate ainete korral tekitab põhjainest erineva valentsiga dopandi lisamine struktuuris oksiidioonide ümberpaiknemist, mis omakorda tekitab nii vakantside kui võrevaheliste oksiidionide olemasolu. Selle kaudu paraneb tunduvalt ka materjali ioonjuhtivus [8].

3.2 Mikrotubulaarsed kütuseelemendid

Mikrotubulaarseteks loetakse ringikujulise ristlõikega kütuseelemente, mille diameeter on alla 5 mm. Võrreldes suuremate tubulaarsete kütuseelementidega, on mikrotubulaarsetel kütuseelementidel suur võimsustihedus, mis kasvab kütuseelemendi diameetri vähenemisel. Mikrotubulaarsete kütuseelementide puhul on saavutatud võimsustihedus suurusjärgis 1 W*cm⁻². Samuti on neil kõrge termilise šoki taluvus ning kuumtöödeldud torud ei mõrane ka kiire kõrgele temperatuurile kuumutamise korral. See on oluline, kuna kõrgtemperatuurised kütuseelemendid peavad reaalsete rakenduste korral töötemperatuurini jõudma võimalikult kiiresti. [3]

Katsed on näidanud, et temperatuuri tsüklilisel tõstmisel 800°C juurde ja tagasi, esineb mikrotubulaarsetes kütuseelementides mõningane võimsuse vähenemine. Seejuures on suurima mõjuga esimesed tsüklid, mis põhjustavad materjalide vananemist, kuid edasiste tsüklite puhul see protsess aeglustub ning kütuseelemendi võimsus jääb püsivaks [10].

Seni katsetatud mikrotubulaarsed kütuseelemendid on võrreldes teist tüüpi kütuseelementidega energiaefektiivsed. Lisaks sellele, et need suudavad ka suuremates kimpudes väga kiiresti töotemperatuuri saavutada, tekitamata seeläbi kahjustusi materjalile, toodavad nad ise piisavalt soojust, et seda temperatuuri hoida. Samuti võib seda soojust ära kasutada süsteemiga seotud endotermilistes protsessides või akumulierida näiteks vees [11].

Levinud on nii sellised mikrotubulaarsed kütuseelemendid, mille mehhaaniliselt toetav osa on torukujuline elektrolüüt, mille sees on anoodikiht ja väljas katoodikiht, kui ka kütuseelemendid, mille toetav osa on anood või mõningatel juhtudel ka katood. Anoodiga toetatud süsteemid on seejuures levinuimad, kuna seal on võimalik kasutada õhukest elektrolüüdikihti, mis tähendab, et ka selle takistus on väiksem. Anoodi toetatud kütuseelementides on elektrolüüdi kihi paksus üldjuhul alla 30 µm, samas kui elektrolüüt-toetatud süsteemides on elektrolüüdi kihi paksus suurusjärgus 200 µm. Seetõttu on elektrolüüdiga toetatud süsteemides saavutatud võimsustihedus vaid 0,2 W*cm⁻². Erinevalt elektrolüüdist, peab anood olema nii ioon- kui elektronjuhtiv. Üldjuhul koosneb see keraamilisest ioonjuhtivast materjalist, näiteks dopeeritud tsirkoon- või tseeriumoksiidist, ning elektronjuhtivast metallilisest komponendist, milleks kasutatakse näiteks niklit või vaske. [11]

3.3 Mikrotorude valmistamise meetodeid

Tänapäeval on keraamilisest materjalist mikrotorude ja valmistamiseks pakutud välja mitmeid erinevaid meetodeid. Kõige levinum meetod on ekstrueerimine. Viskoosne prekursor surutakse läbi sobiva suurusega avause ning see taheneb kas jahtumise või keemilise reaktsiooni teel. See on populaarne, kuna on suhteliselt odav meetod, kuid sellega ei ole võimalik valmistada torusid, mille läbimõõt on oluliselt alla 1 mm. Väiksemate torude tegemiseks on vaja nanohomogeenset prekursorit, mis peab olema ka sobiva viskoossusega, et veel tahenemata toru kokku ei vajuks. See muudab meetodi liiga kalliks mikroskaalas kasutamiseks. Samuti

võib selliste torukeste ekstrueerimisel pindpinevus osutada niivõrd kõrgeks, et tekkinud struktuurid kollapseeruvad ja tulemuseks on mitteõõnsad filamendid [4].

Teine populaarne meetod on šablooni katmine. See tähendab, et väikese diameetriga fiiber kaetakse keraamilise materjali kihiga näiteks sool-geel tehnoloogiaga, aatomkihtsadestusega või mõnel muul viisil ja seejärel šabloonina kasutatav fiiber eemaldatakse. Seda tehakse näiteks põletamise, sulatamise või lahustamisega. Meetodi puudus on valmistatava toru piiratud suurus sõltuvalt šabloonist. Samuti võib šablooni eemaldamisel tekkida mehaanilisi vigastusi või kahjustusi temperatuurimuutusest tulenevast ruumalamuutusest. Suurim puudus on aga saadava toru ebahomogeensus, mis tähendab, et materjalil on suhteliselt väike vastupidavus siserõhule [5].

Üks võimalus torujate mikroobjektide saamiseks on materjali iseeneslik kokkukeerumine. Alkoksiidist valmistatud tsirkooniumoksiidi puhul on saavutatud olukord, kus 200-400 nm paksune materjalikiht on tekkinud pinge gradiendi tasakaalustamiseks kuni 10 µm diameetriga torudeks rullunud. Sellisteid tahkiseid on aga keeruline rakendada, kuna nende ristlõige ei ole suletud ring vaid spiraali kujuga ning piki toru väliskülge on lahtine serv, mis takistab sellisel meetodil saadud torude kasutamist vedelike juhtimiseks [12].

3.4 Mikrotorude valmistamine sool-geel üleminekul

Meie uurimisgrupis on välja pakutud unikaalne idee valmistada mikrotorusid sool-geel meetodil [6, 13, 14, 15]. Torude valmistamisel on kasutatud lähteainena lineaarse alküülrühmaga tsirkooniumbutoksiidi. Sellest valmistati alkoholilahus ning lisati ütriimnitraat. Solvent ja väiksema molekulmassiga orgaanilised ühendid eraldati lahusest alarõhu tekitamise ja kuumutamise ja saadud viskoosset materjalist tõmmati joad, mis reaktsioonil õhuniiskusega sool-geel üleminekul tahenedes seest õõnsaks muutusid. Jugasid on valmistatud nii klaaspulga abil viskoosset lahust kolvist vertikaalselt välja tõmmates [15] kui ekstrueerides [6]. Sellistel torudel on varasemalt demonstreeritud ka head mehaanilised ja optilised omadused, mis annavad lootust kasutada neid ka muuhulgas plasmadüüsid, gaasisensorites või valguse juhtimiseks. Mõlema meetodi puhul on suurimaks probleemiks kujunenud madal reprodutseeritavus või mõnedel juhtudel ka tekkinud torude kollapseerumine. [6].

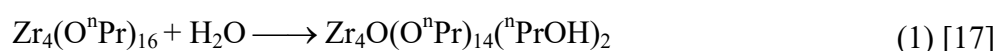
3.5 Kolloidlahused ja ülevaade sool-geel meetodist

Kolloidlahused on kahefaasilised süsteemid, mis erinevad molekulaarses või ioonilises dispersiooniastmes pärislahustest selle poolest, et sisaldavad nanomõõtmelisi tahkeid osakesi, mis on disperseeritud vedelasse faasi. Sellisest struktuurist tingituna on kolloidlahustel mitmeid omadusi, mis on sarnased pärislahustele, näiteks voolamisomadused. Samas on kolloidlahustel omadusi, mida pärislahustel pole, nagu läbiva valguse hajutamine. Selliseid süsteeme nimetatakse ka soolideks. Võrreldes süsteemidega, kus tahke faasi osakesed on meso- ja mikroskaalas, on kolloidlahused suhteliselt püsivad. Suuremad osakesed sadenevad vedelast faasist välja, kuid kolloidlahustele annavad mõningase püsivuse osakeste väikesed mõõtmed ja dielektriline kaksikkiht nende pinnal [16].

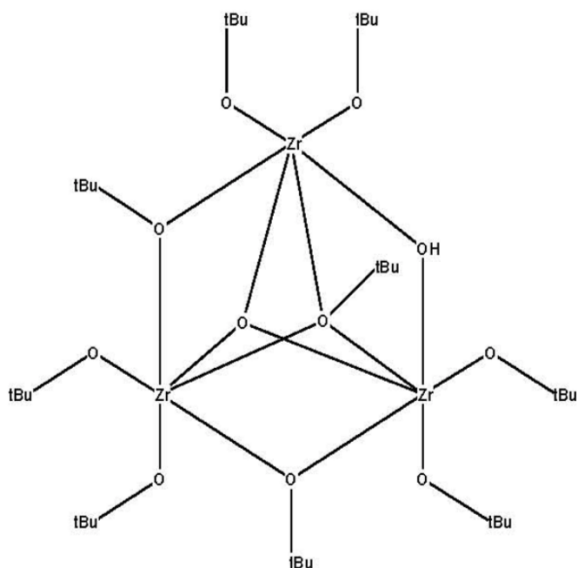
Agregatiivsete omaduste poolest on kolloidlahused siiski ebapüsivad süsteemid ning tasakaalu väike rikkumine elektrolüüdi üliväikese koguse lisamisel võib põhjustada osakeste koaguleerumist ja sadenemist. Tekkinud koagulaati nimetatakse struktureeritud sooliks ehk geeliks. Geel on pooltahke tarretiselaadne aine mass, millel on mitmed nii tahke kui ka vedela aine omadused. Näiteks on difusiooni kiirus geelides peaaegu sama suur kui vedelikes, samas esineb neil tahketele ainetele omane elastsus. Geeli moodustumist tuntakse sooli üleminekuna geeliks ehk sool-geel protsessina. Vastavat protsessi olulise karakteristikliku võtmetähtsusega etapina kasutavaid tehnoloogiaid tuntakse materjaliteaduses sool-geel tehnoloogiata [16].

3.6 Tsiirkooniumoksiidi alkoksiididepõhine süntees

Levinud meetod tsiirkooniumoksiidi sünteesimiseks on tsiirkooniumalkoksiidide reaktsioon veega. Metallalkoksiidid reageerivad kergesti vee, sealhulgas õhus leiduva veeauru ja teistes reagentides leiduda võiva niiskusega. Metallalkoksiidide struktuur ja ka keemiline ülesehitus muutuvad selliste mikrohüdrolüüside käigus oluliselt: molekulide ümberpaiknemise teel tekivad oligonukleiidid okso-alkoksiidid [17]. Näiteks vähese vee lisamisel tsiirkooniumpropoksiidile toimuvat reaktsiooni kirjeldab valem (1).

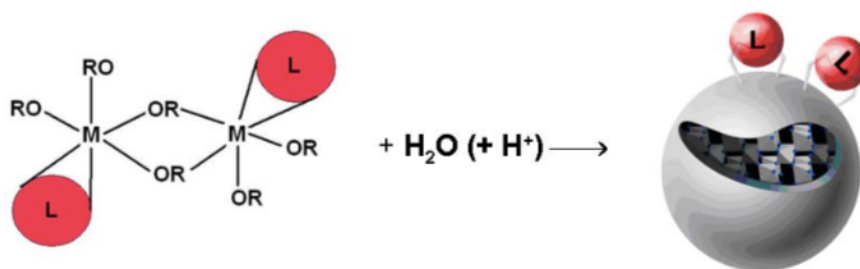


Põhiline parameeter, mis mõjutab hüdrolüüsi produkti, on vee ja metallalkoksiidi suhe [17]. Saadavad osakesed on keerukate struktuuridega, nagu on toodud Joonisel 1.



Joonis 1. Tsirkooniumalkoksiidi mikrohüdrolüüsi produkt [17].

Tekkivate osakeste stabiilsus sõltub selle pinnal toimuvatest interaktsioonidest. Sellised ühendid võivad üksteisega ning keskkonnas leiduva veega ühinedes kasvada veel suuremateks osakesteks. Üldjuhul on sellistes ainetes lisaks hapnikuga seotud süsinikahelatele metalliga seotud ka muid elemente sisaldavad ligandid ning selliseid osakesi on nimetatud ligandide dikteeritud iseorganiseeruvuse tulemusena moodustunud osakesteks (ingl *Micelles Templated by Self-Assembly of Ligands* – MTSALs). Neid loetakse sool-geel meetodi teostamisel oluliseks lähtepunktiks, mis määratleb ära lähtesoolide tekke. Nende osakeste maksimaalseks suuruseks on mõõdetud 2-5 nm ning nende moodustumist on skemaatiliselt kujutatud Joonisel 2. Antud töös on metalliga on seostunud vaid alkoksürühmad analoogselt Joonisele 1. See, millised rühmad osakeses sisalduvad, sõltub sellest, milline on selle lahuse koostis, milles need on. MTSAL osakeste edasisel koaguleerumisel võib tekkida sade või ühtne seotud võrgustik ehk geel [17].



Joonis 2. Sool-geel ülemineku primaarprodukti MTSAL osakese teke. [17]

4 Töö eesmärk

Lähtudes eelnevalt välja toodud raskustest mikroskaalas torude valmistamisel, on käesoleva töö eesmärk nanostruktuursete metalloksiidsete mikrotorude reprodutseeritava sool-geel sünteesimeetodika väljatöötamine ja nende sünteesimehhanismi selgitamine.

5 Metoodika

5.1 Tsirkooniumalkoksiidipõhise torude sünteesi lähtematerjali valmistamine

Antud töö käigus uuriti, kuidas mõjutab lähteaine aktiivsus sool-geel ülemineku protsessi kiirust ja valmis materjali omadusi tsirkooniumoksiidi sünteesil. Selle jaoks valmistati 70% tsirkooniumpropoksiidi lahusest lahjendatud lahused alkoholide segus. Lähteainena võeti igal korral ühesugune kogus tsirkooniumpropoksiidi lahust, ütriumnitraati ja ülehulgas propanooli. Muutavas koguses lisati lahusele butanooli ja pentanooli ning tahkeks oksiidiks ülemineku soodustamiseks lisati suurema pentanooli koguse korral ka vett. Vähene vee olemasolu lahuses on vajalik, kuna see soodustab lahuses olevate tsirkoonium-okso-alkoksiidiklastrite omavahelist liitumist ja suurendab seeläbi materjali viskoossust ja parandab jugadeks tõmmatavust. Kõikide ainete kogused on toodud Tabelis 1. Tsirkooniumpropoksiid ja alkoholid viidi lahusesse korraga ning ütriumnitraat ja vesi lahustati kõigepealt eraldi propanoolis ja lisati ülejäänud ainetele pumba abil kiirusega 20 ml/h.

Valmistatud lahusega kolvis tekitati alarõhk liigsete solventide eemaldamiseks ja lahuse viskoossuse suurenemiseks, milleks kasutati vaakumpumpa Buchi Rotavapor R-300. Alkoholi lenduvuse suurendamiseks viidi protsess läbi 40°C veevannis, rõhk kolvis oli solventide eemaldamise lõpus mitte vähem kui 18 mbar. Pärast solventide eemaldamist on tsirkooniumalkoksiidi lahus kollakas viskoosne hea joakstõmmatavusega vedelik.

5.2 Jugade tõmbamine

Jugade tõmbamiseks kasutati klaaspulka, millel on poolsfääri kujuline tipp. Klaaspulk viidi vertikaalselt kolbi, sukeldati umbes 1-2 mm ulatuses lahusesse ning tõmmati kiire liigutusega välja. Viskoosne lahus jääb klaaspulga külge ja moodustab tõmbamisel pika joa, mis sõltuvalt lahuse koostisest, on kuni 0,5 m pikk. Tõmmatud joad kinnitati klaaspulga abil ülemise otsa poolt horisontaalselt asetatud teisele klaaspulgale, mis on asetatud kogumisanuma ülemisele servale. Tahenemise lõpuks kukuvad moodustunud torud ja fiibrid kogumisanuma põhja, kust need 24 tunni möödudes koguti Petri tassile.

5.3 Vaatlusandmete võrdlemine

Torude ja fiibrite pikkuse kirjeldamiseks koostati Graafik 1. Graafikul kasutatavad suurused on toodud ka Tabelis 1 viimasel kahel real ning ka neile vastavad lahuste koostised. Torude pikkust hinnati välisel vaatlusel ning selle illustreerimiseks tehti kõigist objektidest makrofotod, mis on toodud Lisades 1-10. Torud ja fiibrid jagati pikkuste järgi kolme rühma, milles olevad torude ja fiibrite pikkused on keskmiselt vastavalt vahemikus 0,5-1 cm, 1-6 cm ja 6-10 cm. Ühe katse käigus saadud torude ja fiibrite pikkused erinevad omavahel seda enam, mida pikemad need keskmiselt on. Pikkuste vahemikud on valitud nii, et võimalikult palju torusid ja fiibreid sinna vahemikku jääksid, kuid igas rühmas leidub objekte, mis on pikemad või lühemad.

Kõikide katsete käigus sünteesitud objektid jagati rühmadesse ka selle alusel, kui palju tekkis torusid võrreldes fiibritega. Graafikul 1 on värvidega välja toodud vastava katse käigus saadud torude tekkimise hulk. Sinises alas ei tekkinud üldse torusid, rohelises tekkis neid alla 20%, kollases 20-40% ja punases 40-60%. Torude tekkimise hulk määrati optilise mikroskoobiga vaatlemise teel.

Graafik 1 on hinnanguline ja on koostatud katsete tulemuste omavaheliseks võrdlemiseks. Sellel pole kujutatud parameetrite täpseid väärtusi, kuid aitab mõista lähteaine koostise muutmise mõju produkti omadustele.

5.4 Ioonjuhtivuse mõõtmine

YSZ mikrotorude ioonjuhtivust on meie töögrupis mõõtnud Andreas Nõlvak. Valmistatud torud lõõmutati 950°C ja 1200 °C juures ning ioonjuhtivus määrati elektrokeemilise impedantspektroskoopia abil. Selle jaoks konstrueeriti katseseade, mille külge plaatinapastaga kinnitati mikrotoru. Katseseadme üks ots asetati toruahju ning mõõtmised teostati temperatuurivahemikus 600-950 °C. Elektrokeemilise impedantspektroskoopia mõõtetulemustest ja toru parameetritest arvatati materialide ioonjuhtivus. Mõõtmised teostati 5 erineva ütriumoksiidi sisaldusega toru puhul, kus ütriumoksiidi sisaldus varieerus 2,5-8 mol%.

6 Tulemused ja analüüs

6.1 Mikrotorude sünteesimehhanism

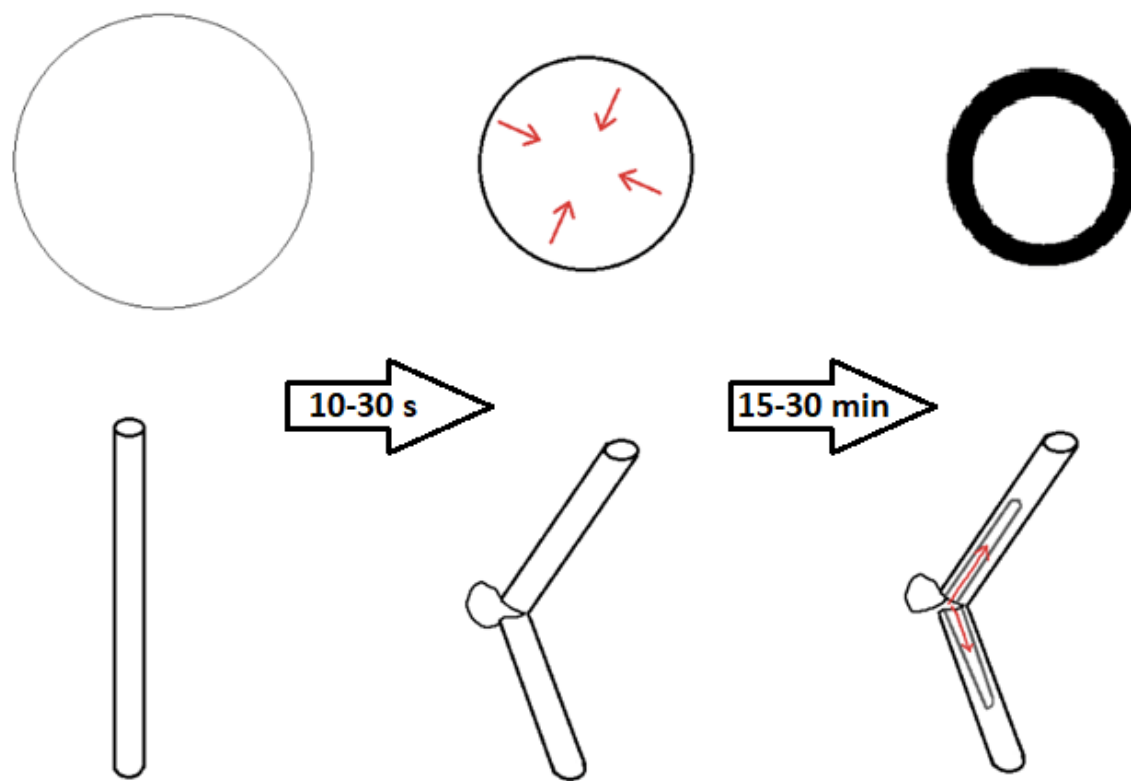
Tõmmatud vedelad joad hakkavad tahenema kokkupuutel õhus oleva veeauruga. Reaktsioon algab joa välispinnalt, kuhu tekib kõigepealt õhuke tahke kiht. Edasi toimub reaktsioon tekkinud kihi sisemisel pinnal ning tahke osa paksus hakkab suurenema. Vesi jõuab reaktsioonitsooni difundeerudes läbi juba tahenenud osa. Kuna tahke osa pakseneb, on vee jõudmine reaktsioonitsooni järjest aeglasem ja seega toimub ka reaktsioon aeglustuvalt.

Tekkiva tahke tsirkooniumoksiidi ruumala on väiksem kui algsel vedelal joal. Seetõttu väheneb tahenemise käigus joa diameeter, mis tähendab, et joa siseosas olevale veel reageerimata vedelale osale avaldab välispind survet. Selle tagajärjel tekivad ühtlaste vahemaade tagant välispinda mõrad, millest surve all olev vedel faas osaliselt välja tungib. Välja tunginud materjal jääb mõrade lähedal joa pinnale ümarate tilkadena. Mida lühemad on süsinikuahelad tsirkooniumalkoksiidis, seda reaktsioonivõimelisem see on ning seda rohkem ja väiksemate vahedega kirjeldatud tilgad tekivad.

Protsessi edasikulgemisel jääb toru väline diameeter muutumatuks, kuna materjal muutub jäigaks, kuid reaktsiooni käigus toimub materjali ruumala kahanemine edasi. See on võimalik vaid jugade õõnsaks muutumise kaudu. Pinnale tekkinud mõrade kaudu, kust enne vedelat materjali välja pressiti, pääseb nüüd õhk joa sisemisse ossa ja õhusammas liigub mõra juurest piki juga edasi. See on tahenemise viimane etapp, kus ka joa sisemisse piirkonda jõuavad vee molekulid, mille tagajärjel sisemine osa taheneb. Tekkiv tahke faas moodustub juba olemasoleva tehke seina sisepinnale ja selle arvelt toimub seina paksuse kasv. Joa siseosa jääb õõnsaks ja fiibri asemel tekib toru, kui joa välisdiameeter on nii suur, et tahenemisel toimuva ruumala vähenemise tõttu ei ole piisavalt tsirkooniumoksiidi, mis joa sisemise osa ära täidaks. Tahenemise skeemi on kujutatud Joonisel 3.

Vedela faasi lõplik tahenemine toimub seda kiiremini, mida niiskem on toru läheduses olev õhk. Seda demonstreeriti katsega, kus optilise mikroskoobi all vaadeldi moodustuva toru sisemuses kasvavat õhusammast ning meniski edasilikumise kiirust. Kui toru poole suunati suurema kiirusega sama õhku, mis oli ka eelnevalt toru ümber laborikeskkonnas, jäi meniski liikumise kiirus muutumatuks. Kui toru poole suunati suurema niiskusega õhku, kasvas

meniski liikumise kiirus märgatavalt. See näitab, et meniski liikumise kiirust ehk tahenemise lõppetapi kiirust mõjutab oluliselt toru ümbritseva õhu niiskus, mitte õhu liikumine või tahenemisel eralduva alkoholi ärakanne.



Joonis 3. Ülemises osas on kujutatud taheneva joa ristlõiget: vasakul on tahenemise algetapp; keskmisel on punaste nooltega näidatud diameetri vähenemisest tingitud surve suund joa keskosas olevale vedelale faasile; paremal on kujutatud tahenenud toru. Alumisel real on kujutatud joa külgvaadet: vasakul on värskelt tõmmatud juga; keskel on vedela faasi surve tõttu mõranenud juga, millest tungib vedel faas välja; paremal on punaste nooltega näidatud õhu ja ka meniski edasi liikumise suund.

Lisas 11 on toodud ka skaneeriva elektronmikroskoobi pilt toru ristlõikest, kus on näha toru seinapaksusega ligikaudu 10 μm ja välisseina diameetriga ligikaudu 50 μm .

6.2 Lähtelahuse koostise mõju valmis torude ja fiibrite omadustele

Antud töö raames uuriti lähemalt 10 valmistatud materjali, milles lähtelahuse koostist süsteemselt varieeriti. Varieerimise eesmärk oli valmistada lahused, mille reaktsioonivõime

veeauruga muutub vastavalt koostisele. Seetõttu valmistati esimene lahus propanoolis ning butanooli ja pentanooli lisati väga väike hulk. Puhast propanooli ei kasutatud, kuna sellest valmistatud materjalid osaliselt kristalliseerusid. Kristalliite sisaldav hägune materjal ei ole jaoks tõmmatav. Järgmistes katsetes suurendati butanooli hulka ning lõpuks hakati butanooli järk-järgult asendama pentanooliga. Seejuures olid väikese butanooli ja pentanooli sisaldusega materjalid väga reaktsioonivõimelised ning pikema süsinikuahelaga alkoholide suure sisaldusega materjalid olid väiksema reaktsioonivõimega.

Üks tunnus, mis näitas valmistatud materjali reaktsioonivõimet, oli tekkivate torude ja fiibrite pikkus. Üldise seaduspärana avaldus, et mida reaktsioonivõimelisem on lahus, seda väiksemate vahedega moodustuvad taheneva joa pinnale nähtavad tilgad ehk seda tihedamalt tekkis jugade koorikuisse mõrasid. See näitab, et üleminek tahkesse faasi toimub suhteliselt kiiresti ja tahenevate seinade diameetri vähenemine toimub piisavalt suures ulatuses piisavalt lühikese aja jooksul, et avaldada vedelale faasile survet, mis seintesse mõrasid tekitab. Väga suure pentanooli sisaldusega materjalide puhul on saadud torude ja fiibrite pikkused aga taas väiksemad, kuna materjali jugadeks tõmmatavus halveneb. Kuigi lahusesse on vett lisatud, ei moodustunud piisavalt suuri metall-okso-alkoksiidi klastreid, materjali viskoossus on liiga väike ning pikemad joad purunevad enne tahenemist. Siinkohal tuleb välja tuua, et paremate tulemuste saamiseks vastavas alas tuleks teha katsed lähtelahuse suurema vee kogusega.

Teine oluline tunnus, mis muutub alglahuse aktiivsusega, on torude ja seest mitte õõnsate fiibrite suhe. Kui lähteaine ei ole piisavalt reaktsioonivõimeline, on materjal küll hästi jugadeks tõmmatav, kuid reaktsioon liiga aeglane, seega mõrad tekivad väga suurte vahemaade tagant või ei teki üldse. See tähendab, et õhk ei pääse jugade sisemusesse ning tahenemise viimast etappi, kus õhusammas toru täidab, praktiliselt ei toimu. Seetõttu tekivad enamjaolt vaid fiibrid ning torusid ei moodustu. Kui propanooli on lahuses suhteliselt vähe ning butanooli kogus ületab pentanooli koguse, toimub tahenemine punktis 6.1 kirjeldatud mehhanismi järgi ning tekib suhteliselt suur hulk torusid. Tehtud makrofotodelt on näha, et sellise koostise juures moodustuvad torud on ka suhteliselt sirged (Lisad 4-5) erinevalt suure propanooli koostisega torudest ja fiibritest (Lisad 1-2).

6.3 Ioonjuhtivuse mõõtmise tulemused

Torukeste ioonjuhtivuse määramiseks viidi läbi impedantspektroskoopilised mõõtmised (katsed teostas Andreas Nõlvak), mis näitasid, et YSZ mikrotorud on seda ioonjuhtivamad,

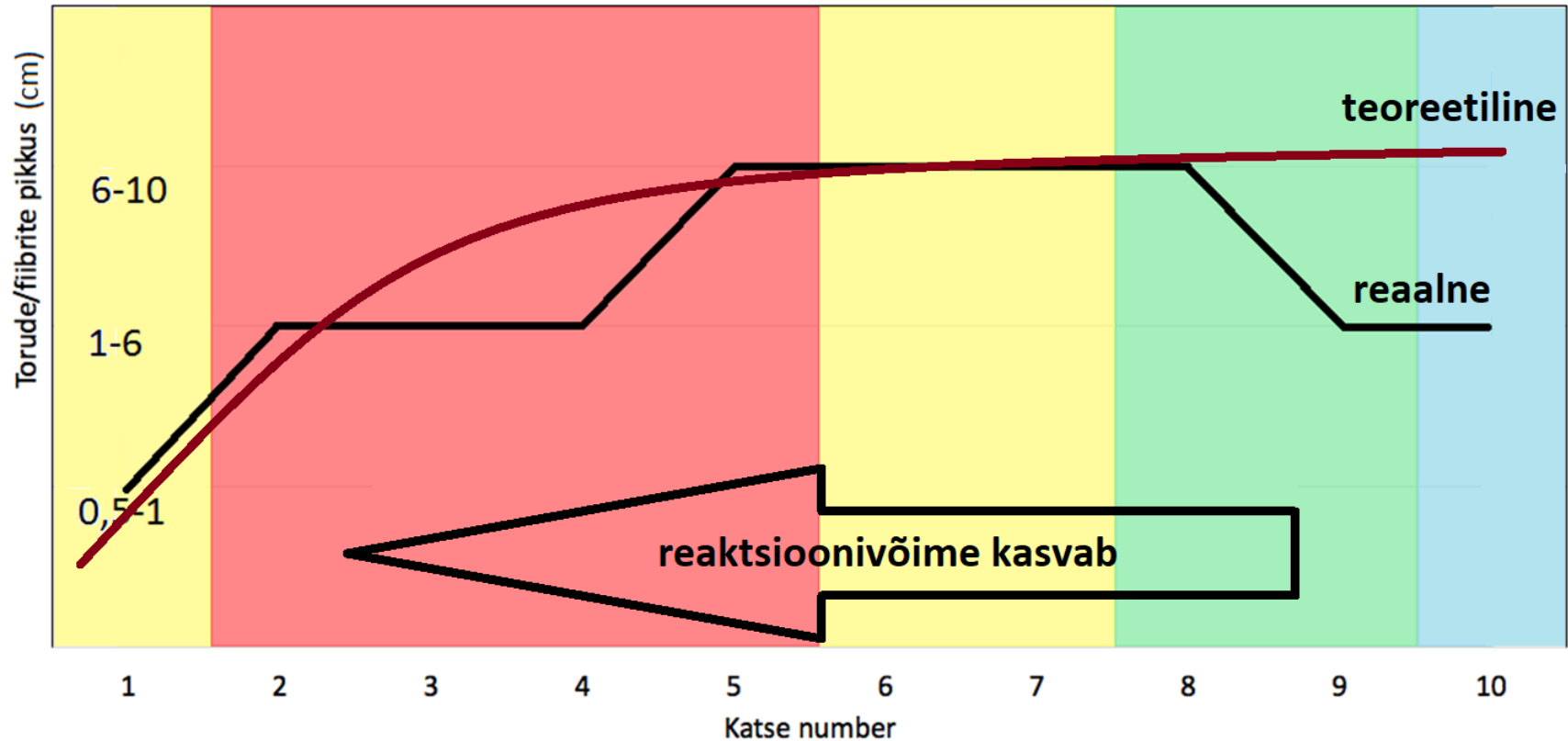
mida kõrgem on neis materjalides ütriumoksiidi sisaldus. Kuna nelja punkti meetodil teostatud mõõtmiste ja kahe punkti meetodil teostatud mõõtmised erinesid üksteisest alla 10%, teostati mõõtmised kahe punkti meetodil. Katsetes varieeriti ütriumoksiidi sisaldust vahemikus 2,5-8 mol%. Dopandi sisaldus tehti materjalis kindlaks röntgenfluorestsents analüüsiga.

Enne mõõtmisi lõõmutati mikrotorusid kahel erineval temperatuuril: 950 °C ja 1200 °C. Ilmes, et ioonjuhtivus kasvas nii ütriumoksiidi kontsentratsiooni kasvades, kui ka kõrgematemperatuurse kuumutusrežiimi rakendamisel. Kõige väiksem ioonjuhtivus oli uuritud materjalidest nendel, mille ütriumoksiidi sisaldus oli 2,5 mol% ja mis olid paagutatud vaid 950 °C juures. Vastavate materjalide ioonjuhtivuseks 950 °C juures mõõdeti 0,008 S/cm. Parima ioonjuhtivusega olid materjalid, mis sisaldasid 8 mol% ütriumoksiidi ja mis olid paagutatud 1200 °C juures. Vastavate materjalide ioonjuhtivuseks 950 °C juures mõõdeti 0,092 S/cm. Viimane on võrreldav selle materjali puhul parimate kirjanduses toodud väärtustega, mis jäävad suurusjärku 0,1 S/cm.

Tabel 1. Materjalide valmistamiseks kasutatud ainete kogused. Tähisega „m (g)“ real on toodud kasutatud aine hulk kogu lahuses grammides; tähisega „n“ real on toodud vastava aine moolide hulk lahuses; tähisega „n, suhteline“ real on toodud aine moolide arv 1 mooli tsirkooniumi kohta. Propanooli, butanooli ja pentanooli summaarne moolide arv 1 mooli tsirkooniumi kohta peab kokku olema 4, kuna tsirkoonium on neljavalentne ja seega seostub sellega neli alkoksürühma.

Katse number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zr propoksiidi lahus, m (g)	6.15	6.15	6.15	6.15	6.15	6.15	6.15	6.15	6.15	6.15
Zr propoksiid, n	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013
H ₂ O, n suhteline	0	0	0	0	0.2	0.2	0.35	0.35	0.5	0.35
Y(NO ₃) ₃ *6H ₂ O, m (g)	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
Butanool, m (g)	0.92	2.55	3.022	2.78	2.264	1.602	1.573	0.619	1.58	0
Butanool, n	0.012	0.034	0.041	0.038	0.031	0.022	0.021	0.008	0.021	0.000
Pentanool, m (g)	0.219	0.210	0.581	0.856	1.482	2.275	2.298	3.433	2.283	4.350
Pentanool, n	0.002	0.002	0.007	0.010	0.017	0.026	0.026	0.039	0.026	0.049
Pentanool+butanool, n	0.015	0.037	0.047	0.047	0.047	0.048	0.047	0.047	0.047	0.049
Butanool, n suhteline	0.94	2.62	3.10	2.85	2.32	1.64	1.61	0.64	1.62	0.00
Pentanool, n suhteline	0.19	0.18	0.50	0.74	1.28	1.96	1.98	2.96	1.97	3.75
Pentanool+butanool, n	1.13	2.80	3.60	3.59	3.60	3.61	3.60	3.60	3.59	3.75
Propanool, n suhteline	2.87	1.20	0.40	0.41	0.40	0.39	0.40	0.40	0.41	0.25
Torude/fiibrite pikkus (cm)	0,5-1	1-6	1-6	1-6	6-10	6-10	6-10	6-10	1-6	1-6
Torude tekke hulk	20-40%	40-60%	40-60%	40-60%	40-60%	20-40%	20-40%	<20%	<20%	0

Torude ja fiibrite pikkuse sõltuvus lahuse koostisest



Graafik 1. Torude/fiibrite pikkuse sõltuvus lähteaine lahuse koostisest. Katse numbritele vastavad koostised on toodud Tabelis 1. Värvidega on välja toodud ka torude tekkimise hulk võrreldes fiibritega ning nende tähendused on: sinine – torusid ei tekkinud; roheline – torusid tekkis <20%; kollane – torusid tekkis 20-40%; punane – torusid tekkis 40-60%.

7 Kokkuvõte ja järeldused

Antud töö käigus töötati välja reprodutseeritav meetod nanostruktuursete tsirkooniumoksiidist mikrotorude valmistamiseks sool-geel ülemineku kaudu. Selleks valmistati suure viskoossusega tsirkooniumalkoksiidi lahus propanooli, butanooli ja pentanooli keskkonnas.

Üldiste seaduspäradena avaldus, et

- suure propanooli ülekaalu korral on lähtelahus väga suure reaktsioonivõimega, tõmmatud joad mõranevad üsna väikeste vahemaade tagant, torusid tekib vähe ja need on lühikesed;
- kui butanooli hulk ületab pentanooli hulga, toimub tahenemine sobiva kiirusega, moodustub suhteliselt suures hulgas sobiva pikkusega torusid;
- suure pentanooli sisalduse korral kulgeb reaktsioon aeglaselt ning tahenemise käigus tekivad mõrad suurte vahemaade tagant, mistõttu tekib ka torusid vähe;
- pentanooli ülekaalu korral joad purunevad lühemateks osadeks, kuna pole moodustunud piisavalt suuri tsirkoonium-okso-alkoksiidi klastreid, mis muudaksid lahuse edukalt jugadeks tõmmatavaks; vähese reaktsioonivõime tõttu torusid ei teki.

Läbi viidud katsete abil selgitati ka mikrotorude sünteesimehhanismi, mille võib üldiselt jagada kolme etappi:

- reaktsioonil veeauruga tekib joa pinnale õhuke elastne väliskiht
- tahke kiht pakseneb, kui joa sisemusse jääv vedel osa reageerib kihi sisepinnal sinna difundeerunud veega; tahenemisel aset leidva ruumala vähenemise tõttu on moodustuva tahke kihi välisdiameeter väiksem kui algsel joal ja see avaldab survet joa sisemuses olevale vedelale faasile
- vedel faas tekitab tahkesse kihti mõrad, mille kaudu vedelik välja tungib ning õhk joa sisemusse pääseb, mille tagajärjel ka joa sisemusse jäänud vedel faas õhus oleva veeauruga reageerib.

Tehtud katsetest järeldub, et sool-geel meetodil on võimalik mikrotorusid valmistada hea saagikuse ja korratavusega. Samuti on sellisel meetodil valmistatud torude ioonjuhtivus samas suurusjärgus tsirkooniumoksiidi puhul tavalise ioonjuhtivusega. Seega on realistlik ennustada, et need võivad tulevikus leida kasutust erinevates valdkondades, millest üks võimalus on mikrotubulaarsete kütuseelementide elektrolüüdina.

Töö autor avaldab tänu oma juhendajale dr. Tanel Tätttele igakülgse toe ja abi eest ning TÜ Füüsika Instituudi doktorandile Andreas Nõlvakuleioonjuhtivuse katsete läbiviimise ja abi eest töö kirjutamisel. Lisaks tänab autor bakalaureuseõppe üliõpilast Tuule Mürseppa, kes tegi makrofotod, ning oma kursusekaaslast, kelle lakkamatu motivatsioon oli suureks toeks.

8 Kasutatud materjalid

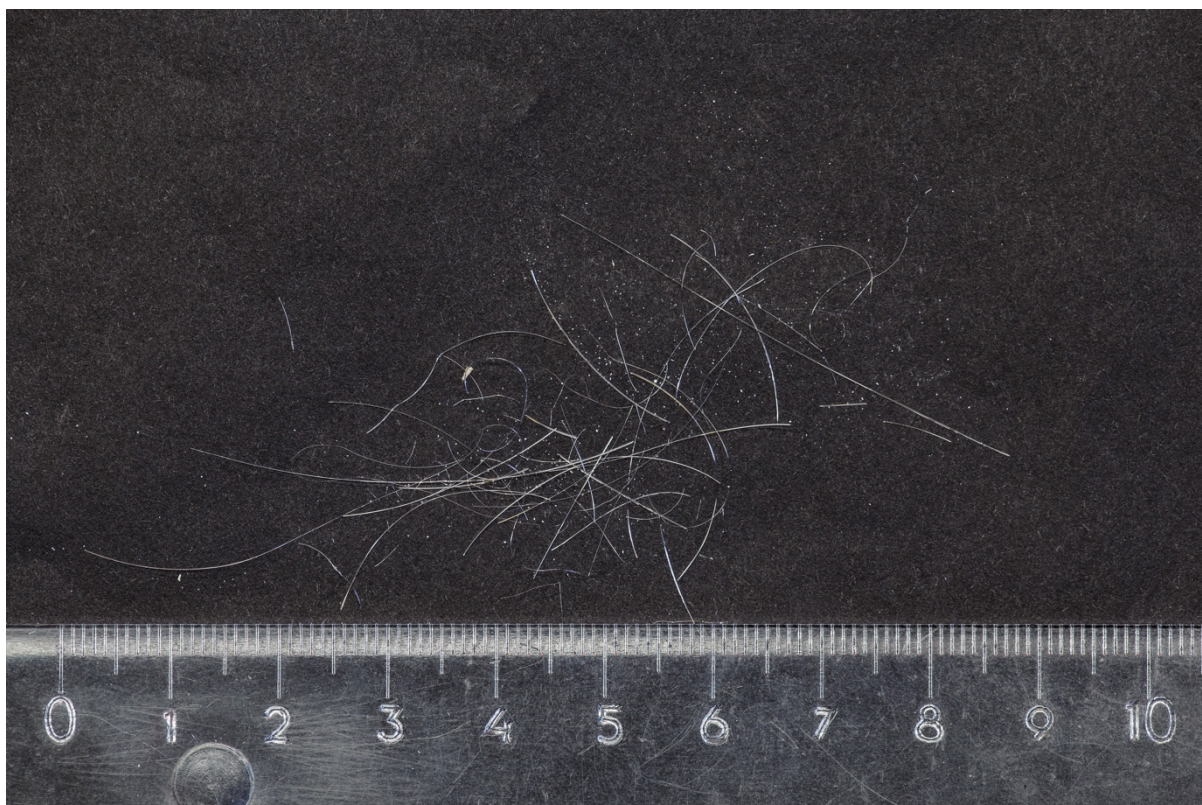
1. J. M. Andújar, F. Segura, „Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 2309-2322 (2009).
2. B. Ghorbani, K. Vijayaraghavan, “A review study on software-based modeling of hydrogen-fueled solid oxide fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 13700-13727 (2019).
3. K. S. Howe, G. J. Thompson, K. Kendall, „Micro-tubular solid oxide fuel cells and stacks“, *Journal of Power Sources*, 196, 1677-1686 (2011).
4. C. Kaya, S. Blackburn, „Extrusion of ceramic tubes with complex structures of non-uniform curvatures made from nano-powders“, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 3663-3670 (2004).
5. Q. Peng, X. Y. Sun, J. C. Spagnola, G. K. Hyde, R. J. Spontak, G. N. Parsons, „Atomic Layer Deposition on Electrospun Polymer Fibers as a Direct Route to Al₂O₃ Microtubes with Precise Wall Thickness Control“, *Nano Letters*, 7, 719-722 (2007).
6. T. Tätte, M. Part, R. Talviste, K. Hanschmidt, K. Utt, U. Mäeorg, I. Jõgi, V. Kiisk, H. Mändar, G. Nurk, P. Rauwel, „Yttria stabilized zirconia microtubes for microfluidics under extreme conditions“, *RSC Advanced*, 4, 17413-17419 (2014).
7. M. Aizawa, Y. Nakagawa, Y. Nosaka, N. Fujii, H. Miyama, “Preparation of hollow TiO₂ fibers”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 124, 112-115 (1990).
8. K. Kendall, N. Q. Minh, S. C. Singhal, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications* (Elsevier, Oxford, 2004).
9. EG&G Technical Services, Inc. *Fuel Cell Handbook (Seventh Edititon)*, (U.S. Department of Energy, Morgantown West Virginia, 2004).
10. K. Kendall, „Progress in Microtubular Solid Oxide Fuel Cells“, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, the American Ceramic Society (2010).
11. V. Lawlor, „Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell (Part II: Cell design issues and research activities. *Journal of Power Sources*“, 213, 421-442 (2013).
12. M. Järvekülg, R. Välbe, J. Jõgi, A. Salundi, T. Kangur, V. Reedo, J. Kalda, U. Mäeorg, A. Lõhmus, A. E. Romanov, „A sol-gel approach to self-formation of microtubular structures from metal alkoxide gel films“, *Physica Status Solidi A*, 209, 2481-2486 (2012).

13. M. Part, K. Hanschmidt, J. Jõgi, E. Rauwel, G. A. Seisenbaeva, V. G. Kessler, T. Tätte, "Study of the curing mechanism of metal alkoxide liquid threads for the synthesis of metal oxide fibers or microtubes", *RSC Advanced*, 4, 12545-12554 (2014).
14. K. Hanschmidt, T. Tätte, I. Hussainova, M. Part, H. Mändar, K. Roosalu, I. Chasiotis, "Optimization of mechanical strength of titania fibers fabricated by direct drawing", *Applied Physics A*, 113, 663-671 (2013).
15. T. Tätte, M. Hussainov, M. Paalo, M. Part, R. Talviste, V. Kiisk, H. Mändar, K. Põhako, T. Pehk, K. Reivelt, M. Natali, J. Gurauskis, A. Lõhmus, U. Mäeorg, "Alkoxide-based precursors for direct drawing of metal oxide micro- and nanofibers", *Science and Technology of Advanced Materials*, 12, 34412-34423 (2011).
16. N. P. Peskov, "Kolloidkeemia" (Teaduslik kirjandus, 1947).
17. V. Kessler, "The chemistry behind the sol-gel synthesis of complex oxide nanoparticles for bio-imaging applications", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 51, 264-271 (2009).

9 Lisad



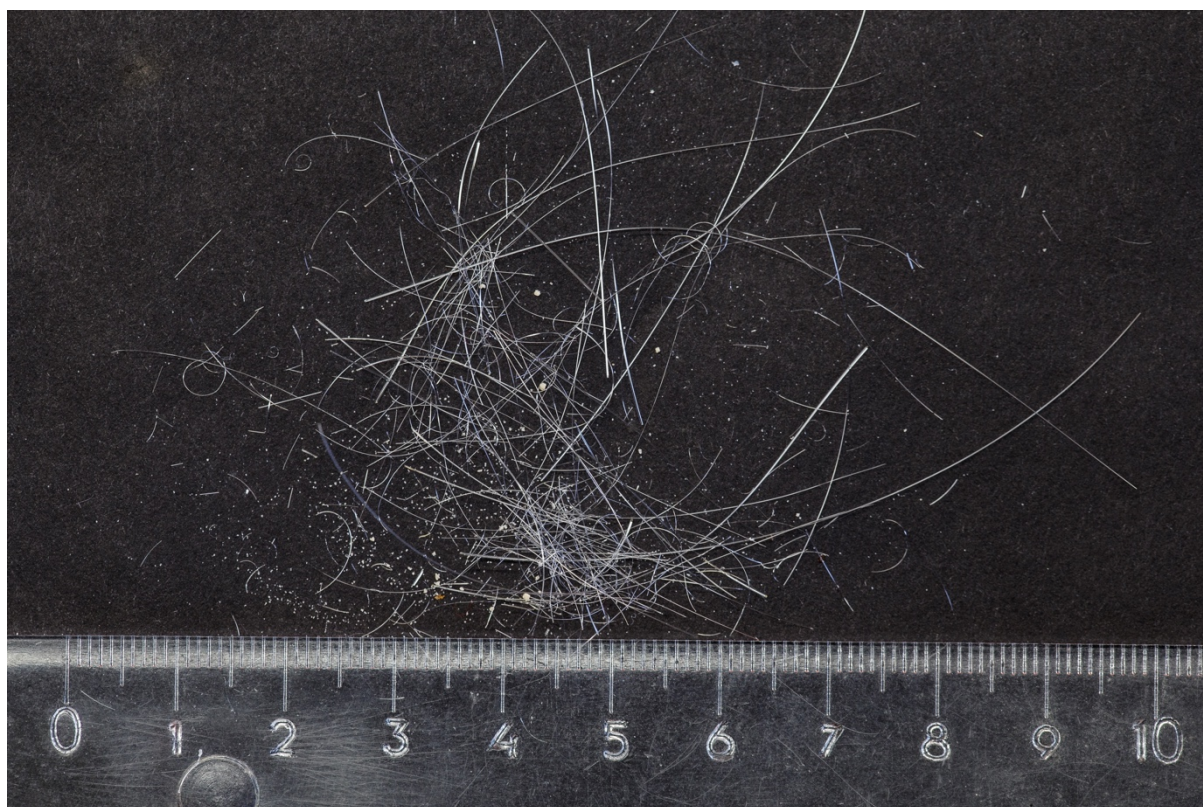
Lisa 1. Katse number 1 sünteesi produkt.



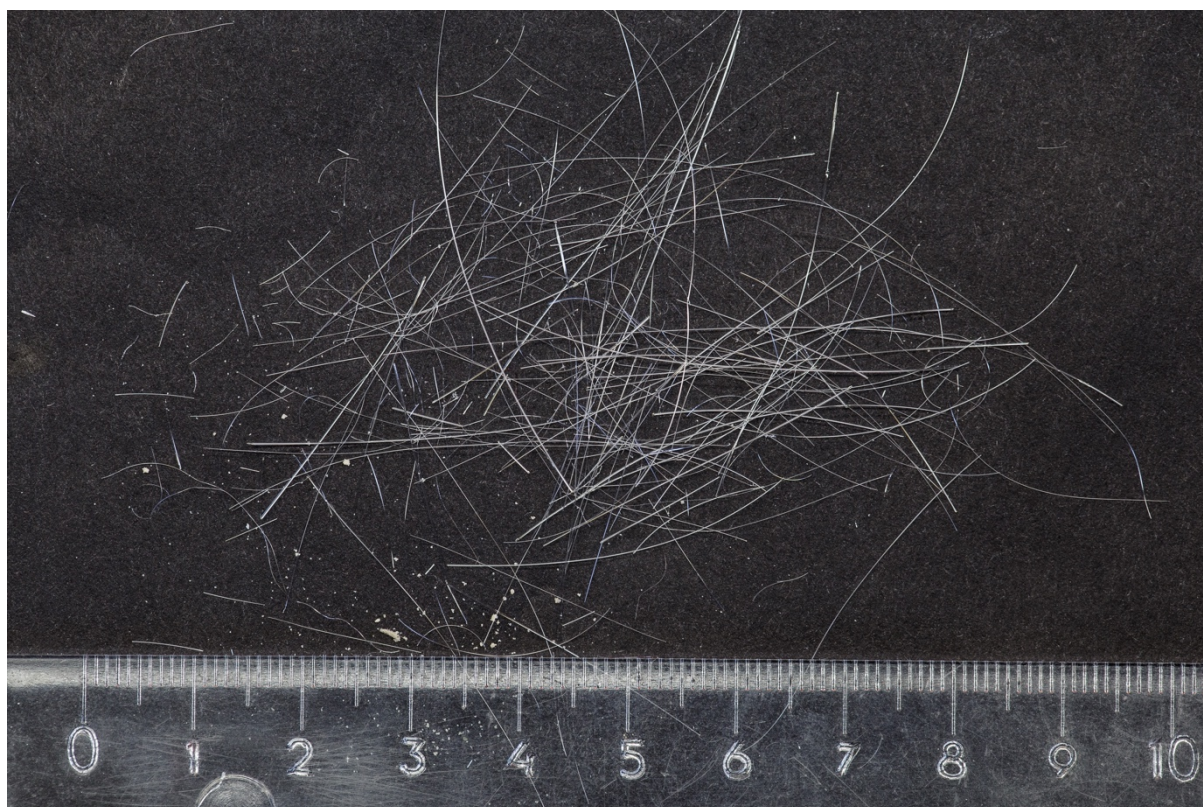
Lisa 2. Katse number 2 sünteesi produkt.



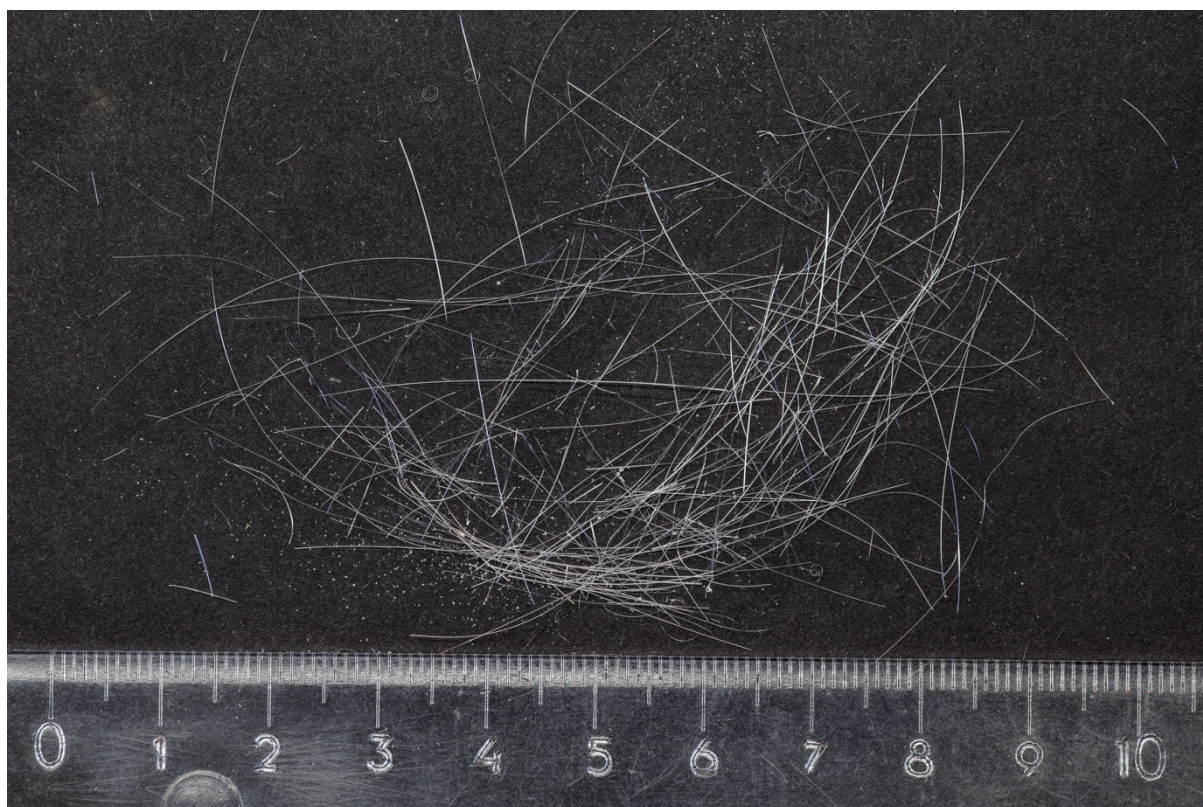
Lisa 3. Katse number 3 sünteesi produkt.



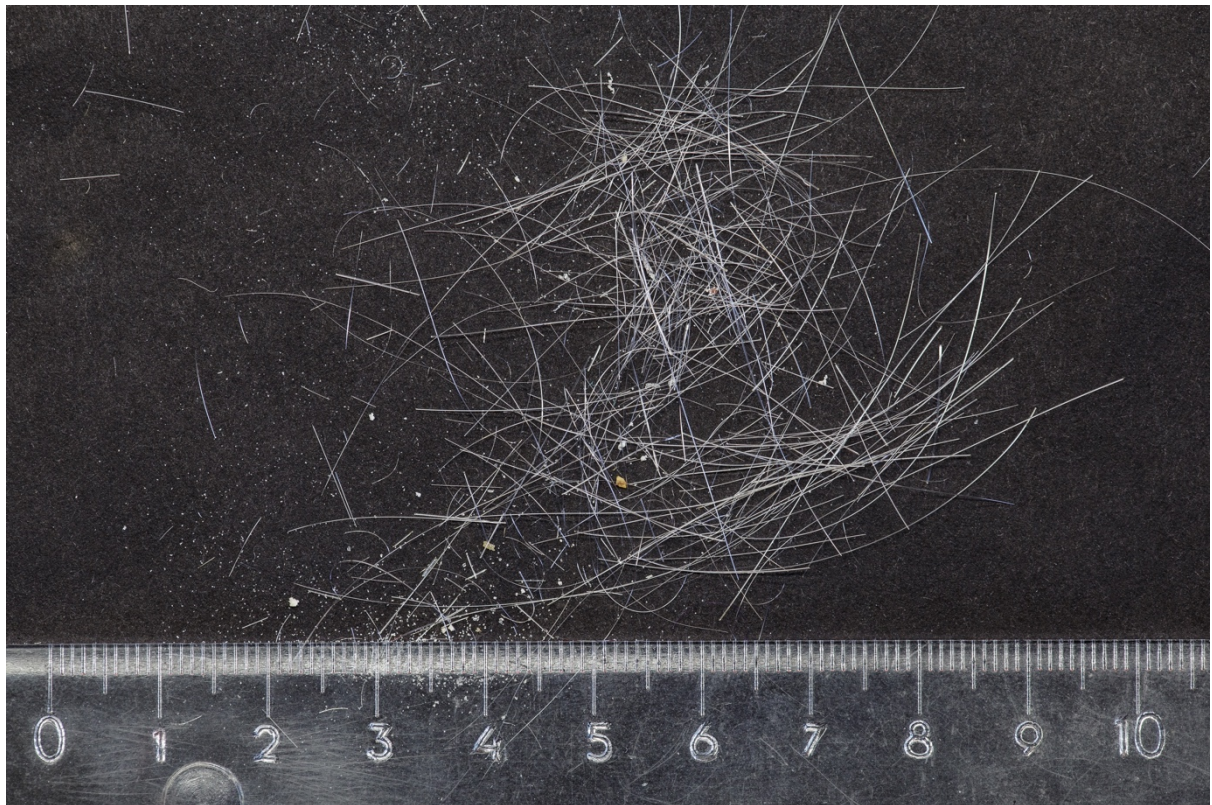
Lisa 4. Katse number 4 sünteesi produkt.



Lisa 5. Katse number 5 sünteesi produkt.



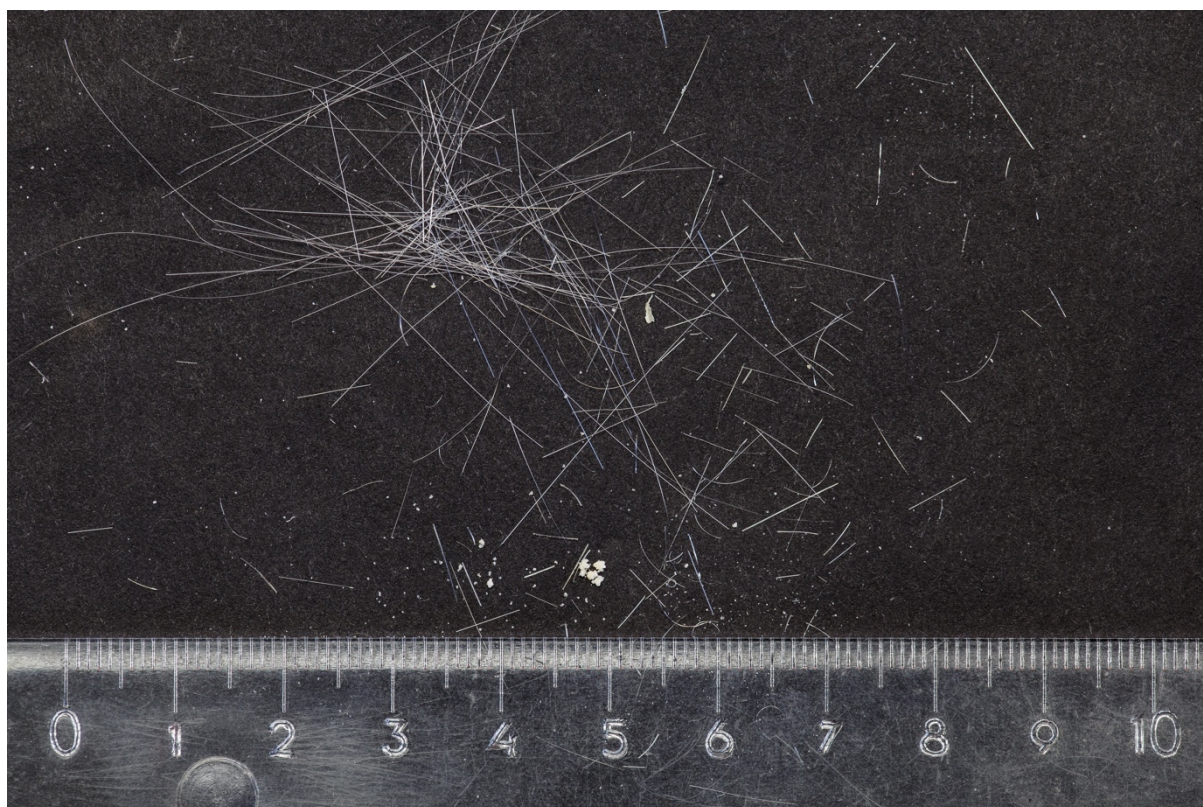
Lisa 6. Katse number 6 sünteesi produkt.



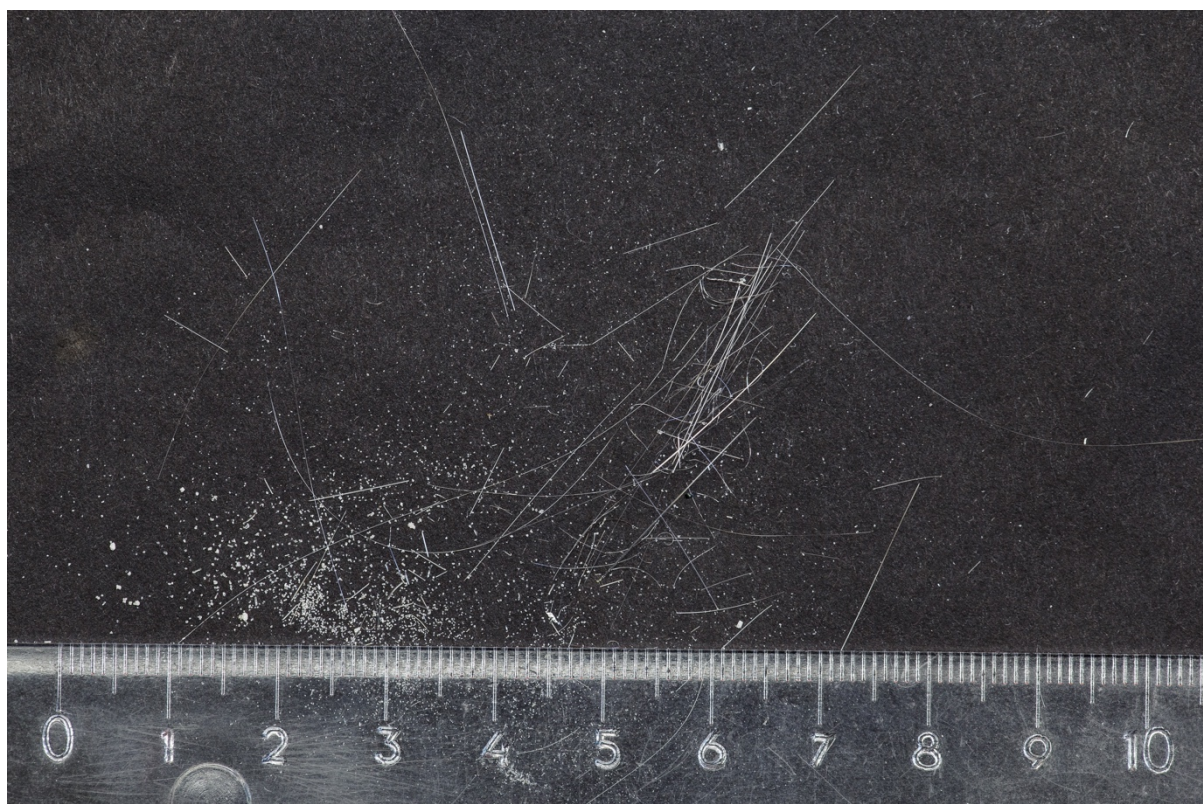
Lisa 7. Katse number 7 sünteesi produkt.



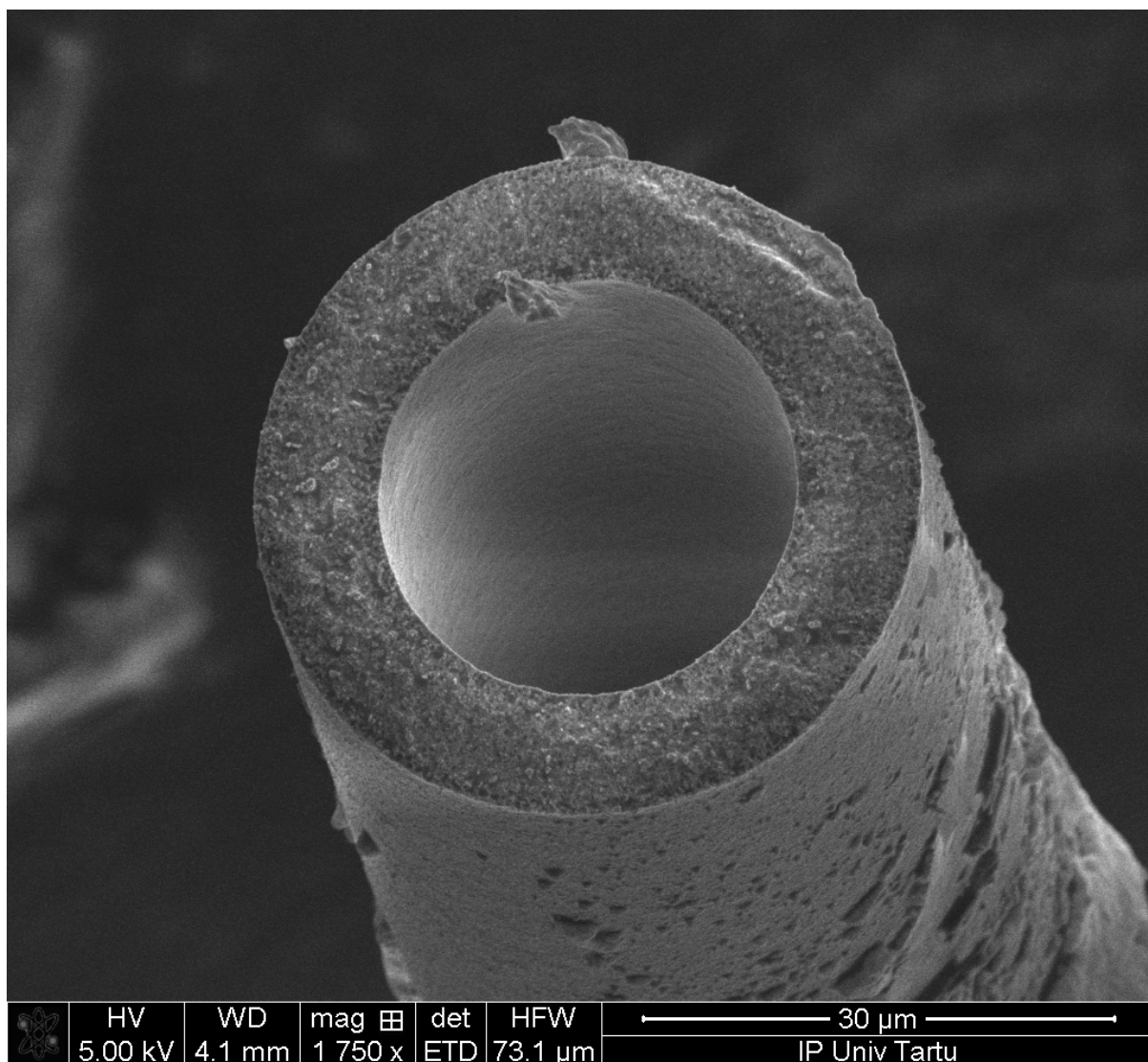
Lisa 8. Katse number 8 sünteesi produkt.



Lisa 9. Katse number 9 sünteesi produkt.



Lisa 10. Katse number 10 sünteesi produkt.



Lisa 11. Skaneeriva elektronmikroskoobi pilt sool-geel meetodil valmistatud tsirkooniumoksiidist toru ristlõikest.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Laura Elise Arvisto,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose Nanostruktuursete metalloksiidsete mikrotorude sool-geel süntees,

mille juhendaja on dr. Tanel Tätte,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Laura Elise Arvisto
31.05.2019