

# Sinteza metalo-organskih mreža lantanoida i njihovih derivata

---

Šilješ, Tomislav

Master's thesis / Diplomski rad

2023

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:086322>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-23**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

**Odjel za kemiju**

**Diplomski sveučilišni studij kemije**

Tomislav Šilješ

**Sinteza metalo-organskih mreža lantanoida i njihovih derivata**

Diplomski rad

Osijek, 2023.

**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku**

**Odjel za kemiju**

**Diplomski sveučilišni studij kemije**

Tomislav Šilješ

**Sinteza metalo-organskih mreža lantanoida i njihovih derivata**

Diplomski rad

Mentor: prof.dr.sc. Igor Đerđ

Neposredna voditeljica: dr.sc. Jelena Kojčinović

Osijek, 2023.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

## **SINTEZA METALO-ORGANSKIH MREŽA LANTANOIDA I NJIHOVIH DERIVATA**

**Tomislav Šilješ**

Mentor: prof. dr. sc. Igor Đerđ

Neposredna voditeljica: dr. sc. Jelena Kojčinović

### **Sažetak**

Solvotermalnom sintezom u smjesi otapala *N, N* – dimetilformamida (DMF) i vode sintetizirane su metalo-organske mreže (MOF) na osnovi lantanoida, itrija i cirkonija s jantarnom kiselinom. Cilj ovog istraživanja je dobiti jednofazne MOF-ove s jednim ili više metala u strukturi kako bi nastali visokoentropijski spojevi te ispitati koji derivati nastaju termičkom razgradnjom istih. Pripremljeni spojevi su okarakterizirani rentgenskom difrakcijom u prahu (PXRD), termogravimetrijskom analizom s razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (TGA/DSC), pretražnom elektronskom mikroskopijom s energijski razlučujućom rentgenskom spektroskopijom (SEM-EDS), analizirana im je specifična površina i veličina pora pomoću analizatora specifične površine i veličine pora, te je odabranim spojevima ispitana katalitička aktivnost na fotokatalitičku hidrogenaciju CO<sub>2</sub>.

**Ključne riječi:** metalo-organske mreže, lantanoidi, jantarna kiselina, derivati MOF-ova, solvotermalna sinteza

**Diplomski rad obuhvaća:** 67 stranica, 41 slike, 10 tablica i 49 literaturnih navoda

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Rad prihvaćen:** 11.09.2023.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. izv. prof. dr. sc. Elvira Kovač-Andrić, predsjednica
2. prof. dr. sc. Igor Đerđ, član i mentor
3. doc. dr. sc. Anamarija Stanković, članica
4. izv. prof. dr. sc. Martina Medvidović Kosanović, zamjena člana povjerenstva

**Rad je pohranjen:** Knjižnica Odjela za Kemiju, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek  
Department of Chemistry  
Graduate Study of Chemistry  
Scientific Area: Natural Sciences  
Scientific Field: Chemistry

**SYNTHESIS OF LANTHANIDE METAL-ORGANIC FRAMEWORKS AND THEIR DERIVATES**

**Tomislav Šilješ**

Supervisor: Igor Đerđ, PhD, Full Professor  
Immediate supervisor: Jelena Kojčinović, PhD

**Abstract**

Metal-organic networks (MOFs) based on lanthanides, yttrium and zirconium with succinic acid were synthesized by solvothermal synthesis in the solvent mixture of *N, N* – dimethylformamide (DMF) and water. The goal of this research is to synthesize single-phase MOFs with one or more metals in the structure in order to create high-entropy compounds and to investigate the type of derivatives that are obtained by their thermal degradation. Obtained compounds were characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), thermogravimetric analysis with differential scanning calorimetry (TGA/DSC), scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), while their specific surface areas and pore sizes were investigated using surface area and pore size analyzer, and the catalytic activity of selected compounds was examined towards the photocatalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>.

**Keywords:** metal-organic frameworks, lanthanides, succinic acid, derivatives of MOFs, solvothermal synthesis

**Thesis includes:** 67 pages, 41 pictures, 10 tables and 49 references

**Original in:** Croatian

**Thesis accepted:** 11.09.2023.

**Reviewers:**

1. Elvira Kovač-Andrić, PhD, Associate professor
2. Igor Đerđ, PhD, Full professor
3. Anamarija Stanković, PhD, Assistant professor
4. Martina Medvidović Kosanović, PhD, Associate professor

**Thesis deposited in:** Department of Chemistry library, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

## **Zahvale**

Na početku bih se htio zahvaliti mentoru prof. dr. sc. Igoru Đerđu koji mi je pružio priliku odvijanja diplomskog rada u njegovom vodstvu, na svojoj slobodi rada i uma pri planiranju i realizaciji diplomskog rada te uloženom povjerenju u moje znanje i vještine.

Ogromno hvala neposrednoj voditeljici dr. sc. Jeleni Kojčinović na svom prenesenom znanju, vještinama, savjetima, slobodi rada, povjerenju, provedenim trenutcima, razgovorima i još mnogim stvarima. Vaše znanje, strpljenje, vjera u mene i dobrota učini su prvotno mene boljim mladim istraživačem ovoga svijeta i boljom osobom te ovaj rad mogućim i izvedivim.

Također, veliko hvala asistentu Daliboru Tataru na prenesenom znanju, požrtvornosti, savjetima, razgovorima i svojoj pomoći koja mi je dobro došla u teškim trenutcima izrade rada.

Posebno veliko hvala mojoj dragoj prijateljici i kolegici Sari Goman na svim savjetima, idejama, razgovorima, smijanjima, kavama i pomoći koju mi je pružila od samog početka izrade diplomskog rada, kao i tijekom cijelog prijateljstva i studija. Hvala ti Sarči!

Veliko hvala mojim prijateljima Ladislavi, Marku, Borni, Norbertu i Antoniu koji su me uvijek bodrili, vjerovali u mene, uživali zajedno sa mnom i previše u laboratoriju, bili privatni vozači do fakulteta kad je to bilo potrebno te na svim konstruktivnim osvrtima na moje ideje i zamisli.

Veliko hvala mojim bivšim profesoricama Ivani i Marini na svemu što se me naučile i usmjerile. Iako toga niste svjesne, bile ste mi inspiracija i motivacija u najtežim trenutcima studiranja.

Jedno veliko hvala mojim sestrama Karmeli i Ivi, kao i bratu Kristijanu na svim šalama na račun kemije, smijanjima, vjerovanju u mene i zlatnim trenutcima provedenima zajedno. Osim njima, htio bih se zahvaliti svojoj tetki Mariji koja je bila uz mene tijekom cijelog studija i vjerovala u mene.

I za kraj, najveće hvala mojim roditeljima, mami Jagi i tati Josipu što su mi omogućili da ostvarim jedan od svojih najvećih snova. Da nije bilo vas, vašeg bodrenja, vjerovanja u mene, uložnog truda i vremena, ništa od ovoga ne bi bilo moguće. Volim vas do kraja svemira i nazad!

# Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Literaturni pregled.....	2
2.1. Metalo-organske mreže.....	2
2.2. Lantanoidi.....	4
2.3. Itrij i cirkonij.....	5
2.4. Jantarna kiselina.....	6
2.5. Svojstva i upotreba MOF-ova.....	6
2.5.1. Poroznost.....	7
2.5.2. Velika površina i mala gustoća.....	8
2.5.3. Fleksibilnost i dinamičnost.....	8
2.6. Visokoentropijski materijali.....	9
2.7. Ugljične nanostrukture.....	11
2.8. Metode sinteze MOF-ova.....	12
2.8.1. Solvotermalna i hidrotermalna sinteza.....	13
2.8.2. Mehanokemijska sinteza.....	15
2.8.3. Sonokemijska sinteza.....	16
3. Metode istraživanja polikristalnih spojeva.....	18
3.1. Rentgenska difrakcija na prahu, PXRD.....	18
3.2. Termogravimetrijska analiza, TGA.....	19
3.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija, DSC.....	20
3.4. Pretražna elektronska mikroskopija, SEM.....	21
3.5. Energijski razlučujuća rentgenska spektroskopija, EDS.....	22
3.6. Analiza specifične površine i veličine pora materijala fizesorpcijom.....	23
3.7. Fotokatalitička hidrogenacija CO <sub>2</sub> .....	24
4. Eksperimentalni dio.....	26
4.1. Sinteza MOF-ova na osnovi lantanoida i jantarne kiseline (LnSA).....	26
4.2. Sinteza derivata LnSA MOF-ova.....	27
4.3. Instrumentalne metode i uređaji.....	28
4.3.1. Strukturna analiza sintetiziranih spojeva rentgenskom difrakcijom na prahu.....	28
4.3.2. Termička analiza sintetiziranih spojeva.....	28
4.3.3. Analiza specifične površine i veličine pora sintetiziranih LnSA MOF-ova.....	29
4.3.4. Analiza morfologije sintetiziranih spojeva.....	29
4.3.5. Fotokatalitička hidrogenacija CO <sub>2</sub> .....	30
5. Rezultati i rasprava.....	31
5.1. Strukturna analiza pomoću PXRD.....	31

<b>5.2. Termogravimetrijska analiza sintetiziranih spojeva s razlikovnom pretražnom kalorimetrijom .....</b>	<b>40</b>
<b>5.3. Analiza specifične površine i poroznosti sintetiziranih LnSA spojeva .....</b>	<b>44</b>
<b>5.4. Morfološka analiza i elementarno mapiranje površine sintetiziranih spojeva .....</b>	<b>45</b>
<b>5.5. Fotokatalitička hidrogenacija CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>50</b>
<b>6. Zaključak.....</b>	<b>53</b>
<b>7. Literatura .....</b>	<b>54</b>
<b>8. Životopis .....</b>	<b>58</b>



# 1. Uvod

Krajem 1990-ih godina dolazi do prve pojave i razvoja metalo-organskih mreža (engl. *metal-organic frameworks*, MOF) u kristalnom obliku [1]. Osnovna struktura MOF-a zasniva se na metalnim kationima ili klasterima (engl. *cluster*) povezanih pomoću organskih molekula, tzv. poveziivača (engl. *linker*). Usporedno s većinom kristalnih zeolita, kojima su strukturno slični, imaju veću specifičnu površinu i volumen pora. Jedan od prvih sintetiziranih i najviše istraženih MOF-ova je MOF-5, građen od cinkovih(II) oksidnih klastera povezanih molekulama tereftalne kiseline. Prostorna uređenost organskih poveziivača između metalnih centara rezultira stvaranjem trodimenzionalne mreže te posljedično nastajanjem pora i velikom specifičnom površinom. Zbog navedenih svojstava MOF-ovi se najčešće koriste kao materijali za skladištenje plinova, pročišćavanje ispušnih plinova, elektrokatalizu, fotokatalizu, prijenos lijekova i slično [2]. Brojke sintetiziranih MOF-ova danas prelaze preko 90 000 poznatih struktura, dok se predviđa postojanje mnogo većeg broja mogućih struktura, čak preko 500 000 [3].

Cilj ovog rada je sinteza MOF-ova te derivata MOF-ova na osnovi jantarne kiseline kao poveziivača i lantanoidnih metala te cirkonija i itrija kao metalnih centara. Dobivene spojeve potrebno je okarakterizirati putem rentgenske difrakcije u prahu (engl. *powder X-ray diffraction*, PXRD) kako bi se odredila kristalna struktura spojeva, kao i kvantitativni udio pojedinih faza u spoju, ukoliko je sustav višefazni. Nadalje, potrebno je ispitati termičku stabilnost spojeva putem termogravimetrijske analize (engl. *Thermogravimetric analysis*, TGA) i razlikovne pretražne kalorimetrije (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC), specifičnu površinu i veličinu pora spojeva te morfološki izgled i kvalitativni sastav spojeva putem vezanog sustava pretražne elektronske mikroskopije s energijski razlučujućom rentgenskom spektroskopijom (engl. *scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy*, SEM/EDS). Također, cilj je testirati potencijalnu katalitičku primjenu odabranih MOF-ova kao katalizatora u reakcijama fotokatalitičke hidrogenacije CO<sub>2</sub>.

## 2. Literaturni pregled

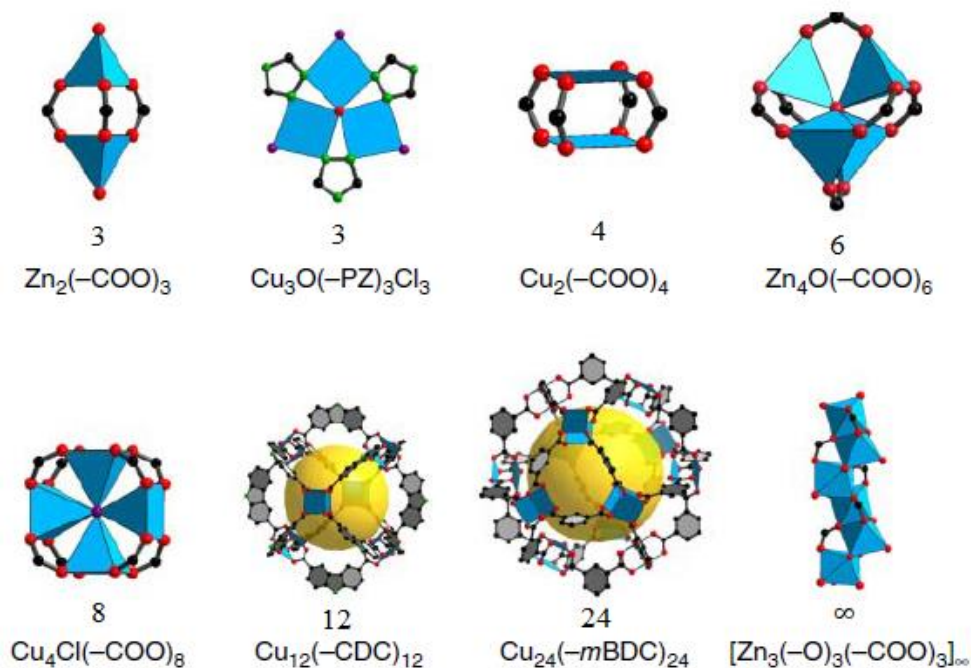
### 2.1. Metalo-organske mreže

Metalo-organske mreže vrsta su poroznih struktura građenih od metalnih kationa ili klastera povezanih s organskim molekulama koje služe kao poveziivači. Građom su slični zeolitima ili polimerima te se zbog toga u literaturi mogu naći nazivi kao što su organski zeoliti, koordinacijski polimeri ili koordinacijske mreže. Sastavne jedinice zeolita silikatni su monomeri koji svojim vezanjem ograđuju prostor koji nazivamo porama. Koordinacijski polimeri također su građeni od ponavljajućih monomera koji se mogu pružati u jednoj, dvije ili tri dimenzije. Da bi se neki materijal nazvao metalo-organskom mrežom njegova struktura mora odgovarati definiciji MOF-a, što znači da mora biti koordinacijska mreža građena od organskih liganada koja sadrži potencijalne praznine [4]. Također, značajna razlika između koordinacijskih polimera i MOF-ova jest jačina veze između metalnog centra i organskih poveziivača u strukturi MOF-a, što kod koordinacijskih polimera nije slučaj. Snažne veze osiguravaju stabilnost mreže što dovodi do stvaranja geometrijski definirane strukture.

Kao što je već navedeno ranije u radu, MOF-ovi su građeni od metalnih centara povezanih s organskim molekulama. Teoretski se kao metalni centri mogu koristiti svi metali koji stvaraju više koordinacijskih veza kako bi se stvorila mreža. Metalni centar mogu graditi jedan ili više metalnih atoma. Nadalje, ovisno o broju koordinacijskih veza koje stvara metal nastaju različite geometrije mreža. Način orijentacije vezanja organskih molekula na metalne centre opisuje teorija sekundarnih građevnih jedinica (engl. *Secondary Building Units*, SBU).

SBU teorija opisuje položaje metalnih atoma unutar metalnog centra i geometrijske oblike koje stvaraju prilikom vezanja za poveziivače. Vezanjem na organske molekule atomi metala ostaju čvrsto pozicionirani na jednom mjestu što doprinosi stabilnosti strukture. Ovisno o vrsti metala i vrsti organske molekule koja se koristi kao poveziivač dolazi do stvaranja raznih poliedarskih oblika. Do stvaranja poliedarskih oblika dolazi vezanjem karboksilnih kiselina kao poveziivača na metalne centre [5]. O broju mogućih načina vezanja karboksilata između dva metalna centra govore nam točke produžetka (engl. *points of extension*). SBU klasificiraju se pomoću točki produžetaka koje se rasprostiru od 3 do 24 atoma. Česti oblici metalnih centara su oktaedar, tetraedar, tro- i četverostrane piramide koje mogu i ne moraju dijeliti zajedničke vrhove i slično, a neki od primjera različitih točaka

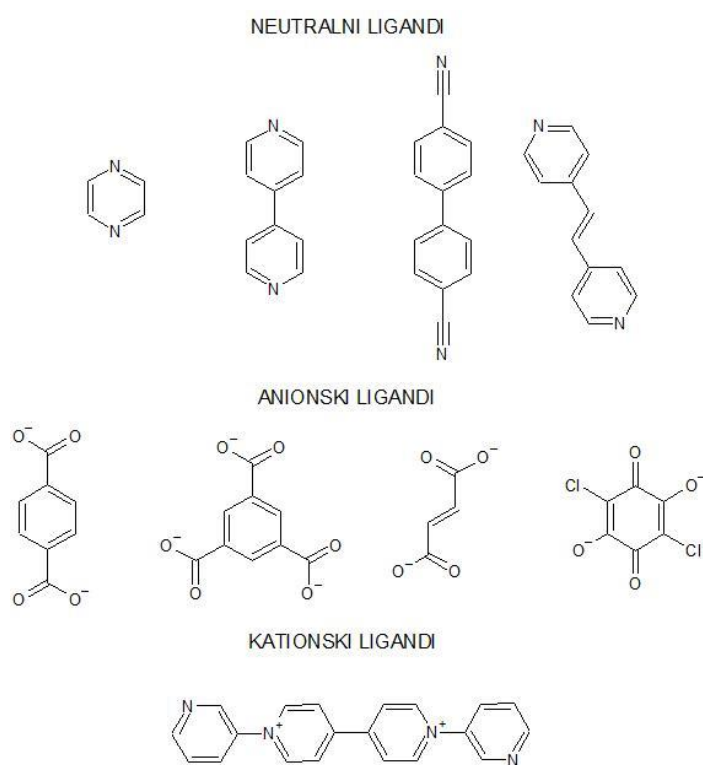
produžetaka prikazani su na **slici 1**. U MOF-ovima koji se prostiru beskonačno u jednoj dimenziji, tj. kod MOF-ova u obliku štapića, broj točaka produžetka je beskonačan (**slika 1**).



**Slika 1.** Prikaz nekoliko primjera točki produžetaka (3 -  $\infty$ ) i njihovih pripadajućih geometrijskih oblika (PZ – pirazolat; CDC – 9H-karbazol-3,6-dikarboksilat; mBDC – 1,3-benzendikarboksilat) [2].

Kao i za stvaranje kompleksnih spojeva, organske molekule koje se koriste kao poveziivači moraju posjedovati atome bogate elektronima (nukleofile) u svojoj strukturi, točnije kisik, dušik, sumpor ili fosfor. Odabir dobrog poveziivača također određuje odnos između metala i organske molekule, tj. HSAB princip (engl. *hard and soft acids and bases*, tvrde i meke kiseline i baze) [2]. Molekule koje sadrže dušik u svojoj strukturi (npr. imidazol) ubrajaju se u „meke“ baze te će se lakše vezati s „mekšim“ metalima (metali druge polovice 5. i 6. periode), dok se molekule koje sadrže kisik u svojoj strukturi (karboksilne kiseline) ubrajaju u „tvrde“ baze te će se lakše vezati s „tvrđim“ metalima (alkalijski, zemnoalkalijski i većina prijelaznih metala). Nadalje, poveziivači se na temelju naboja mogu podijeliti na neutralne, anionske i kationske (**slika 2**). Najčešće se koriste neutralni i anionski poveziivači zbog jačeg vezanja na metale i njihove sposobnosti grupiranja metala u klastere, što doprinosi stabilizaciji mrežaste strukture MOF-a. Zbog pozitivnog naboja i slabog afiniteta vezanja na metale, kationski poveziivači se manje koriste, no postoji značajan broj poznatih

struktura izgrađenih od kationskih povezivača. Kako bi struktura MOF-a bila čvrsta i stabilna, povezivači moraju posjedovati rigidne dijelove kao što su dvostruke i trostruke veze ili benzenske prstene. Nesavitljiva struktura povezivača omogućuje stvaranje stabilnih okosnica za mrežu čime se zadržava konstantna veličina pora. U sintezi MOF-ova najčešće se koriste karboksilne kiseline s više karboksilnih skupina, i najčešće u *para* (1,4-) položaju, kako bi došlo do vezanja metala s obje strane kiseline i stvaranja stabilne mreže. Kisik, kao atom koji se veže na metale, može se nalaziti u obliku alkoksida i u obliku karbonilne skupine. Također, koriste se molekule s više atoma dušika u strukturi koji može biti ugrađen u aromatski prsten, u obliku amino ili amidne skupine, cijanidne skupine i slično. Broj potencijalnih povezivača za izgradnju MOF-ova je golem, a neki od najčešćih primjera su tereftalna kiselina (karboksilna kiselina) i 4,4-bipiridin (dušični povezivač).



**Slika 2.** Primjeri neutralnih, anionskih i kationskih liganada koji se mogu koristiti kao povezivači.

## 2.2. Lantanoidi

Lantanoidima (Ln) pripadaju elementi šeste periode, od lantana (atomski broj 57) do lutecija (atomski broj 71). Specifični su po tome što imaju elektrone u 4f-podljusci koji nisu zasjenjeni od strane povećanog naboja jezgre. Posljedica toga je jače privlačenje elektrona

od očekivanog iz f-podljuske što dovodi do lantanoidne kontrakcije i smanjenja radijusa atoma. Najčešće dolaze u ionskom obliku +3, ali mogu se pronaći i u relativno manje stabilnim oblicima kao što su +2 i +4. Zbog sposobnosti lakog otpuštanja i primanja elektrona, točnije prelaska iz jednog u drugo oksidacijsko stanje, često se njihovi spojevi koriste u katalitičke svrhe [6 - 7].

Cerij (Ce) je najkorišteniji i najviše istraživani pripadnik ove skupine elemenata zbog lakog prelaska iz +3 u +4 stanje te stabilnosti u +4 obliku. Cerijev dioksid jedan je od poznatijih katalizatora raznih organskih reakcija, kao što su pretvorbe stakleničkog plina, ugljikova dioksida, u metanol, etan, eten i slične manje organske molekule koje su potrebne za industrijske primjene [8]. U zadnjih nekoliko godina cerij se sve više pojavljuje u strukturama visokoentropijskih spojeva, kao što su oksidi, koji su pokazali odlična katalitička svojstva u sintezi 1,2-diketona iz aldehida [9].

Od ostalih lantanoida najčešće korišteni elementi, kao i u ovom radu, su lantan (La), praseodimij (Pr), neodimij (Nd), samarij (Sm), europij (Eu) i gadolinij (Gd). Zbog već spomenutog svojstva lakog otpuštanja i vezanja elektrona spojevi koji sadrže ove elemente koriste se kao katalizatori te su potencijalni građevni elementi spojeva s fotokatalitičkim i elektrokatalitičkim svojstvima. Lian i suradnici sintetizirali su MOF-ove na osnovi lantanoida ( $Ln = Eu$ , terbij (Tb), disprozij (Dy), Nd i iterbij (Yb)) i 1,3,5-tribenzenkarboksilne kiseline [10]. Dobivene mreže pokazale su mogućnost adsorpcije organskih boja iz zagađene vode te svojstvo fluorescencije koje se može iskoristiti kao senzor za prisutnost aromatskih zagađivača [10]. Nadalje, katalitička svojstva neodimija u obliku MOF-a s naftalen-2,6-dikarboksilnom kiselinom očituju se u klik (engl. *click*) sintezi analoga benziliden-2-fenilhidrazina u kojoj je svojim djelovanjem smanjio brzinu sinteze [11].

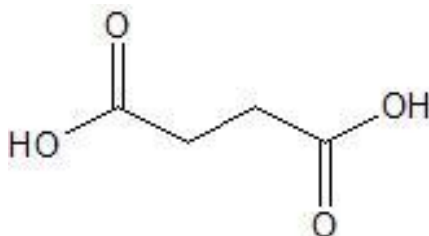
### 2.3. Itrij i cirkonij

Itrij (Y) i cirkonij (Zr) elementi su 5. periode s valentnim elektronima u 4d-podljusci. Itrij u spojevima dolazi u +3 obliku dok cirkonij najčešće dolazi u +4 obliku. Kao i lantanoidi često se nalaze u katalizatorima u kojima imaju katalitičku ili potpurnu ulogu. Osim zbog potencijalnih katalitičkih svojstava nastalih MOF-ova, itrij i cirkonij izabrani su jer postoji više poznatih stabilnih struktura MOF-ova itrija i jantarne kiseline koje mogu poslužiti kao temelj za daljnja istraživanja [12]. Još jedna od mogućih uporaba MOF-a na osnovi itrija i jantarne kiseline prikazana je putem adsorpcije rodamina B iz vodene otopine [13]. Nadalje,

spojevi koji sadrže cirkonij pokazali su se termostabilnima te cirkonij dodatno utječe na stabilnost strukture. Iako spojevi koji sadrže cirkonij imaju smanjena katalitička svojstva, povećava se njihova stabilnost i dugotrajnija im je učinkovitost pri povišenim temperaturama [9].

## 2.4. Jantarna kiselina

Jantarna kiselina (**slika 3.**) organska je dikiselina koja se može smatrati derivatom butana, budući da sadrži karboksilne skupine na terminalnim ugljikovim atomima. S obzirom na odsutnost dvostruke i trostruke veze fleksibilna je molekula te može tvoriti dinamične strukture. Dobar je kandidat za organskog poveziivača u stvaranju MOF-ova budući da sadrži dvije karboksilne skupine povezane kratkim ugljikovodičnim lancem. Zbog svoje male veličine stvara mezoporozne mreže (2 – 50 nm promjera pore). Do sada je sintetiziran značajan broj MOF-ova na osnovi jantarne kiseline. Gore u tekstu navedeni MOF itrija i jantarne kiseline poslužio je kao vodilja ovog rada, no osim itrijevog MOF-a, sintetizirani su MOF-ovi na osnovi jantarne kiseline s kobaltom i željezom [14]. Sintetizirane mreže pokazale su dobru adsorpciju metilen-plave boje [14] što daje ideje da bi i drugi MOF-ovi na bazi jantarne kiseline mogli imati slična svojstva i upotrebu.



Slika 3. Struktura jantarne kiseline.

## 2.5. Svojstva i upotreba MOF-ova

Glavne karakteristike MOF-ova su poroznost strukture, mala gustoća i velika specifična površina, fleksibilnost i dinamičnost strukture te brojne mogućnosti koordinacije metalnih centara. Navedena svojstva omogućuju korištenje MOF-ova kao materijala za skladištenje plinova, elektrokatalizatora [15] i fotokatalizatora [16], molekularnih filtera, potencijalnih nositelja lijekova, i slično.

### 2.5.1. Poroznost

Porozni materijali su oni koji posjeduju šupljine koje se nazivaju pore. Pore mogu biti zatvorenog tipa, tj. da nema spajanja više pora u veće šupljine, ili otvorenog tipa gdje dolazi do stvaranja kanala unutar strukture. Porozne strukture posljedično imaju velike specifične površine koje mogu dosegnuti vrijednosti do 10 000 m<sup>2</sup>/g [17].

S obzirom na veličinu pora, porozni materijali se dijele u tri vrste: mikro-, mezo- i makroporozne. Pod makroporozne materijale ubrajaju se materijali s veličinom pora većom od 50 nm, kao što su keramika ili amorfni silicij. Nadalje, materijali koji posjeduju veličinu pora između 50 nm i 2 nm klasificiraju se u mezoporozne materijale. Materijali koji posjeduju veličinu pora manju od 2 nm klasificiraju se u mikroporozne materijale. Primjer mezo- i mikroporoznih materijala su MOF-ovi i zeoliti. MOF-ovi mogu biti mikro-, mezo- i makroporozni materijali, a o tome kolika će biti veličina pora kod MOF-ova ovisi o veličini i obliku organske molekule, tj. poveziavača [17].

U većini sinteza MOF-ova u porama nastalih mreža dolazi do zaostajanja molekule gosta koje mogu biti zaostale molekule otapala ili polaznih reaktanata. Aktivna mjesta MOF-ova moraju biti slobodna kako bi se materijal mogao maksimalno koristiti i primjenjivati u praksi. Uklanjanjem molekula gosta dolazi do aktivacije mreže, ali ujedno može doći do urušavanja strukture zbog nastanka vakuuma unutar pora. No, otkriveno je da mogu postojati stabilne strukture MOF-a bez molekule gosta (najčešće otapala) unutar pora. Uklanjanje molekula gosta može se učiniti na više načina, ovisno o svojstvima i strukturi MOF-a. Zagrijavanjem materijala na višu temperaturu pri različitim atmosferskim tlakovima te u atmosferi zraka, dušika ili u vakuumu moguće je uklanjanje otapala iz pora i kanala. Naravno, ova metoda uklanjanja otapala moguća je ako je materijal termostabilan te ne dolazi do kemijske i fizikalne promjene strukture [18]. Često se za sintezu MOF-ova koriste organska otapala s povišenim vrelištem kao što je *N,N*-dimetilformamid (DMF) koji ima vrelište na 153 °C. Takva otapala mogu se izmijeniti s otapalima koja imaju niže vrelište, primjerice etanolom koji ima vrelište na 78 °C, te će ih biti lakše ukloniti iz pora bez utjecaja na strukturu mreže [18]. Jedna od efikasnijih metoda uklanjanja otapala iz pora je ekstrakcija superkritičnim ugljikovim dioksidom. Uzorak se prije sušenja nalazi u metanolu koji se izmjenjuje s originalnim otapalom u porama. Zatim se u strukturu MOF-a uvodi tekući CO<sub>2</sub> koji se daljnjim zagrijavanjem pri sniženom tlaku prevodi u superkritični CO<sub>2</sub> ( $T_C = 304.1$  K;  $p_C = 7.38$  MPa). Nakon smanjenja tlaka i temperature dolazi do prelaska CO<sub>2</sub> u plin koji zajedno sa zaostalim otapalom napušta pore [19].

### 2.5.2. Velika površina i mala gustoća

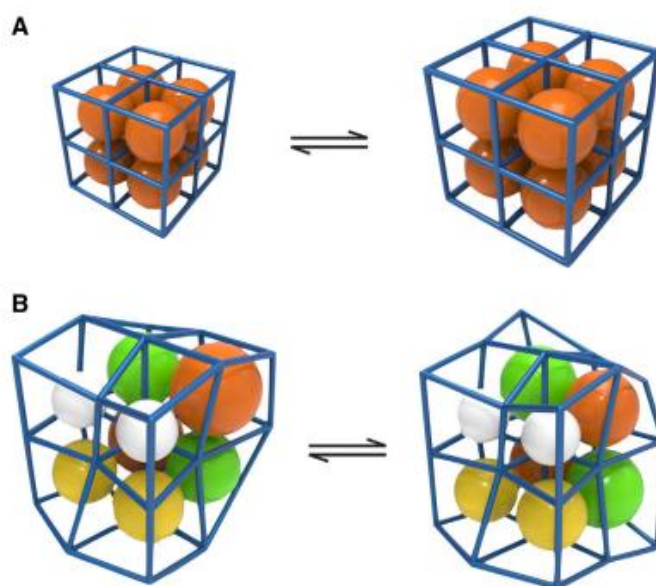
Budući da sadrže veliki broj pora koje međusobno tvore kanale, MOF-ovi imaju malu gustoću. Jedan od MOF-ova s najvećom specifičnom površinom je NU-1501-AI, a ona iznosi  $9140 \text{ m}^2/\text{g}$  [17], što odgovara površini od jednog i pol nogometnog igrališta po jednom gramu navedenog MOF-a. Kako bi se povećala površina MOF-ova potrebno je dodatno povećati poroznost mreže, tj. povećati volumen šupljina. To se može postići tako da se koriste dulji organski poveziivači koji će tvoriti stabilnu mrežu, no ujedno voluminozne pore. Vrsta i broj funkcionalnih skupina na organskim poveziivačima odgovorna je za povećanje potencijalnih mjesta adsorpcije određenih molekula. Također, za stvaranje veće površine materijala potrebno je računati da promjer pora bude ispod vrijednosti od 2 nm kako bi se održala mikroporoznost mreže. Nadalje, veličina pora najčešće je dovoljno velika za smještanje malih molekula kao što su ugljikov dioksid, metan i manji plinovi, te su rijetko većih promjera u koje bi se mogle smjestiti veće molekule. Najbolji pristup stvaranju pora većih dimenzija je sinteza štapićastih MOF-ova s proizvoljnom duljinom organskog poveziivača. Time se osigurava dovoljna veličina pora za veće molekule kao što su šećeri ili lijekovi.

### 2.5.3. Fleksibilnost i dinamičnost

Jedna od razlika između zeolita i MOF-ova je ta što MOF-ovi imaju fleksibilnu strukturu koja se može mijenjati ovisno o uvjetima u kojima se nalazi. Do promjena u obliku strukture MOF-ova može doći zbog vanjskih utjecaja kao što su tlak i temperatura. Također, do promjene strukture može doći adsorbiranjem molekula u porama. Ovisno o vrsti molekule koja se adsorbira može doći do povećanja ili smanjenja veličine pora što posljedično dovodi do povećanja ili smanjenja kapaciteta adsorpcije određene molekule. Interakcije između molekule gosta i strukturnih jedinica MOF-a utječu na promjenu veličina pora tako da se oblik i veličina pore prilagode vrsti interakcija i veličini molekule gosta. Strukturna dinamičnost kod fleksibilnih MOF-ova dijeli se na o porama ovisnu i neovisnu [20]. Kod MOF-ova kojima je strukturna dinamičnost neovisna o porama, do deformacije oblika pora dolazi jednako u cijelosti, tj. sve se pore deformiraju na jednak način, dok kod MOF-ova kojima je strukturna dinamičnost ovisna o porama, promjena oblika jedne pore ne utječe na promjene susjednih pora (**slika 4.**) [20]. Mogućnost fleksibilnosti MOF-ova ih čini



potencijalnim materijalima za prijenos i adsorpciju velikih molekula kao što su lijekovi i proteini.



**Slika 4.** Prikaz vrste promjena oblika pora MOF-ova kojima je strukturalna dinamičnost neovisna (A) i ovisna (B) o porama [20].

## 2.6. Visokoentropijski materijali

Visokoentropijski materijali (engl. *high-entropy materials*, HEM) vrsta su tvari koja je postala popularna u zadnjih desetak godina zbog svojih zanimljivih svojstava i potencijalne upotrebe. Za razliku od klasičnih spojeva u kojima se nalaze određeni elementi s pravilnim ponavljanjem kristalne strukture i s homogenom raspodjelom atoma, visokoentropijski spojevi sadrže više vrsta elemenata nasumično raspodijeljenih kroz kristalnu strukturu spoja.

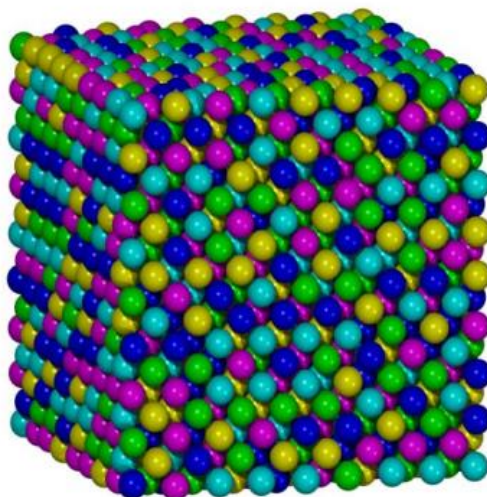
Stabilnost nekog sustava izražava se pomoću promjene slobodne Gibbsove energije ( $\Delta G$ ) koja predstavlja mjeru slobodne energije za potencijalno obavljanje rada pri konstantnom tlaku i temperaturi. Gibbsova energija definirana je **jednadžbom (1)**:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

gdje je  $\Delta H$  promjena entalpije,  $T$  termodinamička temperatura i  $\Delta S$  promjena entropije sustava. Energije sustava teže minimumu, odnosno što je promjena Gibbsove energije negativnija, sustav je stabilniji. Stabilnost sustava može se postići na dva načina: povećanjem temperature i povećanjem entropije sustava. Entropija je mjera neuređenosti sustava koja govori na koliko mogućih načina čestice sustava mogu biti raspoređene. Budući da kod viskoentropijskih spojeva dolazi do miješanja i kombinacije više elemenata koristi se entropija miješanja, tj. konfiguracijska entropija ( $S_{conf}$ ) definirana **jednadžbom (2)**:

$$S_{conf} = -R[\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i] , \quad (2)$$

gdje je  $R$  opća plinska konstanta ( $R = 8.314 \text{ J/K mol}$ ),  $N$  broj različitih elemenata koji se nasumično izmjenjuju na istom kristalografskom položaju i  $x_i$  molarni udio pojedinog elementa na tom položaju. Povećanje konfiguracijske entropije odvija se na način da se na istom kristalografskom mjestu nasumično uvode novi elementi zbog čega posljedično dolazi do stvaranja neuređene strukture. Kako bi se materijal mogao nazvati viskoentropijskim spojem distribucija elemenata mora biti *homogena*, tj. ne smije doći do lokaliziranja jednog elementa unutar strukture. Također, kristalne rešetke HEM kvalitativno se ne smiju ponavljati, točnije, kemijski sastav svake jedinične ćelije spoja mora biti različita, što je shematski prikazano na **slici 5**.



**Slika 5.** Shematski prikaz nasumične raspodjele elemenata u viskoentropijskom materijalu s pet različitih elemenata [21].

Teorijski je moguće dizajnirati materijale s velikim brojem različitih elemenata u strukturi, te se zbog toga materijali dijele na nisko-, srednje- i visokoentropijske materijale. Budući da je  $R$  konstantnog iznosa u **jednadžbi (2)**, klasifikacija materijala se izražava pomoću  $R$ . Spojevi koji imaju vrijednost  $\Delta S_{conf}$  manju od  $1.0R$  klasificiraju se kao niskoentropijski, oni koji imaju vrijednost  $\Delta S_{conf}$  između  $1.0R$  i  $1.5R$  klasificiraju se kao srednjeentropijski i oni koji imaju vrijednost  $\Delta S_{conf}$  veću od  $1.5R$  klasificiraju se kao visokoentropijski spojevi. S obzirom na broj elemenata u spoju koji su u približno ekvivalentnim omjerima, u **tablici 1.** prikazane su konfiguracijske entropije spojeva s obzirom na broj različitih elemenata na istom kristalografskom položaju unutar nekog spoja.

**Tablica 1.** Prikaz  $\Delta S_{conf}$  s obzirom na broj elemenata  $n$  preko  $R$  izračunat pomoću **jednadžbe (2)**.

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta S_{conf}$	$0R$	$0.69R$	$1.1R$	$1.39R$	$1.61R$	$1.79R$	$1.95R$	$2.08R$	$2.2R$	$2.3R$

Postojanje visokoentropijskih materijala kao što su visokoentropijski oksidi znanstvenike je navelo na ideju za stvaranjem visokoentropijskih MOF-ova (engl. *high-entropy metal-organic framework*, HE-MOF). Ma i suradnici [22] sintetizirali su HE-MOF na osnovi analoga boje berlinsko modriilo (prusko plava ili pariško plava) i metalnih centara Fe, Mn, Ni, Cu i Co u ekvimolarnim udjelima. Dobiveni HE-MOF pokazao se kao odličan spremnik natrijevih iona u kojemu se mogu odvijati ciklusi pražnjenja i punjenja natrijevih iona bez značajnijih oštećenja strukture MOF-a [22]. Nadalje, sintetizirani HE-MOF na osnovi 2,5-dihidroksitereftalne kiseline i metalnih centara Mn, Fe, Co, Ni, Cu i Zn korišten je kao baza za sintetiziranje šupljih visokoentropijskih nanočestica koje posjeduju elektrokatalitička svojstva za reakcije redukcije kisika (engl. *Oxygen reduction reaction*, ORR) [23].

## 2.7. Ugljične nanostrukture

Ugljične nanostrukture posebna su i raznolika vrsta materijala prvobitno građena od ugljika raspoređenog u različite jedinstvene konfiguracije nanometarskih veličina. Zbog svoje malene veličine, velike specifične površine i izrazite poroznosti imaju odlična mehanička, električna, kemijska i termalna svojstva. Postoji puno vrsta ugljičnih nanostrukture, a najpoznatije su nanocijevi, fulereni, grafen, nanovlakna i ugljične kvantne

točke (engl. *carbon quantum dots*, CQD) [24]. Budući da veliki broj MOF-ova ima oblik štapića, derivati takvih MOF-ova mogu poprimiti oblik nanocijevi ili nanoštapića s ugljičnim kosturom i metalnim atomima na vanjskoj ili unutarnjoj površini nanostrukture.

Ugljične nanocijevi mogu se definirati kao sloj grafena koji je smotan oko određene osi koja odgovara kiralnosti nanocijevi [24]. Dije se na jednoslojne (engl. *single-walled carbon nanotubes*, SWCNT) i višeslojne (engl. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) ugljične nanocijevi. Osnovna razlika između SWCNT i MWCNT je građa samih nanocijevi. SWCNT građene su od jednog sloja grafena smotanog u valjak dok su MWCNT građene od većeg broja jednoslojnih nanocijevi umetnutih jedne u druge.

SWCNT posjeduju iznimna električna i mehanička svojstva te kiralnost. Sloj grafena koji se koristi kao osnova SWCNT može se smotati s više različitih orijentacija, što dovodi do različite kiralnosti nanocijevi [24]. Ovisno o vrsti kiralnosti mogu se ponašati kao metali ili poluvodiči, tj. mogu provoditi struju bez otpora ili imaju energijski procijep (engl. *Band gap*) pomoću kojeg se može kontrolirati tok elektrona [24]. Kao što se može zaključiti iz prijašnje rečenice, posjeduju iznimnu električnu vodljivost za koju su odgovorni delokalizirani  $\pi$ -elektroni zbog čega se često koriste u nanoelektronici.

Broj slojeva grafena kod MWCNT može narasti do nekoliko desetaka i stotina slojeva, što posljedično utječe na svojstva takvih struktura. Za razliku od SWCNT koji imaju jedan promjer cijevi, MWCNT imaju unutarnji promjer, koji najčešće iznosi nekoliko nanometara, te vanjski promjer, koji može biti velik do nekoliko desetaka nanometara [25]. Slično kao SWCNT, MWCNT imaju odlična električna svojstva koja ovise o broju i strukturi grafenskih slojeva. Budući da posjeduju više slojeva grafena otporniji su na defekte i oštećenja u strukturi za razliku od SWCNT [25].

## 2.8. Metode sinteze MOF-ova

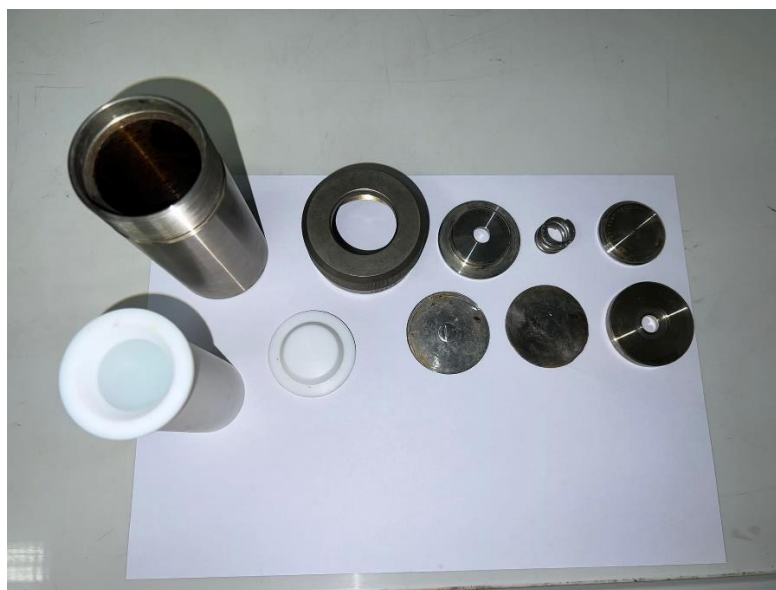
Sinteza MOF-ova početkom 21. stoljeća značajno je porasla otkrivanjem njihovih svojstava i potencijalnih primjena u katalitičke i biomedicinske svrhe. Zbog toga je veliki naglasak na preciznosti sinteza MOF-ova zbog veličine pora, kristalne strukture, specifične površine te ostalih karakterističnih svojstava. Kako bi se postigli traženi rezultati, najvažnija stvar prilikom sinteze MOF-ova je reguliranje i manipulacija uvjetima sinteze. Glavni cilj sinteze je uspostaviti idealne uvjete koji će dovesti do stvaranja preciznih anorganskih građevnih jedinica bez raspada organskog poveziivača [26].

Uvjeti koje je važno namjestiti i kontrolirati prilikom izvođenja sinteze MOF-ova su temperatura, vrijeme sinteze, pH-vrijednost, koncentracija reaktanata te brzina zagrijavanja i hlađenja. Manipuliranjem uvjeta reakcije dobivaju se različite morfologije MOF-ova, veličine kristala, strukture kristalnih rešetki te samim tim i različita fizikalna i kemijska svojstva. Optimizacija sinteze vrši se mijenjanjem jednog parametra dok su ostali parametri konstantne vrijednosti za više ponavljanja sinteza, sve dok se ne postignu najidealniji uvjeti za sintezu željenih spojeva.

Razvojem novih struktura MOF-ova ujedno je razvijeno nekoliko metoda pripreme takvih spojeva. Metode koje se najčešće primjenjuju u sintezama su solvotermalna i hidrotermalna, mehanokemijska, elektrokemijska, sonokemijska sinteza te sinteza potpomognuta mikrovalnim zračenjem [26, 27].

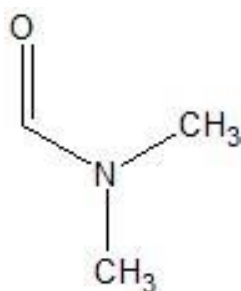
### **2.8.1. Solvotermalna i hidrotermalna sinteza**

Solvotermalna sinteza MOF-ova zasniva se na odvijanju reakcija u organskom otapalu pri visokim temperaturama u zatvorenom sustavu. Reakcija se odvija u zatvorenom sustavu kojeg čini teflonski uložak umetnut u nosač od nehrđajućeg čelika, nazvanog autoklav (**slika 6.**). Ako se kao otapalo koristi voda ili otapalo na osnovi vode radi se o hidrotermalnoj sintezi. Temperature na kojima se izvode reakcije u solvotermalnim metodama su u rasponu od 80 do 220 °C kako bi se potaknula nukleacija produkta. Također, vrijeme odvijanja reakcija iznosi od nekoliko sati pa do nekoliko dana, ovisno o tome kakav se oblik produkta planira dobiti na kraju sinteze. Nadalje, budući da se sinteza odvija u zatvorenom sustavu, nema izmjene tvari s okolinom. Povećanjem temperature sustava dolazi do povećanja energije otapala i reaktanata što dovodi do povećanja tlaka unutar teflonskog uložka. Nastali uvjeti pozitivno utječu na stvaranje produkta te omogućuju nastanak nukleusa, a posljedično i kristala produkta.



**Slika 6.** Prikaz dijelova autoklava i teflonskog uloška (bijelo) koji čine zatvoreni sustav za solvotermalne reakcije.

Najčešće otapalo korišteno u solvotermalnim metodama je *N,N*-dimetilformamid, DMF (**slika 7.**). Visoko vrelište spoja (153 °C), polarnost i visoka dielektrična konstanta čine DMF idealnim otapalom za sinteze pri povišenim tlakom. Termička stabilnost DMF-a osigurava stabilnu reakcijsku okolinu i omogućava izvođenje reakcija pri relativno visokim temperaturama. Veliki broj metalnih soli, kao i organskih molekula dobro su topljivi u DMF-u te je moguće postići homogenu otopinu prilikom sinteze. Osim što dobro otapa polazne reaktante, dodatno utječe na stabilnost međuprodukata vežući se koordinatno na metalne katione putem karbonilne skupine. Unutar strukture mreže može tvoriti vodikove veze s funkcionalnim skupinama poveziavača, što dodatno utječe na stabilnost strukture. Zbog toga je veliki broj MOF-ova ovisan o prisustvu DMF-a u svojim porama, koji stabilizira strukturu mreže. Osim DMF-a, kao otapala mogu se koristiti dietilformamid, dimetilsulfoksid, acetonitril i slični organski polarni mediji [28].



**Slika 7.** Struktura *N,N*-dimetilformamida (DMF).

U hidrotermalnoj sintezi najčešće se kao glavno otapalo koristi voda. Kao što i samo ime kaže, glavna razlika između solvotermalne i hidrotermalne sinteze je odabir otapala. Korištenjem vode kao otapala prilikom sinteze MOF-ova dobivaju se produkti različitih veličina, morfologija, kemijske strukture, različite distribucije veličina kristalita i ostalih sličnih svojstava. Većina soli (elektrolita) dobro je topljivo u vodi pri normalnim uvjetima tlaka i temperature. No povećanjem temperature i tlaka dolazi do međusobnog vezanja iona što povoljno utječe na stvaranje nukleusa i MOF-ova [27]. Nadalje, tlak koji nastaje unutar autoklava ovisi o količini otapala koja se nalazi unutar teflonskog nosača. Dozvoljene količine otapala tijekom hidrotermalne sinteze iznose između 50% i 80% volumena teflonskog nosača, a tlak koji nastaje iznosi između 0.02 do 0.3 GPa [27]. Pod utjecajem visokog tlaka voda se može ponašati kao otapalo ili čak kao reaktant vežući se na metalne katione pri čemu mijenja kemijska i fizikalna svojstva produkta [27].

### 2.8.2. Mehanokemijska sinteza

Glavna odlika mehanokemijske sinteze je mogućnost odvijanja reakcije bez prisustva otapala. Mehanička sila miješanja služi kao pokretačka sila reakcije između metalnih oksida i organskog povezivača pri sobnoj temperaturi. Dok u otopinama dolazi do sudaranja pojedinačnih iona i molekula, u mehanokemijskim sintezama dolazi do sudaranja sitnih čestica reaktanata. Miješanjem i usitnjavanjem čestica reaktanata povećava se dodirna površina među česticama što ubrzava i olakšava kemijsku reakciju. Mehanokemijske sinteze izvode se u čeličnim posudicama u kojima se nalaze čelične kuglice odgovorne za miješanje i mljevenje reaktanata. Tijekom miješanja čestice reaktanata sudaraju se sa stjenkama posude pri čemu dolazi do oslobađanja velike količine energije u kratkom vremenskom intervalu. Oslobodena energija potiče reakcije između molekula pri čemu nastaju produkti. Prednost mehanokemijskih sinteza naspram klasičnih solvotermalnih sinteza je trajanje sinteze koja iznosi 10-60 min, usporedno s višesatnim ili višednevnim sintezama u solvotermalnim metodama [29]. Također, reakcije se izvode pri sobnoj temperaturi što mehanokemijske metode sinteze MOF-ova čini energijski manje zahtjevnima u odnosu na solvotermalne metode.

Mehanokemijske metode sinteze mogu se podijeliti na tri vrste: čisto mljevenje (engl. *neat grinding*), mljevenje potpomognuto tekućinom (engl. *liquid-assisted grinding*) i

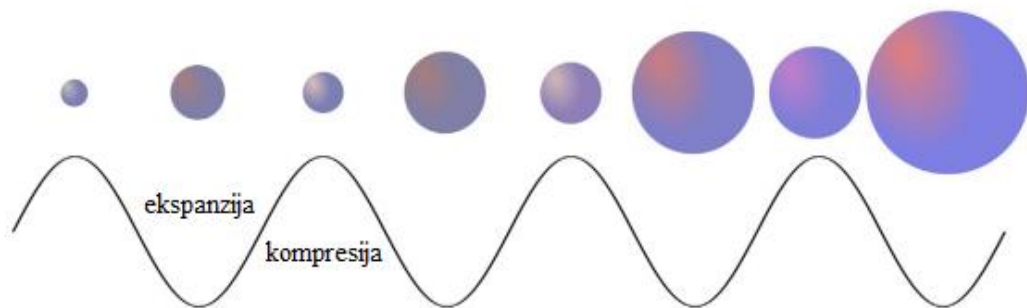
mljevenje potpomognuto tekućinom i ionima (engl. *ion-and-liquid assisted grinding*) [29]. Čisto mljevenje ne zahtjeva korištenje otapala prilikom reakcija, dok mljevenje potpomognuto tekućinom koristi katalitičke količine tekućine kako bi se ubrzalo kretanje čestica reaktanata [29]. U mljevenju potpomognutom tekućinom i ionima također se koriste katalitičke količine tekućina, no s malim koncentracijama soli koje su odgovorne za ubrzanje kristalizacije MOF-ova [29].

### 2.8.3. Sonokemijska sinteza

Izvor energije koji se koristi u sonokemijskoj sintezi MOF-ova su ultrazvučni valovi. Ultrazvučni valovi posjeduju veliku energiju koja se putem stvaranja velikog tlaka prenosi na kemijske jedinice. Način na koji se energija ultrazvučnih valova prenosi na tekućinu naziva se akustična kavitacija. Valovi nastali ultrazvučnim zračenjem uzrokuju promjenu tlaka unutar tekućine. Promjena tlaka uzrokuje stvaranje, rast i implozijsko narušavanje mjehurića koji su po svom sastavu vakuum. Mjehurići nastaju zbog toga što se tekućina kontinuirano širi i sabija (**slika 8.**) dok ne postigne kritični promjer koji ovisi o vrsti tekućine i frekvenciji valova [30]. Prilikom implozije mjehurića oslobađa se velika količina energije koja može aktivirati čestice unutar tekućine za reakciju ili razoriti velike čestice na manje [30]. Temperatura prilikom oslobađanja energije doseže vrijednosti preko 5000 K, dok tlak raste preko 1000 atm. Takve ekstremne vrijednosti temperature i tlaka zadržavaju se u milisekundama te omogućuju miješanje slojeva tekućine.

Ultrazvučna sinteza brza je metoda sinteze MOF-ova pomoću koje se mogu dobiti kristali manjih veličina. Kao i kod drugih metoda, svojstva kristala razlikovat će se ovisno o vrsti otapala koje se koristi, metalnim kationima, temperaturi otopine, ali i o frekvenciji i vremenskom intervalu zračenja.





**Slika 8.** Shematski prikaz ekspanzije i kompresije mjehurića tijekom širenja ultrazvučnog vala [30].

### 3. Metode istraživanja polikristalnih spojeva

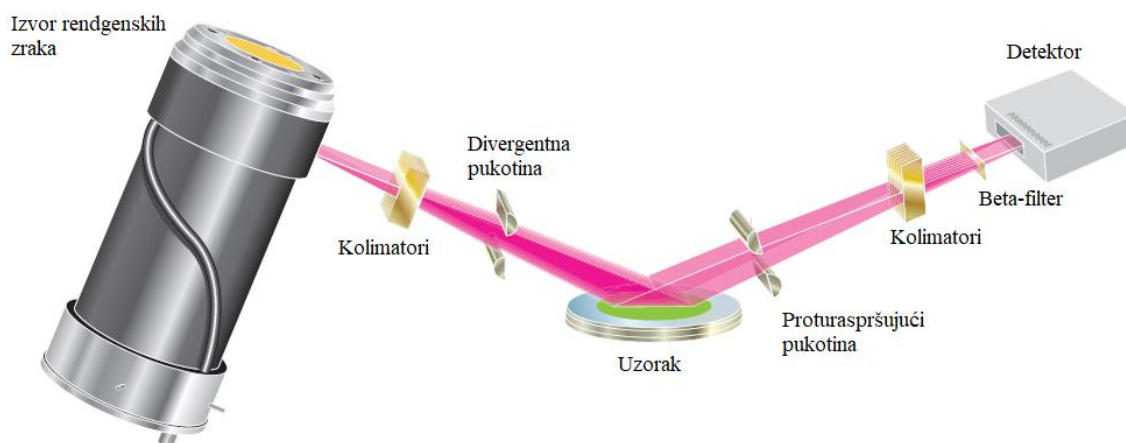
#### 3.1. Rentgenska difrakcija na prahu, PXRD

Rentgenska difrakcija na prahu (engl. *Powder X-ray diffraction*, PXRD) je nedestruktivna metoda koja služi za analizu i karakterizaciju polikristalnih materijala. Koristi se za analizu praškastih materijala koji se sastoje od većeg broja istovrsnih ili raznovrsnih kristala. Pomoću PXRD mogu se odrediti stupanj kristaliničnosti, kvantitativni fazni sastav, veličina kristalita, kristalna struktura te kristalografski parametri kao što su parametri kristalne rešetke i slično [31]. Ova se analitička metoda temelji na difrakciji rendgenskih zraka o atome kristalne rešetke materijala, točnije na Braggovom zakonu koji je opisan **jednadžbom (3)**:

$$2 d \sin \theta = n \lambda , \quad (3)$$

gdje je  $d$  međuravninski razmak,  $\theta$  Braggov kut refleksije,  $n$  red interferencije ( $n = 1$ ) i  $\lambda$  valna duljina rentgenske zrake. Ako Braggov zakon nije zadovoljen, neće doći do difrakcije, te time neće biti moguće odrediti strukturu spoja.

Osnovna metoda analiziranja praha naziva se Debye-Scherrer metoda iz koje su nastale ostale metode analiza. Dvije najčešće korištene metode analize polikristalnih spojeva su već spomenuta Debye-Scherrer metoda te Bragg-Brentano metoda koja je prikazana na **slici 9**.



**Slika 9.** Prikaz Bragg-Brentano geometrije [31].

Kao što je prikazano na **slici 9.**, difraktometar je građen od izvora rentgenskih zraka, dva kolimatora (engl. *soller slits*), divergentnog (engl. *divergence slit*) i proturaspršujućeg proreza (engl. *anti-scatter slit*), nosača uzorka, beta filtera te detektora. Kod Bragg-Bretano geometrije difrakcijski kut je uvijek dvostruko veći od upadnog kuta [31]. U prvim difraktometrima izvor rentgenskog zračenja bio je nepokretan, dok nosač uzorka i detektor zajedno izvode kutno kretanje u omjeru 1:2, što se naziva  $\theta/2\theta$  način rada [31]. U modernijim difraktometrima nosač uzorka je stacioniran, dok kretnje izvode izvor zračenja i detektor u omjeru 1:1, što se naziva  $\theta/\theta$  način rada [31]. Time se sprječava potencijalno prosipanje praškastog uzorka i omogućuje snimanje tekućih i rastaljenih uzoraka [31].

Kao izvor zračenja najčešće se koristi bakrova ( $Z = 29$ ) anoda, tj.  $\text{CuK}\alpha$  zračenje s iznosom valne duljine  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , dok se kao filter za tu anodu ( $\text{K}\beta$  filter) koristi niklov filter ( $Z = 28$ ), kako bi se uklonilo nepoželjno  $\text{CuK}\beta$  zračenje. Osim bakra, kao izvori rentgenskih zraka koriste se molibden i kobalt ( $\text{MoK}\alpha$  i  $\text{CoK}\alpha$ ) kao anode, te krom (za molibden) i željezo (za kobalt) kao materijali za  $\text{K}\beta$  filtere. Kao  $\text{K}\beta$  filter se uvijek uzima metal atomskog broja ( $Z$ ) koji je za jedan manji od metala koji se koristi kao izvor rentgenskog zračenja.

Kao rezultat rentgenske difrakcije dobije se difraktogram koji prikazuje položaje difrakcijskih maksimuma ovisne o kristalnoj strukturi i faznom sastavu uzorka. Na temelju difraktograma može se odrediti vrsta kristalne rešetke, fazni sastav, veličina kristalita, kristaliničnost faze i slično [31]. Prosječna veličina kristalita računa se preko Scherrerove jednadžbe koja je prikazana **jednadžbom (4)**:

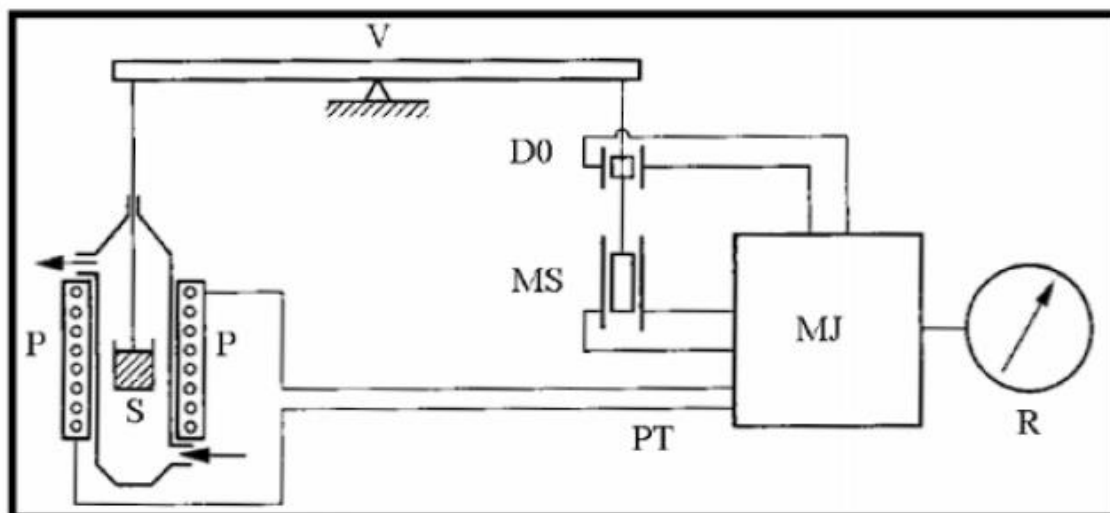
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} , \quad (4)$$

gdje je  $D$  veličina kristalita,  $K$  faktor oblika ( $K \approx 0,9$ ),  $\lambda$  valna duljina rendgenske zrake,  $\beta$  puna širina na pola maksimuma (engl. *full width at half maximum*, FWHM) i  $\theta$  Braggov kut.

### 3.2. Termogravimetrijska analiza, TGA

Termogravimetrijska analiza (engl. *thermogravimetric analysis*, TGA) pripada termičkim metodama pomoću koje se analizira promjena mase uzorka ovisno o povećanju temperature. TGA služi za karakterizaciju svojstava materijala kao što su određivanje

organskog i anorganskog udjela u uzorku, fazne promjene, termička stabilnost, kinetika i mehanizam reakcija. Analiza se može odvijati u inertnoj ili oksidativnoj atmosferi, zavisi o tome koji je cilj analize. Za ostvarivanje inertne atmosfere koriste se plinovi dušik i argon, dok se za ostvarivanje oksidativne atmosfere koriste zrak ili čisti kisik. Zagrijavanje uzorka programira se do temperature na kojoj je promjena mase uzorka stabilna što označava kraj kemijskih reakcija i krajnji produkt analize. Ova se analiza, osim dinamički, gdje se prati promjena mase s porastom temperature, može izvoditi i izotermalno pri konstantnoj temperaturi. Navedeni se načini snimanja spojeva mogu i kombinirati unutar jedne metode. Nadalje, TGA je osjetljiva metoda budući da se uzorak važe na pet decimala prije početka analize i tijekom analize, kako bi se precizno odredio gubitak mase [32]. Iz nastalog grafa moguće je odrediti pojedini udio organskih i anorganskih dijelova u spoju, korake raspada i stabilnosti uzorka, koje se kemijske jedinice otpuštaju na određenim temperaturama i slično. Shema TGA uređaja prikazana je na **slici 10**.



**Slika 10.** Shematski prikaz TGA uređaja (V - vaga, S - uzorak, P - pećnica, PT - programiranje temperature, D0 - detektor nulte točke, MS - magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ - modularna jedinica, R - registracijski uređaj [33]).

### 3.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija, DSC

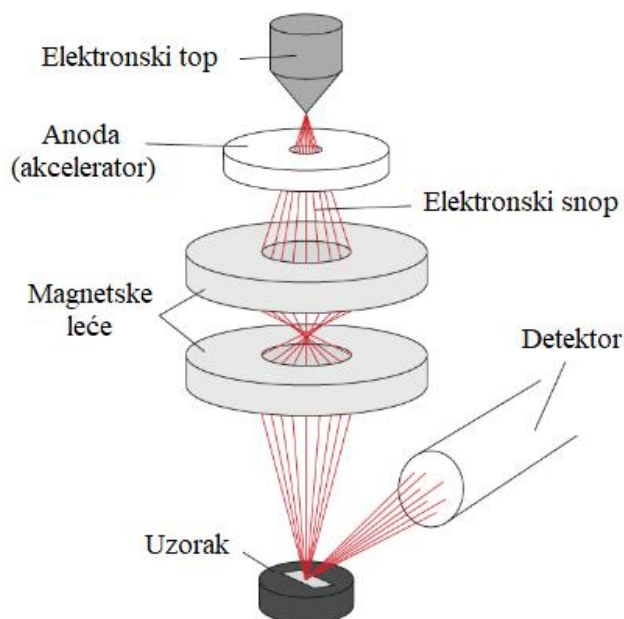
Razlikovna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) termodinamička je metoda analize uzorka koja promatra promjenu toplinskog toka ovisno o temperaturi na kojoj se uzorak nalazi. Analizom se detektira količina oslobođene ili

primljene energije sustava tijekom zagrijavanja ili hlađenja uzorka pri konstantnoj temperaturi [32]. Ovisno o tome dolazi li do apsorpcije ili emisije energije, na DSC krivulji nastaju minimumi ili maksimumi pomoću kojih se mogu dobiti informacije o prirodi promjene energije. Pomoću dobivenih rezultata mogu se odrediti fizikalna svojstva materijala kao što su talište, temperatura isparavanja, razgradnje i kristalizacije te staklastog prijelaza [32]. DSC metoda se često izvodi usporedno sa TGA metodom što se naziva TGA/DSC metoda.

### 3.4. Pretražna elektronska mikroskopija, SEM

Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) površinska je analitička tehnika koja omogućava analizu morfologije spojeva i veličine čestica koje grade ispitivani spoj. Za razliku od klasičnih optičkih mikroskopa izvor pobude nije vidljiva svjetlost nego elektroni. Proces nastajanja slike unutar SEM mikroskopa započinje interakcijom između elektrona iz izvora pobude i elektrona iz uzorka. Snop fokusiranih elektrona generiranih pomoću elektronskog topa izbija sekundarne elektrone iz uzorka koji posjeduju informacije o morfologiji i strukturi površine uzorka. Detektiranjem sekundarnih elektrona generira se konačna slika uzorka.

Elektronski mikroskop građen je od nekoliko glavnih komponenti (**slika 11.**). Elektronski top generira fokusiranu zraku visokoenergetskih elektrona, tzv. primarnih elektrona, koji služe za pretraživanje površine uzorka. Unutar tube za prijenos snopa elektrona nalazi se anoda koja služi kao akcelerator primarnih elektrona. Osim anode, u tubi se nalaze elektromagnetske leće koje služe za fokusiranje i kontrolu kretanja snopa elektrona. Primarni elektroni dolaze do nosača uzorka na kojem se odvijaju precizne kretnje i pretraživanje površine materijala. Sekundarni i primarni ili povratno raspršeni elektroni (engl. *backscattered electrons*; primarni elektroni podvrgnuti elastičnom raspršenju na materijalu, koji sadrže informacije o sastavu materijala) zatim se detektiraju pomoću detektora. Dobiveni signal se pojačava, obrađuje i prikazuje u digitalnom obliku slike.



Slika 11. Shematski prikaz građe SEM mikroskopa [34].

Važno je naglasiti kako elektronski mikroskop ne može pravilno funkcionirati ako tuba za prijenos elektrona i prostor za uzorak nisu u vakuumu. Vakuum stvara turbomolekularna pumpa zajedno s mehaničkom rotacijskom pumpom kako se elektroni ne bi sudarali sa molekulama plinova te gubili na energiji i smjeru kretanja [35].

### 3.5. Energijski razlučujuća rentgenska spektroskopija, EDS

Energijski razlučujuća rentgenska spektroskopija (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDS) analitička je tehnika koja se često koristi zajedno sa SEM-om. EDS pruža informacije o elementarnoj strukturi uzorka detektiranjem karakterističnih rentgenskih zraka.

Primarni elektroni prilikom analiziranja uzorka mogu zaobići elektrone iz uzorka ili se sudariti s njima. Prolaskom pored elektrona iz uzorka primarni elektroni gube dio energije koja se raspršuje u obliku kontinuiranog rentgenskog zračenja (engl. *continuous X-ray radiation*) nazvanog zaključno rentgensko zračenje (njem. *Bremsstrahlung*), a primarni elektroni se raspršuju s preostalom energijom [35]. Ostali primarni elektroni mogu se sudariti s elektronima iz uzorka. Ako imaju dovoljno veliku energiju, primarni elektroni mogu izbiti elektrone iz uzorka pri čemu nastaje elektronski prazan prostor (engl. *electron vacancy*) u elektronskoj strukturi atoma. Elektroni iz viših energetske nivoa popunit će prazan prostor

prijelazom u niže energijsko stanje, prilikom čega će otpustiti dio energije u obliku zračenja. Emitirano zračenje po energiji pripada rentgenskom zračenju, a nastale rentgenske zrake su karakteristične za svaki pojedini element. Detektiranjem nastalih rentgenskih zraka moguće je okarakterizirati i kemijski analizirati sastav ispitivane površine materijala.

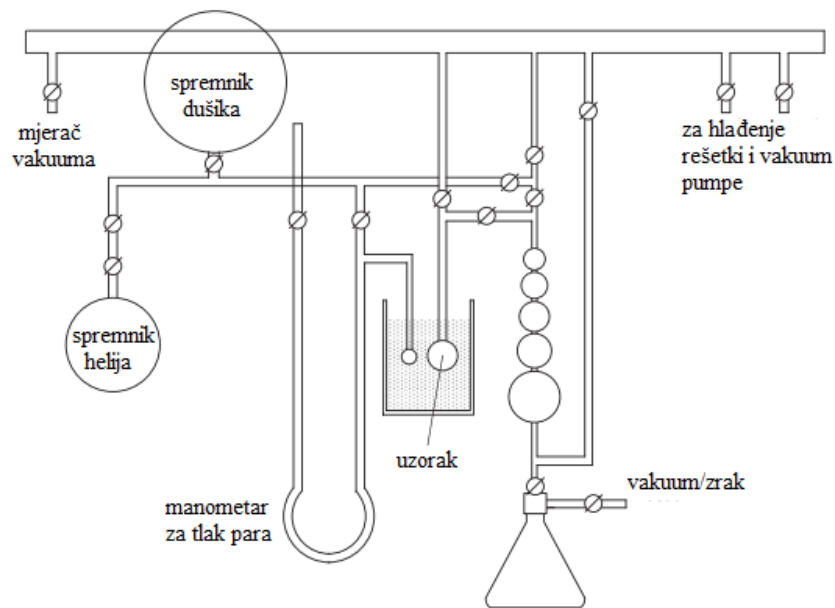
### 3.6. Analiza specifične površine i veličine pora materijala fisorpcijom

Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoda najčešće se koristi kod određivanja specifične površine materijala, a temelji se na fizikalnoj adsorpciji i desorpciji molekula plina (fisorpciji). Teorija koja opisuje adsorpciju plinova na čvrstu podlogu naziva se Langmuirova teorija. Temelji se na stvaranju jednog sloja adsorbiranih molekula plina na čvrstu podlogu pri konstantnoj temperaturi i određenom tlakom plina koji se adsorbira. Aproksimira se da svako mjesto na čvrstoj podlozi ima istu energiju adsorpcije za adsorbense te da do adsorpcije dolazi samo u monosloju. Realna slika adsorpcije nije takva budući da dolazi do stvaranja više slojeva adsorbiranih plinova na čvrstu površinu. BET teorija proširuje Langmuirovu teoriju s pretpostavkama da dolazi do neograničene adsorpcije molekula plina na čvrstu površinu u slojevima te da nema međusobne interakcije između slojeva plina. BET teorija definirana je **jednadžbom 5**:

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)p}{V_m c p_0}, \quad (5)$$

gdje je  $p$  parcijalni tlak adsorbensa,  $p_0$  tlak pri kojem dolazi do zasićenja adsorbensa,  $V$  volumen adsorbiranog plina pri standardnim uvjetima,  $V_m$  kapacitet monosloja pri standardnim uvjetima i  $c$  konstanta povezana s energijom adsorpcije [36]. Proces određivanja specifične površine započinje uklanjanjem svih zaostalih molekula otapala, reaktanata i mogućih plinova u strukturi spoja kako bi se dobili točni rezultati, a naziva se otplinjavanje (engl. *degassing*). Nakon otplinjavanja uzorak se hladi pomoću tekućeg dušika kako bi se poboljšala adsorpcija plina adsorbensa na površinu zbog slabih interakcija plin-krutina pri sobnoj temperaturi. Plinovi koji se najčešće koriste kao adsorbati su dušik, helij, argon budući da su inertni te ne dolazi do kemisorpcije tijekom analize. Čelija u kojoj je smješten uzorak nalazi se pod parcijalnim vakuumom zbog preciznijeg određivanja promjene tlaka adsorbensa. Zatim se u čeliju puštaju poznate količine plina adsorbensa, te

se mjeri promjena tlaka unutar ćelije. Nakon završetka stvaranja slojeva adsorbensa na površini materijala dolazi do otpuštanja adsorbensa i njegove kvantifikacije. Iz dobivenih rezultata mogu se izračunati specifična površina materijala, promjer i volumen pora. Na **slici 12.** prikazana je shema uređaja za fizisorpciju koja sadrži spremnik helija kao plin za razrjeđivanje [37].



**Slika 12.** Shematski prikaz građe uređaja za fizisorpciju [37].

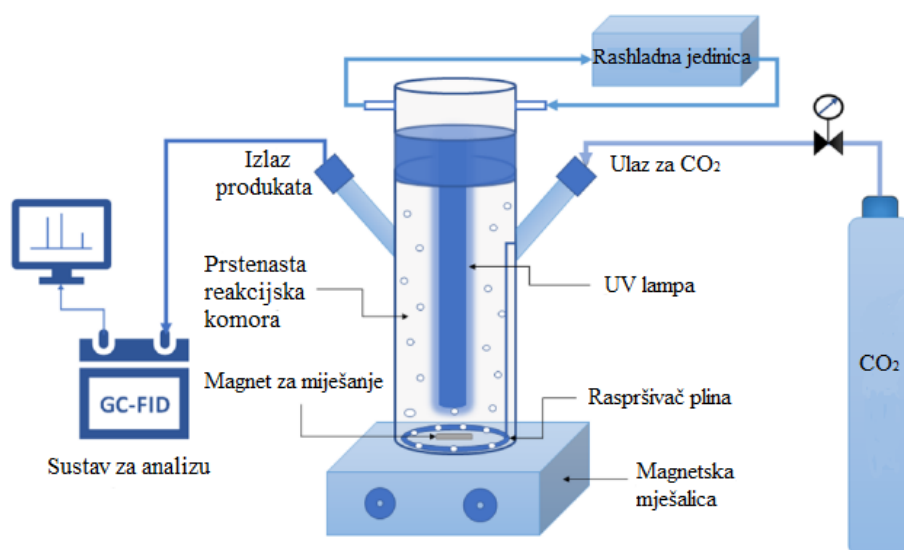
### 3.7. Fotokatalitička hidrogenacija CO<sub>2</sub>

Razina ugljikovog dioksida od početka industrijske revolucije do danas u prosjeku porasla je s 275 ppm (engl. *parts per milion* – dijelova na milijun) na 400 ppm [38]. Utjecaj ugljikovog dioksida kao stakleničkog plina vidljiv je kroz ubrzano globalno zatopljenje povećanom prosječnom temperaturom planeta. Potreba za smanjenjem količine ispuštenog ugljikovog dioksida i njegovim recikliranjem postala je jedan od glavnih ekoloških problema. Znanstvenici su pronašli jedno od rješenja pomoću kojeg bi se nastali CO<sub>2</sub> iskoristio kao polazna sirovina za sinteze industrijski bitnih sirovina, kao što su metanol, metanska kiselina, ugljikov monoksid te slične jedno- i dvouglične molekule [36]. Fotokatalitičke reakcije jedne su od najpopularnijih vrsta reakcija u 21. stoljeću zbog jednostavnog izvođenja, malog ulaganja energije te reproducibilnosti procesa.



Fotokatalitička hidrogenacija CO<sub>2</sub> proces je pretvaranja CO<sub>2</sub> u hidrogenirane oblike pomoću svjetlosti kao inicijatora reakcije.

Aparatura za određivanje fotokatalitičke aktivnosti nekog materijala razlikuje se od uređaja do uređaja, no osnovna građa uređaja prikazana je na **slici 13**. Svaki uređaj posjeduje bocu pod tlakom napunjenu s CO<sub>2</sub> koji se ispušta određenom brzinom u reakcijsku ćeliju. U ćeliji se nalazi izvor svjetlosti koji obasjava materijal koji se ispituje te u kontaktu materijala i CO<sub>2</sub> dolazi do reakcije. Nastali produkti odvajaju se prema analizatoru koji je najčešće plinska kromatografija (engl. *Gas chromatography*, GC) s detektorom plamene ionizacije (engl. *Flame ionization detector*, FID) [39].

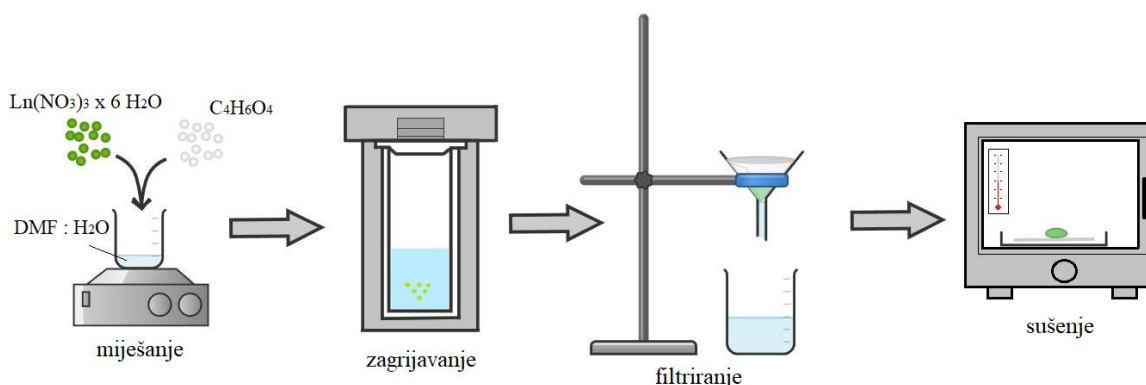


**Slika 13.** Shematski prikaz uređaja za određivanje fotokatalitičke aktivnosti materijala na CO<sub>2</sub> hidrogenaciju [39].

## 4. Eksperimentalni dio

### 4.1. Sinteza MOF-ova na osnovi lantanoida i jantarne kiseline (LnSA)

Sinteza jednostavnih (jedan metalni kation) (Re-SA MOF) i visokoentropijskih (više-komponentni) MOF-ova (HE Re-SA MOF) na osnovi lantanoida i jantarne kiseline (LnSA) provedena je prema metodi D´Vriesa i suradnika [40], a shematski je prikazana na slici 14.



Slika 14. Shematski prikaz koraka sinteze LnSA.

Za sintezu je odvagano 1 mmol nitrata lantanoida (**tablica 2.**) i 1.5 mmol jantarne kiseline (Acros Organics). Reaktanti su zatim kvantitativno prebačeni u teflonski uložak gdje su otopljeni u 5 ml DMF (VWR Chemicals) i 250  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}$  (20:1). Smjesa je miješana pomoću magneta i magnetske miješalice 30 min. Nakon homogenizacije otopine teflonski je uložak prebačen u čelični nosač koji se zatvara, tzv. autoklav. Autoklav je zatim postavljen u sušionik pri stalnoj temperaturi od 120 °C u vremenskom razdoblju od 20 h. Nakon 20 h sinteze, autoklav je izvađen iz sušionika te je hlađen pri sobnoj temperaturi 2 h. Dobiveni kristali su profiltrirani na glatkom filter papiru klasičnom filtracijom te isprani s 5 ml smjese otapala  $\text{DMF}:\text{H}_2\text{O}$  u omjeru 20:1. Profiltrirani kristali su se zatim sušili u sušioniku pri 60 °C preko noći. Za sintezu visokoentropijskih MOF-ova izvagane su ekvivalentne količine nitratnih soli lantanoida tako da njihov zbroj bude 1 mmol, što je prikazano u **tablici 3.**

**Tablica 2.** Popis korištenih nitratnih soli za sintezu Re-SA MOF-ova.

Reaktant	Proizvođač	Oznaka spoja
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	LaSA
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Acros Organics	CeSA
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	PrSA
Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	NdSA
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Acros Organics	SmSA
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 5 H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	EuSA
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Acros Organics	GdSA
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	YSA
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x n H <sub>2</sub> O	Sigma Aldrich	ZrSA

**Tablica 3.** Popis sintetiziranih HE Re-SA MOF-ova i pripadajuće količine nitratnih soli lantanoida.

Sastav	CZLPPY	CZLNNS	CZLNPP	CZLNNG	CZLNNE	CZNPE	CZNPBG	CZNPS	CLNPS	CLNPG	CLNPE
<i>n</i> / mmol											
La (L)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-	0.2	0.2	0.2
Ce (C)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Pr (P)	0.2	-	0.2	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Nd (N)	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Sm (S)	-	0.2	-	-	-	-	-	0.2	0.2	-	-
Eu (E)	-	-	-	-	0.2	0.2	-	-	-	-	0.2
Gd (G)	-	-	-	0.2	-	-	0.2	-	-	0.2	-
Y (Y)	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr (Z)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-

Konfiguracijska entropija svakog sintetiziranog višekomponentnog SA MOF-a prema **jednadžbi (2)** iznosi  $1.61R$ , što ih svrstava u viskoentropijske materijale, točnije viskoentropijske MOF-ove.

## 4.2. Sinteza derivata LnSA MOF-ova

Derivati SA MOF-ova sintetizirani su termičkom razgradnjom istih u inertnoj atmosferi. Sinteza je izvršena pomoću uređaja Mettler Toledo TGA/DSC System 1, kako bi se pratile termičke promjene koje se odvijaju tijekom reakcije. U posudice od aluminijevog

oksida (glinice) od 70  $\mu\text{L}$  odvagano je 5 – 15 mg prethodno sintetiziranih LnSA MOF-ova. Zatim su spojevi zagrijavani u struji dušika s brzinom protoka od 200 mL/min u dva koraka. Prvi korak proveden je izotermalno zbog homogenizacije atmosfere propuštanjem dušika tijekom 5 min pri 30°C. Drugi korak je proveden dinamički, zagrijavanjem uzoraka brzinom od 5°C/min u rasponu od 30°C do 700°C. Nakon završetka zagrijavanja nastali su crni derivati SA MOF-ova.

### 4.3. Instrumentalne metode i uređaji

#### 4.3.1. Strukturna analiza sintetiziranih spojeva rentgenskom difrakcijom na prahu

Nakon sinteza jednostavnih i viskoentropijskih MOF-ova te njihovih derivata dobiveni su prahovi strukturno okarakterizirani pomoću rentgenske difrakcije na prahu (PXRD) na uređaju Panalytical Aeris Research difraktometru. Za izvor zračenja korištena je monokromatizirano  $\text{CuK}\alpha$  zračenje (40 kV, 15 mA). Uzorci su snimani u rasponu 5 – 50° s korakom snimanja od 0.02°. Eksperimentalni difraktogrami uspoređeni su sa literaturnim difraktogramima i obrađeni u HighScorePlus programu. Određena je fazna čistoća spojeva, kristalne strukture i prosječne veličine kristalita pomoću **jednadžbe (4)** putem računalnog programa OriginPro 8.5. Ova je analiza provedena na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

#### 4.3.2. Termička analiza sintetiziranih spojeva

Dobiveni MOF-ovi analizirani i termički pomoću uređaja Mettler Toledo TGA/DSC System 1 uređaja u struji dušika (protok 20 mL/min). Prvi korak snimanja je izoterman pri temperaturi od 30°C kroz vremenski period od 5 min, kako bi došlo do homogenizacije atmosfere prije samog početka zagrijavanja uzoraka. Drugi korak je dinamički te su u tom koraku uzorci zagrijavani brzinom 5°C/min u temperaturnom rasponu 30 – 700°C. Korištene su posudice aluminijska oksida od 70  $\mu\text{L}$  zbog termičke stabilnosti na visokim temperaturama. Analize su dizajnirane i kontrolirane od strane računalnog programa STARe Software 10.0. Konačni rezultati obrađeni su u računalnom programu OriginPro 8.5. Ova je analiza provedena na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

### 4.3.3. Analiza specifične površine i veličine pora sintetiziranih LnSA MOF-ova

Određivanje specifične površine sintetiziranih MOF-ova, kao i određivanje veličine pora odrađeno je pomoću uređaja za analizu veličine pora, određivanje svojstava površine materijala mikro- i mezoporoznih veličina Autosorb iQ-MP Quantachrome metodom fizisorpcije. Za analizu se koristila statička volumetrijska metoda u kojoj je omjer  $P/P_0$  u rasponu od  $1 \cdot 10^{-8}$  do 0.3. Analiza se odvijala u vakuumu koji se postiže pomoću turbo pumpe koja stvara vakuum od  $10^{-7}$  do  $10^{-8}$  Pa. Specifikacije uređaja za određivanje specifične površine su od minimalno  $0.001 \text{ m}^2/\text{g}$  do teorijske gornje granice za pojedini korišteni plin. Također, granice za određivanje veličine pora iznosile su od 0.35 nm do 400 nm. Priprema uzorka za snimanje obavljena je otplinjavanjem spojeva na različitim temperaturama, 70 i  $180^\circ\text{C}$ , koje je trajalo 3 h i 40 min. Za analizu su korištene ćelije promjera 12 mm bez štapića za punjenje. Sama analiza MOF-ova trajala je između 2 – 3 h. Dobiveni rezultati izvezeni su u obliku .txt datoteke te obrađeni u računalnom programu OriginPro 8.5. Ova je analiza provedena na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.

### 4.3.4. Analiza morfologije sintetiziranih spojeva

Površinska struktura MOF-ova i derivata ispitana je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa Thermo Fisher Scientific Apreo C. Pretražni elektronski mikroskop s emisijom polja (engl. *field emission scanning electron microscope*, FE-SEM) korišten je za prikupljanje slika u sekundarnoj elektronskoj slici pomoću InLens detektora na katodnom naponu od 20 kV i približnoj radnoj udaljenosti od 5.5 mm. Prije snimanja, praškasti uzorci su osušeni i zatim instalirani na aluminijske šipke pomoću dvostrane karbonske vodljive trake. Prije snimanja uzorci su premazani (engl. *sputtered*) vodljivim slojem Au/Pd debljine 10 nm pomoću uređaja za nanošenje visoko-raspršenih slojeva (engl. *sputter coater*) Quorum Q150T ES. Nadalje, EDS mapiranje provedeno je na sustavu za mikroanalizu Oxford Instruments koji se sastoji od  $50 \text{ mm}^2$  silikonskog detektora drifta (X-Max50). Rezultati raspodjele elemenata (mape elemenata) obrađeni su računalnim programom Inca. Ova je analiza provedena na Odsjeku za materijale i polimerno inženjerstvo Fakulteta za kemiju i kemijsku tehnologiju Sveučilišta u Ljubljani.

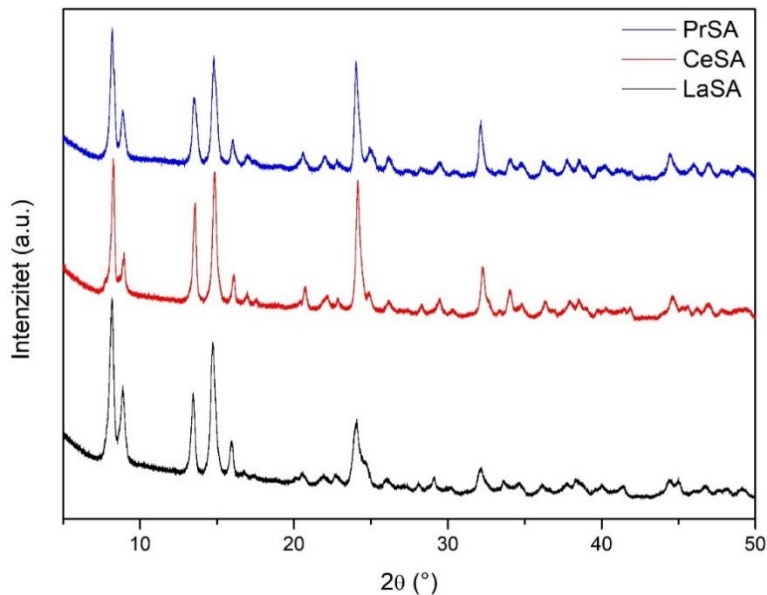
#### 4.3.5. Fotokatalitička hidrogenacija CO<sub>2</sub>

Određena je potencijalna primjena HE Re-SA MOF-ova na fotokatalitičku aktivnost prema hidrogenaciji CO<sub>2</sub> unutar protočnog mikroreaktora. Mikroreaktor je građen od unutarnjeg ( $d = 6.4$  cm,  $h = 25$  cm) i vanjskog staklenog cilindra ( $d = 10.2$  cm,  $h = 25$ ). Kao izvor UV zračenja korištena je UV lampa od 11 W i valne duljine  $\lambda = 370$  nm. Uzorci MOF-ova imobilizirani su na vanjsku stjenku unutarnjeg cilindra suspendiranjem 250 mg uzroka u nekoliko mL apsolutnog etanola pomoću ultrazvučne obrade otopine. Uzorci su tretirani uvođenjem različitih plinova (redosljedom: s Ar 20 min, s O<sub>2</sub> 30 min, s Ar 10 min i s H<sub>2</sub> 10 min) u međucilindrični prostor s istodobnim zagrijavanjem unutarnjeg cilindra do 250°C korištenjem grijaće šipke. Mješavina CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> (omjer 1:2) uvođena je u međucilindrični prostor putem Aalborg masenog protočnog kontrolora. Kako bi se analizirali produkti, konstantna količina CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mješavine cirkulirana je između reaktora i plinskog kromatografa (HP 5890 Series II) pomoću plinske pumpe. Reaktanti i produkti odvojeni su prolaskom kroz kapilarnu kolonu duljine  $l = 2$  m i promjera  $d = 0.635$  cm napunjenu s Porapak QS polimerom te detektirani pomoću detektora termalne vodljivosti i detektora plamene ionizacije (FID). Dobiveni rezultati pretvoreni su u .txt oblik te obrađeni u računalnom programu OriginPro 8.5. Ova su testiranja provedena na Odsjeku za primijenjenu kemiju i kemiju okoliša Fakulteta za prirodoslovno-matematičke i informatičke znanosti Sveučilišta u Szegedu.

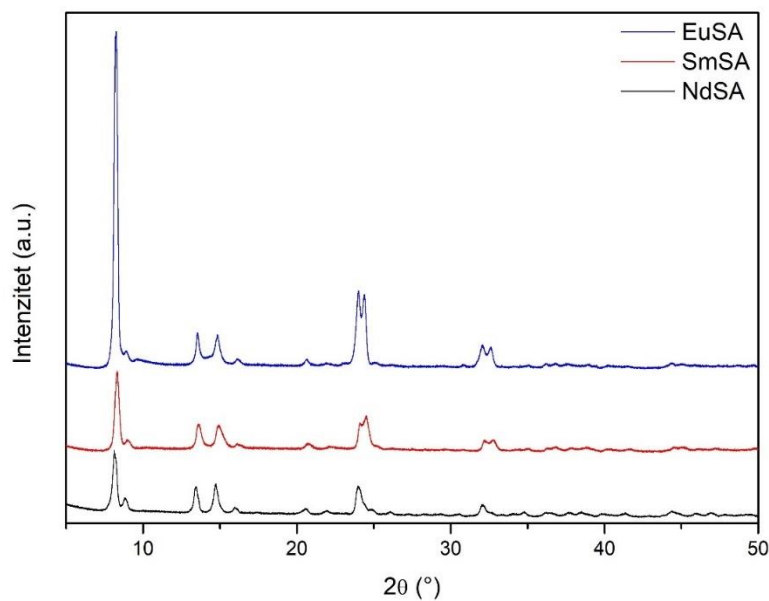
## 5. Rezultati i rasprava

### 5.1. Strukturna analiza pomoću PXRD

Snimljeni su difraktogrami svih sintetiziranih spojeva navedenih u **tablicama 2. i 3.** Dobiveni rezultati izvezeni su u .asc obliku putem HighScore Plus računalnog programa te su vizualizirani pomoću računalnog programa OriginPro 8.5. Prikazani su difraktogrami spojeva s jantarnom kiselinom (engl. *Succinic acid*, SA) koji sadrže La, Ce, Pr (**slika 15.**), te Nd, Sm i Eu (**slika 16.**). Pretraživanjem dostupne literature, pronađene su .cif (engl. *crystallographic information file*) datoteke samo za spojeve s La, Pr i Nd [38] koje su utočnjene Rietveldovom analizom s eksperimentalnim difraktogramima pomoću računalnog programa Fullprof [41], te su Rietveldovi grafovi prikazani **slikom 17.** Dobiveni su podaci sažeti u **tablici 4.** Budući da se spojevi sastoje od lakih elemenata (C, H, O) i teškog metala (La, Pr ili Nd), nije bilo moguće utočniti atomske koordinate atoma prisutnih u kristalnoj rešetci. Za detaljniju kristalografsku analizu bilo je potrebno sintetizirati ove spojeve u monokristalnom obliku, no čak i nakon brojnih pokušaja, monokristali nisu dobiveni.



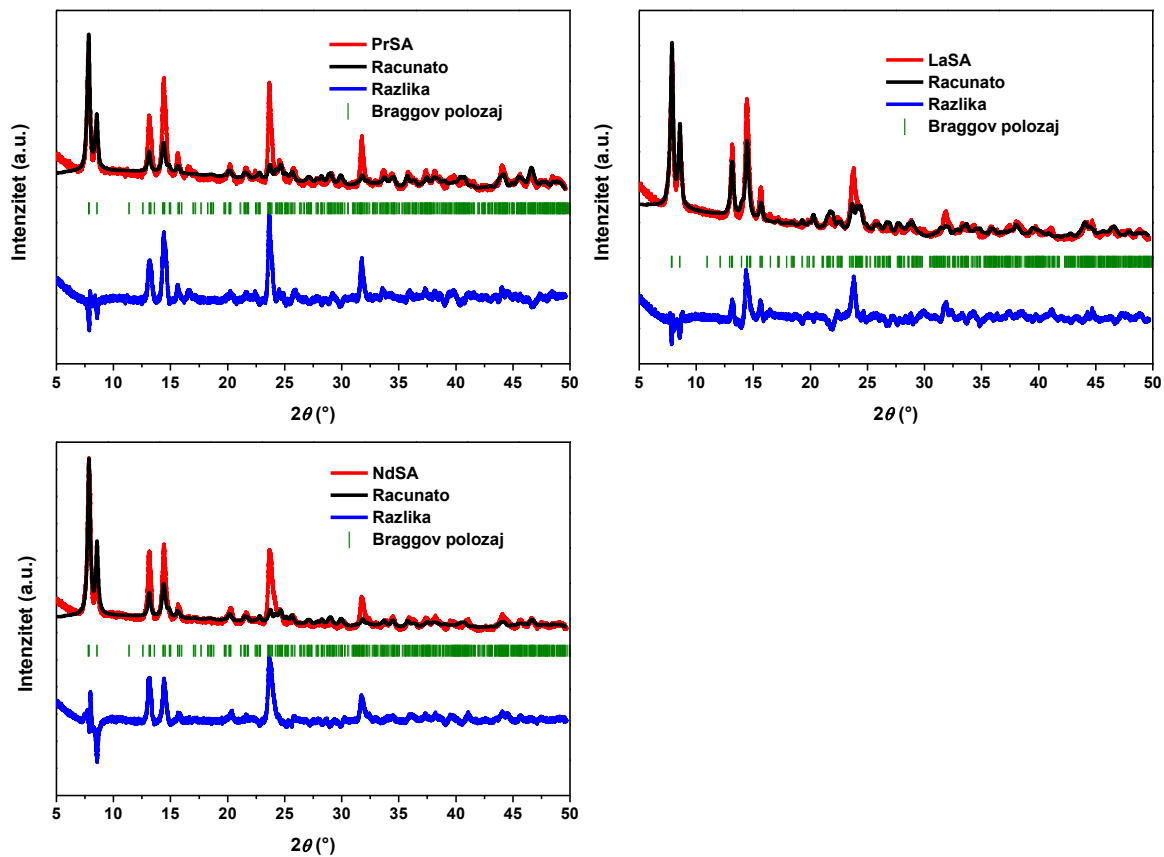
**Slika 15.** Usporedni difraktogrami LaSA, CeSA i PrSA.



**Slika 16.** Usporedni difraktogrami NdSA, SmSA i EuSA.

Prema **slici 15.**, difraktogrami PrSA, CeSA i LaSA su izostrukturalni budući da se Braggovi maksimumi gotovo preklapaju. No postoji mali pomak u položajima što ukazuje na to da se parametri jedinične ćelije malo razlikuju, vjerojatno zbog razlike u radijusima kationa koji grade spojeve LnSA. Isti je slučaj i **na slici 16.** gdje se čini kako su NdSA, SmSA i EuSA izostrukturalni. No, ni za jedan od izostrukturalnih spojeva Rietveldova analiza nije bila uspješna. Razlog tome mogu biti mali intenziteti i široki maksimumi, odnosno mala kristaliničnost sintetiziranog spoja, kao i činjenica da se radi o spojevima koji sadrže lake atome (C, H, O) u kombinaciji s teškim atomima lantanoida, što otežava strukturalnu analizu iz praha.





Slika 17. Rietveldovi grafovi za utočnjene strukture PrSA, LaSA i NdSA.

Tablica 4. Podaci dobiveni Rietveldovom analizom za LaSA, PrSA i NdSA.

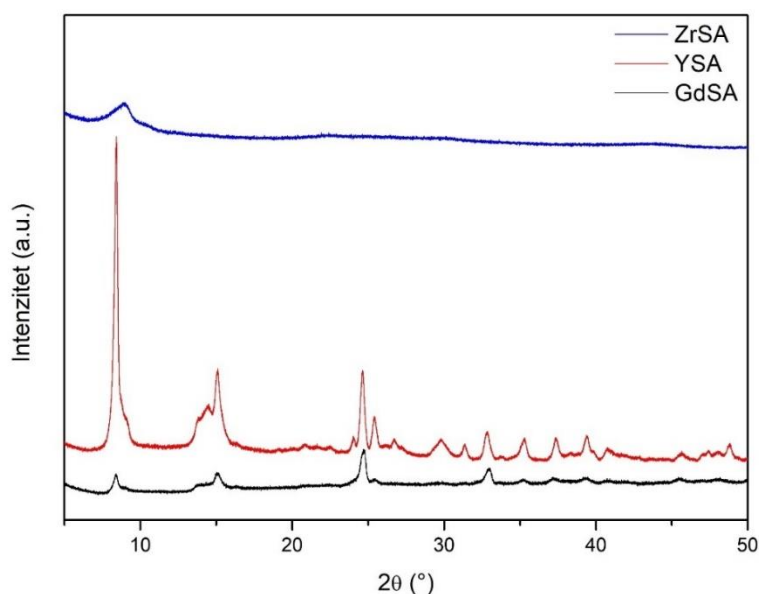
Spoj	LaSA	PrSA	NdSA
Kristalni sustav	Triklinski		
Prostorna grupa	$P-1$		
$Z$	2		
Računata gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	4.685	1.997	2.012
Parametri jedinične ćelije (Å) i kutevi (°)	a = 8.27, b = 12.53, c = 12.37, $\alpha$ = 113.41, $\beta$ = 89.84, $\gamma$ = 101.06	a = 7.92, b = 12.47, c = 12.38, $\alpha$ = 113.34, $\beta$ = 90.44, $\gamma$ = 99.61	a = 7.92, b = 12.45, c = 12.40, $\alpha$ = 113.33, $\beta$ = 90.58, $\gamma$ = 99.55
Volumen jedinične ćelije (Å <sup>3</sup> )	1150.996	1104.165	1103.544
Prosječna veličina kristalita (nm)	21.4	22.7	24.0

Prosječna mikrodeformacija ( $\times 10^{-4}$ )	1.3			4.5			15.7		
$R_B$	20.1			34.6			39.9		
$R_p, R_{wp}, R_e$	32.2	35.5	9.18	2.5	55.3	11.1	58.9	56.4	10.6
$\chi^2$	14.94			25.01			28.38		

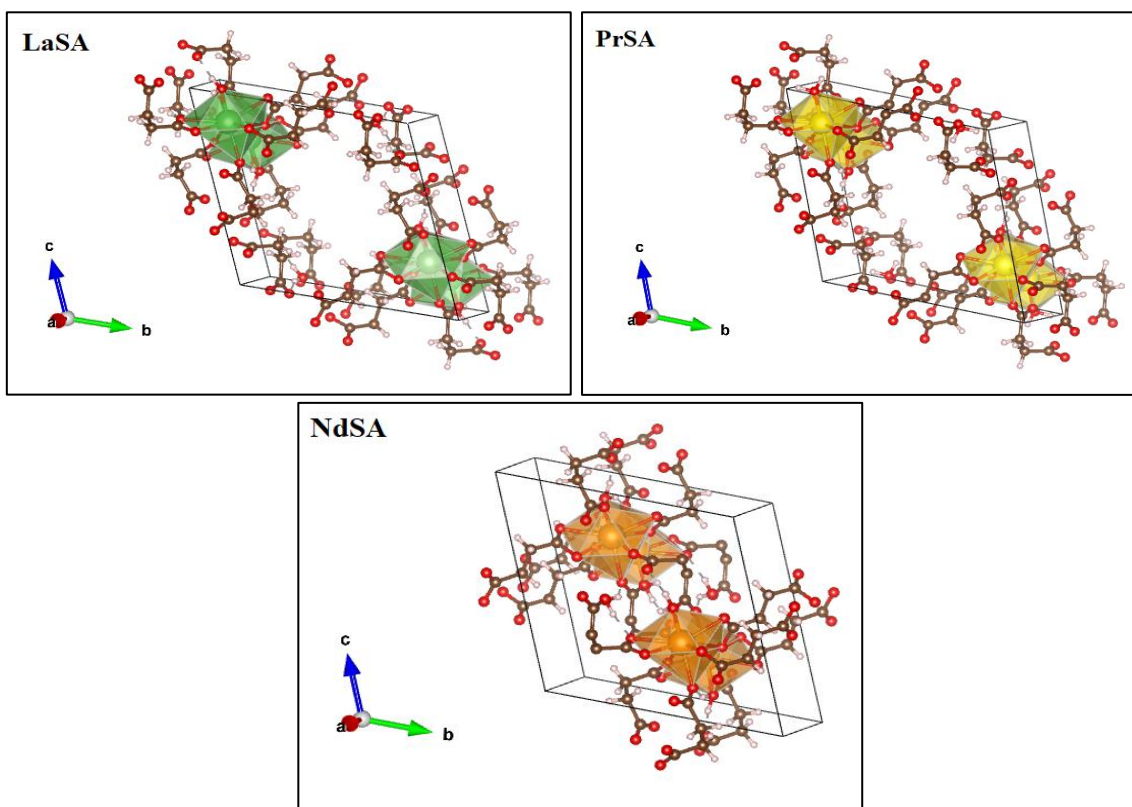
U **tablici 4.** vidljivo je kako su svi spojevi trikliniski sa sličnim parametrima jedinične ćelije, te s vrlo malim prosječnim veličinama kristalita (oko 20 nm).

Spojevi građeni od gadolinija i cirkonija pokazali su drugačiju, ili u slučaju cirkonija, amorfnu strukturu (**slika 18.**). Difraktogram GdSA sadrži nedovoljan broj prihvatljivih maksimuma za Rietveldovu analizu. Difraktogram za ZrSA primjer je difraktograma za amorfne uzorke koji imaju malo ili uopće nemaju istaknutih oštrih maksimuma difrakcije. Razlog tome je veliki broj različitih kristalita s različitim kristalnim strukturama i orijentacijama, što je specifično za amorfne uzorke. Nadalje, maksimumi difraktograma YSA preklapaju se s literaturnim difraktogramom YSA [42] te se strukturno razlikuje od ostalih spojeva.

Pomoću računalnog programa VESTA (engl. *Visualization for Electronic and Structural Analysis*) [43] generirane su strukture LaSA, PrSA i NdSA iz .cif datoteka dobivenih Rietveldovim utočnjavanjem, te su prikazane na **slici 19.**

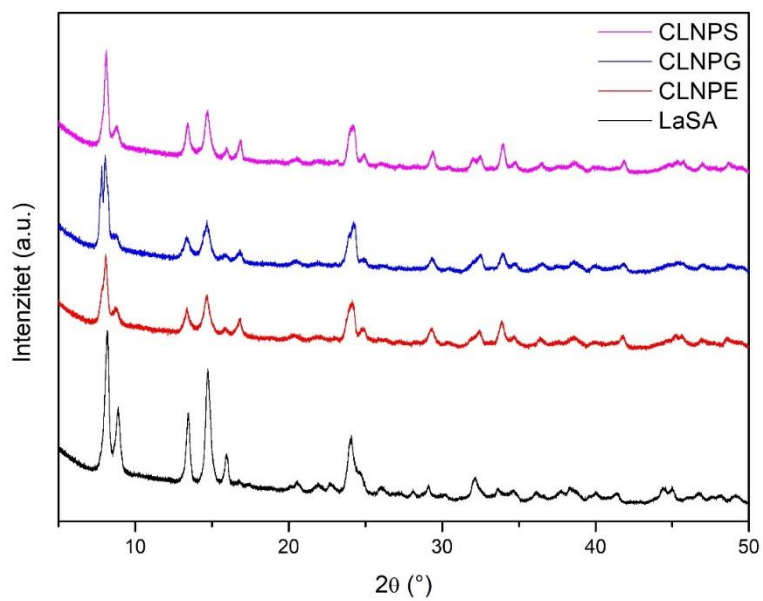


**Slika 18.** Prikaz usporednih difraktograma GdSA, YSA i ZrSA.

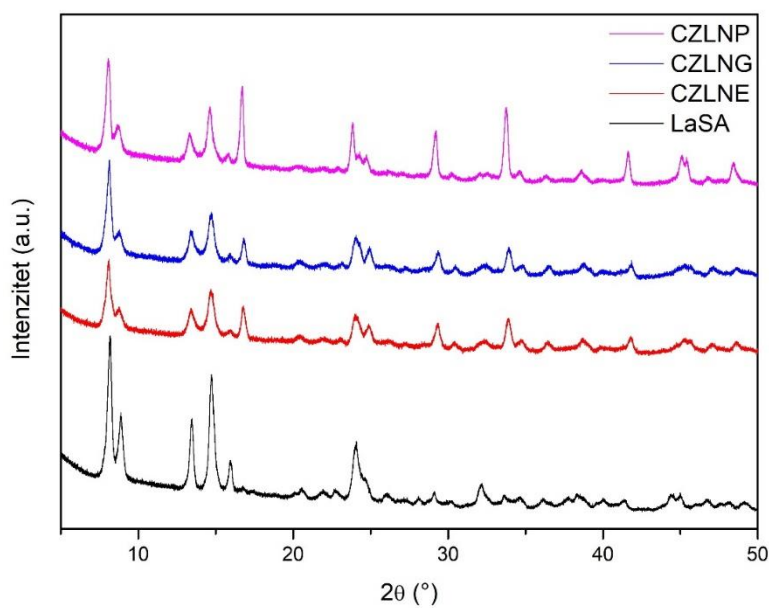


**Slika 19.** Prikaz triklinskih kristalnih rešetki LaSA, PrSA i NdSA.

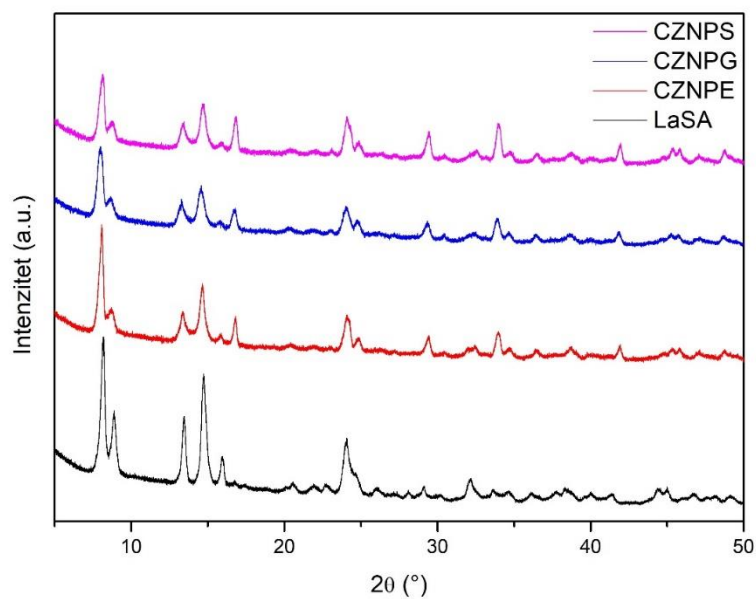
Na **slikama 20. – 23.** prikazani su difraktogrami HE Re-SA MOF-ova uspoređenih s difraktogramom LaSA. Difraktogrami svih sintetiziranih HE Re-SA MOF-ova, osim CZLPY-SA MOF, preklapaju se s LaSA difraktogramom. Po tome se može zaključiti kako su svi metalni kationi ugrađeni u kristalnu rešetku LaSA bez da je došlo do narušavanja ili urušavanja roditeljske strukture. Korištenjem većeg broja metalnih kationa s različitim radijusima iona dolazi do promjena vrijednosti parametara kristalne ćelije. To se uočava malim pomacima maksimuma difrakcije prema manjim ili većim  $2\theta$  vrijednostima, ovisno o tome povećava li se ili smanjuje veličina kristalne rešetke. Difraktogram CZLPY-SA MOF-a (**slika 23.**) sadrži veliki broj maksimuma s istim  $2\theta$  položajem kao ostali sintetizirani HE Re-SA MOF-ovi, no ipak su uočljive vidljive promjene u maksimumima na  $8.76^\circ$  i  $13.42^\circ$   $2\theta$  kutovima.



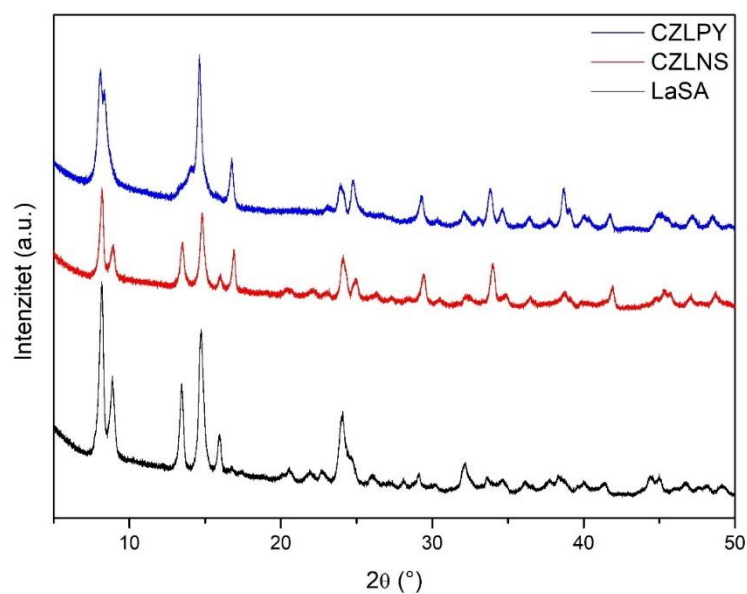
**Slika 20.** Difraktogrami CLNPE-SA, CLNPG-SA i CLNPS-SA usporedeni s difraktogramom LaSA.



**Slika 21.** Difraktogrami CZLNE-SA, CZLNG-SA i CZLNP-SA usporedeni s difraktogramom LaSA.



**Slika 22.** Difraktogrami CZNPE-SA, CZNPG-SA i CZNPS-SA uspoređeni s difraktogramom LaSA.

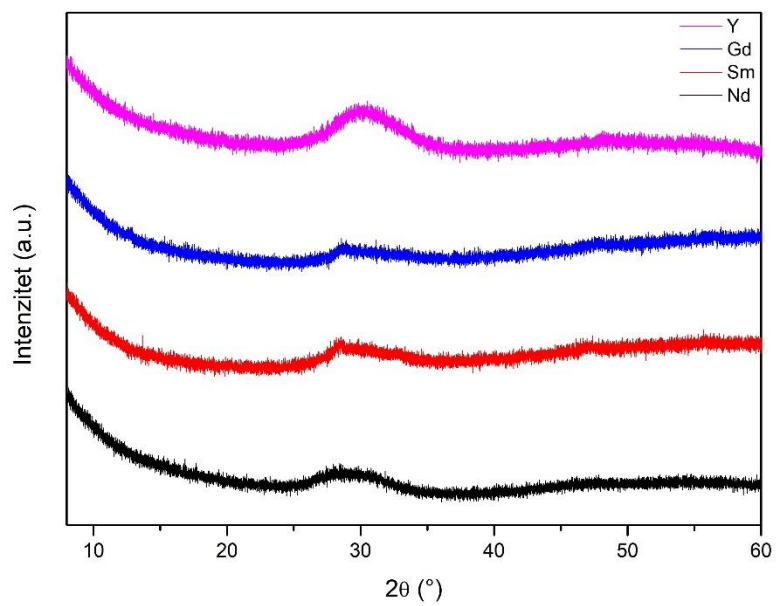


**Slika 23.** Difraktogrami CZLNS-SA i CZLPY-SA uspoređeni s difraktogramom LaSA.

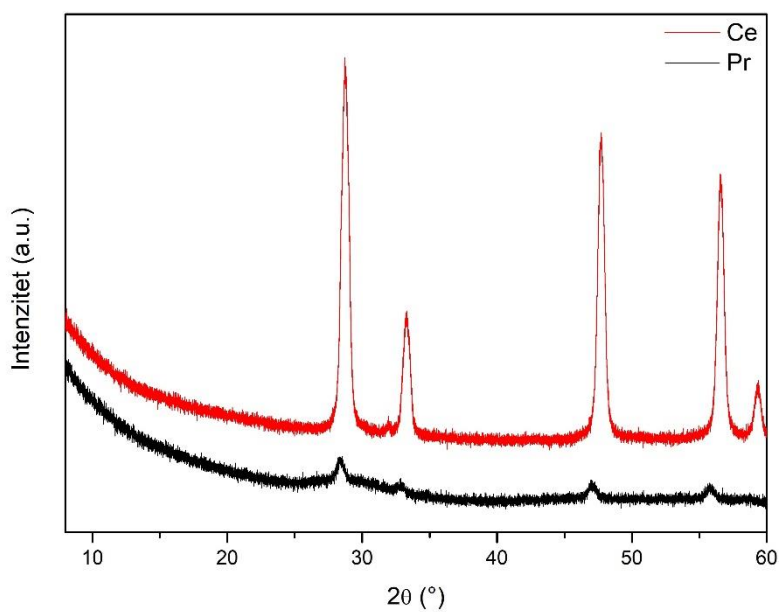
D'Vries i suradnici odredili su kemijske formule za LaSA MOF, kao i za SA MOF-ove građene od Pr, Nd i Gd koje glase  $[\text{La}_2(\text{Succ})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Pr}_2(\text{Succ})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Nd}_2(\text{Succ})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  i  $[\text{Gd}_2(\text{Succ})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Succ = sukcinat) [40]. Budući da se difraktogrami ostalih uspješno sintetiziranih Re-SA i HE Re-SA MOF-ova poklapaju s

literaturnim difraktogramom LaSA, može se pretpostaviti da su kemijske formule za ostale LnSA MOF-ove ekvivalentne formuli LaSA. Primjer za Re-SA MOF bi bio  $[\text{Ce}_2(\text{Succ})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , dok bi za HE Re-SA MOF primjer bio  $[(\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2})_2(\text{Succ})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  koji je prikazan oznakom CZLNS.

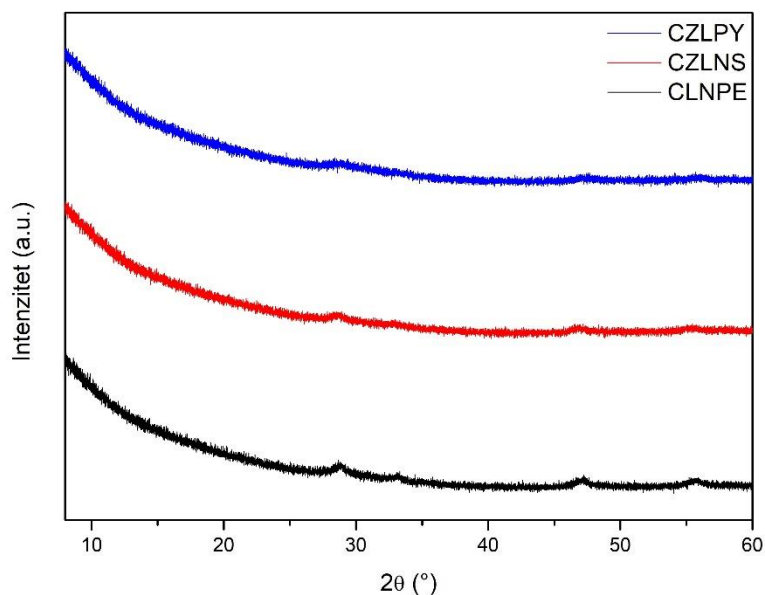
**Slike 24. - 26.** prikazuju difraktograme derivata Re-SA i HE Re-SA MOF-ova. Početna hipoteza strukture derivata je nastanak amorfnih ugljičnih struktura s kationima odgovarajućih metala raspoređenima po površini. Izostanak uočljivih oštih i uskih maksimuma dokaz je nastanka amorfne strukture. Budući da su amorfne strukture građene od mnoštva različitih kristalnih rešetki s raznim orijentacijama ne dolazi do stvaranja jasnih oštih maksimuma. No, primijećena su odstupanja od hipoteze kod cerijevog i praseodimijevog derivata. Naime, difraktogram CeSA (**slika 25.**) derivata odgovara difraktogramu cerijevog dioksida ( $\text{CeO}_2$ ) [44], dok difraktogram PrSA (**slika 25.**) derivata posjeduje vrlo male maksimume koji ukazuju na nastanak uređene strukture praseodimijevog oksida ( $\text{Pr}_{12}\text{O}_{22}$ ) [45]. Sigurni nastanak cerijevog dioksida i mogući nastanak uređene strukture spoja s praseodimijem u strukturi mogu se objasniti nedovoljno zasićenom atmosferom dušikom prilikom izvođenja sinteze, tj. neadekvatno uklonjenim zrakom iz reakcijske komore, pri čemu dolazi do reakcije između kisika i metala. Kod HE Re-SA MOF derivata pojavljuju se vrlo mali maksimumi na istim  $2\theta$  položajima, kao kod CeSA derivata, koji su jedva uočljivi (**slika 26.**). Pretpostavka je da dolazi do stvaranja površinskog sloja oksidiranih vrsta zbog zaostalog kisika iz zraka prilikom otvaranja peći uređaja, kao u slučaju CeSA i PrSA, no njihov udio je malen. Iz toga se može zaključiti kako nastaju većinski amorfne strukture spojeva. Nastale amorfne strukture imaju široki maksimum karakterističan za ugljikove nanostrukture [46].



**Slika 24.** Difraktogrami derivata NdSA, SmSA, GdSA i YSA.



**Slika 25.** Difraktogrami derivata CeSA i PrSA.



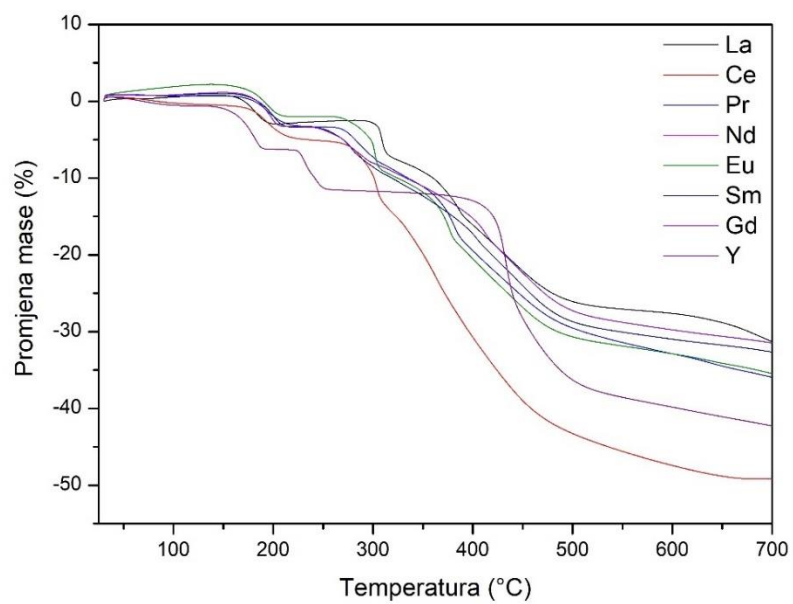
Slika 26. Difraktogrami HE Re-SA MOF derivata.

## 5.2. Termogravimetrijska analiza sintetiziranih spojeva s razlikovnom pretražnom kalorimetrijom

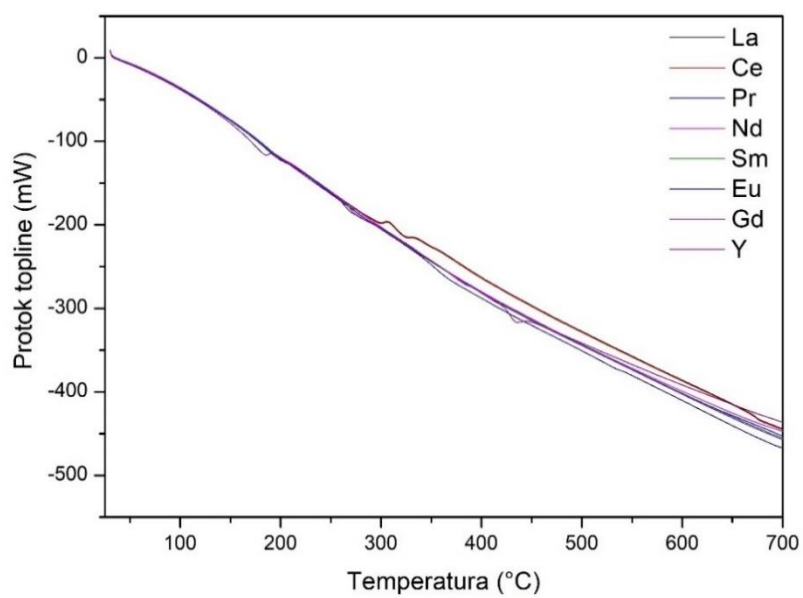
Termogravimetrijskom analizom određena je termička stabilnost sintetiziranih spojeva, dok je pomoću DSC-a određena vrsta termičkih raspada. TGA krivulje Re-SA MOF-ova pokazuju promjenu mase (slika 27.), a DSC krivulje prikazuju promjenu protoka topline u odnosu na termodinamičku temperaturu (slika 28.). TGA analizom ustanovljeno je kako se Re-SA MOF-ovi raspadaju u tri koraka: isparavanje strukturne vode, otpuštanje zaostalog DMF-a i raspad organskog poveziavača [14]. Ovisno o kemijskoj strukturi MOF-a, različite su temperaturne granice stabilnosti spojeva. Isparavanje kristalne i strukturne vode odvija se u temperaturnom rasponu 160 - 220°C za sve Re-SA, osim za YSA kod kojeg do isparavanja vode dolazi u rasponu 135 - 195°C. Nadalje, otpuštanje DMF-a događa se u rasponu 250 - 315°C za sve Re-SA, osim za YSA kod kojeg se DMF otpušta u rasponu 210 - 260°C. Raspad organskog poveziavača za sve Re-SA odvija se u rasponu 350 - 550°C [14].

Termički procesi raspada HE Re-SA MOF-ova odvijaju se na isti način te istim redosljedom, no s malo drugačijim temperaturnim rasponima. Na slici 29. prikazane su TGA krivulje raspada CLNPE-SA, CZLNS-SA i CZLPY-SA, dok su na slici 30. prikazane DSC krivulje za iste spojeve. Kod HE Re-SA MOF-ova isparavanje vode odvija se u temperaturnom rasponu od 160 – 200°C, otpuštanje DMF-a u rasponu od 260 – 320°C te raspad organskog poveziavača u rasponu 330 – 550°C [14].

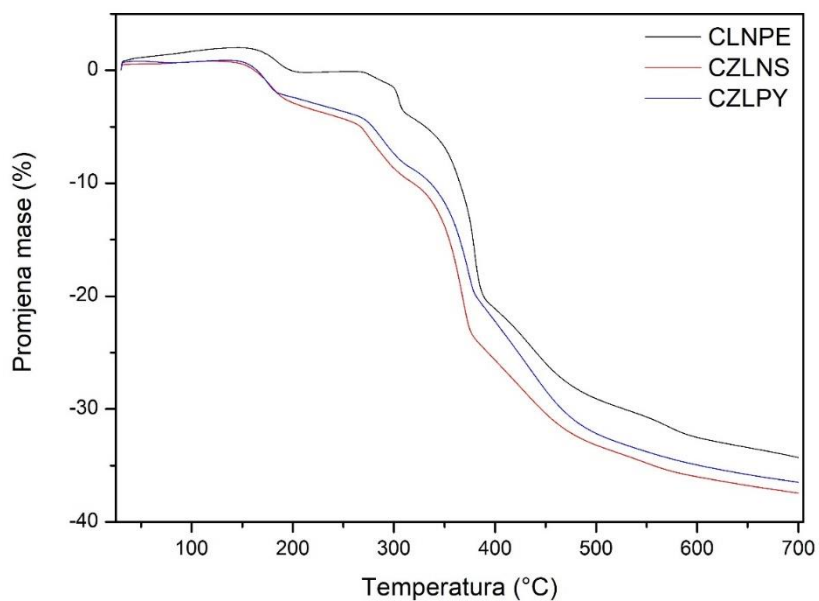




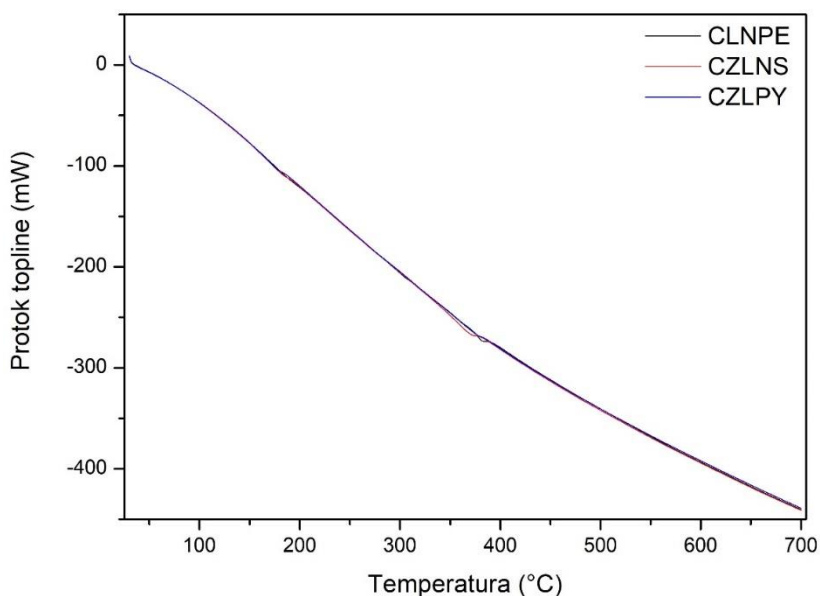
**Slika 27.** TGA krivulje Re-SA MOF-ova.



**Slika 28.** DSC krivulje Re-SA MOF-ova.



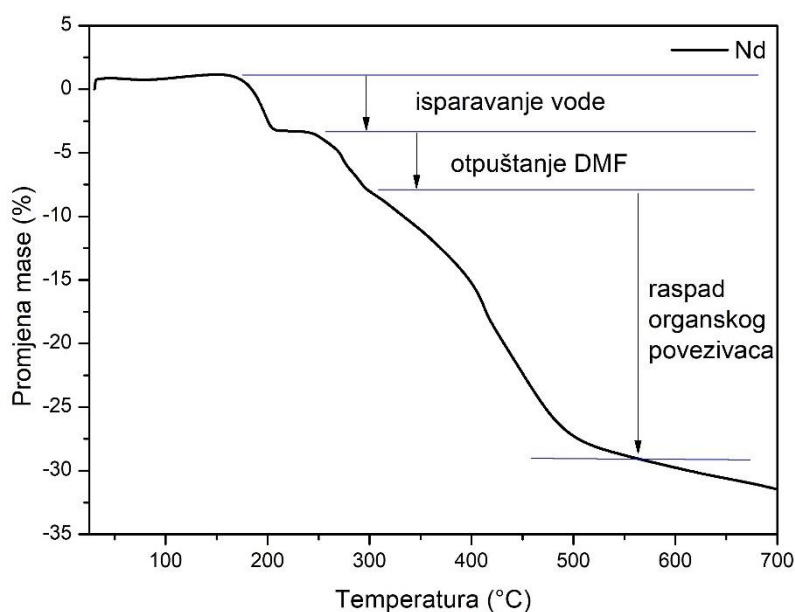
**Slika 29.** TGA krivulje za HE Re-SA MOF-ova CLNPE-SA, CZLNS-SA i CZLPY-SA.



**Slika 30.** DSC krivulje HE Re-SA MOF-ova CLNPE-SA, CZLNS-SA i CZLPY-SA.

Na **slici 31.** prikazani su koraci termičkog raspada sintetiziranih LnSA MOF-ova, dok je na **slici 32.** prikazana prva derivacija DSC krivulje (1derDSC) pomoću koje se može odrediti termička priroda koraka raspada MOF-ova. Prvi korak raspada LnSA MOF-ova, isparavanje vode [14], dovodi do promjene mase spoja u rasponu 2.2 – 5.6 % te se na 1derDSC krivulji

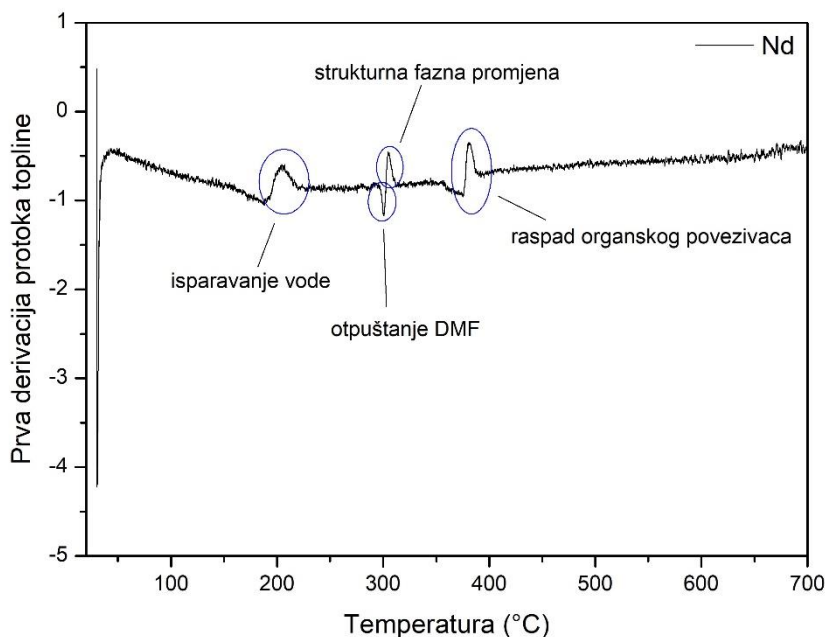
vidi da dolazi do endotermnog procesa. Sljedeći korak raspada je otpuštanje zaostalog DMF-a u porama [14] što dovodi do promjene masa u rasponu 4.8 – 7.6 %. Putem 1derDSC krivulje vidljivo je kako je otpuštanje DMF-a egzoterman proces (lokalni minimum), dok susjedni lokalni maksimum označava strukturnu faznu promjenu MOF-a nakon izlaska DMF-a iz pora, koja je endotermne prirode. Zadnji korak raspada LnSA MOF-ova dovodi do promjene masa u rasponu 19.2 – 28.9 % što pripada raspadu organskog poveziivača [14]. Kao i kod strukturne fazne promjene, lokalni maksimum prilikom raspada poveziivača označava endoterman proces. U **tablici 5.** istaknute su vrijednosti promjena masa određenih koraka raspada za jednostavne i visokoentropijske MOF-ove.



**Slika 31.** Definirani koraci termičkog raspada Re-SA MOF-ova objašnjeni na primjeru NdSA.

**Tablica 5.** Vrijednosti promjena masa svakog koraka termičkog raspada LnSA MOF-ova.

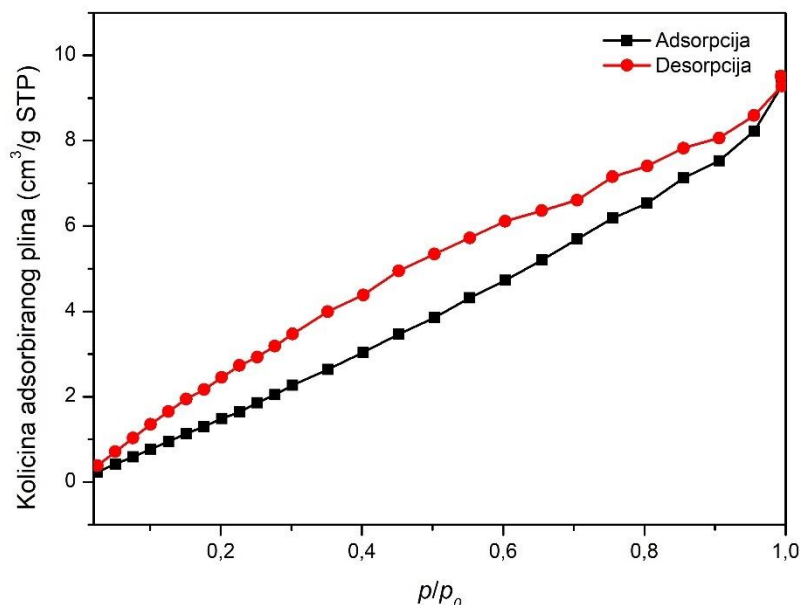
Vrsta LnSA MOF-a	Isparavanje vode / %	Otpuštanje DMF-a / %	Raspad organskog poveziivača / %
Re-SA MOF-ovi	4.0 – 5.6	4.8 – 7.6	19.2 – 28.9
HE Re-SA MOF-ovi	2.2 – 4.0	5.0 – 6.6	24.5 – 26.4



**Slika 32.** Krivulja prve derivacije DSC-a (1derDSC) s označenim i okarakteriziranim koracima raspada Re-SA MOF-ova objašnjenima na primjeru NdSA.

### 5.3. Analiza specifične površine i poroznosti sintetiziranih LnSA spojeva

Sintetiziranom spoju GdSA, koji je izabran kao reprezentativan uzorak LnSA MOF-ova, određena je specifična površina, kao i veličina pora putem BET (Brunauer-Emet-Teller) metode s više točaka (engl. *multi-point BET*). Za podatak o raspodjeli veličine pora korištena je DFT (engl. *Density Function Theory*) metoda obrade podataka. Prije samog analiziranja uzorka spoj je podvrgnut otplinjavanju zbog uklanjanja nečistoća i zaostalog otapala u porama. Otplinjavanje je provedeno na temperaturi od 70°C. Analiza spoja izvedena je u atmosferi dušika pri 0.658 Torr (87.71 Pa) i 77.35 K (-195.8°C). Sama analiza GdSA trajala je 2 h i 52 min. Metoda je rađena tako da se adsorpcija i desorpcija plina na površini prate u 13 jednakih točaka. Na **slici 33.** prikazana je adsorpcijska i desorpcijska izoterma GdSA. Nadalje, u **tablici 6.** prikazane su vrijednosti veličine pora te specifične površine GdSA.



**Slika 33.** Izoterme adsorpcije i desorpcije dušika za GdSA.

**Tablica 6.** Vrijednosti za veličinu pora i specifičnu površinu LaSA.

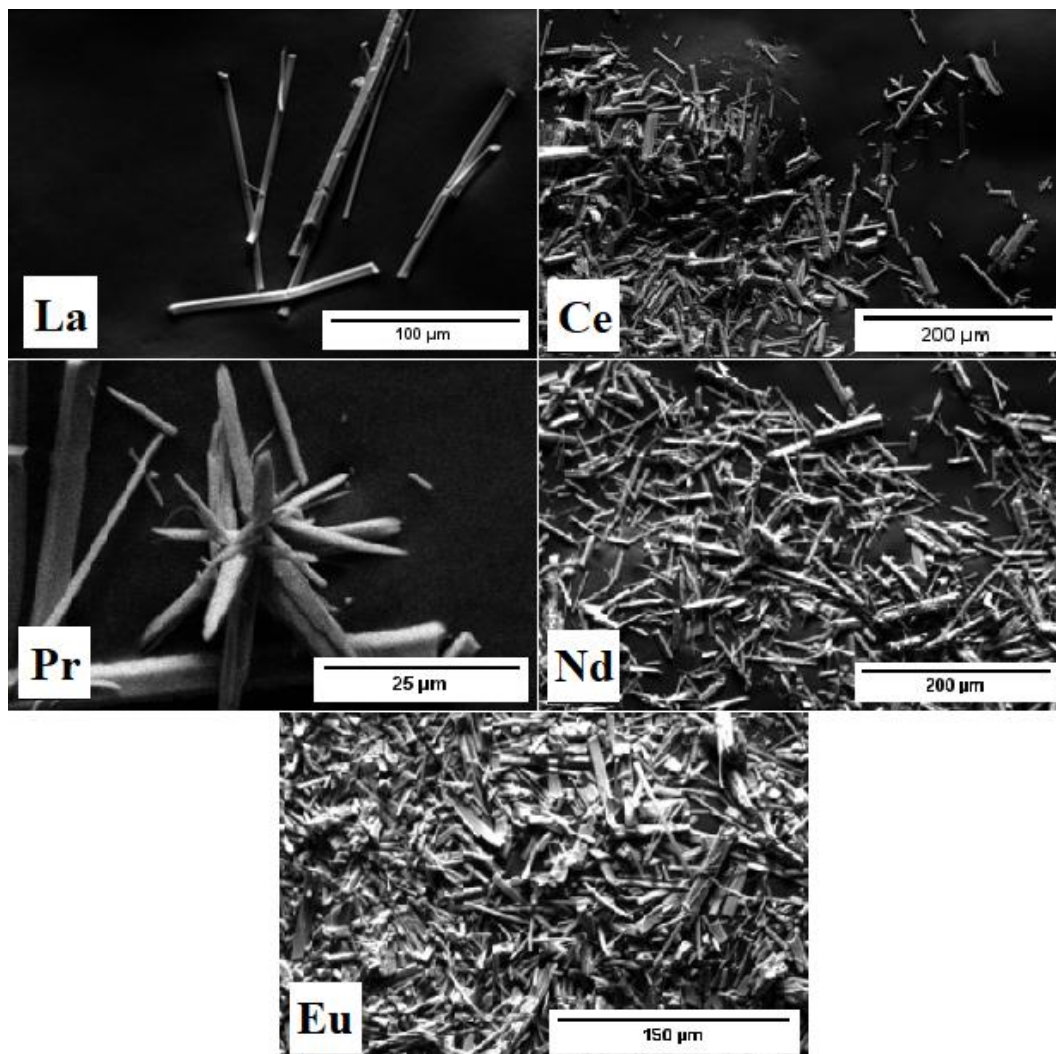
Spoj	Volumen pora (cm <sup>3</sup> /g)	Specifična površina ( <i>multi-point BET</i> ) (m <sup>2</sup> /g)
GdSA	0.014	14.104

Rezultati *multi-point* BET analize pokazuju kako specifična površina GdSA iznosi 14.104 m<sup>2</sup>/g, dok volumen pora izračunat pomoću DFT metode iznosi 0.014 cm<sup>3</sup>/g. Dobivene vrijednosti za veličinu pora i specifičnu površinu su male s obzirom da je trebala nastati mreža mezoporoznih veličina. Nelogični rezultati mogu se objasniti raspadom GdSA nakon procesa otplinjavanja pri 70°C. Izlaskom DMF-a iz pora struktura dolazi do urušavanja stabilne strukture, što se također može potvrditi putem 1derDSC krivulje (**slika 32.**). Nakon otpuštanja DMF-a iz pora na 1derDSC krivulji se uočava fazna struktura promjena koja odgovara urušavanju strukture MOF-a.

#### 5.4. Morfološka analiza i elementarno mapiranje površine sintetiziranih spojeva

Pomoću SEM-EDS metode određena je morfologija sintetiziranih LnSA i njihovih derivata. Na **slici 34.** prikazani su sintetizirani Re-SA MOF-ovi (Re = La, Ce, Pr, Nd i Eu) čije su SEM fotografije obrađene u računalnom programu Image J [47]. Iz fotografija se može vidjeti kako su svi MOF-ovi formirani u obliku štapića. PrSA štapići dolaze u dva

oblika: slobodni te srasli u jedno tijelo, koje je formirano u obliku cvijeta. Putem računalnog programa Image J određene su prosječne duljine štapića ( $L_{AVER}$ ) te raspon duljina štapića (minimalna i maksimalna duljina štapića) (tablica 7.).

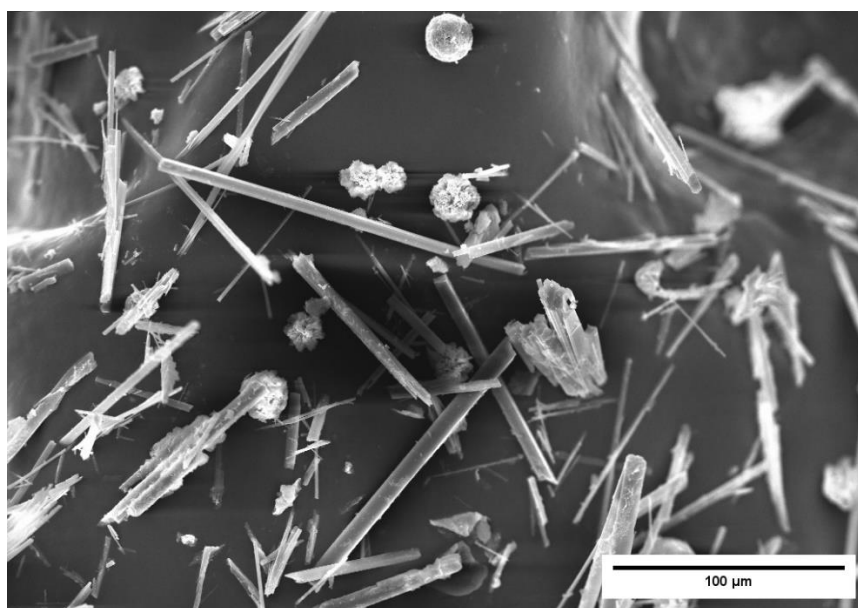


Slika 34. SEM prikazi Re-SA MOF-ova.

Tablica 7. Prosječna duljina i raspon duljina štapića Re-SA MOF-ova.

Spoj	$L_{AVER} / \mu\text{m}$	Raspon duljina / $\mu\text{m}$
LaSA	88	30 – 115
CeSA	48	22 – 88
PrSA	18	8 – 37
NdSA	58	26 – 87
EuSA	49	22 - 91

Nadalje, na **slici 35.** prikazan je SEM mikrograf viskoentropijskog CZLPY-SA MOF-a. Kao i jednostavni MOF-ovi, viskoentropijski MOF-ovi građeni su u obliku nanoštapića. Osim štapićastih oblika koji dolaze u slobodnom i sraslom obliku, pojavljuju se sferični oblici MOF-ova, no u puno manjem broju naspram štapića. Prosječna duljina CZLPY-SA štapića ( $l_{AVER}$ ), te raspon duljina (minimalna i maksimalna duljina štapića), kao i približni promjer sfera ( $d_{AVER}$ ) određen je putem računalnog programa Image J, a rezultati su prikazani u **tablici 8.**



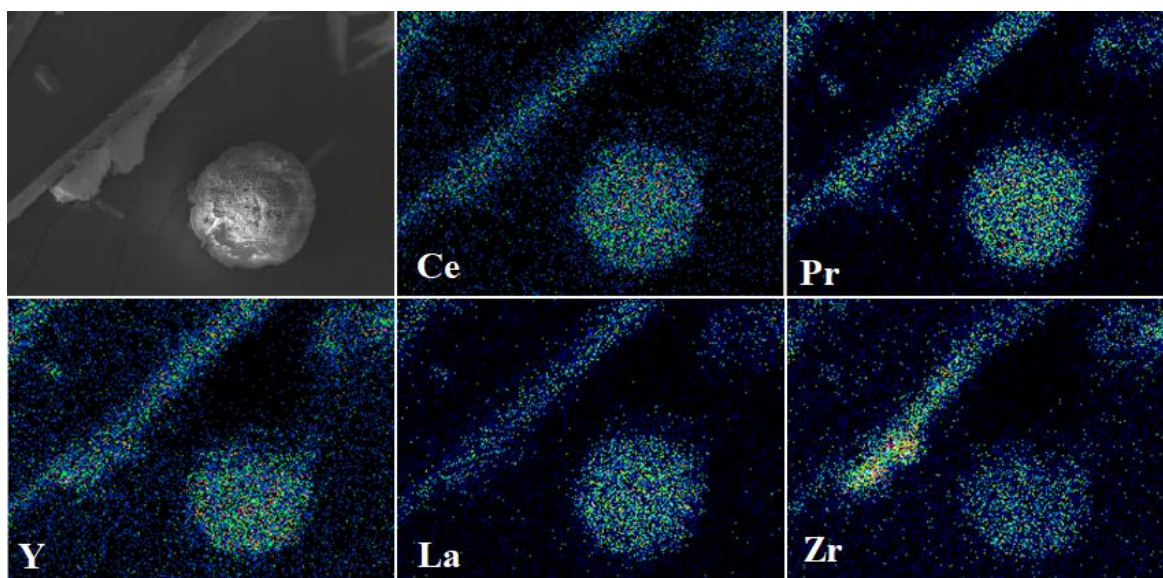
**Slika 35.** SEM prikaz CZLPY-SA viskoentropijskog MOF-a u obliku štapića (slobodnih i sraslih) i sfera.

**Tablica 8.** Približna prosječna duljina  $l_{AVER}$  i raspon duljina štapića te približni promjer sfera  $d_{AVER}$ .

Spoj	$l_{AVER} / \mu\text{m}$	Raspon duljina / $\mu\text{m}$	$d_{AVER} / \mu\text{m}$
CZLPY-SA	77	30 - 162	24.2

EDS mapiranjem (**slika 36.**) određena je raspodjela metalnih kationa na površini štapića i sfera CZLPY-SA MOF-a. Prema slikama se može vidjeti kako je raspodjela metalnih kationa homogena, tj. da nema lokalizacije pojedinog metala unutar strukture. U štapiću je primjetan veći udio cirkonija usporedno s drugim elementima, dok je u sferi veći udio ostalih elemenata usporedno s cirkonijem. Time se može zaključiti kako cirkonij ima veći afinitet ugradnje u štapićasti oblik nego u sferu. Posljedično, povećana je količina

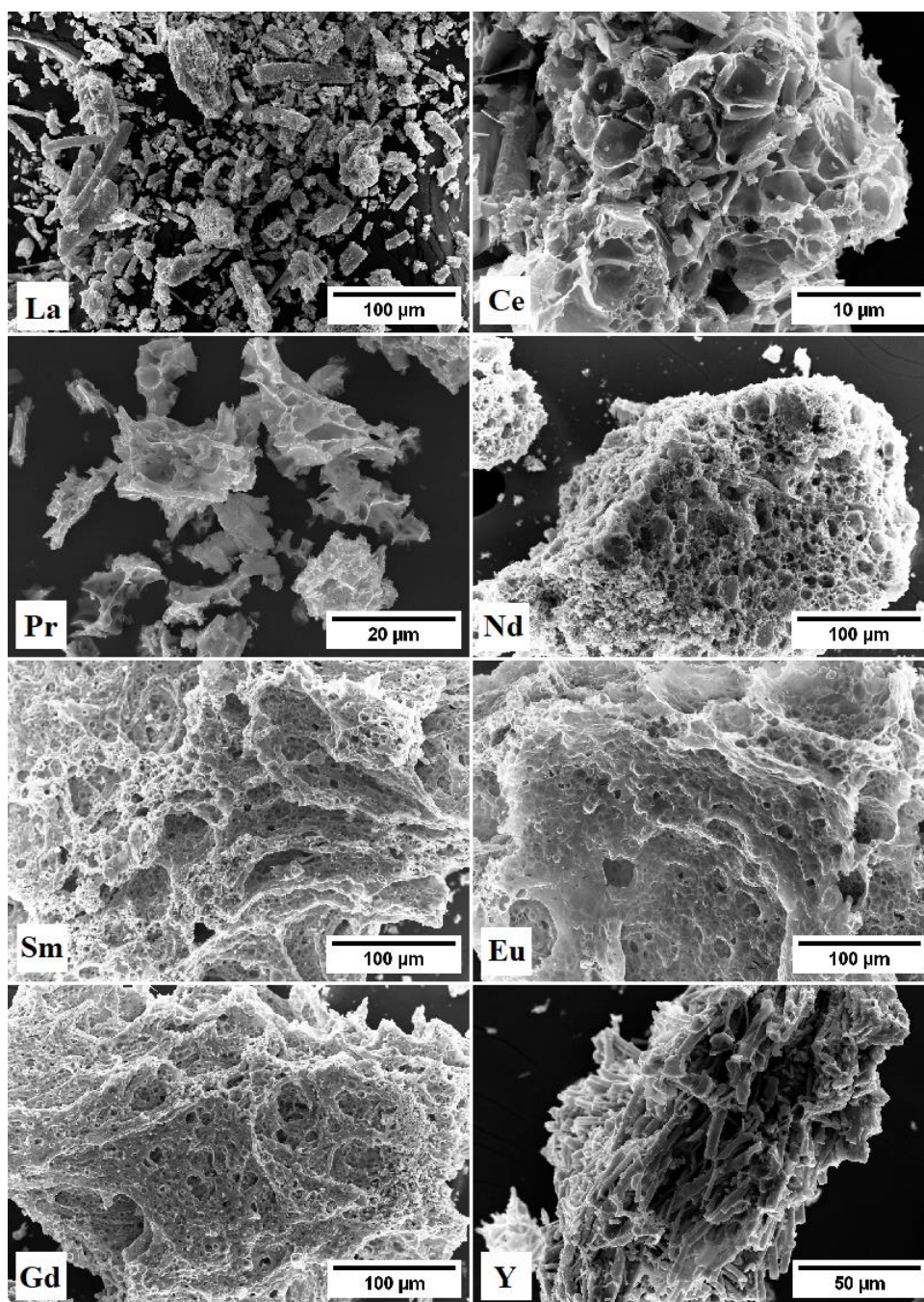
ostalnih lantanoida u sferi kako bi se uspostavila ravnoteža količine metala unutar sferične strukture. Homogena raspodjela metalnih kationa kroz nastale strukture dokaz je nastanka visokoentropijskog spoja. Također, zbog homogenosti raspodjele metala unutar ovog spoja, EDS mapiranje dodatno ukazuje kako je kemijska formula HE spoja približna formuli  $[(\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Y}_{0.2})_2(\text{Succ})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .



**Slika 36.** SEM prikaz CZLPY-SA MOF-a i EDS mape Ce, Pr, Y, La i Zr u strukturi štapića i sfere.

Na **slici 37.** prikazane su SEM slike derivata Re-SA MOF-ova. Vidljivo je kako su termičkim raspadom Re-SA MOF-ova nastali derivati s velikim brojem pora različitih veličina. Derivati se razlikuju po broju i veličini pora, čiji su prosječni radijusi prikazani u **tablici 9.**, a izračunati pomoću računalnog programa Image J. Kod derivata YSA nisu uočene pore kao kod ostalih Re-SA derivata. Za razliku od itrijevog derivata, derivati lantana, cerija i praseodimija pokazali su prisutnost malih pora, približnog raspona promjera pora  $0.42 - 1.04 \mu\text{m}$ . Najveću poroznost imaju derivati neodimija, samarija, europija i gadolinija, koja je u približnom rasponu promjera pora  $4.44 - 7.37 \mu\text{m}$ . Veća poroznost derivata NdSA, SmSA, EuSA i GdSA bi se možda mogla objasniti većim ionskim radijusima metalnih kationa koji ih grade (Nd (KB = 9) –  $1.163 \text{ \AA}$ , Sm (KB = 9) –  $1.132 \text{ \AA}$ , Eu (KB = 9) –  $1.12 \text{ \AA}$ , Gd (KB = 9) –  $1.107 \text{ \AA}$  [48]), u usporedbi s derivatima LaSA, CeSA i PrSA (La (KB = 9) –  $1.216 \text{ \AA}$ , Ce (KB = 9) –  $1.196 \text{ \AA}$ , Pr (KB = 9) –  $1.179 \text{ \AA}$  [48]). Moguće je da je među kationima većeg ionskog radijusa i jantarnom kiselinom veća udaljenost u prvobitnoj strukturi, zbog čega prilikom termičkog raspada jantarne kiseline ostaju veće pore.



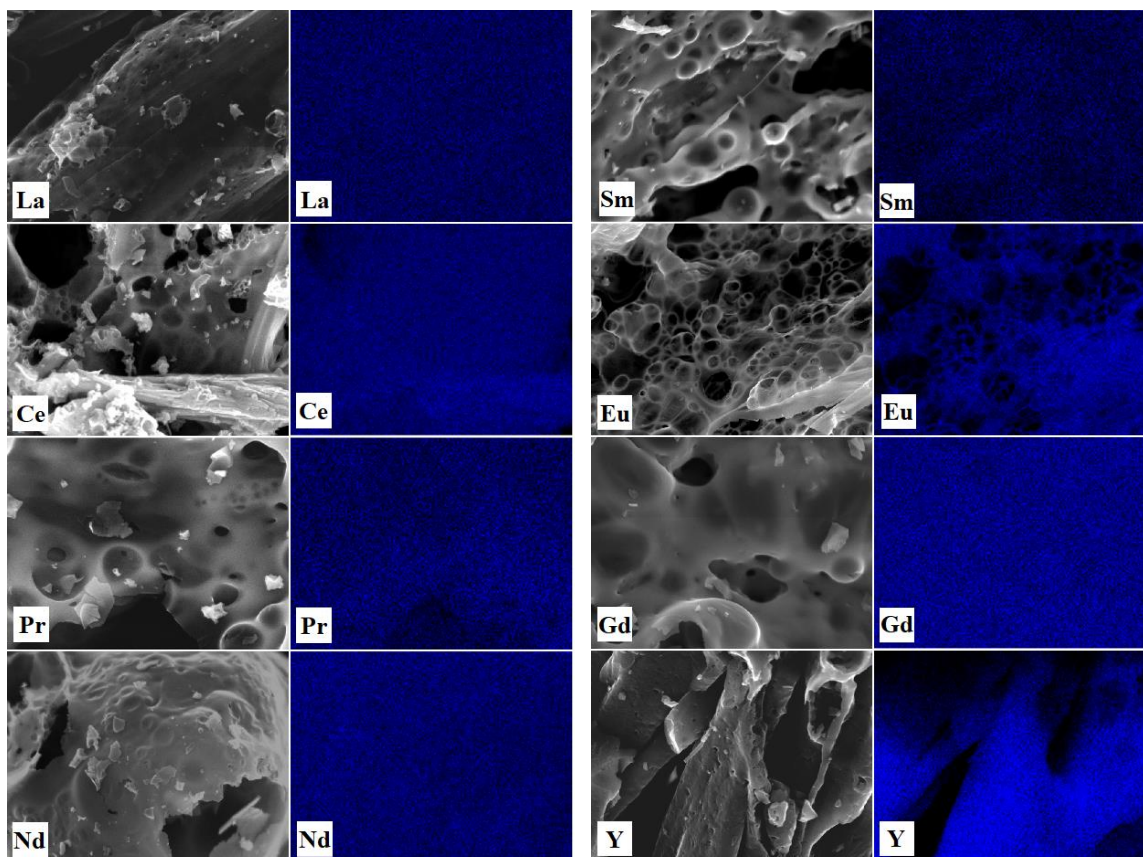


Slika 37. SEM slike derivata Re-SA MOF-ova.

Tablica 9. Prosječni promjeri pora derivata Re-SA MOF-ova.

Derivat	LaSA	CeSA	PrSA	NdSA	SmSA	EuSA	GdSA	YSA
$d_{AVER} / \mu\text{m}$	0.42	1.04	0.95	7.37	4.75	6.45	4.44	-

Slike 38. i 39. prikazuju EDS mape sintetiziranih derivata MOF-ova. Vidljiva je homogena raspodjela metalnih kationa preko cijele površine materijala te nema lokaliziranja metalnih kationa unutar strukture. Budući da je EDS mapiranje površinska metoda ne može se utvrditi nalaze li se metalni kationi, osim na površini materijala, unutar ugljičnih struktura.



Slika 38. SEM i EDS prikazi derivata LaSA, CeSA, PrSA i NdSA.

Slika 39. SEM i EDS prikazi derivata SmSA, EuSA, GdSA i YSA.

## 5.5. Fotokatalitička hidrogenacija CO<sub>2</sub>

Fotokatalitičkom hidrogenacijom CO<sub>2</sub> praćena je konverzija početne količine CO<sub>2</sub> u jednostavne organske (metan i metanol, CH<sub>4</sub> i CH<sub>3</sub>OH) i anorganske (ugljičkov monoksid, CO) molekule. Pomoću plinskog kromatografa određene su količine nastalog CO, CH<sub>4</sub> i CH<sub>3</sub>OH pomoću kojih se izračunao postotak konverzije CO<sub>2</sub> (tablica 10.). Fotokatalitička hidrogenacija CO<sub>2</sub> istražena je za dva reprezentativna visokoentropijska MOF-a, CZLPY-SA i CZLNS-SA (sa i bez Y u strukturi). Visokoentropijski MOF-ovi izabrani su zbog većeg broja različitih metalnih kationa u svojim strukturama koji potencijalno mogu poboljšati katalitička svojstva nekog materijala [49].

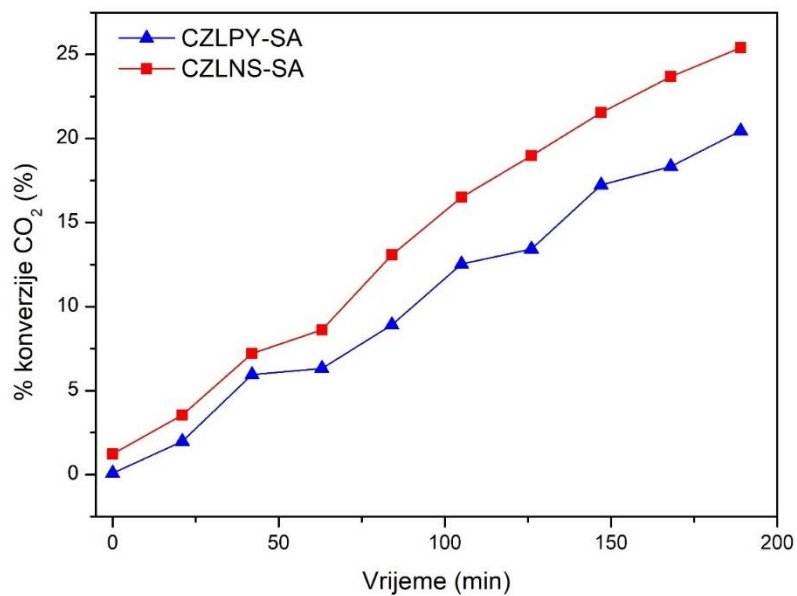
Analizom je ustanovljeno kako količina nastalog CO (**tablica 10.**) iznosi 1022.2 nmol/g (nanomol po gramu po sekundi) za CZLNS-SA i 832.2 nmol/g za CZLPY-SA. Isto je napravljeno za određivanje količine nastalog CH<sub>4</sub> i CH<sub>3</sub>OH (**tablica 10.**) koje za CZLNS-SA iznose 114.72 nmol/g i 80.45 nmol/g te za CZLPY-SA 92.72 nmol/g i 30.45 nmol/g.

Nadalje, ukupna konvertirana količina CO<sub>2</sub> kod upotrebe CZLNS-SA MOF-ova iznosi 25.4 % dok kod CZLPY-SA MOF-a iznosi 20.5 % (**tablica 10.**).

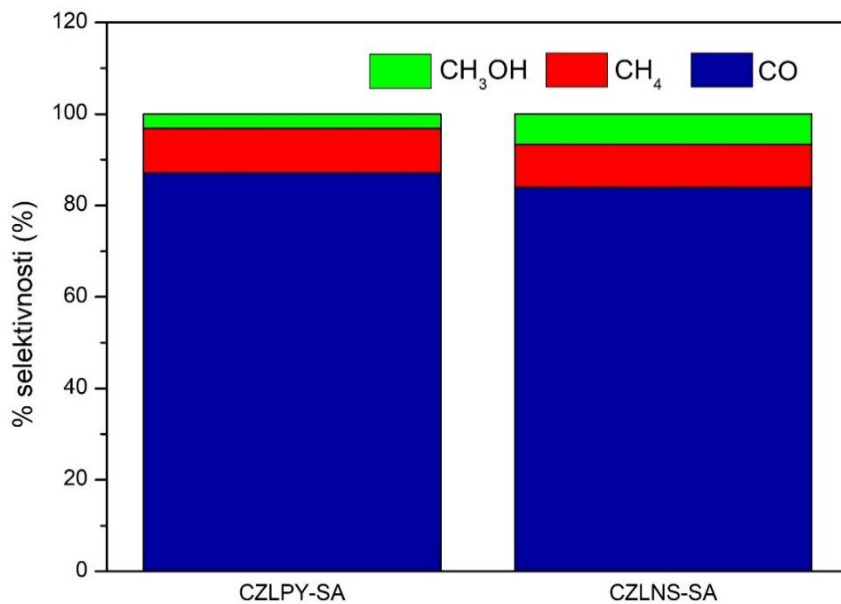
Kao i kod svakog katalizatora, postoji selektivnost prema određenim reaktantima i produktima. Izračunima je određena selektivnost istraživanih HE Re-SA MOF-ova prema produktima (**tablica 10.**). Najveća je selektivnost prema konverziji CO<sub>2</sub> u CO, 87.1 % za CZLPY-SA i 83.9 % za CZLNS-SA. Selektivnosti konverzije CO<sub>2</sub> u CH<sub>4</sub> i CH<sub>3</sub>OH su zbog toga puno manje. Oba istraživana HE Re-SA MOF-a imaju gotovo identičnu selektivnost za CH<sub>4</sub> koja iznosi 9.7 % za CZLPY-SA i 9.4 % za CZLNS-SA, dok duplo veću selektivnost za CH<sub>3</sub>OH ima CZLNS-SA (6.5 %) naspram CZLPY-SA (3.2 %). Na **slici 40.** prikazan je postotak konverzije CO<sub>2</sub> ovisno o vremenu izlaganja spojeva zračenju, dok je na **slici 41.** prikazana selektivnost konverzije pojedinog visokoentropijskog MOF-a.

**Tablica 10.** Rezultati fotokatalitičke hidrogenacije CO<sub>2</sub> na HE Re-SA MOF-ovima.

Spoj	Količina produkta / nmol/g			% konverzije CO <sub>2</sub> / %	Selektivnost / %		
	CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH		CO	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH
CZLPY-SA	832.2	92.72	30.45	20.5	87.1	9.7	3.2
CZLNS-SA	1022.2	114.72	80.45	25.4	83.9	9.4	6.5



**Slika 40.** Postotak konverzije CO<sub>2</sub> u produkte za CZLPY-SA i CZLNS-SA.



**Slika 41.** Postotak selektivnosti konverzije CO<sub>2</sub> u CO, CH<sub>4</sub> i CH<sub>3</sub>OH za CZLPY-SA i CZLNS-SA.

## 6. Zaključak

Metalo-organske mreže na osnovi lantanoidnih metala i jantarne kiseline sintetizirani su solvotermalnom metodom, korištenjem smjese otapala DMF-a i vode. Sinteza je dugotrajna, no ne zahtjeva velike količine uložene energije te njome nastaju produkti mikro- i nano-veličina. Sinteza jednostavnih MOF-ova na osnovi pojedinačnih metalnih kationa pokazala se uspješnom što se potvrdilo PXRD analizom. Utvrđeno je kako svi LnSA MOF-ovi kristaliziraju u triklinskom kristalnom sustavu. SEM analiza je pokazala kako nastaju štapićasti oblici LnSA MOF-ova mikrometarskih veličina koji se pojavljuju kao slobodni ili srasli. TGA/DSC analiza je pokazala raspad spojeva u tri koraka prilikom kojih dolazi do isparavanja vode, otpuštanja zaostalog DMF-a te raspada organskog poveziča. Pokušaj sintetiziranja visokoentropijskih MOF-ova pokazao se uspješnim budući da su se svi metalni kationi ugradili u strukturu prijašnje sintetiziranog LaSA MOF-a, što je potvrđeno PXRD analizom. EDS analizom HE Re-SA MOF-ova ustanovljeno je kako dolazi do homogene raspodjele metala, bez lokaliziranja pojedinog metala u strukturi, što je glavna karakteristika visokoentropijskih spojeva. Analiza specifične površine i poroznosti pokazala je male vrijednosti specifičnih površina i malu poroznost nastale mreže. To je objašnjeno mogućim narušavanjem stabilne strukture MOF-ova uklanjanjem DMF-a iz pora. Ispitana potencijalna primjena HE Re-SA MOF-ova na fotokatalitičku hidrogenaciju CO<sub>2</sub> pokazala se obećavajućom. Analizom je ustanovljeno kako dolazi do konverzije 1/5 početne količine CO<sub>2</sub> u manje industrijski pogodne organske i anorganske molekule kao što su CO, CH<sub>4</sub> i CH<sub>3</sub>OH. Također, sintetizirani su derivati Re-SA i HE Re-SA MOF-ova u inertnoj atmosferi dušika. PXRD analizom potvrđena je hipoteza o nastanku amorfnih struktura, osim u slučaju CeSA i PrSA derivata, gdje su nastale uređene strukture oksida, vjerojatno u kombinaciji s amorfnim ugljičnim strukturama. Na SEM slikama uočen je veliki broj pora u strukturama derivata mikrometarskih veličina. EDS analiza za Re-SA derivate pokazala je kako je raspodjela metalnih kationa homogeno raspoređena po površini neparavnih ugljičnih struktura.

## 7. Literatura

- [1] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, 402 (1999), 276-279
- [2] Kaskel S., *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2016.
- [3] S. M. Moosavi, A. Nandy, K. M. Jablonka, D. Ongari, J. P. Janet, P. G. Boyd, Y. Lee, B. Smit, H. J. Kulik, *Nature Communications*, 11 (1) (2020)
- [4] H. A. Favre, H. Warren, *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- [5] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Accounts of Chemical Research*, 34 (2001), 319-330
- [6] S. Kumar, M. Singh, R. Pal, U. Pratap Azad, A. Kumar Singh, D. Pratap Singh, V. Ganesan, A. Kumar Singh, R. Prakash, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2021), 17163-17172
- [7] N. N. Makhmudiyarova, I. R. Ishmukhametova, T. V. Tyumkina, A. G. Ibragimov, U. M. Dzhemilev, *Tetrahedron Letters*, 59 (2018), 3161–3164
- [8] M. Zhang, M. Xiao, S. Wang, D. Han, Y. Lu, Y. Meng, *Journal of Cleaner Production*, 103 (2014), 847-853
- [9] D. Tatar, J. Kojčinović, B. Marković, A. Széchenyi, A. Miletić, S. Balázs Nagy, Sz. Ziegenheim, I. Szenti, A. Sapi, Á. Kukovecz, K. Dinjar, Y. Tang, D. Stenzel, G. Varga, I. Djerdj *Molecules*, 26 (2021), 6115
- [10] X. Lian, B. Yan, *RSC Adv.*, 6 (2016), 11570-11576
- [11] P. Atchutha Rao, A. Venkateswara Rao, A. Saha, S. Maddila, S. Babu Mukkamala, *Chemical Data Collections*, 41 (2022), 100914
- [12] Z. Amghouz, L. Roces, S. García-Granda, J. R. García, B. Souhail, L. Mafra, F. Shi, J. Rocha, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009), 3365–3373
- [13] M. Agustin, D. A. Nurani, A. Zulys, Y. K. Krisnandi, *AIP Conference Proceedings* 2243, 030001 (2020)

- [14] D. A. Nurani, B. C. B. Butar, Y. K. Krisnandi, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 902 (2020), 012055
- [15] W. Zheng, L. Yoon Suk Lee, *ACS Energy Lett.*, 6 (2021), 2838–2843
- [16] L. Qin, S. Zhao, C. Fan, Q. Ye, *RSC Adv.*, 11 (2021), 18565
- [17] X. Zhang, Z. Chen, X. Liu, S. L. Hanna, X. Wang, R. Taheri-Ledari, A. Maleki, P. Li, O. K. Farha, *Chem. Soc. Rev.*, 49 (2020), 7406-7427
- [18] K. R. Wright, K. Nath, A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 61 (2022), e202213190
- [19] O. Karagiari, W. Bury, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp, O. K. Farha, *J. Vis. Exp.*, 91 (2014), e52094
- [20] P. Zhao, S.C. Edman Tsang, D. Fairen-Jimenez, *Cell Reports Physical Science*, 2 (2021), 100544
- [21] S. Wang, *Entropy*, 15 (2013), 5536-5548
- [22] Y. Ma, Y. Ma, S. L. Dreyer, Q. Wang, K. Wang, D. Goonetilleke, A. Omar, D. Mikhailova, H. Hahn, B. Breitung, T. Brezesinski, *Adv. Mater.*, 33 (2021), 2101342
- [23] J. Hu, L. Cao, Z. Wang, J. Liu, J. Zhang, Y. Cao, Z. Lu, H. Cheng, *Composites Communications*, 27 (2021), 100866
- [24] G. Speranza, *Nanomaterials*, 11 (2021), 967
- [25] V. Harik, *Mechanics of Carbon Nanotubes: Fundamentals, Modeling and Safety*, Academic Press, London, 2018.
- [26] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, 112 (2012), 933–969
- [27] R. Xu, Y. Xu, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)*, Elsevier, Oxford, 2017.
- [28] R. Seetharaj, P.V. Vandana, P. Arya, S. Mathew, *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (2019), 295-315
- [29] D. Chen, J. Zhao, P. Zhang, S. Dai, *Polyhedron*, 162 (2019), 59–64
- [30] M. Mozafari, *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2020.

- [31] M. Ermrich, D. Opper, XRD for the analyst, PANalytical GmbH, Kassel, 2011.
- [32] M. Brown, Introduction to thermal analysis, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- [33] T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
- [34] <https://www.rrutc.msm.cam.ac.uk/outreach/articles/the-scanning-electron-microscope> (29.07.2023.)
- [35] O. de Oliveira Jr., F. L. G. Marystela, F. de Lima Leite, A. L. Da Róz, Nanocharacterization Techniques, Elsevier, Oxford, 2017.
- [36] P. C. Hiemenz, Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York, 1986.
- [37] S. Tarleton, Progress in Filtration and Separation, Academic Press, London, 2015.
- [38] Y. Wang, E. Chen, J. Tang, ACS Catal., 12 (2022), 7300–7316
- [39] S. Singh, A. Modal, K. Kishore Pant, Transactions of the Indian National Academy of Engineering, 6 (2021), 395–404
- [40] R. F. D'Vries, I. Camps, J. Ellena, Cryst. Growth Des., 15 (2015), 3015–3023
- [41] J. Rodriguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Laboratoire Leon Brillouin: CEA-Saclay, France, 2000.
- [42] N. Fajrin, I. R. Saragi, Y. K. Krisnandi, et al., AIP Conference Proceedings 2242 (2020), 040021
- [43] K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Cryst., 44 (2011), 1272–1276
- [44] C. Artini, G. A. Costa, M. Pani, A. Lausi, J. Plaisier, Journal of Solid State Chemistry, 190 (2012), 24–28
- [45] L. Eyring, R. B. von Dreele, J. Zhang, Journal of Solid State Chemistry, 122 (1996), 53 – 58
- [46] F. Astuti, N. Sari, V. L. Maghfirohtuzzoimah, R. Asih, M. A. Baqiya, Darminto, J. Fis. dan Apl., 16 (2020), 91-94
- [47] J. Schindelin et al., Nature Methods, 9 (2012), 676-682



[48] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> (23.08.2023.)

[49] Y. Zhang, S. Liu, Z. Zhao, Z. Wang, R. Zhang, L. Liu, Z. Han, *Inorg. Chem. Front.*, 8 (2021), 590-619

## 8. Životopis



europass

### Tomislav Šilješ

**Datum rođenja:** 12/12/1999 | **Državljanstvo:** hrvatsko | **Telefonski broj:** (+385) 919532525 (Mobilni telefon) |

**E-adresa:** [tomislav.siljes@gmail.com](mailto:tomislav.siljes@gmail.com) | **Adresa:** Šandora Petefija 68, Hrastin, Hrvatska (Kućna)

#### ● OBRAZOVANJE I OSPOSOBLJAVANJE

2006 – 2014 Vladislavci, Hrvatska

**OSNOVNA ŠKOLA** Osnovna škola Mate Lovraka Vladislavci

2014 – 2018 Osijek, Hrvatska

**FARMACEUTSKI TEHNIČAR** Medicinska škola Osijek

2018 – 2021 Osijek, Hrvatska

**PRVOSTUPNIK KEMIJE** Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku - Odjel za kemiju

2021 – TRENUTAČNO Osijek, Hrvatska

**MAGISTAR KEMIJE** Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku - Odjel za kemiju

#### ● JEZIČNE VJEŠTINE

Materinski jezik/jezici: **HRVATSKI**

Drugi jezici:

	RAZUMIJEVANJE		GOVOR		PISANJE
	Slušanje	Čitanje	Govorna produkcija	Govorna interakcija	
<b>ENGLESKI</b>	B2	B2	B1	B1	B1

Razine: A1 i A2: temeljni korisnik; B1 i B2: samostalni korisnik; C1 i C2: iskusni korisnik

#### ● DIGITALNE VJEŠTINE

MS Office (Word Excel PowerPoint) | Društvene mreže | Rad na računalu | Komunikacijski programi (Skype Zoom TeamViewer) | Internet | Informacije i komunikacija (pretraivanje interneta) | Timski rad

#### ● RADNO ISKUSTVO

01/08/2019 – 11/2019 Osijek, Hrvatska

**PRODAVAČ PIĆA I NAPITAKA** SMART COUNSELLING D.O.O.

Studentski posao

24/08/2021 – 30/09/2021 Osijek, Hrvatska

**DOSTAVLJAČ NA BICIKLU** REVE DOSTAVA D.O.O.

Studentski posao - Wolt

08/08/2022 – 30/09/2022 Osijek, Hrvatska

**POMOĆNI GRAĐEVINAR** C MONT STROJARSKE MONTAŽE D.O.O.

Studentski posao

07/06/2023 – 03/08/2023 Osijek, Hrvatska  
**POMOĆNI RADNIK NA KAMIONU/DOSTAVLJAČ** LEDO PLUS D.O.O.

---

Studentski posao

04/08/2023 – TRENUTAČNO Osijek, Hrvatska  
**RAD U SKLADIŠTU** PHOENIX FARMACIJA D.O.O.

---

Studentski posao

22/12/2019 – 22/12/2019 Hrastin, Hrvatska  
**ČLAN IZBORNOG POVJERENSTVA** IZBORNO POVJERENSTVO HRASTIN

---

Član biračkog odbora na Hrvatskim predsjedničkim izborima 2019.

05/07/2020 – 05/07/2020 Hrastin, Hrvatska  
**ČLAN IZBORNOG POVJERENSTVA** IZBORNO POVJERENSTVO HRASTIN

---

Član biračkog odbora na Parlamentarnim izborima 2020.

16/05/2021 – 16/05/2021 Hrastin, Hrvatska  
**ČLAN IZBORNOG POVJERENSTVA** IZBORNO POVJERENSTVO HRASTIN

---

Član biračkog odbora na Lokalnim izborima 2021.

27/09/2021 – 17/10/2021 Hrastin i Vladislavci, Hrvatska  
**POPISIVAČ STANOVNIKA** POPIS STANOVNIŠTVA, KUĆANSTAVA I STANOVA 2021.

---

Popisivač na Popisu stanovništva, kućanstava i stanova 2021.

## ● **DODATNE INFORMACIJE**

---

### **KONFERENCIJE I SEMINARI**

02/05/2022 – 03/05/2022 – Osijek  
**2nd International Students GREEN Conference 2022** Postersko izlaganje rada  
Roberto Basara, Ana Ivanković, Sara Goman, Tomislav Šilješ, Dalibor Tatar, Jelena Kojčinović, Igor Djerdj  
SYNTHESIS OF CERIUM-BASED HIGH-ENTROPY PEROVSKITES AND  
THEIR APPLICATION IN THE DEGRADATION OF ORGANIC DYES

21/09/2022 – 23/09/2022 – Vukovar  
**International Conference 19th Ružička Days** Postersko izlaganje rada  
Tomislav Šilješ, Sara Goman, Jelena Kojčinović, Dalibor Tatar, Srijita Nundy, Igor Djerdj  
PREPARATION OF NANOCRYSTALLINE LANTHANIDE-BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORKS AND THEIR  
DERIVATIVES

22/10/2022 – Zagreb  
**7. Simpozij studenata kemičara** Postersko izlaganje rada  
Tomislav Šilješ, Sara Goman, Jelena Kojčinović, Dalibor Tatar, Srijita Nundy, Igor Djerdj  
SOLVOTERMALNA SINTEZA I OPTIČKA SVOSTVA KOMPLEKSNIH SPOJEVA NA BAZI LANTANOIDA I NJIHOVIH  
DERIVATA

### **POČASTI I NAGRADE**

22/02/2020  
**Pročelnička nagrada za najboljeg studenta 1. godine preddiplomskog studija kemije 2018./2019. – Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku - Odjel za kemiju**

02/07/2021  
**Pročelnička nagrada za najboljeg studenta 2. godine preddiplomskog studija kemije 2019./2020. – Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku - Odjel za kemiju**

10/06/2022

**Pročelnička nagrada za najboljeg studenta 3. godine preddiplomskog studija kemije 2020./2021. – Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku - Odjel za kemiju**

03/03/2023

**Pročelnička nagrada za najboljeg studenta 1. godine diplomskog studija kemije 2021./2022. – Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku - Odjel za kemiju**

13/12/2022

**Posebna godišnja nagrada za najbolje studente Sveučilišta J. J. Strossmayer u Osijeku – Lions Club Osijek**

### **DODATNE AKTIVNOSTI**

09/12/2021 – 09/12/2021

**"25. Smotra Sveučilišta J. J. Strossmayer u Osijeku"**

---

Sudjelovanje u kreiranju promotivnog videa Odjela za kemiju

31/05/2022 – 01/06/2022

**"Kemija 101 - Dani otvorenih vrata Odjela za kemiju u Osijeku" - kreativna radionica**

---

Sudjelovanje u organizaciji i provedbi radionice "Kemija 101" u sklopu Dana otvorenih vrata Odjela za kemiju u Osijeku

17/05/2022 – 17/05/2022

**"How to catch a killer" - kreativna radionica**

---

Sudjelovanje u organizaciji i provedbi radionice "How to catch a killer" na Odjelu za kemiju u Osijeku

17/02/2023 – 17/02/2023

**"MaskEMbal" - kreativna radionica**

---

Sudjelovanje u organizaciji i provedbi radionice "MaskEMbal" na Odjelu za kemiju u Osijeku

01/06/2023 – 01/06/2023

**Dani otvorenih vrata Odjela za kemiju u Osijeku**

---

Sudjelovanje u organizaciji i provedbi programa Dana otvorenih vrata Odjela za kemiju u Osijeku

---