

# **Oblikovanje kovinsko-organskih poroznih materialov s pomočjo biokompatibilnih veziv za zajem CO<sub>2</sub>**

KEMIJA

## **Raziskovalna naloga**

Karin FORTE, Anaisa STERLE LAIGNEL

3. letnik

MENTOR: Darko KOŠIČ, prof.

SOMENTOR: Aljaž ŠKRJANC, mag. kem.

2024

Gimnazija Ledina

## **Zahvala**

Radi bi se zahvalili vsem, ki so zaslužni za nastanek te raziskovalne naloge. Velika zahvala gre najinemu somentorju, doktorandu Aljažu Škrjancu s Kemijskega inštituta v Ljubljani, ki nama je bil tako skozi proces eksperimentalnega dela kot tudi pisanja raziskovalne naloge v pomoč s svojim znanjem in potrpežljivostjo. Zahvala gre tudi profesorju kemije Darku Košiču, ki naju je usmerjal in poskrbel, da sva vse naredili pravočasno.

Za vse slike posnete z elektronskim mikroskopom se zahvaljujema Mojci Opresnik, za podatke rentgenskih praškovnih difraktogramov pa Ediju Kranjcu. Zahvaljujema se tudi prof. dr. Nataši Zabukovec Logar, vodji Odseka za anorgansko kemijo in tehnologijo na Kemijskem inštitutu v Ljubljani, ki nama je omogočila delo v njihovem laboratoriju, ter vsem zaposlenim, ki so nama v času nastajanja te raziskovalne naloge predali del svojih izkušenj.

Za lektoriranje končnega izdelka pa se zahvaljujema še profesoricama Nini Levstik in Andreji Pavle Jurman.

## KAZALO VSEBINE:

<b>Kazalo slik .....</b>	<b>5</b>
<b>Kazalo tabel .....</b>	<b>6</b>
<b>Seznam kratic .....</b>	<b>7</b>
<b>Povzetek .....</b>	<b>8</b>
<b>1. UVOD .....</b>	<b>9</b>
<b>2. TEORETIČNI DEL .....</b>	<b>10</b>
<b>2.1. Kovinsko organska ogrodja (ang. metal organic frameworks - MOFs).....</b>	<b>10</b>
2.1.1. Zeolitno imidazolna ogrodja (ang. zeolitic imidazolate frameworks – ZIFs)..	11
.....	11
<b>2.2. Praktična uporaba in oblikovanje .....</b>	<b>12</b>
<b>2.3. Metode karakterizacije .....</b>	<b>12</b>
2.3.1. Rentgenska praškovna difrakcija .....	12
2.3.2. Vrstična elektronska mikroskopija .....	13
2.3.3. Dušikova fizisorpcija .....	13
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEL: .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1. Kemikalije .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2. Sinteze .....</b>	<b>15</b>
3.2.1. ZIF-8 .....	15
3.2.2. ZIF-90 .....	15
3.2.3. NICS-22 .....	15
<b>3.3. Oblikovanje .....</b>	<b>16</b>
3.3.1. Priprava agarja in alginata .....	16
3.3.2. Sferifikacija ZIF-8 in ZIF-90 z alginatom .....	16
3.3.3. Sferifikacija NICS-22 z alginatom .....	16
3.3.4. Zamrzovanje epic z alginatom in ZIF-8 .....	17
3.3.5. Oblikovanje z modelčki za ZIF-8 in ZIF-90 .....	17
3.3.6. Oblikovanje z modelčki za NICS-22 .....	18
3.3.7. Oblikovanje z agarjem .....	18
<b>3.4. Metode karakterizacije .....</b>	<b>19</b>
3.4.1. Rentgenska praškovna difrakcija (PXRD) .....	19
3.4.2. Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) .....	19
3.4.3. Dušikova fizisorpcija .....	19
3.4.4. CO <sub>2</sub> izoterme .....	19
<b>4. REZULTATI .....</b>	<b>20</b>

<b>5. RAZPRAVA .....</b>	<b>30</b>
<b>6. ZAKLJUČEK.....</b>	<b>32</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>34</b>

## Kazalo slik

Slika 1: Sodalitna kletka (sod topologija), zrisana s pomočjo cif datoteke iz baze podatkov IZZA v programu VESTA.....	10
Slika 2: Levo: sodalitne strukture ZIF-8, z označenimi koti v ogrodju, desno: sodalitna kletka zeolita Lind tipa A in izmerjenimi koti v strukturi. Izrisano z Mercury programom, cif datoteka za ZIF-8 pridobljena iz CCD(FAWCEN) in cif za LTA iz IZA podatkovne baze .....	11
Slika 3: Klasifikacija adsorpcijskih izoterm. Povzeto iz vira (Thommes et al. 2015) .....	13
Slika 4: Prikaz eno- in večplastne adsorpcije ter kondenzacije. Povzeto in prirejeno po sliki iz vira (Abebe, Murthy, Amare 2018).....	14
Slika 5: Med postopkom sintez ZIF-90 (levo), NICS-22 (sredina) in ZIF-8 (desno) .....	15
Slika 6: Sferifikacija NICS-22 z alginatom v kopeli CaCl <sub>2</sub> .....	16
Slika 7: Peščena kopel in monolit ZIF-8 v kopeli CaCl <sub>2</sub> .....	17
Slika 8: Z modelčki oblikovan material ZIF-8 .....	18
Slika 9: Z modelčki oblikovan material NICS-22 .....	18
Slika 10: Mikrotitrna plošča vzorcev z agarjem oblikovanih materialov ZIF-8, ZIF-90 in NICS-22.....	19
Slika 11: Rentgenski praškovni difraktogram solvotermalnega vzorca ZIF-8.....	20
Slika 12: Slika solvotermalnega vzorca ZIF-8 posneta z elektronskim mikroskopom .....	20
Slika 13: Izoterma dušikove fizisorpcije solvotermalnega vzorca ZIF-8.....	20
Slika 14: Rentgenski praškovni difraktogram solvotermalnega vzorca NICS-22.....	21
Slika 15: Slika solvotermalnega vzorca NICS-22 posneta z elektronskim mikroskopom ..	21
Slika 16: Izoterma dušikove fizisorpcije solvotermalnega vzorca NICS-22.....	21
Slika 17: Rentgenski praškovni difraktogram solvotermalnega vzorca ZIF-90.....	22
Slika 18: Slika solvotermalnega vzorca ZIF-90 posneta z elektronskim mikroskopom .....	22
Slika 19: Izoterma dušikove fizisorpcije solvotermalnega vzorca ZIF-90.....	22
Slika 20: Izoterme dušikove fizisorpcije za alginatne kroglice materialov nastale s sferifikacijo .....	23
Slika 21: Izoterme adsorpcije CO <sub>2</sub> za alginatne kroglice materialov nastale s sferifikacijo	23
Slika 22: Izoterme adsorpcije CO <sub>2</sub> za kroglice materiala ZIF-8, oblikovane z alginatom s koncentracijo 1,5 g/60 ml, dobljene s sferifikacijo v kalcijevi (siva) in cinkovi kopeli (rdeča).....	24
Slika 23: Izoterme adsorpcije CO <sub>2</sub> za monolite materiala ZIF-8 oblikovani z alginatom koncentracij 1 g/60 ml, 3 g/60 ml, 0,55 g/60 ml in 1,5 g/60 ml, ter monolit materiala NICS-22 oblikovan z alginatom koncentracije 1,5 g/60 ml.....	24
Slika 24: Primerjava rentgenskega praškovega difraktograma alginatnega monolita ZIF-8 z referenčnim rentgenskim praškovnim difraktogramom ZIF-8, EHETROM in Zn <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>8</sub> ·(H <sub>2</sub> O) za dokaz prekrystalizacije iz topologije SOD v QTZ .....	25
Slika 25: Rentgenski praškovni difraktogram materiala ZIF-8 v raztopini ZnCl <sub>2</sub> .....	25
Slika 26: Rentgenski praškovni difraktogram alginatnih kroglic NICS-22 .....	26
Slika 27: Izoterme dušikove fizisorpcije za materiale oblikovane z alginatom, v vrstnem redu od zgoraj navzdol: a) sferifikacija - kroglice NICS-22 oblikovane z alginatom koncentracije 0,55 g/60 ml, b) monolit NICS-22, c) monolit ZIF-8 .....	26
Slika 28: Izoterme adsorpcije CO <sub>2</sub> za materiale oblikovane z alginatom, v vrstnem redu od zgoraj navzdol: a) sferifikacija - kroglice NICS-22 oblikovane z alginatom koncentracije 0,55 g/60 ml, b) monoliti NICS-22, c) monoliti ZIF-8 .....	27

Slika 29: Rentgenski praškovni difraktogrami vzorcev ZIF-8 po oblikovanju z agarjem, pri različnih količinah in gostotah.....	27
Slika 30: Rentgenski praškovni difraktogrami vzorcev NICS-22 po oblikovanju z agarjem pri različnih količinah in gostotah .....	28
Slika 31: Slika agar monolita ZIF-8 (A1) posneta z elektronskim mikroskopom.....	28
Slika 32: Slika agar monolita ZIF-90 (B1) posneta z elektronskim mikroskopom.....	28
Slika 33: Slika agar monolita NICS-22 (C1) posneta z elektronskim mikroskopom.....	29
Slika 34: Izoterme adsorpcije CO <sub>2</sub> 0,2 g materiala ZIF-8 oblikovanega z agarjem, pri različnih količinah in koncentracijah, po vrsti od zgoraj navzdol: a) 2 g agarja s koncentracijo 0,5 g/50 ml, b) 2 g agarja s koncentracijo 0,75 g/50 ml, c) 4 g agarja s koncentracijo 0,5 g/50 ml. ....	29
Slika 35: Izoterme adsorpcije CO <sub>2</sub> 0,2 g materiala NICS-22 oblikovanega z agarjem, pri različnih količinah in koncentracijah, po vrsti od zgoraj navzdol: a) 2 g agarja s koncentracijo 0,5 g/50 ml, b) 2 g agarja s koncentracijo 0,75 g/50 ml, c) 4 g agarja s koncentracijo 0,5 g/50 ml, d) 4 g agarja s koncentracijo 0,75 g/50 ml. ....	30

## **Kazalo tabel**

Tabela 1: Količine materialov in pripadajoče količine vode ter agarja, ki smo jih uporabili pri oblikovanju.....	17
Tabela 2: Koncentracije in količine alginata pri oblikovanju materialov ZIF-8, ZIF-90 in NICS-22.....	19
Tabela 3: Specifične površine neoblikovanih in z alginatom ter agarjem oblikovanih materialov ZIF-8, ZIF-90 in NICS-22 .....	31

## Seznam kratic

<b>BET</b>	Brunauer-Emmett-Teller
<b>EtOH</b>	etanol
<b>GVL</b>	$\gamma$ -valerolakton
<b>HICA</b>	2-imidazolkarboksaldehid
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>meHIM</b>	4-metil-5-imidazolkarboksaldehid
<b>MeOH</b>	metanol
<b>MIM</b>	2-metilimidazol
<b>MOF</b>	kovinsko-organski porozni materiali ( <i>ang.</i> metal organic frameworks)
<b>NICS</b>	National Institute of Chemistry Slovenia
<b>PXRD</b>	rentgenska praškovna difrakcija ( <i>ang.</i> X-Ray powder diffraction)
<b>SEM</b>	vrstična elektronska mikroskopija ( <i>ang.</i> scanning electron microscopy)
<b>ZIF</b>	zeolitno imidazolatno ogrodje ( <i>ang.</i> zeolitic imidazolate framework)
<b>Å</b>	dolžinska enota Ångstrom ( $10^{-10}$ m)

## **Povzetek**

Podvrsta nanoporoznih materialov, imenovana zeolitno imidazolni materiali (ZIF-i), s svojo edinstveno strukturo, ki ima veliko notranjo površino, omogoča zajem velike količine plinov. Ta sposobnost tej vrsti snovi daje velik potencial na področju zajema CO<sub>2</sub>, s čimer bi lahko zmanjšali količino emisij v ozračju in pripomogli k preprečevanju poslabšanja globalnega segrevanja. Ti materiali so po sintezi v obliki prahu. To je za industrijske namene, kjer bi bili najbolj potrebni, zelo nepraktično, zato je bil glavni namen naše raziskave ugotoviti, na kakšne načine bi se lahko te materiale oblikovalo z okolju prijaznima polimeroma – agarjem in alginatom.

Raziskava je bila izvedena na Kemijskem inštitutu v Ljubljani, kjer smo najprej sintetizirali izbrane materiale ZIF-8, ZIF-90 in NICS-22 ter jih nato še oblikovali. Z alginatom smo izvedli sferifikacijo v dveh različnih kopelih in ugotovili primerljive rezultate. Poskusili smo še novo tehniko oblikovanja, pri kateri smo ZIF pomešali z alginatom in vodo, ga zamrznili in v zadnjem koraku odtalili v izbrani kopeli, kjer je ohranil obliko. Večja koncentracija alginata pri tem povzroči mehansko krhkost. Potrdili smo uspešnost tehnike zamrzovanja tudi pri večjih in zahtevnejših oblikah. Pri agarju smo opazovali predvsem vpliv količine agarja in ugotovili, da je ta obratno sorazmerna s poroznostjo.

Vzorci smo karakterizirali z metodami rentgenske praškovne difrakcije, sorpcije N<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> ter elektronskega mikroskopiranja. Tako smo ugotovili, da se tako z agarjem kot z alginatom ohrani poroznost.

Raziskovanje je odprlo nekaj novih iztočnic. Najpomembnejša je vprašanje mehanske okrepitve zaenkrat krhkih izdelkov, druge pa se nanašajo na prilagoditve postopkov posameznim ZIF-om.

**Ključne besede:** globalno segrevanje, zajem CO<sub>2</sub>, kovinsko-organska ogrodja, poroznost, biorazgradljivost



## 1. UVOD

Številne pomembne organizacije kot so Organizacija združenih narodov in Evropska unija, opozarjajo, da je globalno segrevanje trenutno najpomembnejše okoljsko vprašanje, ki s svojim višanjem povprečnih letnih temperatur prinaša številna tveganja. Te spremembe med drugimi povzročajo širjenje puščav, taljenje ledenikov in dvigovanje morske vode. Vsi naštetni učinki pa imajo negativne posledice tako za človeka kot za celoten ekosistem, kar poudarja nujnost iskanja rešitev.

Za globalno segrevanje so glede na zabeležene prisotnosti plinov v ozračju, ki primerjajo pred in postindustrijsko dobo, krivi plini človeških emisij, med katerimi največji delež obsega CO<sub>2</sub>. Eden izmed možnih načinov reševanja problema njegove občutno prevelike količine sta zajemanje in skladiščenje. Te problematike se je lotilo tudi področje anorganske kemije in materialov, kjer so se kot obetavni izkazali nanoporozni materiali. Sprva so to bili zeoliti, nato alumino fosfati in kot eni najnovejših, kovinsko organskih porozni materiali (ang. metal organic frameworks – MOFs), ki so na račun urejenih poroznih struktur sposobni zajemanja in shranjevanja plinov. (Lisac 2020: 7)

Na poti do praktične uporabe pa je ovira, saj so MOF-i po sintezi večinoma v praškasti obliki, tovrstna oblika pa zaradi tlaku, ki naraste v prašku, ni primerna za industrijsko uporabo. (Alhashem et al. 2023). Tako se pojavi potreba po raziskavi možnosti za oblikovanje (ang. *shaping*) nanoporoznih materialov na tak način, da bi slednji ohranili čim več lastnosti praškaste oblike, a istočasno preprečili previsok tlak ob uporabi. Ta problem predstavlja bistvo našega raziskovalnega dela, s katerim smo želeli raziskati različne načine oblikovanja ZIF-ov, ugotoviti kakšne so morebitne izgube poroznosti ter preučiti nastale produkte tako, da bi ugotovili, v katero smer bi bilo smiselno orientirati nadaljnje poskuse. Ob tem smo želeli zmanjšati nevarnost veziv za okolje in uporabiti bio-polimerne hidrogеле, v nasprotju s trenutno bolj splošno uporabljenimi vezivi, osnovanimi na klasični polimerni kemiji. Cilje lahko obnovimo na naslednji način:

- Ugotoviti, ali je možno praškast nanoporozni material z biokompatibilnimi polimeri oblikovati na tak način, da ohrani poroznost.
- Ugotoviti, katero vezivo daje boljše rezultate.
- Ugotoviti, kakšne oblike lahko dosežemo z oblikovanjem.
- Identificirati težave, ki bodo predstavljale izhodišče za prihodnje raziskave.

Za raziskavo smo si izbrali ZIF-e, podvrsto MOF-ov, pri kateri so bile ugotovljene visoka termična in kemijska stabilnost ter dobro obstojna poroznost. (Phan et al. 2010: 59) Osredotočili smo se na ZIF-8, ki velja za enega najbolj raziskanih in stabilnih, s čimer nam omogoča dobro izhodišče za oporo na predhodno izvedene sinteze. Poleg ZIF-8 smo poskuse izvedli še z ZIF-90 in NICS-22, saj veljata za uspešna materiala na področju adsorpcije CO<sub>2</sub>. (Škrjanc et al. 2023: 3)

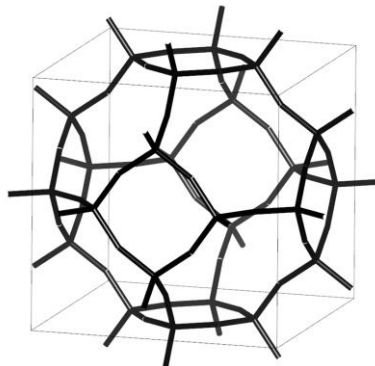
Prva koraka dela sta bila sinteza in testiranje njenih produktov, da bi ugotovili ustrezno strukturo materialov in prenosljivost rezultatov tujih raziskovalcev v laboratorij ljubljanskega inštituta ter se prepričali o njihovi nezahtevni pripravi, saj je ta eden od kriterijev, ki ZIF-e naredi dostopnejše industriji in njenim zahtevam po velikih količinah. V naslednjem koraku smo se lotili različnih tehnik oblikovanja z uporabo alginata in agarja. Omenjene snovi pa smo izbrali v skladu s ciljem okolju prijaznega končnega izdelka, saj sta tako agar kot alginat uporabljena v prehrani in poljedelstvu, kjer je bila dokazana njuna neškodljivost za okolje. (Wang et al. 2023: 2)

## 2. TEORETIČNI DEL

### 2.1. Kovinsko organska ogrodja (ang. metal organic frameworks - MOFs)

MOF-i ali kovinsko organska ogrodja so obetavna rešitev za zajem CO<sub>2</sub>, njihova kristalinična struktura pa omogoča še vrsto drugih inovativnih rešitev na področjih shranjevanja energije, filtracije vode, katalize in zajema plinov. Širok nabor možnosti za uporabo nanoporoznih materialov je poleg velike specifične površine (več nogometnih igrišč na g) omogočen zaradi procesa fizisorpcije, ki poteka v porah tako, da se molekule plina adsorbirajo na površino ogrodja zaradi vpliva medmolekulskih Van der Waalsovih sil. (Vrtovec 2021) Glede na velikost por po IUPAC-ovih definicijah iz leta 1985 ločimo tri kategorije por glede na njihovo širino, če je ta večja od 50 nm gre za makroporo, če je med 2 nm in 50 nm je to mezopora, če pa je pod 2 nm potem gre za mikroporo. Glede na njihovo prisotnost v materialu zato ločimo makroporozne, mezoporozne in mikroporozne materiale. Če se v enem materialu pojavljajo pore različnih velikosti, ga označimo za hierarhično poroznega. (Yang et al. 2017)

Ogrodje MOF-a si lahko predstavljamo kot 3-d strukturo, sestavljeno iz ogljišč in povezovalcev, pri čemer imamo v ogljiščih t.i kovinska sidra in med njimi organske ligande (povezovalce). Prostor, ki ga le-ti razmejujejo, pa je pora oziroma praznina. Glede na oblike usmerjenost in velikost por, ki jih privzamejo ločimo različne tipe topologij. (Zabukovec Logar 2022) Vsi ZIF-i, ki smo jih uporabljali mi, imajo sodalitno (SOD) topologijo, za katero je značilen preplet štiričlenskih in šestčlenskih obročev, kot kaže spodnja slika. (Banerjee et al. 2008: 942) (Wang et al. 2022)



Slika 1: Sodalitna kletka (sod topologija), zrisana s pomočjo cif datoteke iz baze podatkov IZA v programu VESTA.

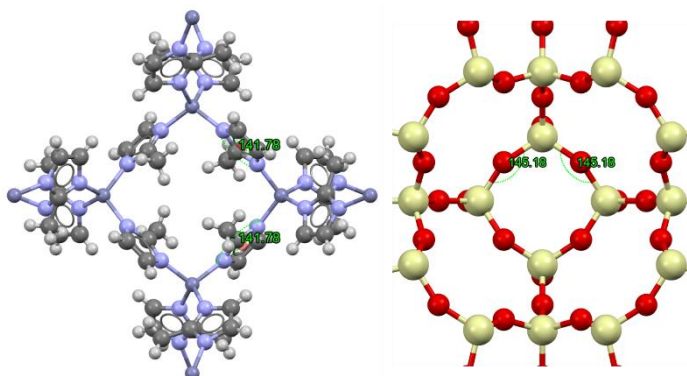
Zaradi nizke gostote ogrodij imajo tovrstni materiali visoke specifične površine in posledično sposobni sprejeti velike količine plinov. (Vrtovec 2021) Velikost por in oblika ogrodja sta odvisni od uporabljenih kovin in povezovalcev pri sintezi. Kot namiguje ime, za njihovo pripravo najprej potrebujemo kovinski vir, ki mu pravimo kovinski prekursor, tega pa dobimo bodisi iz soli bodisi v elementarni obliki, ki jo naknadno oksidiramo. Pomemben dejavnik pri izbiri kovine je jakost vezi, ki jo bo ta tvorila z ligandom oziroma organskim delom, saj ta omogoča trdno ogrodje. Prav tako ključna je izbira liganda, ki pa nam omogoča nekaj kreativnosti, saj lahko na ligande vežemo funkcionalne skupine, s čimer vplivamo na topologijo in lastnosti MOF-a. Pri ZIF-ih je izbira liganda še posebej dober primer tega, kako lahko dobra izbira na več načinov omogoča obstojnost; vključuje namreč imidazoladni obroč

z dušikom, ki s kovinskim ionom tvori močno vez in tako omogoča kemijsko stabilnost, poleg tega pa v porah ustvarja okolje, ki preprečuje morebitne substitucije v tekočinah in razpad, ki bi z njimi prišel. (Vodlan 2022: 3)

Tovrstne materiale se pretežno sintetizira preko solvotermalnih reakcij. (Vrtovec 2021) Na slednje smo se osredotočili pri naši raziskavi. Za solvotermalno sintezo je značilno to, da organski ligand in kovinski predhodnik združimo v topilu, pri čemer mora to raztapljati obe navedeni kemikaliji. (Lisac 2020) Pri izbiri topila je vredno imeti v mislih tudi to, da bo delovalo kot nekakšna šablona za oblikovanje ogrodja in tako pomembno vplivalo na končni izgled in zmožnosti materiala. Ker ostanki topila velikokrat zasedejo prostor med porami, je v naslednjem koraku MOF-e potrebno aktivirati. Aktivacija je proces, ki se običajno izvede s pomočjo segrevanja v vakuumu ali dušikovi atmosferi, kjer se na tak način odstrani odvečno topilo in omogoči večjo prostornino za zajemanje. (Zabukovec Logar 2022: 5)

### 2.1.1. Zeolitno imidazolna ogrodja (ang. zeolitic imidazolate frameworks - ZIFs)

Gre za nanoporozne materiale, katerih ogrodje je sestavljeno iz enakomerno razporejenih in enako velikih por. Ker imajo tudi oni ogrodje zgrajeno po principu kovinskih sider in organskih ligandov, veljajo za podskupino MOF-ov. Beseda zeolit v njihovem poimenovanju nakazuje na podobnost, ki jo imajo s zeoliti, ki so kristali za katere je značilno ogrodje z atomi silicija, na katere se na vsako stran veže po en atom kisika pod kotom  $145^\circ$ . Podoben kot je namreč prisoten med kovino ZIF-a in organskim ligandom (Slika 2), v tem primeru imidazolom, ki mu da drugi del imena. (Phan et al. 2010: 60)



Slika 2: Levo: sodalitinne strukture ZIF-8, z označenimi koti v ogrodju, desno: sodalitna kletka zeolita Lind tipa A in izmerjenimi koti v strukturi. Izrisano z Mercury programom, cif datoteka za ZIF-8 pridobljena iz CCD(FAWCEN) in cif za LTA iz IZA podatkovne baze

Za ZIF-e se zaradi nagnjenosti k tetraedrični koordinaciji (tvorbi 4 vezi) najpogosteje uporabljata kobalt ali cink, s slednjim pa se med drugimi sintetizirata tudi prej omenjena ZIF-8 in ZIF-90. (Lisac 2020) Poleg Zn in Co atomov se raziskuje tudi možnosti izdelovanja ZIF-ov s pomočjo niklja. Predhodno so uspevali le kombinirani ZIF-i z nikljem in cinkom, pred kratkim pa je uspela tudi sinteza brez cinka z NICS-oma 21 in 22, ki sta se izkazala za boljše med ZIF-i za adsorpcijo vode (NICS-21) in  $\text{CO}_2$  (NICS-22). (Škrjanc et al. 2023: 2)

## **2.2. Praktična uporaba in oblikovanje**

Pri industrijski uporabi je pomembno, da je uporabljen nanoporozni material termično in kemijsko stabilen. Kemijsko stabilnost ZIF-a kot posledico delovanja imidazolatnega obroča smo omenjali že prej, termična stabilnost le teh pa je omejena do 200 °C.

Nizka afiniteta večine ZIF-ov za CO<sub>2</sub> pri nizkih tlakih omeji uporabo le-teh na zajem po izgorevanju.

Naslednja ovira za uporabo ZIF-ov pri večjih količinah za adsorpcijo pa je ta, da so ti po končani sintezi in aktivaciji v praškasti obliki. Ta oblika sicer omogoča dober zajem plinov, pri praktični uporabi pa je dokaj problematična. Poleg akutne nevarnosti uporabe ogromnih količin praškastih nanodelcev in zahteve po dodatnih varnostnih ukrepih, je problematična še pri pojavu lokaliziranih tlakovnih razlik, ki vodijo do različnih težav začeni z motnjami v pretoku plina. (Alhashem et al. 2023) Zaradi tega tveganja se pojavi potreba po oblikovanju, ki pa samo po sebi idealno ne bi predstavljalo nevarnosti za okolje s škodljivimi snovmi.

Najbolj zanesljiva rešitev je uporaba biorazgradljivih veziv, v katera spadata alginat in agar, ki sta kot biopolimera pogosto uporabljena v prehrabni in biomedicinski industriji. (Bi et al. 2022) Tako alginat kot agar pa sta pridobljena iz alg in sicer medceličnine ali celične stene. (Abraham et al. 2018: 2)

Najpogostejše so oblike kroglic, peletov in monolitov, ki se jih lahko oblikuje na več različnih načinov. Nekateri načini uporabljajo že oblikovano podlago, ki jo vključijo v sintezo tako, da se ZIF oblikuje na podlagi. Na področju biokompatibilnega oblikovanja pa se je že oblikovalo tako, da bi se nanoporozni material sintetiziral in razvil v notranjosti biopolimera. Način sicer deluje, ampak je neprimeren za tiste materiale, ki v gelu nimajo ustreznih pogojev za sintezo. (Liu et al. 2020) Pri našem delu smo zato raziskovali načine oblikovanja po sintezi.

## **2.3. Metode karakterizacije**

### **2.3.1. Rentgenska praškovna difrakcija**

Pri karakterizaciji materialov si pomagamo z rentgensko praškovno difrakcijo (X-ray powder diffraction – PXRD), ki nam poda informacije o njihovi strukturi. Metoda deluje na principu sipanja rentgenskih žarkov na vzorec in interferenci teh na ponavljajočih se enotah (osnovnih celicah), ki sestavljajo material. Iz podatkov, ki jih zbere detektor, dobimo uklonsko sliko. Rentgenski praškovni difraktogram je za neko kristalinično fazo unikatno, zato bosta vzorca z enako fazo imela enaka difraktograma. Razporeditev uklonov v difraktogramu je tako odvisna od parametrov osnovne celice, na njihove intenzitete pa vpliva pozicija atomov v osnovni celici. S primerjavo difraktograma vzorca in difraktogramov znanih spojin iz podatkovnih baz lahko torej identificiramo morfologijo snovi v vzorcu. (Abid et al. 2024)

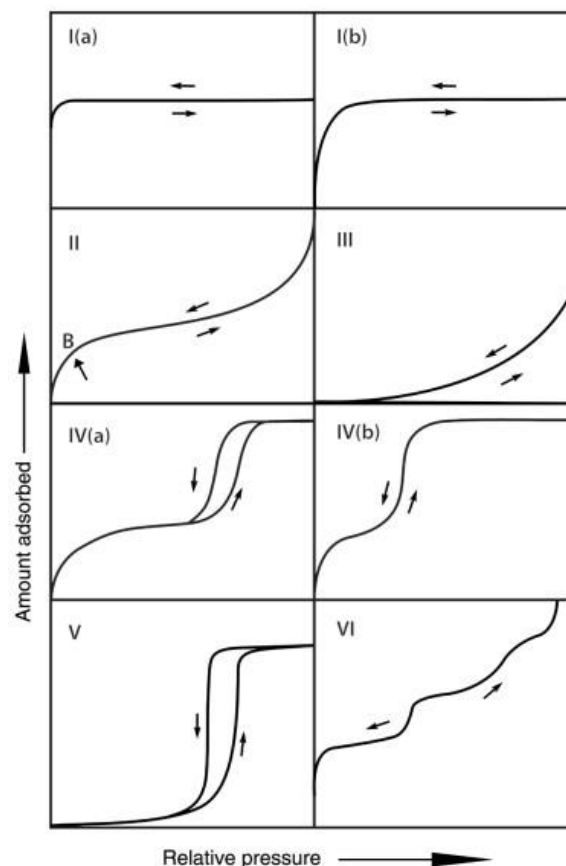
### 2.3.2. Vrstična elektronska mikroskopija

Z namenom pridobitve informacij o topografiji vzorca, velikosti in obliki delcev smo se poslužili vrstične elektronske mikroskopije (SEM – Scanning Electron Microscopy). Ta deluje na osnovi vzajemnega vplivanja površine vzorca in snopa elektronov iz mikroskopa, kar povzroči nastanek več vrst elektronov in valovanj, katera zaznajo detektorji v mikroskopu in jih prevedejo v sliko. V primeru elastičnega trka se snop elektronov odbije in njihova energija se ne spremeni. Če pride do neelastičnega trka vpadnih elektronov z atomi na površini vzorca, pa se del energije prenese na vzorec, zaradi česar ti preidejo v vzbujeno stanje in začnejo emitirati sekundarne elektrone. Metoda SEM omogoča preučevanje topografije – površine, velikosti in oblike delcev v vzorcu. (*SEM SEM Scanning Electron Microscope A To Z*)

### 2.3.3. Dušikova fizisorpcija

Adsorpcija je adhezija atomov ali molekul plina na površino trdne snovi, pri čemer je količina adsorbiranega plina odvisna od temperature, tlaka in intenzivnosti interakcije med površino trdne snovi in atomi oz. molekulami plina. Pri fizisorpciji (fizikalni adsorpciji) pride do tvorbe Van der Waalsovih vezi med adsorbentom in adsorbatom.

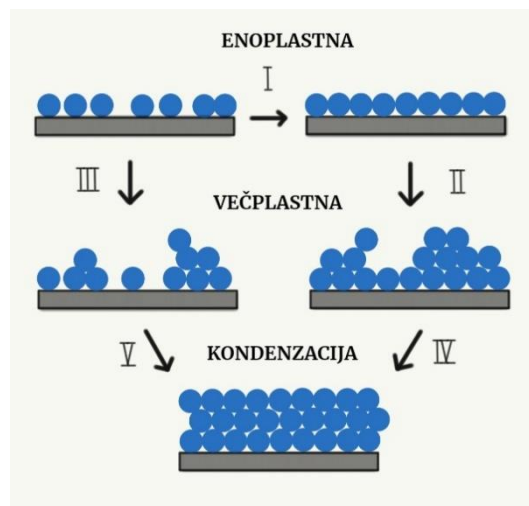
Za pridobitev adsorpcijskih izoterm se zaradi dostopnosti najpogosteje uporablja pline, kot sta dušik in ogljikov dioksid, v zadnjih letih pa tudi argon. Graf izoterme je izrisan kot volumen ali množina adsorbiranega plina na gram materiala v odvisnosti od relativnega tlaka ( $p/p_0$ ). Po IUPAC klasifikaciji ločimo 6 različnih tipov izoterm, prikazanih na sliki 3. (Eddaoudi 2005)



Slika 3: Klasifikacija adsorpcijskih izoterm. Povzeto iz vira (Thommes et al. 2015)

- Pri mikroporoznih materialih so najpogostejše izoterme tipa I. Te izoterme so konkavne na p/po os, do zapolnitve mikropor pa pride že pri nižjih tlakih, saj so pore ozke.
- Izoterme tipa II se običajno pojavljajo pri neporoznih ali makroporoznih adsorbentih. Točka B pri teh izotermah predstavlja stopnjo, pri kateri se začne večplastna adsorpcija.
- Izoterme tipa III so konveksne na os p/po in nimajo točke B, kar pomeni, da so interakcije plina z adsorbentom šibke in imajo pri adsorpciji največjo vlogo medsebojne interakcije molekul oz. atomov plina.
- Za mezoporozne materiale so tipične izoterme tipa IV. Prvi del te izoterme je podoben izotermi tipa II. Tipa med seboj ločimo po histereznih zanki, katere nastanek je povezan s kapilarno kondenzacijo. Ob nastajanju novih plasti adsorbata na adsorbentu, začne tlak naraščati, dokler ne doseže tlaka nasičenja plina pri temperaturi merjenja. Takrat pore zapolni kondenzirani plin.
- Tudi pri izotermah tipa V je zaradi kapilarne kondenzacije vidna histerezna zanka, vendar pa je začetni del adsorpcije tu enak kot pri izotermi tipa III, kar pomeni, da so tudi tu interakcije plina z adsorbentom šibke.
- Izoterma tipa VI predstavlja postopno večplastno adsorpcijo na neporozno podlago.

S pomočjo izoterm dušikove fizisorpcije pa se lahko določi specifična površina poroznih materialov; najpogosteje po teoriji BET (Brunauer-Emmett-Teller). Teorija BET je sicer nadgradnja Langmuirjeve teorije, katere pomanjkljivost pa je, da ne predvideva večplastne adsorpcije, pri kateri vse molekule ne pridejo v stik s površino materiala, kot je prikazano na sliki 4. (Eddaoudi 2005)



Slika 4: Prikaz eno- in večplastne adsorpcije ter kondenzacije. Povzeto in prirejeno po sliki iz vira (Abebe, Murthy, Amare 2018)

### 3. EKSPERIMENTALNI DEL:

#### 3.1. Kemikalije

Pri sintezah so bile uporabljene sledeče kemikalije:

- cinkov nitrat heksahidrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich),
- metanol - MeOH ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , Sigma Aldrich)
- 2-metilimidazol, MIM ( $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{H}$ , Sigma Aldrich)
- 2-imidazolkarboksaldehid, HICA ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ , Aaronchem)
- cinkov acetat dihidrat ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich)
- GVL metanol ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , Sigma Aldrich, Honeywell)
- etanol – EtOH ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , Stella Tech)
- natrijev hidroksid (NaOH, Pregl Chemicals)
- nikeljev(II) acetat tetrahidrat ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Fluka)
- 4-metil-5-imidazolkarboksaldehid, meHIM ( $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ , Fluorochem)

#### 3.2. Sinteze

##### 3.2.1. ZIF-8

V 400 ml čašo smo natehtali 8,22 g cinkovega nitrata heksahidrata in v 1000 ml čašo 9,28 g 2-MIM. Nato smo s pomočjo merilnega valja v manjšo čašo nalili 200 ml v večjo pa 400 ml metanola. V vsako od čaš smo dali magnet in jih pristavili na mešala, kjer se je vsebina mešala približno 5 minut, po odmerjenem času je bila v obeh čašah popolnoma homogena bistra tekočina. V naslednjem koraku sva v večjo čašo zlili tekočino iz manjše čaše. Že po nekaj minutah je zmes postala motna, po 10 minutah pa je postala mlečne bele barve (slika 5). Mešati sva pustili še 24 ur in po končanem mešanju pripravljene ZIF-8 izolirali s centrifugiranjem (7500 rpm, 15 min.) ter ga sprali z etanolom. Končni izdelek smo čez noč sušili pri 60 °C.

##### 3.2.2. ZIF-90

V čaši smo pripravili zmes topil tako, da smo zmešali 25 ml metanola in 25 ml GVL. V čašo smo nato natehtali še 1,93 g HICA in pustili mešati, da se raztopi v mešanici topil. V drugi čaši smo raztopili 1,65 g cinkovega acetata dihidrata, v 50 ml metanola. Kot pri ZIF-8 smo ju potem združili in pustili na mešalu za 24 ur. Produkt je bil izoliran z vakuumsko filtracijo ter spran z etanolom (slika 5).

##### 3.2.3. NICS-22

V bučki smo pri 75 °C v 25 ml GVL in 25 ml EtOH raztopili 1,3 g NiAc in 1,1 g meHIM (slika 5). Nato smo dodali še 4 ml 1M NaOH in mešali 24 h. Vzorec smo izolirali s pomočjo vakuumске filtracije, pri čemer smo spiranje izvedli z etanolom. Vzorec smo nato posušili pri 60 °C.



Slika 5: Med postopkom sintez ZIF-90 (levo), NICS-22 (sredina) in ZIF-8 (desno)

### 3.3. Oblikovanje

Pri oblikovanju smo uporabili naslednje kemikalije:

- cinkov klorid ( $\text{ZnCl}_2$ ; Sigma Aldrich)
- kalcijev klorid dihidrat ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Emsure)
- destilirana voda ( $\text{H}_2\text{O}$ )
- agar ( $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_9$ , Aronchem)
- alginat ( $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$ , Aronchem)

#### 3.3.1. Priprava agarja in alginata

Pred pričetkom oblikovanja je bilo potrebno pripraviti založne raztopine agarja in alginata.

Za agar smo v bučko natehtali ustrezno količino agarja in dolili 50 ml vode. V zmes smo dali magnet in jo segrevali do  $90\text{ }^\circ\text{C}$  oziroma, dokler ni pridobila gladke teksture. Prvič smo uporabili 0,5 g agarja, drugič pa 0,75 g. Pri pripravi serije raztopin z alginatom smo v 60 ml deionizirane vode raztopili 0,55 g, 1 g, 1,5 g in 3 g alginata ter pustili mešati čez noč.

#### 3.3.2. Sferifikacija ZIF-8 in ZIF-90 z alginatom

Pri sferifikaciji smo uporabili dve možni kopeli, saj je bil namen ugotoviti ali lahko uporabljamo obe kopeli s primerljivimi rezultati.

V eno čašo smo dali 2 g kalcijevega klorida in 200 ml vode ter v drugo dali 2 g cinkovega klorida in 200 ml vode.

V dve majhni čaši smo natehtali 0,05 g ZIF-a in 0,5g alginata s koncentracijo 1 g/60 ml ter vsebino mešali, dokler ni bila primerna za pipetiranje. S pomočjo kapalke smo nakapali mešanice prvič v kopel kalcijevega klorida in drugič v kopel cinkovega klorida. Nastale so kroglice, ki smo jih poslali na liofilizacijo. ZIF-90 je pri stiku z alginatom začel gelirati, pipetiranje je bilo zaradi tega močno oteženo.

#### 3.3.3. Sferifikacija NICS-22 z alginatom

V čašo smo natehtali 0,10 g NICS in 0,55 g alginata s koncentracijo 0,55 g/60 ml ter vsebino zmešali. Mešanico NICS-22 in alginata smo nato nakapali v  $\text{CaCl}_2$  kopel za sferifikacijo ter dobili kroglice modre barve.



Slika 6: Sferifikacija NICS-22 z alginatom v kopeli  $\text{CaCl}_2$



### 3.3.4. Zamrzovanje epic z alginatom in ZIF-8

V majhne plastične čaše smo natehtali 0,2 g ZIF 8, mu dodali 0,5 g vode in zmešali s stekleno palčko. Nato smo dodali 0,5 g alginata koncentracije 0,55 g/60 ml, zmešali in dali v oštevilčeno epico. Postopek smo ponovili še za ostale koncentracije alginata. Epice smo za 24 ur dali v zamrzovalnik. Da ne bi prišlo do razlitja in smo pri zamrzovanju uporabili peščeno kopel. Naslednji dan smo v 4 čaše nalili 10 ml  $\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$  za kopel, v kopeli pa smo s pomočjo klešč iz epic iztisnili zamrznjene ZIF-e. Ideja je bila, da bi ZIF-i v kopeli sproti gelirali in tako ohranili obliko epice. Po opažanjih je bila oblika dobro ohranjena, nepravilnosti pa so bile posledica slabega vpliva. Vzorce smo na koncu poslali še v liofilizator, kjer se jih zamrzne in osuši.



Slika 7: Peščena kopel in monolit ZIF-8 v kopeli  $\text{CaCl}_2$

Ugotovljeno je bilo, da je bil vzorec z najbolj koncentriranim alginatom zelo krhek, zato smo pri naslednjih poskusih oblikovali s pomočjo manj koncentriranega alginata (1 g/60 ml).

Glede na to, da so vzorci ostali enake oblike, kot pri vlivu v epice, smo ugotovili, da tehnika zamrzovanja in naknadne kopeli, omogoča uporabo različnih modelčkov, kar je dobra lastnost, saj omogoča večjo prilagodljivost postopku, za katerega bi bil določen ZIF uporabljen v industriji. Za nadaljnje oblikovanje smo si zato izbrali dva različna silikonska modelčka, ki naj bi prvotno služila oblikovanju ledenih kock. Uporabljena silikonska modelčka sta imela različne oblike in sicer je eden omogočal izvedbo majhnih kock, drugi pa je z vzorcem smeškota omogočil preverjanje možnosti, ki jih ponuja tehnika pri izvedbi zapletenejših vzorcev.

Tabela 1: Količine materialov in pripadajoče količine vode ter alginata, ki smo jih uporabili pri oblikovanju

	količina materiala [g]	količina vode in alginata [g]
ZIF-8	1,7	4,27
ZIF-90	0,8	2,00
NICS-22	0,6	2,00

### 3.3.5. Oblikovanje z modelčki za ZIF-8 in ZIF-90

Ker je bil ZIF-8 preveč zrnat smo ga pred oblikovanjem strli v terilnici. V eno čašo smo natehtali 1,7 g ZIF-8 in v drugo 0,8 g ZIF-90 in vsakega izmed njih s pomočjo steklene palčke zmešali s pripadajočo količino vode in alginata, kot kaže tabela natehtanih količin.

Uporabili smo količine ZIF-ov, ki so ostale po ostalih poskusih oblikovanja, potrebno je bilo le ugotoviti količino vode in alginata. Razmerje med vodo, alginatom in ZIF-om smo izračunali s pomočjo prejšnjega poskusa - z uporabo alginata s koncentracijo 1 g/ 60 ml. Vse troje smo zmešali. Pri ZIF-8 je vlivanje v modelčke potekalo brez težav medtem ko je ZIF-90 takoj dobil grudičasto teksturo, zaradi česar ga je bilo pred vlivanjem potrebno zgladiti v terilnici. Težava, ki jo ima ZIF-90 z »geliranjem« je bila ugotovljena že prej in se pojavlja pri še nekaterih MOF-ih.

Monoliti so bili pozneje odmrznjeni v kopeli s  $\text{CaCl}_2$ .

Težava takojšnjega »geliranja« ZIF-90 in vprašanje, zakaj do tega pride, je eno izmed izhodišč za nadaljevanje raziskav.



Slika 8: Z modelčki oblikovan material ZIF-8

### 3.3.6. Oblikovanje z modelčki za NICS-22

V čašo smo natehtali 0,60 g NICS-22 in mu dodali 2 g vode in 2 g alginata. Tokrat smo uporabili manj koncentriran alginat in sicer tistega s koncentracijo 0,55 g/60 ml, saj so se pri poroznosti ZIF-8 pokazale težave, kot posledica prevelike koncentracije alginata. Ponovili smo postopek z mešanjem, vlivanjem in liofilizatorjem. Dani so bili v kopel  $\text{CaCl}_2$  in ne  $\text{ZnCl}_2$ , da ne bi prišlo do morebitne tvorbe ZIF-94 preko izmenjave niklja z cinkom.



Slika 9: Z modelčki oblikovan material NICS-22

### 3.3.7. Oblikovanje z agarjem

V štiri čaše smo natehtali 0,20 g ZIF-8, v naslednje štiri 0,05 g ZIF-90 in v zadnje štiri 0,20 g NICS-22, v čaše smo dodali enkrat 2 g in drugič 4 g enako koncentriranega agarja, ter mešali s stekleno palčko. Vsebina čaš je zelo hitro dobivala gostejšo konsistenco podobno gelu, zato smo z vlivanjem pohiteli. Postopek smo na enak način (z dodajanjem prvič 2 g in drugič 4 g) ponovili še za bolj koncentriran agar. Spodaj vstavljena tabela prikazuje

razporeditev v mikrotitrski plošči in količino dodanega agarja v vsak vzorec, pri čemer zelena barva prikazuje agar s koncentracijo 0,75 g/50 ml, modra pa agar s koncentracijo 0,5 g/50 ml.

Tabela 2: Koncentracije in količine agarja pri oblikovanju materialov ZIF-8, ZIF-90 in NICS-22

Agar:	1	2	3	4
<b>A: ZIF-8</b>	2 g	4 g	2 g	4 g
<b>B: ZIF-90</b>	2 g	4 g	2 g	4 g
<b>C: NICS-22</b>	2 g	4 g	2 g	4 g



Slika 10: mikrotitrski plošča z vzorci z agarjem oblikovanih materialov ZIF-8, ZIF-90 in NICS-22

### 3.4. Metode karakterizacije

#### 3.4.1. Rentgenska praškovna difrakcija (PXRD)

Vsi rentgenski praškovni difraktogrami so bili posneti na Kemijskem inštitutu v Ljubljani z rentgenskim praškovnim difraktometrom PANalytical X'Pert Pro. Uporabljen je bil  $\text{CuK}\alpha 1$  vir rentgenskih žarkov z valovno dolžino 1,5406 Å. Posneti so bili v kotnem območju  $2\theta$  5-35° s korakom 0,033°/100 s. Difraktograme smo analizirali s programom HighScore Plus, izrisali pa s programom Origin 2024.

#### 3.4.2. Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologijo vzorcev smo preučevali s pomočjo slik posnetih z vrstičnima elektronskima mikroskopoma Zeiss SupraTM 3VP pri napetosti 1 kV in Thermo Fisher Apreo 2 S pri napetosti 2 kV. Slike so bile posnete na Kemijskem inštitutu v Ljubljani.

#### 3.4.3. Dušikova fizisorpcija

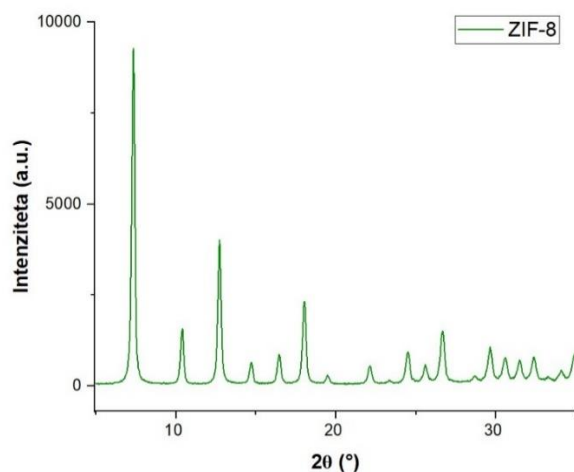
S pomočjo dušikove fizisorpcije smo določili specifično površino in porazdelitev velikosti por vzorcev. Meritve so bile opravljene z manometričnim plinskim analizatorjem Quantachrome AUTOSORB iQ3 pri 77 K, na Kemijskem inštitutu v Ljubljani. Pred opravljanjem meritev smo vzorce degazirali pri 100 °C do stabilizacije vakuma. Pripravljene praškovne ZIF-e smo pred analizo še predhodno aktivirali z izmenjavo topil z metanolom in pred aktivacijo posušili v vakuumskem sušilniku pri 150 °C. Meritve so prikazane kot grafi količine adsorbiranega dušika v odvisnosti od relativnega tlaka ( $p/p_0$ ), označeni po mednarodnem standardu za tovrstne meritve.

#### 3.4.4. CO<sub>2</sub> izoterme

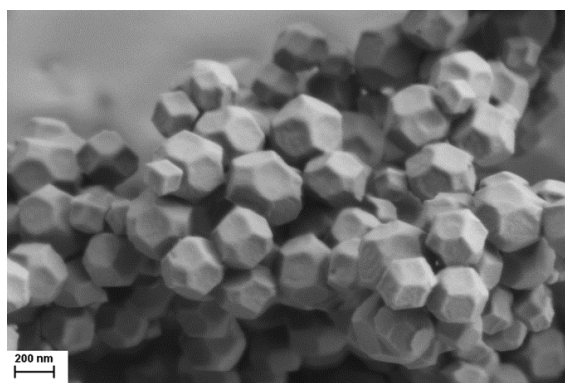
CO<sub>2</sub> izoterme so bile pomerjene na Surface Measurements Systems DVS Vacuum in AUTOSORB IQ pri 25 °C v obeh primerih so bili vzorci vakuumirani pri 100 °C do stabilizacije mase/tlaka. Meritve so prikazane kot grafi količine adsorbiranega CO<sub>2</sub> v odvisnosti od tlaka (bar).

## 4. REZULTATI

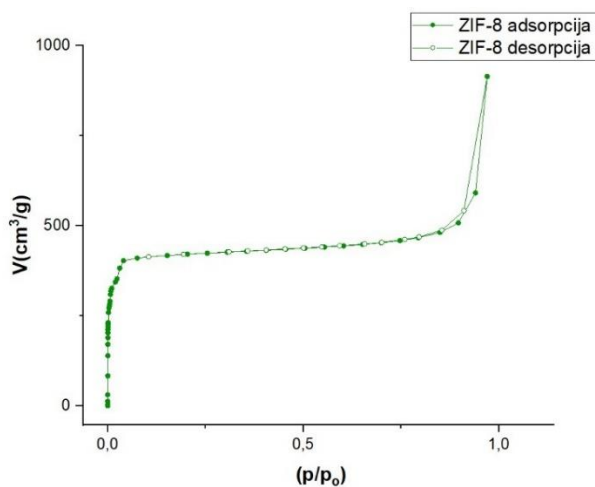
Na rentgenskem praškovem difraktogramu ZIF-8 (slika 11) opazimo, da se položaji vrhov skladajo s pričakovanimi pri topologiji SOD (referenca topologije na sliki 24). Da ima sintetizirani ZIF ustrezno strukturo, opazimo tudi s pomočjo SEM posnetka (slika 12), na katerem so vidni agregirani kristali v obliki prisekanih oktaedrov in izoterme tipa 1 (na sliki 13), ki nakazuje na mikroporoznost materiala.



Slika 11: Rentgenski praškovi difraktogram solvotermalnega vzorca ZIF-8

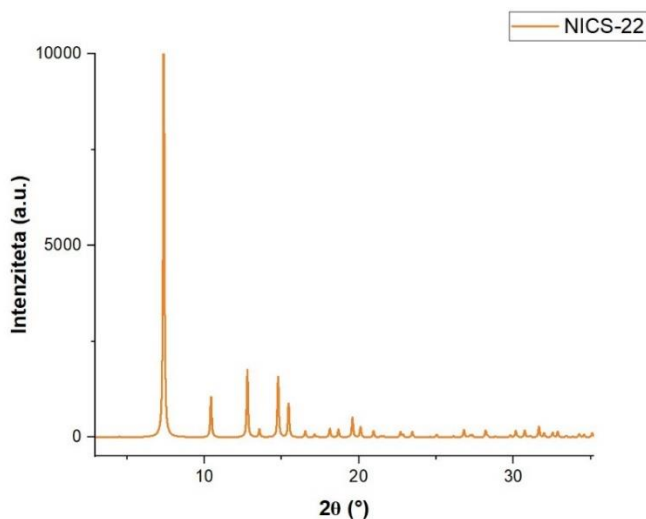


Slika 12: Slika solvotermalnega vzorca ZIF-8 posneta z elektronskim mikroskopom

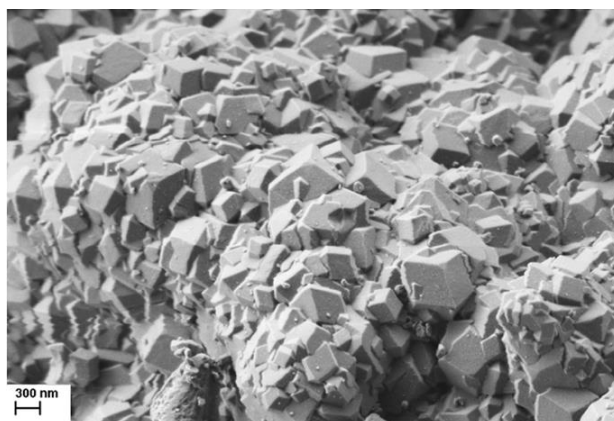


Slika 13: Izoterma dušikove fizisorpcije solvotermalnega vzorca ZIF-8

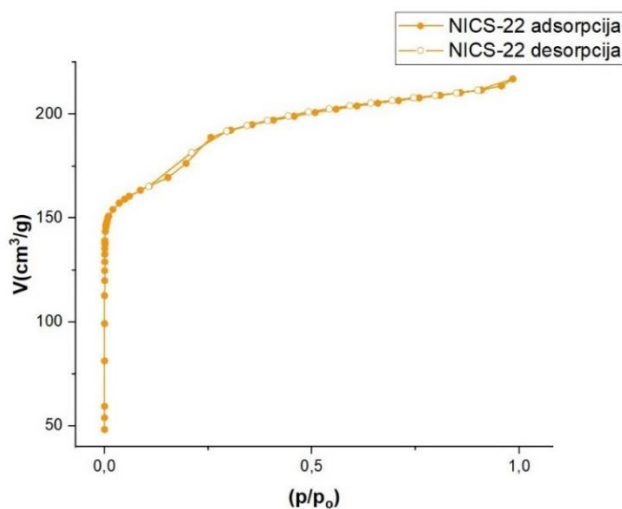
Pozicije vrhov na sliki 14 predstavljajo topologijo SOD. Izoterma na sliki 16 je tipa 1, kar potrjuje mikroporoznost materiala in s tem njegovo uspešno sintezo. S SEM posnetka na sliki 15 pa so razvidni aglomerirani kristali oblike rombskih dodekaedrov, kar ustreza dosedanjim podatkom za NICS-22 iz literature.



Slika 14: Rentgenski praškovni difraktogram solvotermalnega vzorca NICS-22

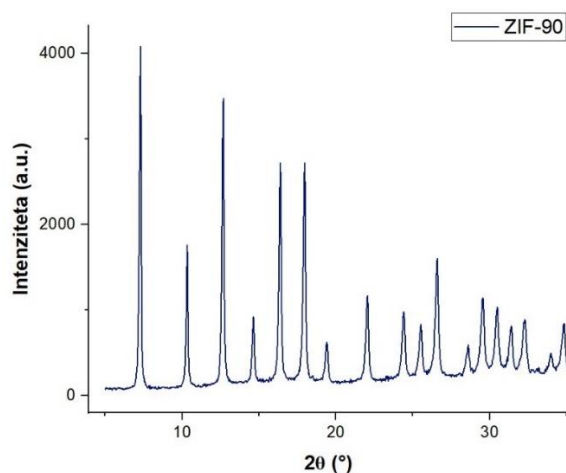


Slika 15: Slika solvotermalnega vzorca NICS-22 posneta z elektronskim mikroskopom

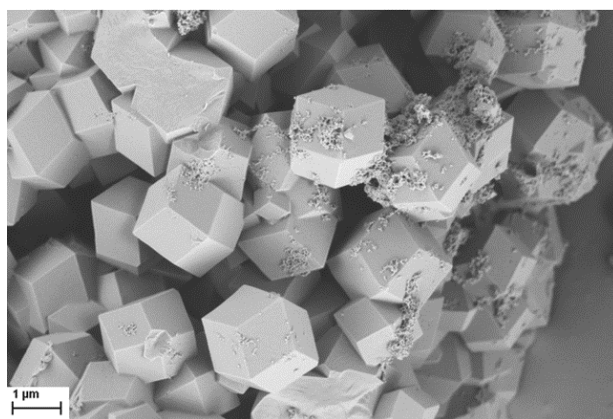


Slika 16: Izoterma dušikove fizisorpcije solvotermalnega vzorca NICS-22

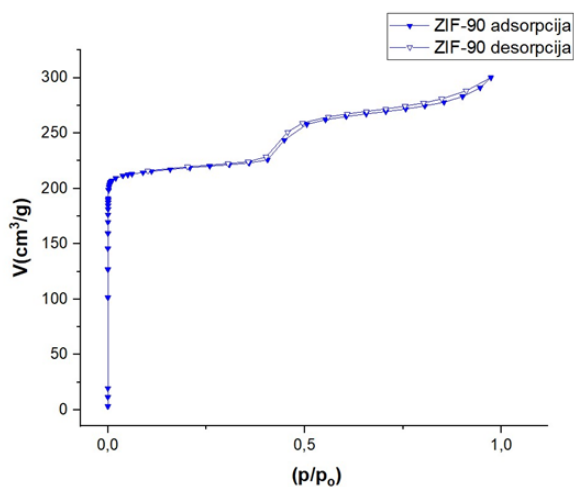
Rentgenski praškovni difraktogram na sliki 17 ustreza referenci SOD topologije (referenca na sliki 24) in potrjuje uspešno sintezo materiala s takšno topologijo, kar ZIF-90 tudi je. Izoterma dušikove fizisorpcije spada pod tip 1, ki vključuje mikroporozne materiale. SEM posnetek vzorca (slika 18) pa pokaže agregirane kristale oblike rombskih dodekaedrov.



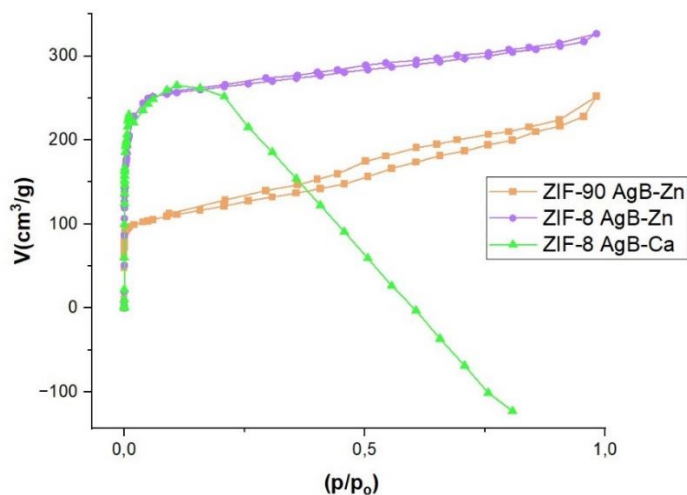
Slika 17: Rentgenski praškovni difraktogram solvotermalnega vzorca ZIF-90



Slika 18: Slika solvotermalnega vzorca ZIF-90 posneta z elektronskim mikroskopom

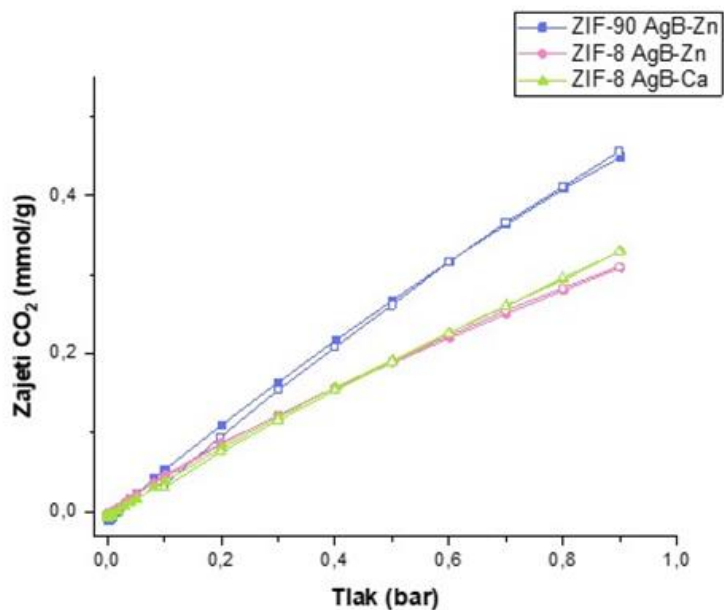


Slika 19: Izoterma dušikove fizisorpcije solvotermalnega vzorca ZIF-90

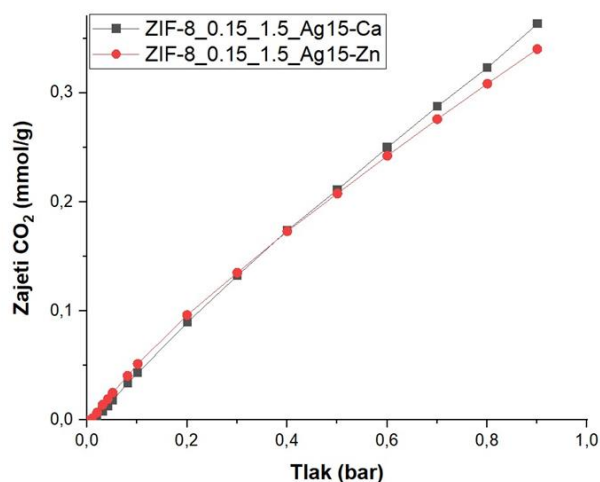


Slika 20: Izoterme dušikove fizisorpcije za alginatne kroglice materialov nastale s sferifikacijo

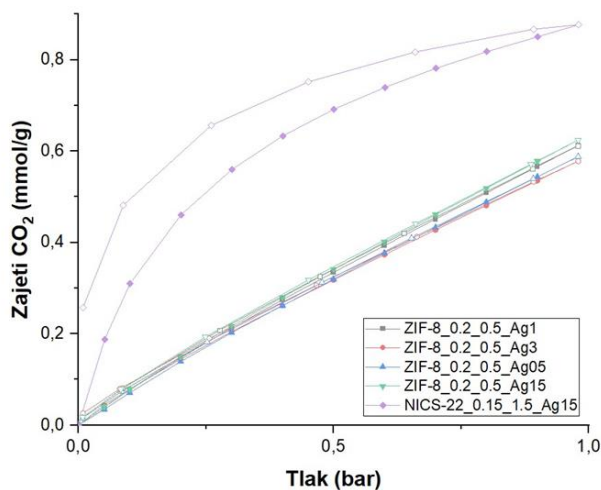
Izoterme dušikove fizisorpcije na sliki 20 so pri oblikovanih kroglicah ohranile tip 1. Za črto, ki prikazuje meritev za ZIF-8 v kalcijevi kopeli, pa meritev ni uspela, saj je bilo zanjo premalo vzorca. Padajoča oblika ne nakazuje na razpad monolita, saj je pri vseh izotermah adsorpcije na sliki 21 možno opaziti, da zajem narašča s tlakom in ne pride do razlike v zmožnosti za zajem CO<sub>2</sub> glede na izbrano kopel (Ca ali Zn).



Slika 21: Izoterme adsorpcije CO<sub>2</sub> za alginatne kroglice materialov nastale s sferifikacijo



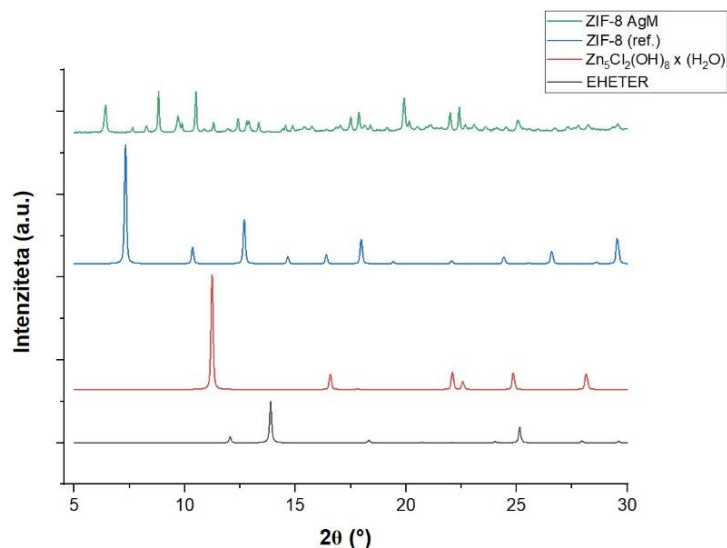
Slika 22: Izoterme adsorpcije CO<sub>2</sub> za kroglice materiala ZIF-8, oblikovane z alginatom s koncentracijo 1,5 g/60 ml, dobljene s sferifikacijo v kalcijevi (siva) in cinkovi kopeli (rdeča).



Slika 23: Izoterme adsorpcije CO<sub>2</sub> za monolite materiala ZIF-8 oblikovani z alginatom koncentracij 1 g/60 ml, 3 g/60 ml, 0,55 g/60 ml in 1,5 g/60 ml, ter monolit materiala NICS-22 oblikovan z alginatom koncentracije 1,5 g/60 ml

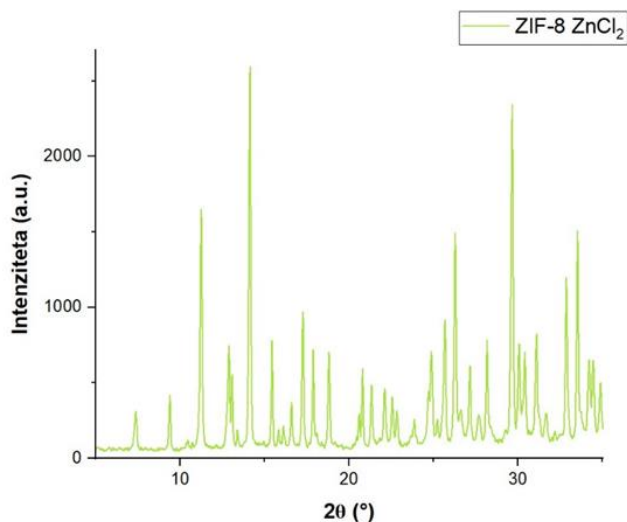
Izoterme na grafu na sliki 23 prikazujejo poskus, pri katerem so bile uporabljene različne koncentracije alginata. Pri tem za vzorce ZIF-8 ne kažejo bistvenih razlik v količini zajetega CO<sub>2</sub> glede na koncentracijo veziva. Vidimo, da vse uporabljene koncentracije tega omogočajo ohranitev sposobnosti zajema in da ta z večjo koncentracijo malenkost upade.



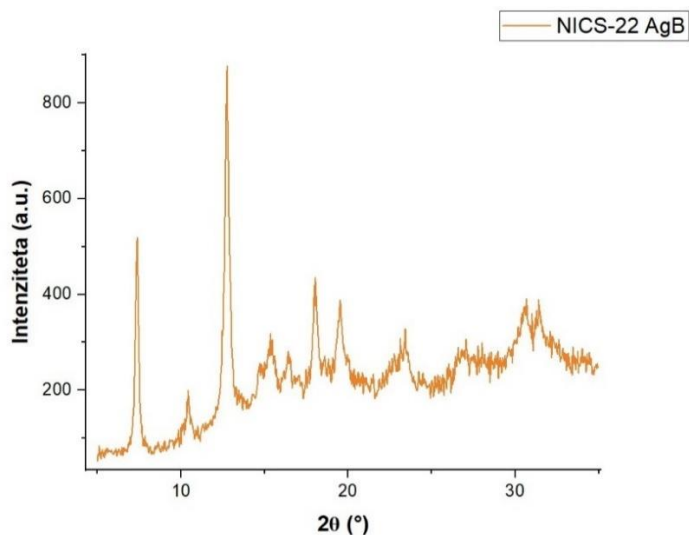


Slika 24: Primerjava rentgenskega praškovega difraktograma alginatnega monolita ZIF-8 z referenčnim rentgenskim praškovnim difraktogramom ZIF-8, EHETROM in  $Zn_5Cl_2(OH)_8 \cdot (H_2O)$  za dokaz prekrystalizacije iz topologije SOD v QTZ

Ko je bil monolit ZIF-8 (emotikon) testiran na rentgenski praškovni difrakciji, je njegov izris (zeleno črta na sliki 24) pokazal pojavitev neznanih kristalnih faz, ki jih je program identificiral kot faze z referenčno kodo EHETER in  $Zn_5Cl_2(OH)_8 \cdot (H_2O)$ , katerih izrise vidimo nižje na istem grafu. Na spodnjem grafu (slika 25) je rentgenski difraktogram neoblikovanega ZIF-8 v cinkovi kopeli, s katerim smo raziskovali vzroke za prej omenjene dodatne vrhove.

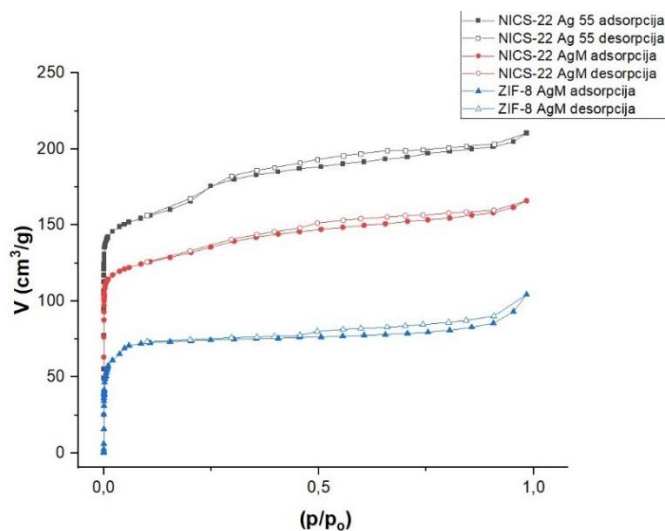


Slika 25: Rentgenski praškovni difraktogram materiala ZIF-8 v raztopini ZnCl<sub>2</sub>.



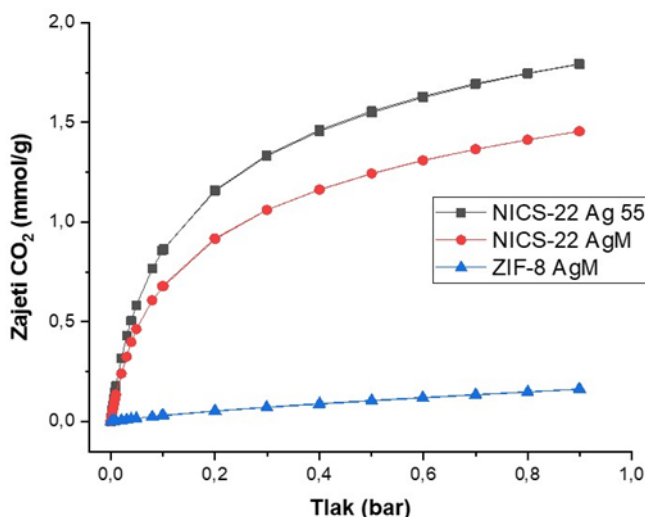
Slika 26: Rentgenski praškovni difraktogram alginatnih kroglic NICS-22

Z rentgenskega praškovega difraktograma alginatnih kroglic NICS-22 (slika 26) je razvidno, da se je SOD topologija prvotnega vzorca tudi po oblikovanju ohranila.



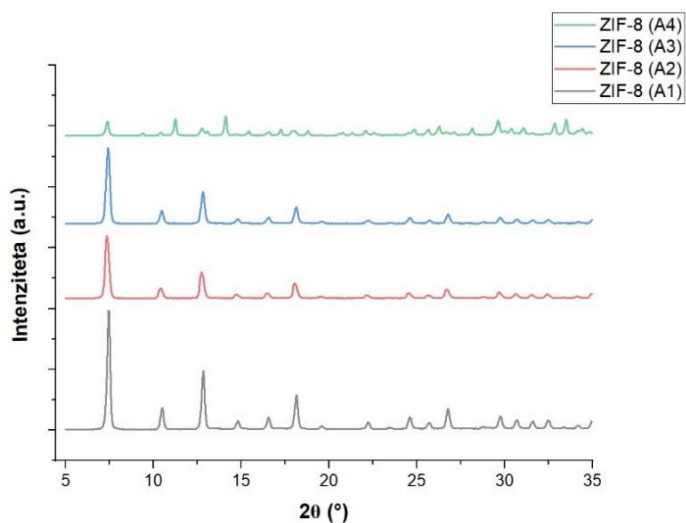
Slika 27: Izoterme dušikove fizisorpcije za materiale oblikovane z alginatom, v vrstnem redu od zgoraj navzdol: a) sferifikacija - kroglice NICS-22 oblikovane z alginatom koncentracije 0,55 g/60 ml, b) monolit NICS-22, c) monolit ZIF-8

Izoterme dušikove fizisorpcije pri monolitih materialov ZIF-8 in NICS-22 ter pri alginatnih kroglicah NICS-22 (na sliki 27) so vse tipa 1, vsi oblikovani materiali so torej ohranili svojo mikroporoznost.

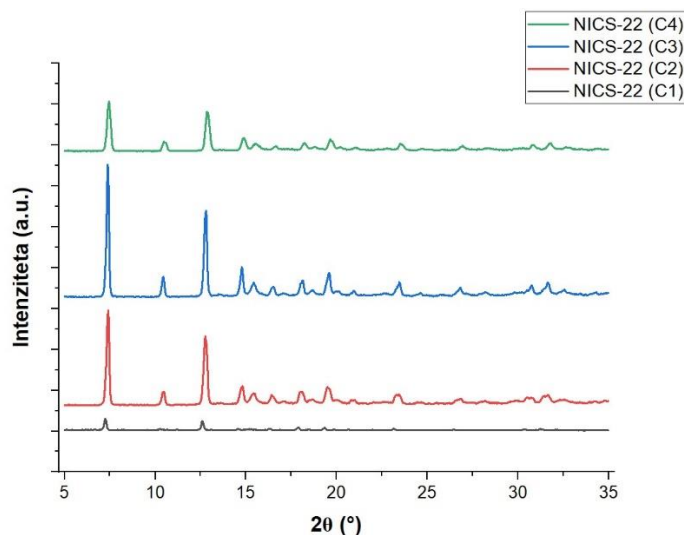


Slika 28: Izoterme adsorpcije CO<sub>2</sub> za materiale oblikovane z alginatom, v vrstnem redu od zgoraj navzdol: a) sferifikacija - kroglice NICS-22 oblikovane z alginatom koncentracije 0,55 g/60 ml, b) monoliti NICS-22, c) monoliti ZIF-8

Z izoterm (na sliki 28) opazimo, da je NICS-22 dobro ohranil sposobnost zajema, da pa je pri ZIF-ovem monolitu prišlo do izgube le-te. Razlog za to je opazen na praškovnem difraktogramu tega monolita, kjer opazimo pojavitve drugih kristalnih faz, ki kažejo na to, da je prišlo do prekrystalizacije v drugo topologijo (slika 24).

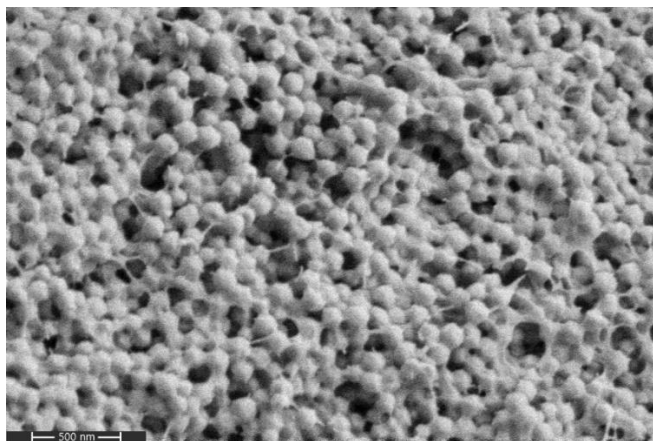


Slika 29: Rentgenski praškovni difraktogrami vzorcev ZIF-8 po oblikovanju z agarjem, pri različnih količinah in gostotah

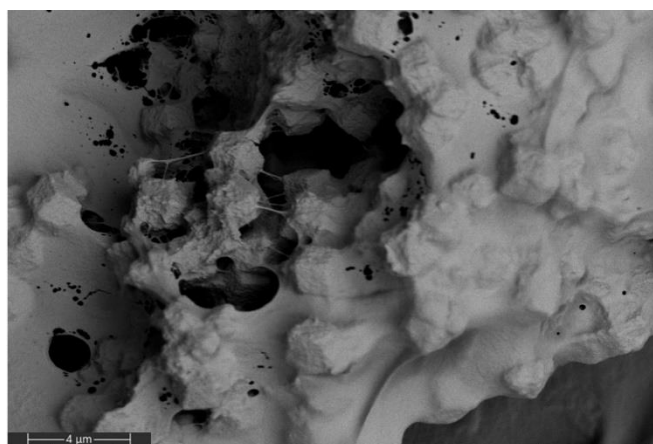


Slika 30: Rentgenski praškovni difraktogrami vzorcev NICS-22 po oblikovanju z agarjem pri različnih količinah in gostotah

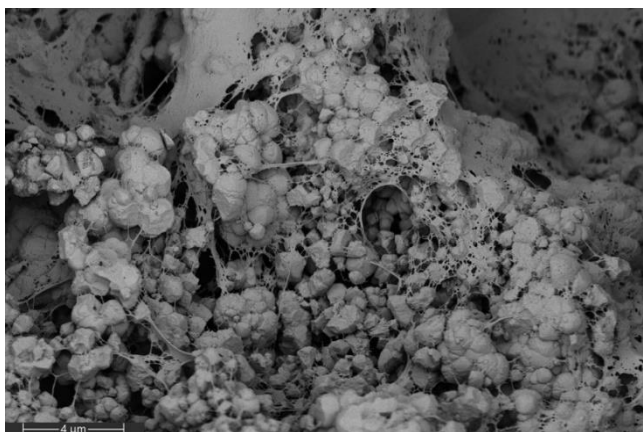
Na rentgenskih praškovnih difraktogramih za NICS-22 in ZIF-8 (sliki 29 in 30) je bila identificirana ustrezna topologija SOD, ki se ohrani tudi s povečujočo se koncentracijo in količino agarja, položaji vrhov namreč ostajajo isti. Opazi se sicer upadanje njihove intenzitete, vendar je to vezano na manjšajočo se količino poroznega materiala v razmerju z agarjem.



Slika 31: Slika agar monolita ZIF-8 (A1) posneta z elektronskim mikroskopom.

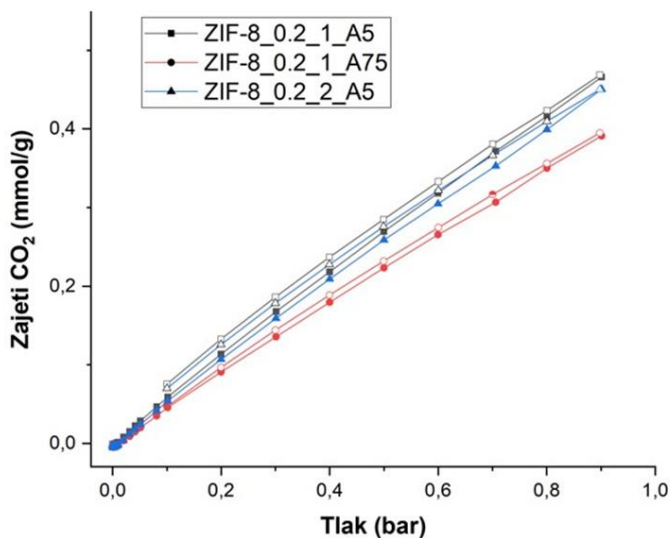


Slika 32: Slika agar monolita ZIF-90 (B1) posneta z elektronskim mikroskopom.

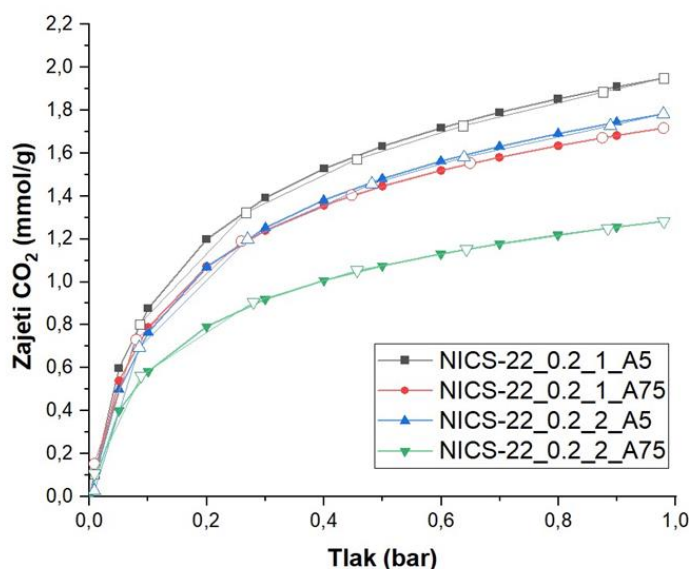


Slika 33: Slika agar monolita NICS-22 (C1) posneta z elektronskim mikroskopom.

Na SEM posnetkih na slikah 31, 32 in 33 so materiali oblikovani z 2 g agarja koncentracije 0,5 g/50 ml. Opazimo, da se agar ovije okoli kristalnih zrn in jih poveže, to pa, kot že omenjeno, ne vpliva na njihovo topologijo ali splošno zmožnost zajema CO<sub>2</sub>, čeprav se količina zajetega plina z večjo koncentracijo agarja manjša, kar je razvidno s slik 34 in 35, ki prikazujeta količino zajetega CO<sub>2</sub> oblikovanih materialov ZIF-8 in NICS-22. Za vzorec ZIF-8, ki je imel največjo količino najbolj koncentriranega agarja, zaradi prezasedenosti strojev ni bilo mogoče opraviti meritev.



Slika 34: Izoterme adsorpcije CO<sub>2</sub> 0,2 g materiala ZIF-8 oblikovanega z agarjem, pri različnih količinah in koncentracijah, po vrsti od zgoraj navzdol: a) 2 g agarja s koncentracijo 0,5 g/50 ml, b) 2 g agarja s koncentracijo 0,75 g/50 ml, c) 4 g agarja s koncentracijo 0,5 g/50 ml.



Slika 35: Izoterme adsorpcije CO<sub>2</sub> 0,2 g materiala NICS-22 oblikovanega z agarjem, pri različnih količinah in koncentracijah, po vrsti od zgoraj navzdol: a) 2 g agarja s koncentracijo 0,5 g/50 ml, b) 2 g agarja s koncentracijo 0,75 g/50 ml, c) 4 g agarja s koncentracijo 0,5 g/50 ml, d) 4 g agarja s koncentracijo 0,75 g/50 ml.

## 5. RAZPRAVA

Za potrditev uspešnosti sintez nanoporoznih materialov pred oblikovanjem smo uporabili dve tehniki: izoterme dušikove fizisorpcije in rentgensko praškovo difrakcijo, pri katerih smo s pomočjo grafov ugotovili ustrezno poroznost materialov. Z rentgensko praškovo difrakcijo pa smo ugotavljali topologijo vzorcev. Kot je videti na sliki se položaji uklonov skladajo z referenčnimi ukloni SOD topologije iz baze podatkov (slika 24). Poleg tega smo posneli še SEM slike, ki lepo prikazujejo kristaliničen izgled sintetiziranih materialov. Na sliki ZIF-8 (slika 12) so kristalna zrna oblike prisekanega oktaedra, na slikah 15 in 18 pa so rombski dodekaedri, ki pripadajo materialoma NICS-22 in ZIF-90, v tem vrstnem redu. Pri slednjih dveh je opaziti večjo aglomeriranost (nekateri delci se medsebojno prekrivajo) kot pri ZIF-8, pri čemer ima NICS-22 najbolj aglomerirane kristale.

Iz dušikovih izoterm, ki so pri vseh materialih tipa 1, razberemo, da je pri vseh prisotna pričakovana mikroporoznost. S pomočjo podatkov iz dušikovih izoterm smo lahko z BET metodo pridobili še vrednosti specifičnih površin (tabela 3), BET izračun smo izvedli kar v programu za izvajanje meritev.

Ker sta pri sferifikaciji z alginatom možni dve različni kopeli, smo morali najprej ugotoviti, ali obe kopeli omogočata ohranjeno poroznost in primerljive rezultate, saj bi tako lahko v prihodnosti uporabljali eno ali drugo glede na razpoložljivost ZnCl<sub>2</sub> in CaCl<sub>2</sub>, nihanja cen teh kemikalij in zahtev posameznega materiala. Ker smo primerljivost med Zn in Ca kopelima ugotovili tako iz podobnih specifičnih površin (tabela 3, ZIF-8) kot iz grafa izoterme adsorpcije CO<sub>2</sub> na sliki 22, kjer smo opazili veliko podobnost med obema izotermama vzorcev sferifikacij ZIF-8 s Ca in Zn, smo za NICS raje uporabljali Ca kopel, da bi se izognili morebitni izmenjavi Ni z Zn.

Poleg primerljivosti različnih kopeli smo morali ugotoviti še ali je poroznost ohranjena pri različnih koncentracijah alginata, kar smo preverjali s poskusom epic. S pomočjo izoterm na

sliki 23 smo ugotovili, ne le da vsi vzorci omogočajo zajem CO<sub>2</sub> temveč tudi to, da so si med seboj tudi podobni, pri čemer si sledijo od najmanj poroznega do najbolj poroznega, v padajočem vrstnem redu po koncentraciji uporabljenega alginata, kjer ima vzorec s koncentracijo 3g/60ml najmanjši zajem. Poleg najmanjšega zajema pa smo ugotovili, da je bil vzorec tudi najbolj krhek, zato smo se pri izdelavi monolitov s ZIF-90 in ZIF-8 odločili za koncentracijo alginata 1g/60 ml.

Z ozirom na to, da je glavni cilj pri oblikovanju ohranitev poroznosti, smo primerjali značilnosti le-te med oblikovanimi in neoblikovanimi materiali. Pri sferifikacijah z alginatom smo glede na obliko izoterm za dušikovo sorpcijo, ki so kot v neoblikovanih materialih tipa 1 ugotovili, da je ohranjena mikroporoznost. Glede na dobljene podatke pa je prikaz z BET metodo izračunanih vrednosti za specifične površine pokazal manj uspešno sliko. Kot kaže spodnja tabela (tabela 3), je pri monolitu ZIF-8 (emotikon) prišlo do velikega padca, kjer se je izgubilo 74 % specifične površine. Razlog za ta padec smo našli v difraktogramu (slika 24), na katerem je z dodatnimi vrhovi prikazana prisotnost neznanih kristaliničnih faz, ki smo jih s primerjavo z bazo podatkov identificirali kot Zn<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>×(H<sub>2</sub>O) in QTZ ZIF fazo iz CCDC pod referenčno kodo EHETER. Sprva smo menili, da je to težavo povzročila še vedno previsoka koncentracija alginata (1 g/60 ml) zato smo za izdelavo monolitov z NICS-22, da bi se zavarovali pred tem pojavom, uporabili nižjo. V hitrem poskusu, kjer smo neoblikovana 0,2 g ZIF-8 namakali v 15 ml ZnCl<sub>2</sub> kopeli za 24 ur, pa smo pomislili tudi na prekristalizacijo kot posledico predolgega namakanja. Rezultat tega poskusa se je pokazal v obliki PXRD izrisa (slika 25), ki je tokrat še bolj izrazito pokazal dodatne vrhove. Da bi izključili možnost, da je za pojav kriva le časovna spremenljivka smo isti ZIF dali še v kalcijevo kopel, tokrat za dlje časa, pri čemer ni prišlo do prekristalizacije. Kar pomeni, da je prekristalizacija kot posledica predolge kopeli verjetno vezana na specifični ZIF.

Vzorec NICS-22 se je na oblikovanje dobro odzval in ni razpadel, kar vidimo po ohranjeni širini vrhov na difraktogramu (slika 26). Kot razvidno v tabeli 3, se je tokrat specifična površina bolje ohranila z izgubo poroznosti, ki znaša le 20 %. Izboljšan zajem z nižjo koncentracijo alginata pri NICS-22 vidimo tudi v grafu na sliki 27, kjer je NICS-22 ohranil značilno obliko Langmuirjeve izoterme tipa 1. Na isti sliki vidimo tudi, da se je uporaba bolj razredčenega alginata obnesla tudi pri sferifikaciji NICS-22, kjer je bila njegova izguba zgolj 10 %, medtem ko je ZIF-8 pri sferifikaciji izgubil 32 % svoje poroznosti.

Tabela 3: Specifične površine neoblikovanih in z alginatom ter agarjem oblikovanih materialov ZIF-8, ZIF-90 in NICS-22

Specifična površina [m <sup>2</sup> /g]	neoblikovan	sferifikacija		monolit
ZIF-8	1566	1068 (Zn)	947 (Ca)	276 (Zn)
ZIF-90	896	427 (Zn)		
NICS-22	663	629 (Ca)		506 (Ca)

Z ZIF-90 smo imeli težave, ki smo jih opazili že pri sferifikaciji v alginatu, kjer zaradi geliranja vzorca po dodatku alginata izvedba sferifikacije v drugi kopeli ni uspela. Težave pa so bile še pri oblikovanju monolita, kjer smo se poskušali na geliranje in grudasto teksturo, odzvati s trenjem v terilnici, kar pa ni uspelo. Predvidevamo, da je geliranje posledica občutljivosti na vodo, pri čemer jo ZIF-90 zaradi hidrofilnosti zajame in spremeni

v snov s teksturo gela. To se sklada z literaturo, kjer je bila občutljivost v vlažnem okolju že opažena (Ortiz et al.). Zaradi te težave smo se v nadaljevanju poskusov z njim osredotočali predvsem na vprašanje ali je njegovo oblikovanje sploh možno, če je v postopku tudi voda. Ker je tudi pri agarju prišlo do težav, smo opazili še to, da pojav ni vezan le na alginat. Predmet nadaljnjih raziskav tako postane tudi vprašanje ZIF-ov, občutljivih na vodo in iskanje bolj univerzalnega, tudi njim primernega načina oblikovanja.

Agar je sicer med izbranimi tehnikami bolj univerzalen, saj pri ZIF-8 ni povzročil prekristalizacije, kot alginat (slike 24). V danem PXRD izrisu opazimo, da so položaji vrhov isti, kar nakazuje, da so vsi vzorci ohranili kristaliničnost in nobeden ni razpadel s tega vidika. Podobno velja tudi za difraktogram NICS-22 (slika 30). Z dodatnim opazovanjem sorpcije CO<sub>2</sub> za NICS oblikovan z agarjem (slika 35) pa ugotovimo, da ima vzorec z največjo količino agarja najmanjšo sposobnost zajema, vzorca z dodanima 2 g 0,75 g/50 ml in 4 g 0,50 g/50 ml koncentriranega agarja pa sta si, kot je bilo pričakovati, precej podobna. Pri vzorcu ZIF-8, ki je imel največjo koncentracijo agarja nam meritev zaradi velike zasedenosti strojev ni uspelo izvesti, sklepamo, da pa bo trend podoben kot pri NICS-22. Meritve niso bile izvedene še na ZIF-90, saj se je izkazalo, da je geliral in je bilo vzorca premalo, kar še poudarja potrebo po nadaljnjih raziskavah na tem področju.

Tudi z upoštevanjem, da je agar bolj univerzalen, s primerjavo alginata in agarja ne pridemo do direktnega odgovora na vprašanje, kateri material je boljši. Oba namreč z ohranjeno poroznostjo zadostita najpomembnejšemu namenu raziskave. Na področju uspešnosti zajema plinov lahko trdimo, če se opiramo na grafa, ki prikazujeta sorpcijo CO<sub>2</sub> za NICS-22 (grafa na slikah 28 in 35), da je agar bolj uspešen. Na njih vidimo, da je pri najbolj uspešnemu vzorcu agarja vsebnost CO<sub>2</sub> dosegla več kot 1,8 mmol/g, medtem ko je pri sferifikaciji v alginatu ta dosegla le malo čez 0,8 mmol/g. Ugotovili smo tudi, da oba načina omogočata prilagajanje specifičnim oblikam, kar najbolj dokazuje lepo nastal monolit ZIF-8. Tudi na tem področju bi lahko rekli, da je agar malenkost boljši. Njegovo oblikovanje namreč ne temelji na procesu taljenja v kopeli, kjer se kot lahko vidimo na sliki 9, oblika lahko popači.

Kljub temu pa ostaja veliko odprtih vprašanj poleg tistega, ki se nanaša na prilagoditev hidrofilnim ZIF-om, če želimo doseči uporabo teh materialov v industriji. Vsi nastali vzorci kažejo bolj ali manj pomanjkljivo mehansko stabilnost, kar bi v industrijskih okoljih z visokim tlakom privedlo do hitrega razpadanja. Oblike z alginatom in ZIF-90 so že po rahlem tresenju razpadle, vzorci z ZIF-8 in NICS-22 pa so pokazali več vzdržljivosti in so se med tresenjem le krušili na robovih. Kljub manjši stopnji krhkosti pa glede na teksturo verjetno ne bi zdržali večjih tlakov. Agar je bil bolj trden od alginatnih vzorcev, a so tudi ti razpadli že pod manjšim pritiskom v terilnici.

## 6. ZAKLJUČEK

Z raziskovanjem smo ugotovili, da je možno oblikovanje zeolitom podobnih MOF-ov z biokompatibilnima polimeroma agar in alginat, tako da se ohrani njihova poroznost ampak, da ta upada skupaj s količino uporabljenega polimera. Pri tem smo iz dobljenih meritev ugotovili še, da je agar pri ohranjanju poroznosti bolj uspešen poleg tega pa ne povzroča prekristalizacije pri ZIF-8, do katere je prišlo pri monolitih z alginatom. Slednji je mehansko manj krhek, prav tako pa nam je uspelo z njim izvesti zapletenejše vzorce, s čimer kaže potencial za praktično uporabo. Za mehansko okrepitev obeh bi bile potrebne nadaljnje



raziskave. Pri alginatu smo s pomočjo primerjav v specifičnih površinah prišli do sklepa, da so rezultati po uporabi Ca in Zn kopeli primerljivi, kar omogoča dodatno fleksibilnost postopka oblikovanja. Pri čemer velja, da je za Zn kopal pri ZIF-8 pomemben čas namakanja, in sicer bi bilo potrebno monolit odstraniti, takoj ko smo prepričani, da se je v celoti odtajal. To postavlja vprašanja pri določanju tega časa za večje monolite in odpira vrat novim poskusom, da bi zanesljivo potrdili vzroke za prekristalizacijo in našli načine, da bi se pojavu in veliki izgubi sorpcijske površine, ki jo prinese izognili.

Vprašanje, ki še ostaja odprto se nanaša tudi na ZIF-90, potrebno bi bilo raziskati kako procesi z agarjem in alginatom vplivajo na druge hidrofilne MOF-e, ter ugotoviti ali je pretirano »geliranje« zanesljivo posledica hidrofilne zgradbe, potem pa še raziskati prilagoditve, ki bi bile za njih potrebne pri oblikovanju z biokompatibilnimi materiali in ali bi to sploh bilo možno, na tak cenovno ter materialno ugoden način, da bi njihova uporaba v industriji še imela smisel.

V osrčju prihodnjih raziskav bo verjetno tudi prizadevanje za izboljšanja mehanske vzdržljivosti oblikovanih materialov, ki bi bili zmožni dlje časa opravljati svojo nalogo v visokotlačnem industrijskem okolju. Ker je ravno na tem področju alginat pokazal boljše možnosti za rešitve, je podrobnejša raziskava prekristalizacije, lastnosti, ki ga dela manj univerzalnega, še toliko bolj pomembna.

## 7. LITERATURA

1. ABEBE, Buzuayehu et. Al., Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 5.dec., let. 08, št. 04. DOI 10.4236/jeas.2018.84012.
2. ABID, Hussein Rasool et al., 2024. Physicochemical characterization of metal organic framework materials: A mini review. *Heliyon*. let. 10, št. 1 DOI 10.1016/j.heliyon.2023.e23840.
3. ABRAHAM, Adiam et al., 2018. Extraction of Agar and Alginate from Marine Seaweeds in Red Sea Region. *International Journal of Marine Biology and Research*, 23.aug., let. 3, št. 2, str. 3-4. ISSN 2475-4706
4. ALHASHEM, Hussain et al., 2023a. Effective Strategy toward Obtaining Reliable Breakthrough Curves of Solid Adsorbents. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 18. jan., let. 16, št. 4, str. 5093-5194. DOI 10.1021/acsmi.3c15859.
5. BANERJEE, Rahul et al., 2008. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO<sub>2</sub> Capture. *SCIENCE*. 15. feb., let. 319, št. 939, str. 940-942. ISSN 1095-9205
6. BI, Decheng et al., 2022. Potential Food and Nutraceutical Applications of Alginate: *A Review*. *MDPI*, 4.sep., let. 20, št. 564, str.8-11. DOI 10.3390/md20090564.
7. EDDAOUDI, Mohamed, 2005. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. *Journal of the American Chemical Society*, 10.sep., let. 127, št. 40 ISBN 1-4020-2302-2.
8. LISAC, Tjaša, 2020, Kationska izmenjava v strukturah kovinsko-organskih materialov za zajemanje plinov [na spletu]. Magistrsko delo. [Dostopano 21. februar 2024]. Pridobljeno s: <https://repositorij.unilj.si/IzpisGradiva.php?lang=slv&id=118619>
9. LIU, Xiao Min, XIE, Lin Hua and WU, Yufeng, 2020. Recent advances in the shaping of metal-organic frameworks. *Royal Society of Chemistry. Inorganic Chemistry Frontiers*, 7. aug., let 7, št. 15, str. 2848-2852 DOI 10.1039/c9qi01564g.
10. ORTIZ, Aurélie U et al., 2014. What Makes Zeolitic Imidazolate Frameworks Hydrophobic or Hydrophilic? Impact of Geometry and Functionalization on Water Adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20.dec, let. 16, št. 21, str. 9942-9943
11. PHAN, Anh et al., 2010b. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Accounts of Chemical Research*, 6.apr., let. 43, št. 1, . 58–67. DOI 10.1021/ar900116g.
12. *SEM SEM Scanning Electron Microscope A To Z*. Jeol USA <https://www.jeolusa.com/RESOURCES/Electron-Optics/Documents-Downloads/scanning-electron-microscope-a-to-z-basic-knowledge-for-using-the-sem> Pridobljeno dne 15-2-2024
13. ŠKRJANC, Aljaž et al., 2023. Carbonyl-Supported Coordination in Imidazolates: A Platform for Designing Porous Nickel-Based ZIFs as Heterogeneous Catalysts. *Small*, 5. oct., let. 20, št. 6, str. 1-7. ISSN 16136829
14. THOMMES, Matthias et al., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 30. apr., let. 87, DOI 10.1515/pac-2014-1117.
15. LISAC, Tjaša, 2020, Kationska izmenjava v strukturah kovinsko-organskih materialov za zajemanje plinov [na spletu]. Magistrsko delo. [Dostopano 21 februar 2024]. Pridobljeno s: <https://repositorij.uni-lj.si/IzpisGradiva.php?lang=slv&id=118619>

16. WANG, Haoze et al., 2022. Large Cages of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts of chemical research*, 16.feb., let. 55, št. 5, str. 707-721, DOI 10.1021/acs.accounts.1c00740.
17. Welcome to the United Nations: Climate action URL: <https://www.un.org/en/climatechange/science/climate-issues>
18. WANG, Xiuqi et al., 2023. Assessment of the environmental impact of agar, alginate, and gellan gum carbohydrate gum macro beads biodegradation in a simulated agricultural field system. *Environmental Technology and Innovation*, 27. jan., let. 30, str. 7, DOI 10.1016/j.eti.2023.103034.
19. YANG, Yu et al., 2017. Hierarchically porous materials: synthesis strategies and structure design. *Chemical Society Reviews*, 1.dec., let. 46, št. 2, str. 481- 558, DOI 10.1039/C6CS00829Aï.
20. VODLAN, Katja, 2022, Napredni pristopi sinteze zeolitom podobnih imidazolatov ter njihova karakterizacija [na spletu]. Magistrsko delo. [Dostopano 2 marec 2024]. Pridobljeno s: <https://repozitorij.uni-lj.si/IzpisGradiva.php?lang=slv&id=138976>