

Metalo-organske mreže i njihovi kompoziti kao potencijalni fotokatalizatori

Vrdoljak, Bernarda

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:359607>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Bernarda Vrdoljak

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja **Bernarda Vrdoljak**

Predala je izrađen završni rad dana: 18. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Vesna Tomašić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Stanislav Kurajica, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 21. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Bernarda Vrdoljak

**METALO-ORGANSKE MREŽE I NJIHOVI
KOMPOZITI KAO POTENCIJALNI
FOTOKATALIZATORI**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Vesna Tomašić

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2023.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Vesni Tomasić na iznimnom mentorstvu, pomoći u oblikovanju rada, susretljivosti, konstruktivnim savjetima i razumijevanju tijekom izrade ovog rada. Također, zahvaljujem se svojim roditeljima, kao i cijeloj široj obitelji i prijateljima na moralnoj podršci i dobrim savjetima tijekom cijelog procesa istraživanja i oblikovanja rada, ali i tijekom cijelog preddiplomskog studija.

SAŽETAK

Intenzivan razvoj industrije rezultira sve većim količinama onečišćujućih tvari, što se negativno odražava na kvalitetu života, kako ljudi, tako i kompletnog živog svijeta. Kako bi se ublažili ili riješili navedeni problemi, primjenjuju se različiti pristupi koji su pokazali stanovite učinke u zaštiti prirode. U novije vrijeme nameće se potreba za novim iskoracima koji će biti ekološki i procesno učinkovitiji, ali i ekonomski isplativiji od do sada primjenjivanih tehnologija. Primjer takvog iskoraka odnosi se na razvoj metalo-organskih mreža i na njima utemeljenih kompozitnih materijala, koji se u posljednjih dvadeset godina sve češće primjenjuju pri rješavanju problema vezanih uz zaštitu okoliša. U dosadašnjoj praksi MOF-ovi su se pokazali kao jako dobri i učinkoviti adsorbensi i potencijalni fotokatalizatori. Budući da su po svom sastavu vrlo kompleksni, podložni su dodatnim istraživanjima i daljnjim izmjenama kako bi se što učinkovitije primjenjivali u različitim područjima.

U ovom radu opisane su osnovne značajke MOF-ova i njihovih kompozita, navedeni su postupci njihove sinteze i mogućnosti njihove dodatne modifikacije. Također su opisana potencijalna područja primjene navedenih naprednih materijala, s posebnim naglaskom na primjenu u fotokatalizi.

Ključne riječi: fotokataliza, metalo-organske mreže (MOF), sinteza MOF-a, modifikacija MOF-a

ABSTRACT

Intensive industry development results in increasing amounts of pollutants, which has a negative impact on the quality of life of both people and the entire living world. In order to alleviate or solve the mentioned problems, different approaches are applied that have shown certain effects in protecting nature. In recent times, there is a need for new steps that will be more ecologically and procedurally efficient, but also more economically profitable than technologies that are applied so far. An example of such a step forward refers to the development of metal-organic networks and composite materials based on them, which in the last twenty years are increasingly used to solve problems related to environmental protection. In practice so far, MOFs have proven to be good and efficient photocatalysts. Since they are complex substance by their composition, they are subject to additional research and further modification in order to be effectively applied in the widest possible area.

In this paper, the basic features of MOFs and their composites are described, the procedures for their synthesis and the possibilities of their additional modification are listed. The potential areas of application of the mentioned advanced materials are also described, with special emphasis on the application in photocatalysis.

Keywords: photocatalysis, metal-organic frameworks (MOF), MOF synthesis, MOF modification

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Fotokataliza	3
2.2. Fotokatalizatori	3
2.3. Metalo-organske mreže	4
2.3.1. Sinteza metalo-organskih mreža	5
2.3.2. Pročišćavanje i/ili aktivacija MOF-ova	11
2.3.3. Modifikacija metalo-organskih mreža	12
2.3.4. Klasifikacija metalo-organskih mreža	15
3. RASPRAVA I PERSPEKTIVNI DIO	17
3.1. Odabrani primjeri primjene fotokatalitičkih metalo-organskih mreža kao fotokatalizatora	17
3.2. Završni osvrt na područja primjene metalo-organskih mreža.....	23
4. ZAKLJUČAK	26
5. POPIS LITERATURE.....	27
ŽIVOTOPIS	32

1. UVOD

Ljudski utjecaji i kontinuirano zanemarivanje okoliša doveli su do onečišćenja cjelokupnog planeta Zemlje, a ponajviše vodenog ekosustava. Uvidom u povijest može se uočiti da je intenzivna industrijalizacija dovela do povećanja iskorištavanja vode u brojnim industrijskim procesima. Istodobno s industrijskim razvojem povećavala se količina otpadnih procesnih tokova koji su ljudskim nemarom nekontrolirano ispuštani u vodene tokove. Shodno tome, prednosti koje je ostvarilo čovječanstvo industrijskim razvojem istovremeno je imalo negativne učinke na okoliš, kao i na ljudsko zdravlje, kvalitetu života i održivost ekosustava.

Tijekom povijesti razvijani su i primjenjivani različiti postupci i tehnologije pročišćavanja i smanjenja neželjenih emisija u okoliš. U novije vrijeme sve veću pozornost privlače napredni oksidacijski procesi (engl. *advanced oxidation processes*, AOP) koji uključuju različite kemijske, fotokemijske, katalitičke i fotokatalitičke procese. Heterogeni fotokatalitički procesi podrazumijevaju prisutnost fotokatalizatora velike fotoaktivnosti koji apsorbiraju zračenje te sudjeluju u fotokemijskim reakcijama zahvaljujući brzom nastajanju visoko reaktivnih radikala. Kako bi fotokatalizator bio učinkovit, mora imati zadovoljavajuće fizičko-kemijske značajke, treba biti stabilan, inertan te otporan na fotokoroziju. Njihova važna odlika je i velika oksidacijska sposobnost, a pri samom izboru važno je obratiti pozornost na ekološku i ekonomsku prihvatljivost.

Jedan od najčešće izučavanih i primjenjivanih fotokatalizatora je titanijev dioksid, TiO_2 . Fotokatalitička aktivnost suspendiranog TiO_2 ovisi o fizičko-kemijskim značajkama kao što su kristalna i porozna struktura, specifična površina, udaljenost između energijskih vrpca (energijski procjep), dimenzije čestica, koncentracija površinskih hidroksilnih skupina i dr. Važan utjecaj na učinkovitost fotokatalitičkog procesa imaju intenzitet zračenja i pripadajuće valne duljine pri kojima dolazi do fotoinducirane pobude (fotoaktivacije), početne koncentracije i vrste onečišćujućih tvari, koncentracije katalizatora, sadržaj kisika, prisutnost ostalih tvari, prisutnost oksidansa/akceptora elektrona, pH vrijednost otopine i izvedba fotoreaktora. Nadalje, i sam način primjene TiO_2 (suspendiran u otopini ili imobiliziran na odgovarajući nosač) utječe na njegovu učinkovitost tijekom fotokatalitičke razgradnje.

Zbog široke zabranjene zone (ili energijskog procjepa) TiO_2 uglavnom apsorbira fotone ultraljubičastog (UV) zračenja. Kako Sunčeva svjetlost sadrži vrlo mali udio UV zračenja, istraživanja u ovom području usmjerena su na modifikaciju TiO_2 s ciljem pomicanja njegovog radnog područja iz UV u vidljivi dio elektromagnetskog spektra, kao i na razvoj kompozitnih i ostalih materijala s potencijalnom fotokatalitičkom aktivnošću u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra.

U novije vrijeme istraživanja su usmjerena na pripremu kompozitnih fotokatalizatora koji se dobivaju različitim postupcima, npr. kombiniranjem TiO_2 i drugih poluvodičkih materijala s različitim metalnim oksidima i drugim materijalima (kako oksidnim, tako i neoksidnim kao što su CdS, CdSe, GaP), kombiniranjem s ugljikovim materijalima (ugljkove nanocijevi (CNT), grafen i grafenov oksid (GO) i dr.) te izradom tzv. templatiranih kompozita [1,2,3,4,5]. U skupinu tzv. templatiranih kompozita ubrajaju se fotokatalizatori koji se dobivaju kombiniranjem postojećih materijala fotoaktivnih u vidljivom području sa zeolitnim i mezoporoznim materijalima te metalo-organskim mrežama (engl. *metal organic frameworks*, MOFs), pri čemu se mogu iskoristiti komplementarne prednosti različitih materijala. Metalo-organske mreže imaju brojne prednosti u odnosu na uobičajene materijale zbog velike specifične površine i poroznosti te zbog činjenice da su ekonomski prihvatljivi i prikladni za modificiranje primjenom različitih postupaka što otvara prostor za brojne mogućnosti njihove potencijalne primjene.

Jedinstvene strukturne značajke metalo-organskih mreža u zadnja dva desetljeća privlače pozornost brojnih istraživača, posebno zbog njihovih povoljnih adsorpcijskih značajki, kao i potencijalne primjene u području heterogene fotokatalize. Shodno tome, cilj ovog rada jest dati uvid u osnovne fizičko-kemijske značajke MOF-ova, opisati postupke sinteze i karakterizacije uobičajenih predstavnika MOF-ova, kao i njihovih kompozita. Trenutno je poznato više od 20 000 različitih MOF-ova, ali s obzirom na brojna istraživanja, ta brojka će zasigurno kontinuirano rasti, čime će se otvarati i nove mogućnosti njihove primjene [6].

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Fotokataliza

U prošlosti je bilo više pokušaja definiranja pojma "fotokataliza". Jedna od komisija Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiju (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) definirala je fotokatalizu kao "katalitička reakcija koja uključuje apsorpciju svjetlosti od strane katalizatora" [7]. Fotokataliza se može smatrati produžetkom katalize, odnosno katalitičkom reakcijom u koju su uključeni fotoni, a provodi se jedino u prisutnosti fotokatalizatora i fotona dovoljno visoke energije [8]. Predstavlja učinkovitu tehniku koja se koristi za uklanjanje onečišćavala iz otpadnih voda, koja imaju negativne učinke na vodeni svijet i okoliš. Ukoliko se fotokatalitički proces zasniva na primjeni prirodnog ili simuliranog sunčevog zračenja, to uključuje pretvorbu sunčeve energije u kemijsku energiju, što se smatra korisnim za postizanje održive proizvodnje. Solarna ili sunčeva energija je neograničen, prirodno dostupan, obnovljivi izvor koji daje puno više energije od ukupne količine koju ljudi godišnje generiraju u energetske sustavima. [9,10]. Primjena fotokatalitičkih procesa u zaštiti okoliša još uvijek je u začecima te pobuđuje stalan interes znanstvene i stručne javnosti. Može se očekivati da će u skoroj budućnosti fotokatalitički procesi, koji se smatraju naprednim oksidacijskim procesima, imati sve važniju ulogu u ukupnoj strategiji zaštite okoliša [11].

2.2. Fotokatalizatori

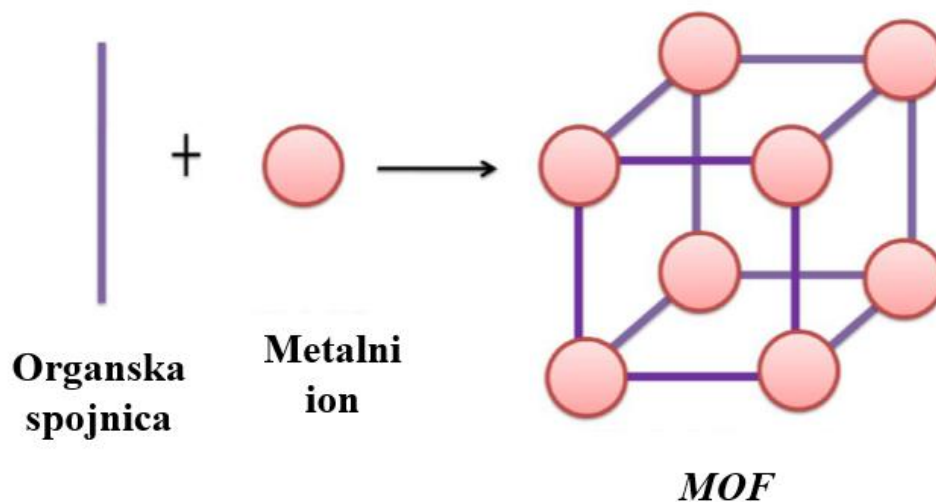
Pojam **fotokatalizator** predstavlja tvar koja najprije apsorbira kvant svjetlosti, a zatim u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim reakcijama pri čemu nastaju odgovarajući međuprodukti i produkti [12]. Temeljna razlika između običnog katalizatora i fotokatalizatora jest u tome da se obični katalizator aktivira toplinom, dok se aktivacija fotokatalizatora provodi apsorpcijom fotona odgovarajuće energije [13]. Primjena odgovarajućeg fotokatalizatora ovisi o nekoliko parametara: veličini čestica fotokatalizatora, energiji zabranjene zone, aktivnoj površini te njegovim fizikalnim i kemijskim značajkama. Poželjno je da fotokatalizator posjeduje visoku fotoaktivnost, biološku i kemijsku inertnost, mehaničku i toplinsku stabilnost te da bude otporan na koroziju. Također, treba biti pogodan za

aktiviranje apsorpcijom zračenja vidljivog dijela elektromagnetskog spektra i/ili UV zračenja te treba biti ekonomski i ekološki prihvatljiv [14].

Istraživanja u novije vrijeme uključuju primjenu različitih nanomaterijala i njihovih kompozita poput TiO₂, ugljikovih nanocijevi (CNT), Ag, SnO₂, ZnO, nanočestica zlata i grafena. Upotreba takvih materijala preporučena je kao učinkovita, isplativa i ekološki prihvatljiva zamjena postojećim materijalima u smislu očuvanja resursa i sanacije okoliša. Ipak, primjena nanomaterijala ima brojne nedostatke kao što su komplicirani procesi sinteze (koji uzrokuju visoke troškove proizvodnje), ograničeno pH područje s obzirom na potencijalnu primjenu, nezadovoljavajuća fizikalno-kemijska stabilnost, niska sposobnost recikliranja i ponovne uporabe, osjetljivost na učinke interferencije i dr. Posljednjih godina, visoko uređene strukturne i porozne kristalne metalo-organske mreže prepoznate su kao potencijalna nadopuna za prevladavanje tehničkih ograničenja vezanih uz konvencionalne porozne materijale i ostale nanomaterijale koji se primjenjuju u zaštiti okoliša. Osnovne značajke takvih materijala su: širok raspon potencijalne primjene, jednostavna izvedba, jednostavno rukovanje. Također, ne nastaju toksični sekundarni proizvodi i olakšana je ponovna primjena ukoliko se koriste kao adsorbensi [15].

2.3. Metalo-organske mreže

Početkom 2000. godine sintetiziran je materijal koji se po svojim iznimnim karakteristikama izdvojio od dotadašnjih postojećih poroznih kristalnih materijala, a pripada skupini relativno novih struktura poznatih pod nazivom metalo-organske mreže (*engl. metal-organic framework*, MOF) [16]. MOF-ovi su kristalne strukture s velikom poroznošću. Specifična površina MOF-ova kreće se od 1 000 do 10 000 m²/g, što je znatno veće od specifične površine tradicionalnih poroznih materijala kao što su zeoliti [17]. Građeni su od metalnih iona povezanih spojnica (premošćujući ligandi)(*engl. linker*), kako je prikazano na slici 1 [18].



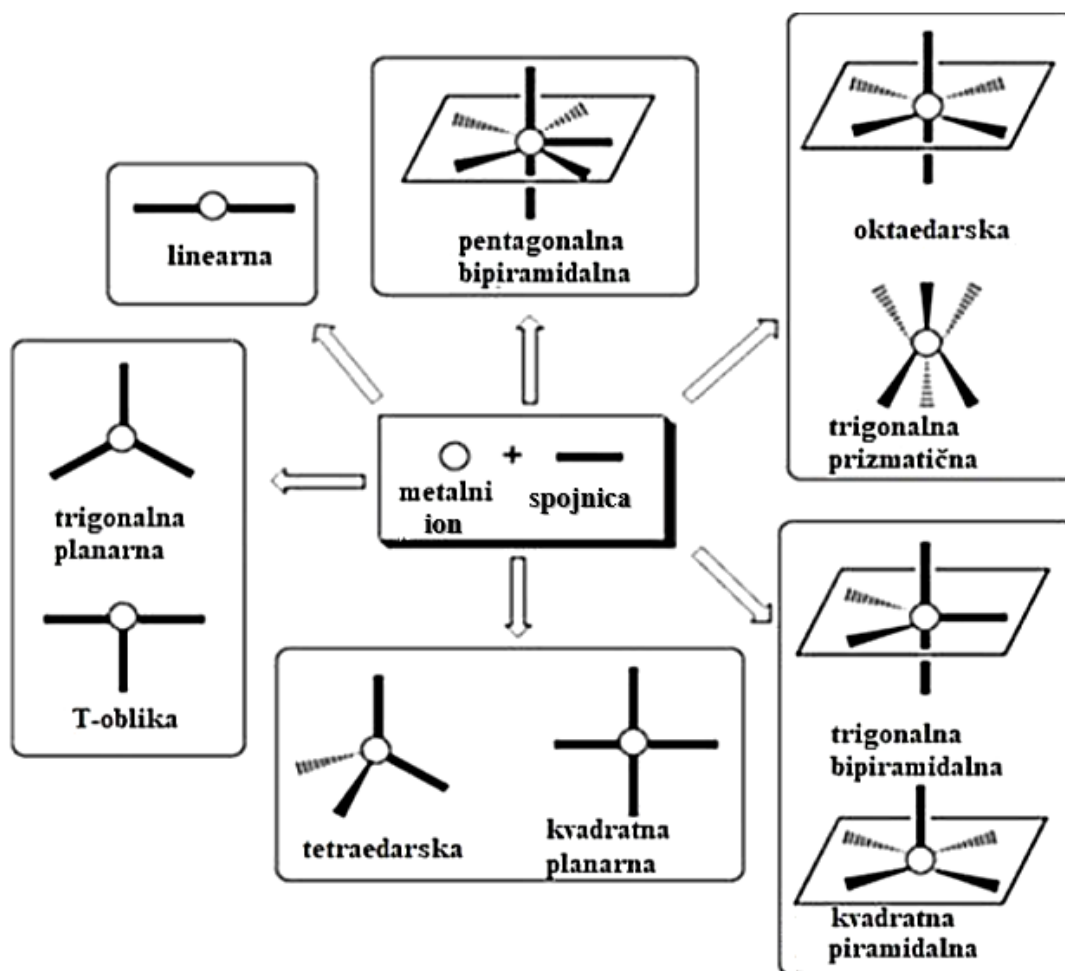
Slika 1. Uobičajena struktura metalo-organskih mreža (*MOF*) (preuzeto i preuređeno prema [19])

Zbog izuzetno velike specifične površine, velikog broja karakterističnih pora, male gustoće i velike stabilnosti značajno se razlikuju od uobičajenih poroznih materijala koji se primjenjuju u praksi. Otkriće ovakvih materijala predstavlja velik iskorak u području prirodnih znanosti te znanosti o materijalima [18].

2.3.1. Sinteza metalo-organskih mreža

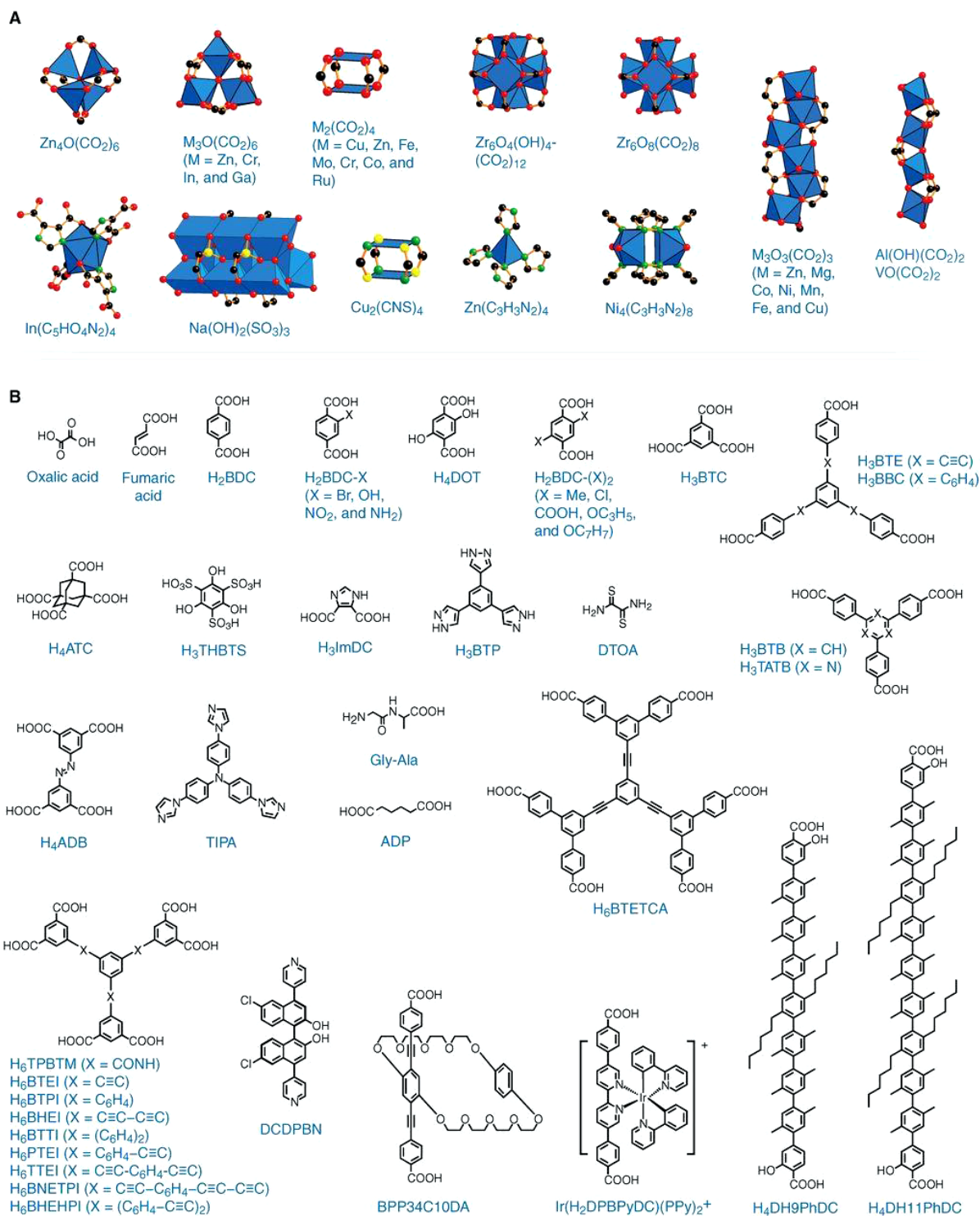
Metalo-organske mreže specifični su materijali koji predstavljaju savršenu poveznicu između anorganske i organske kemije. Najprije su sintetizirani kombinacijom iona metalnih klastera i organskih spojnica zahvaljujući jakim vezama (retikularna sinteza) kako bi se izgradila otvorena kristalna mreža s trajnom poroznošću [19]. Retikularna sinteza podrazumijeva slaganje molekula u unaprijed određene strukture, najčešće mreže povezane jakim vezama [20].

Kao anorganska komponenta u strukturi MOF-ova najčešće se primjenjuju prijelazni metali koji im daju različitu geometriju kao što su linearna, *T*- ili *Y*- oblika, tetraedarska, kvadratna planarna, kvadratna piramidalna, trigonalna bipiramidalna, oktaedarska, trigonalna prizmatična ili pentagonalna bipiramidalna (slika 2) [21].



Slika 2. Različite geometrije prijelaznih metala (preuzeto i prilagođeno prema [21])

Ključni uvjeti za dizajniranje MOF-ova su promišljeni izbor anorganskih metalnih iona u sekundarnim građevnim jedinicama (engl. *secondary building units*, SBUs), organskih spojnica i metalnih čvorova, ali i odgovarajućih reakcijskih uvjeta. MOF-ovi se općenito izrađuju povezivanjem metalnih iona organskim spojnica u svrhu nastajanja dugačkih 1D, 2D ili 3D koordinacijskih mreža. Cilj je objediniti dobra fizička svojstva i kemijsku funkcionalnost, što je moguće postići zahvaljujući neograničenom broju kombinacija metala i liganada. Slika 3 prikazuje različite anorganske sekundarne građevne jedinice uz pripadajuće organske spojnice koje se obično koriste pri sintezi MOF-ova [22].



Slika 1. Anorganske sekundarne građevne jedinice (A) i organski poveznici (B) koji se obično koriste u MOF sintezi (preuzeto i prilagođeno prema [22])

Jačina veze metal-spojnica utječe na termičku stabilnost MOF-ova u različitim radnim sredinama. Stoga se i stabilnost odgovarajućeg MOF-a može procijeniti određivanjem jačine veza unutar njegove strukture. Općenito, MOF-ovi se sintetiziraju u jednom stupnju (engl. *one-pot synthesis*), što je izvediva i učinkovita tehnika, a moguće je zadržati funkcionalnost metalo-organske mreže jer organska spojnica ostaje nepromijenjena. Iako postoji velik interes za stabilne MOF-ove, inertne veze metal-spojnica predstavljaju značajan izazov tijekom pripreme. Proces kristalizacije zahtijeva ravnotežu procesa nastajanja kristala i njihovog otapanja kako bi se omogućila zadovoljavajuća reorganizacija strukture ili popravak mogućih oštećenja. Međutim, jake koordinacijske veze u stabilnim MOF-ovima teško je razdvojiti tijekom procesa rasta. Izravna sinteza stabilnih MOF-ova primjenom mješavine metalnih soli i organskih spojnica često rezultira brzim taloženjem. Konvencionalna metoda sinteze podrazumijeva provedbu procesa u tekućoj fazi. Produkt reakcije se potom filtrira i suši isparavanjem pri čemu se dobiva odgovarajući MOF [23]. Najpoznatiji postupci sinteze predočeni su na slici 4.



Slika 4. Pregled potencijalnih metoda sinteze MOF materijala (preuzeto i prilagođeno prema [24])

Hidrotermalna/solvotermalna sinteza

Za sintezu MOF-ova najčešće se primjenjuje hidrotermalna/solvotermalna sinteza (engl. *hydrothermal/solvothermal synthesis*) koja se zasniva na metodi konvencionalnog električnog grijanja. Solvotermalna sinteza predstavlja heterogenu reakciju u nevodenom, a hidrotermalna u vodenom zatvorenom sustavu [25]. Do taloženja i kristalizacije dolazi odmah nakon zagrijavanja smjese metalnog iona i organske spojnice u prisustvu otapala. Dobiveni produkt se filtrira i suši, dok se otapalo reciklira i koristi za sljedeći proces [26].

U solvotermalnim reakcijama koriste se jako topljiva organska otapala poput dimetil formamida, dietil formamida, acetonitrila, acetona, etanola ili metanola. Kako bi se izbjegli problemi povezani s različitom topljivošću početnih reagensa, koriste se i mješavine različitih otapala. Solvotermalna sinteza može se provesti pri različitim temperaturama. Pri nižim temperaturama mogu se koristiti uobičajene staklene posude (viale), dok se sinteza pri temperaturama višim od 130 °C općenito provodi u šaržnim reaktorima (autoklavima) malog volumena koji su obloženi teflonom [22]. Temperatura i vrijeme reakcije utječu na kristaliničnost, veličinu pora i specifičnu površinu produkta. Ove sinteze obično zahtijevaju dugo vrijeme reakcije za optimalnu kristalizaciju (čak i do nekoliko dana [27]).

Mikrovalna sinteza

Mikrovalna sinteza (engl. *microwave synthesis*) zasniva se na interakciji elektromagnetskih valova valnih duljina od 1 do 300 mm i jako pokretnih električnih naboja. Mikrovalovi brzo i jednoliko zagrijavaju tekuću fazu, što ujedno pogoduje brzom sintezi MOF-ova [28]. Izuzev kraćeg vremena sinteze u odnosu na spomenutu solvotermalnu metodu, mikrovalno zagrijavanje također rezultira većom kristaliničnošću, razvojem porozne teksture, smanjenjem veličine čestica i boljom kontrolom morfologije [22].

Sonokemijska sinteza

U sonokemijskoj sintezi (engl. *sonothermal synthesis*), reagensi se kemijski mijenjaju djelovanjem intenzivnog ultrazvučnog zračenja (20 kHz–10 MHz). Ultrazvuk proizvodi kemijske i/ili fizičke transformacije kavitacijom, što podrazumijeva stvaranje i rast malih mjehurića u tekućoj fazi. Pucanjem mjehurića nastaju lokalne vruće točke kratkog životnog

vijeka s visokom temperaturom i tlakom, koje stvaraju homogene nukleacijske centre te skraćuju vrijeme kristalizacije, čime nastaju manje i homogene kristalne čestice [22].

Sinteza sporim isparavanjem

Sinteza sporim isparavanjem (engl. *slow evaporation*) ne zahtijeva vanjski izvor energije. Proviđi se pri sobnoj temperaturi što rezultira značajno duljim vremenima sinteze u odnosu na ostale metode. Početna otopina postupno se koncentrira polaganim isparavanjem otapala. U nekim slučajevima se koristi mješavina otapala kako bi se povećala topljivost reagensa i ubrzao proces isparavanja otapala nižeg vrelišta [22].

Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijska sinteza (engl. *mechanochemical synthesis*) zasniva se na primeni mehaničke sile koja omogućuje izmjenu komponenata i provođenje kemijskih reakcija bez prisutnosti organskog otapala, što je ekološki prihvatljivo [29].

Elektrokemijska sinteza

Elektrokemijska sinteza (engl. *electrochemical synthesis*) ne zahtijeva uporabu metalnih soli u otopini i omogućuje kontinuiranu proizvodnju MOF-ova, što predstavlja glavnu prednost u industrijskim procesima. Nadalje, ova metoda omogućuje izravnu sintezu tankih filmova MOF-a na odgovarajućim površinama pri nižim temperaturama, smanjujući pritom učinke pucanja filma uočene primjenom drugih metoda. Najviše proučavana metoda elektrosinteze je anodno otapanje pri čemu se kao izvor metalnih iona koristi elektroda. Otapanjem anode, metalni ioni dolaze u reakcijsku smjesu u kojoj se nalaze otopljeni ligand i elektrolit te se na taj način izbjegava nastajanje aniona tijekom reakcije čime započinje kontinuirani proces proizvodnje velike količine metalo-organskih mreža [22]. Neka otapala (akrilonitril, akrilati itd.) reduciraju se brže i njihovim dodatkom u malim količinama rješava se problem taloženja metalnih kationa na katodi [30].

Osim prethodno spomenutih postoje i ostale metode sinteze MOF-ova koje su manje zastupljene, kao što su: sinteza sušenjem-raspršivanjem, difuzijske metode, ionsko-termalna sinteza te modularna sinteza koja se pokazala jako uspješnom pri sintezi Zr-MOF-ova [31].

2.3.2. Pročišćavanje i/ili aktivacija MOF-ova

Sinteza odgovarajućeg MOF-a obično u posljednjim stupnjevima podrazumijeva pročišćavanje i/ili aktivaciju [22]. Pročišćavanje podrazumijeva uklanjanje nečistoća (metalni oksidi, rekristalizirane spojnice ili gusti hibridi) koje se nisu zadržale unutar pora. To se može postići prosijavanjem ili na temelju razlike gustoće sintetiziranih produkata. Nečistoće se najčešće uklanjaju primjenom odgovarajućeg otapala pri povišenim temperaturama. Aktivacija MOF-ova podrazumijeva uklanjanje neželjenih molekula iz pora. U tu svrhu koriste se različite tehnike kao što je vakuumsko sušenje, izmjena otapala ili superkrično sušenje. U nekim slučajevima za aktivaciju je dovoljno zagrijavanje MOF-a pod vakuumom. Međutim, nakon vakuumske sušenja mogu se dobiti znatno manje površine od očekivanih, što se može pripisati narušavanju mreže uslijed visoke površinske napetosti i kapilarnih sila koje nastaju transformacijom zarobljenih molekula otapala iz tekuće u plinovitu fazu. To je posebno izraženo kod primjene otapala s visokim vrelištem i/ili visokom površinskom napetošću. Kako bi se izbjegao taj problem, takvo otapalo se može zamijeniti otapalom nižeg vrelišta/nižeg površinskog napona prije zagrijavanja pod vakuumom. Kako bi se postigla potpuna izmjena, MOF treba biti dovoljno dugo natopljen u novom otapalu. Vrijeme natapanja može iznositi od nekoliko sati do nekoliko dana. Nakon toga, MOF će se aktivirati pri temperaturi iznad vrelišta novog otapala, ali ispod temperature razgradnje mreže. Ukoliko je konvencionalna izmjena otapala neuspješna, aktivacija se može postići izmjenom sa superkričnim ugljikovim dioksidom ($scCO_2$), čime se izbjegava pretvorba tekuće u plinovitu fazu. Nedavno je otkrivena nova tehnika aktiviranja različitih MOF-ova koja se zasniva na primjeni odgovarajuće UV-Vis lampe. Lokalizirana pretvorba svjetlost-toplina koja nastaje u kristalima MOF-ova nakon zračenja omogućuje vrlo brzo uklanjanje otapala čime se značajno smanjuje vrijeme aktivacije (na otprilike 30 minuta) i izbjegava potreba za dugotrajnim postupcima izmjene otapala i uvjetima vakuuma. Važno je naglasiti da je tijekom svih stupnjeva pročišćavanja i aktivacije potrebno provjeravati stabilnost mreže jer visoka temperatura može rezultirati popratnim kemijskim reakcijama koje mogu promijeniti površinski kemijski sastav i svojstva konačnog materijala [32].

Kako bi se potvrdilo jesu li stupnjevi pročišćavanja/aktivacije ispravno izvedeni, obično se eksperimentalno izmjerene specifične površine uspoređuju s onima koje su dobivene računalnim modeliranjem ili kao rezultat drugih istraživanja. Ukoliko su dobivene vrijednosti

usporedive, postupak aktivacije je vjerojatno dobro izveden. S druge strane, manje eksperimentalne vrijednosti specifičnih površina ukazuju na narušavanje mreže ili na nepotpuno uklanjanje otapala [22].

2.3.3. Modifikacija metalo-organskih mreža

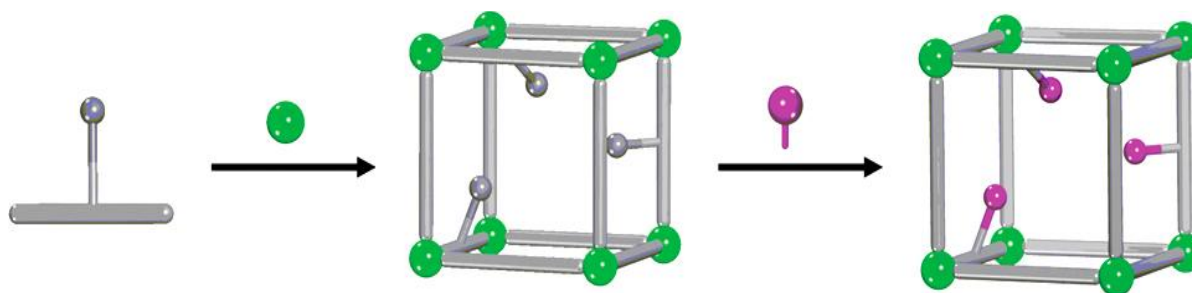
Učinkovitost MOF-ova s obzirom na područje primjene može se poboljšati promjenom njihovih kemijskih skupina ili drugih dijelova strukture. Neki MOF-ovi posjeduju široke zabranjene zone (energijske procjepe) te se zbog toga mogu aktivirati jedino UV zračenjem, što ograničava njihovu primjenu u fotokatalizi. Zbog toga se primjenjuju različite strategije za poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti MOF-ova koje uključuju funkcionalizaciju, nanošenje metalnih nanočestica i kombinaciju s poluvodičima u različitim tipovima heterostruktura. Funkcionalizacija MOF-ova može se postići primjenom dvaju pristupa: a) pripremom MOF-a uz primjenu organske spojnice koja sadrži željenu funkcionalnu skupinu te b) modifikacijom MOF-a nakon provedene sinteze (engl. *post-synthetic modification*, PSM) [33].

Prvi pristup zasniva se na sintezi funkcionaliziranog MOF-a primjenom organske spojnice koja sadrži željene funkcionalne skupine. Međutim, ograničenja tog postupka očituju se u tome što funkcionalne skupine mogu utjecati na svojstva željenog materijala, što rezultira time da značajke funkcionalizirane spojnice (npr. toplinska stabilnost ili topljivost) možda neće biti kompatibilne sa sintetskim uvjetima. Što su složenije funkcionalne skupine koje je potrebno uvesti, to je teža sinteza zbog njihove reaktivnosti s metalnim ionima. Karakterističan primjer takvog pristupa odnosi se na uvođenje aaminskih skupina zamjenom tereftalne kiseline s 2-aminotereftalnom kiselinom kao organskom spojnicom pri sintezi MIL-125(Ti) MOF-a da bi se pripremio NH₂-MIL-125(Ti). Takva promjena rezultirala je znatno boljom fotokatalitičkom aktivnošću nastalog MOF-a [34].

Drugi pristup funkcionalizaciji odnosi se na postsintetičku modifikaciju (PSM) koja podrazumijeva funkcionalizaciju prethodno sintetiziranog MOF-a. Temeljni problem ovog pristupa jest mogućnost potencijalnog narušavanja strukture početnog materijala [22]. Postsintetička metoda pokazala se učinkovitom za pripremu identičnih MOF-ova s različitim funkcionalnostima. Pritom, stabilni MOF-ovi imaju dodatnu prednost u odnosu na manje stabilne zbog svoje postojanosti. Na taj način zadržavaju svoju kristalnost i poroznost, što

olakšava različite postsintetičke modifikacije stabilnih MOF-ova. U tom pogledu postoje metode zasnovane na različitim kemijskim interakcijama, uz zadržavanje iste prirodne strukture. PSM metode mogu se podijeliti u četiri kategorije: a) *kovalentne PSM*, koje podrazumijevaju kovalentnu modifikaciju organske spojnice, b) *dativne PSM*, koje uključuju koordinaciju metalnog centra sa spojnicom pomoću upražnjenih koordinacijskih centara, c) *anorganske PSM* koje nastaju modifikacijom SBU-ova te d) *ionske PSM* koje nastaju kao rezultat izmjene protuiona u kationskom ili anionskom dijelu MOF-a [31].

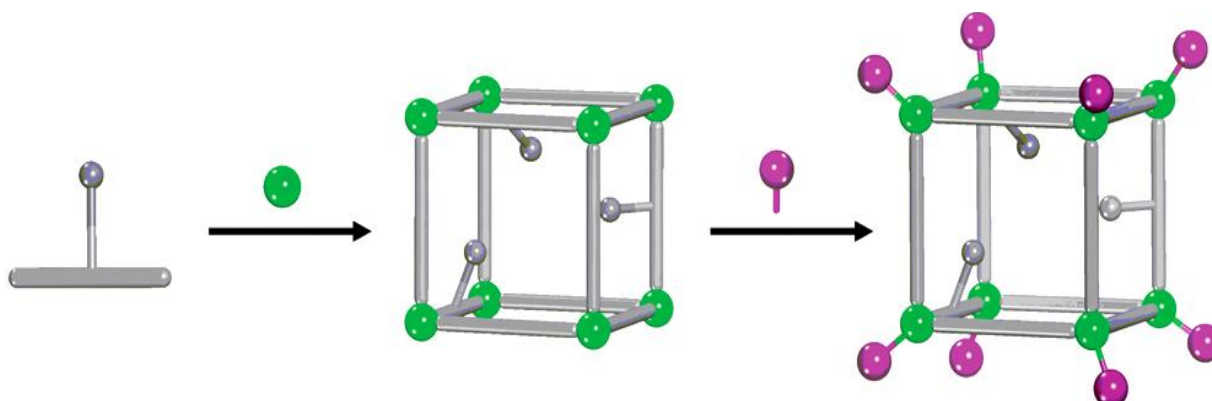
Kovalentna modifikacija najčešća je metoda PSM-a kojom se funkcionaliziraju MOF-ovi s prilagođenim unutarnjim površinama s obzirom na specifične primjene. Uključuje primjenu reagensa za modificiranje komponente MOF-a na način da se formira nova kovalentna veza (slika 5) [31].



Slika 5. Kovalentne PSM [35]

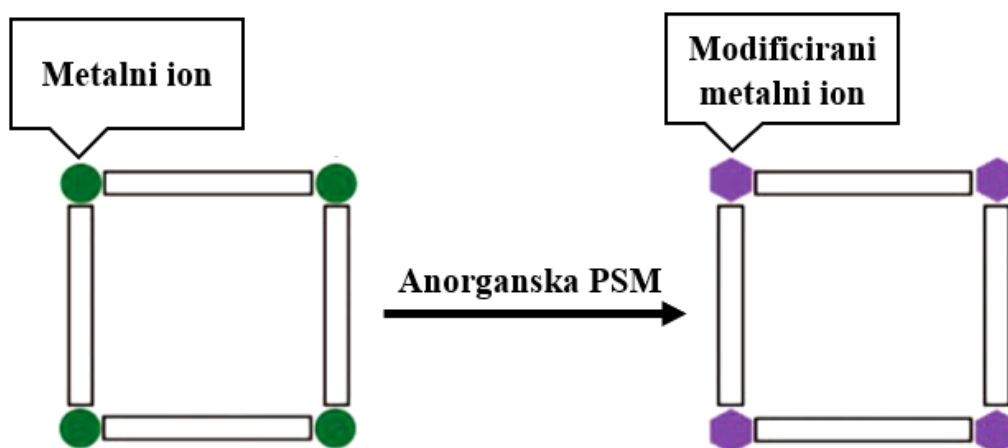
Kovalentne transformacije uključuju različite kemijske reakcije, kao što su povezivanje amida, kondenzacija imina, stvaranje uree, kondenzacija salicilaldehida, N-alkilacija, klik reakcije, bromiranje i protoniranje. Kako bi se olakšale kasnije modifikacije, funkcionalne skupine se obično unaprijed ugrađuju na spojnice MOF-ova. Primjerice, amino funkcionalizirane spojnice, BDC-NH₂ (BDC-NH₂ = amino tereftalat) prilično su kompatibilne s brojnim MOF-ovima, uključujući MIL-53 (Al, Cr i Fe), MIL-101 (Al, Cr i Fe), CAU-1 (CAU = University Christian-Albrechts) i UiO-66 (UiO = University of Oslo). Klik kemija između azida i alkinata također se koristi za modificiranje MOF-ova sa željenim funkcionalnim skupinama. Lako dostupne i reaktivne azidne skupine u MOF šupljini omogućuju kvantitativne klik reakcije s alkinima, pri čemu nastaju različiti MOF-ovi s prilagođenim površinama pora [22,31].

Dativne PSM reakcije mogu se podijeliti u dvije skupine: one u kojima metal koordinira na neutralno mjesto organske spojnice i one u kojima se koordinacija događa deprotonacijom spojnice, kao što je pretvorba hidroksilnih skupina u alkoksidge [28]. Koordinativno nezasićena metalna mjesta u MOF-ovima također se mogu modificirati dodatnim spojnica (Slika 6). Pokazala se kao učinkovita metoda sinteze MOF-ova koji se ne mogu dobiti na uobičajene načine. MOF-ovi s visokovalentnim metalima pokazuju povećanu stabilnost u usporedbi s onima koji uključuju niskovalentne metale [29].



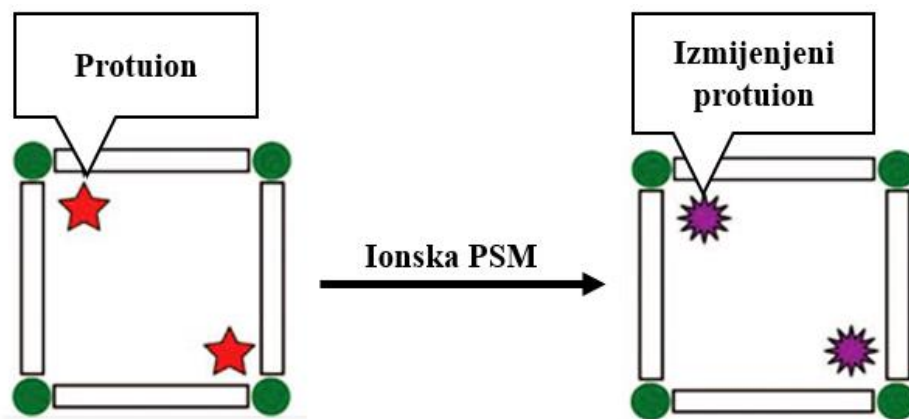
Slika 6. Dativne PMS (preuzeto i prilagođeno prema [35])

Anorganske PSM predstavljaju modifikaciju/supstituciju metalnog iona ili organske spojnice (Slika 7). Takva postsintetička modifikacija podrazumijeva zamjenu metala koja uključuje proces oksidacije i redukcije metalnih centara [28].



Slika 7. Anorganske PSM (preuzeto i prilagođeno prema [28])

Konačno, ionski MOF-ovi su oni u kojima mreža ima kationski ili anionski naboj, a u porama su prisutni protuioni koji imaju svrhu uravnotežiti naboje. Mnogi ionski MOF-ovi mogu se podvrgnuti procesima postsintetičke ionske izmjene (ionski PSM) tijekom kojih se kationi ili anioni prisutni u porama zamjenjuju s drugima (Slika 8) [28].



Slika 8. Ionske PMS (preuzeto i prilagođeno prema [28])

2.3.4. Klasifikacija metalo-organskih mreža

MOF-ovi se mogu klasificirati na različite načine. Zavisno o sastavnim jedinicama od kojih su izgrađeni dijele se na nekoliko skupina koje uključuju:

- izoretikularne MOF-ove (engl. *Isorecticular MOFs*),
- zeolitne imidazolne mreže (engl. *Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIFs*),
- porozne koordinacijske mreže (engl. *Porous Coordination Networks, PCNs*),
- MOF-ove koji potječu sa Lavoisierova instituta za materijale (engl. *Materials Institute Lavoisier (MIL) MOFs*),
- porozne koordinacijske polimere (engl. *Porous Coordination Polymers, PCPs*) te
- MOF-ove koji potječu sa Sveučilišta u Oslu (engl. *University of Oslo (UiO) MOFs*).

U novije vrijeme u literaturi se navode i drugi MOF-ovi čije uobičajene skraćenice često ukazuju na instituciju u kojoj su prvi puta sintetizirani (npr. *Northwestern University (NU)*, *Pohang University of Science and Technology (POST-n)*, *Dresden University of Technology (DUT-n skupina)*, *University of Nottingham (NOTT-n)*, *Hong Kong University of Science and Technology (HKUST-n)*, *Christian-Albrechts-University (CAU-n skupina)*), a pozornost

struke privlače i biološke metalo-organske mreže (engl. *Biological metal–organic frameworks*, Bio-MOFs) [36].

Isto tako, moguća je i podjela MOF-ova s obzirom na valentno stanje pripadajućeg metala/klastera (2^+ , 3^+ , 4^+). Kao što je već ranije istaknuto, prvi MOF-ovi pripremljeni su iz dvovalentnih metala, međutim kasnije su priređivani i MOF-ovi iz trovalentnih i četverovalentnih metala [37].

Četverovalentni metali, kao što su Ce^{4+} , Zr^{4+} i Ti^{4+} te MOF-ovi s karboksilatnim spojnica, spadaju u novije područje istraživanja. Najinteresantniji su Zr- i Ti- MOF-ovi koji se primjenjuju u raznim područjima zbog visoke stabilnosti. Ce-MOF-ovi su također značajni materijali zbog zanimljivih karakteristika te potencijalne katalitičke aktivnosti [37].

MOF-ovi načinjeni od trovalentnih metalnih kationa i karboksilatnih spojnica sastoje se od dvije glavne sekundarne građevne jedinice (SBU):

- $[M_3(\mu_3-O)(COO)_6]$ klaster koji uključuje μ_3 -oksocentrirani trimer MO_6 oktaedra i
- $[M(OH)(COO)_2]_n$ lanac, koji zatvara μ_2 -hidrokso kut s MO_6 oktaedarskom jedinicom [37].

Druga vrsta stabilnih MOF-ova sastoji se od dvovalentnih metalnih iona i azolatnih spojnica. Karakteristični primjeri organskih spojnica koje dolaze u obliku azolata su: imidazol (HIM), pirazol (HPZ), triazol (HTZ i HVTZ) i tetrazol (HTTZ) [37].

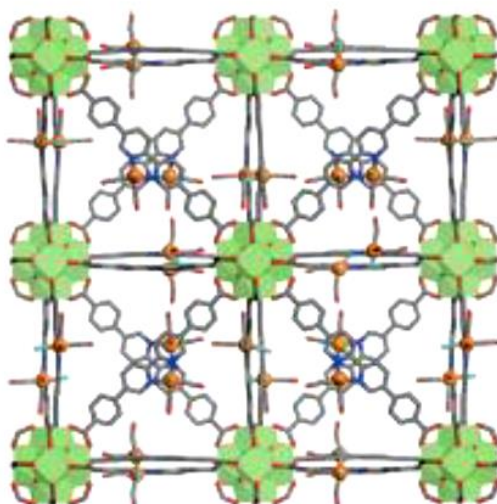
3. RASPRAVA I PERSPEKTIVNI DIO

3.1. Odabrani primjeri primjene fotokatalitičkih metalo-organskih mreža kao fotokatalizatora

Metalo-organske mreže predstavljaju napredne, ali još uvijek nedovoljno istražene fotokatalizatore koji su relativno stabilni pod utjecajem vidljivog dijela elektromagnetskog spektra, a ne samo pod utjecajem ultraljubičastog zračenja (kao TiO_2) [38]. U nastavku će biti izdvojeni odabrani primjeri perspektivne primjene MOF-ova u fotokatalizi, koji uključuju MOF-ove poput UiO-67, PCN-22, UiO-66, MIL, UiO-66 (Ti), HKUST-1, MIL-100(Fe), MOF-199, MIL-100(Fe), MIL-53(Fe), MIL-68(In)- NH_2 /grafen oksid, $\text{In}_2\text{S}_3@$ MIL-125(Ti) te višekomponentnih MOF-ova.

UiO-67

Poznato je da kao homogeni katalizatori za fotokemijsku redukciju ugljikovog dioksida mogu poslužiti soli renija u obliku $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{X}]$ (*bpy* predstavlja 2,2'-bipiridin, a *X* halogeni element) [39]. Grupa znanstvenika pod vodstvom R. Huanga odlučila je ukomponirati renijevu sol $[\text{Re}(\text{CO})_3(5,5'\text{-dcbpy})\text{Cl}]$ u UiO-67 MOF (tj. metalo-organsku mrežu koja se sastoji od klastera $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$ te 4,4'-difenilkarboksilata (BPDC) kao spojnice). Time je ujedno ispitana i katalitička sposobnost tog spoja za fotokemijsku redukciju ugljikovog dioksida. Katalizator je pripremljen na način da je prvo $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ zagrijavan sa 4,4'-(2,2'-bipiridin-5,5'-diil)dibenzojevom kiselinom u metanolu koristeći medij za hlađenje u prisutnosti dušika tijekom 7 dana. Dobiveni su kristali potom zagrijavani sa cirkonijevim (IV) kloridom otopljenim u dimetilformamidu (DMF) uz trifloroetansku kiselinu pri 100 °C u trajanju od 3 dana. Struktura dobivenih žutih kristala određena je pomoću difrakcije rendgenskih zraka u jediničnom kristalu, a prikazana je na slici 9.

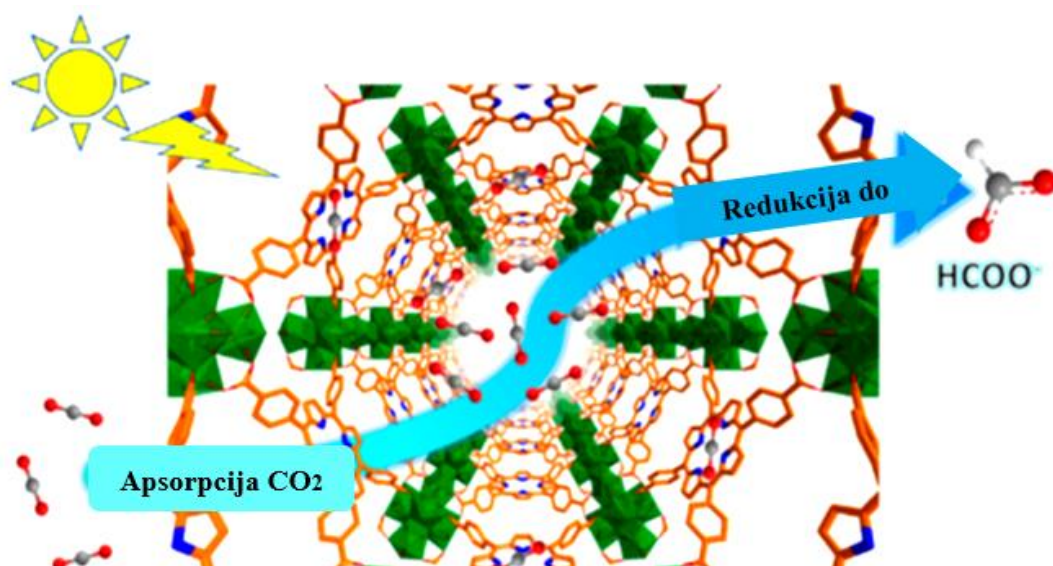


Slika 9. Struktura metalo-organske mreže UiO-67 MOF [40]

Kao potencijalna mana ovog katalizatora izdvaja se mogućnost razgradnje prilikom reakcije. Zbog toga su potrebna daljnja istraživanja kako bi se umanjio nedostatak takvih katalizatora, čime bi se povećala i mogućnost njihove primjene [40].

PCN-22

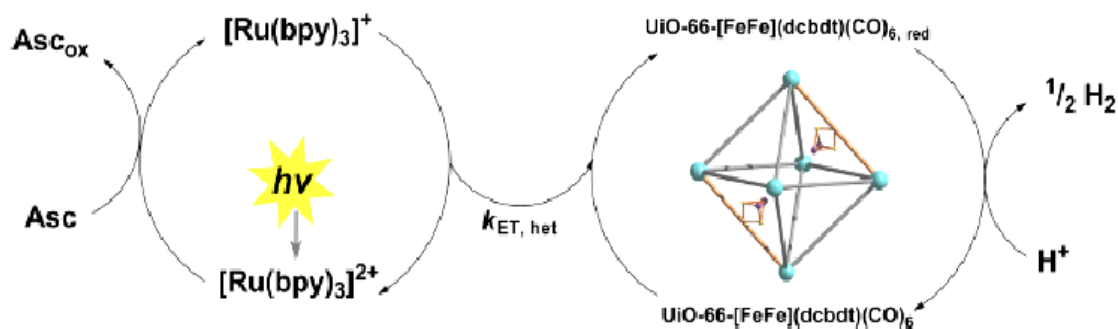
MOF pod nazivom PCN-22, sa rasponom apsorpcije u području valnih duljina od 200 do 800 nm koristi se za selektivnu apsorpciju i fotoredukciju molekule CO_2 do HCOO^- iona (slika 10) [41].



Slika 10. Shema selektivne apsorpcije i fotoredukcije CO_2 uz PCN-22 MOF (preuzeto i prilagođeno prema [41])

UiO-66

Grupa znanstvenika pod vodstvom Pullena [42] odlučila je sintetizirati kompleksni spoj formule $[\text{Fe}_2(\text{dcbdt})(\text{CO})_6]$ (*dcbdt* predstavlja 1,4-dikarboksibenzen-2,3-ditiolat) te testirati njegovu katalitičku aktivnost u obliku homogenog i heterogenog katalizatora. Pripremljen je MOF UiO-66- $[\text{FeFe}](\text{dcbdt})(\text{CO})_6$ kao heterogeni katalizator i testiran je provedbom reakcije u acetatnom puferu ($\text{pH} = 5,0$) koji sadrži kompleks $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (*bpy* predstavlja 2,2'-bipiridin) te askorbat kao donor elektrona. Kompleks je pobuđen LED izvorom zračenja valne duljine $\lambda = 470 \text{ nm}$. Istraživači su procijenili da 14 % pobuđenog kompleksa može primiti elektron od askorbata koji se oksidira, pri čemu nastaje analogan radikalni kompleks $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy})\cdot]^+$. Pritom elektron prelazi na pripremljenu metalo-organsku mrežu, preciznije na Fe_2 klaster. Tako reducirani ioni željeza ponašaju se kao reducensi koji reduciraju H^+ ione do vodika (slika 11) [42].



Slika 11. Redukcija H^+ iona do vodika [42]

Ista je reakcija ponovljena uz homogeni katalizator $[\text{Fe}_2(\text{dcbdt})(\text{CO})_6]$, a pokazalo se da veća koncentracija vodika nastaje uz primjenu heterogenog katalizatora [42].

MIL

MIL (*Materials of Institut Lavoisier*) važna je skupina MOF-ova koji se također primjenjuju kao uspješni fotokatalizatori. Jing-Jing Du i sur. [43] prvi su upotrijebili MIL-53(Fe) MOF 2011. za uklanjanje metilen plave boje (MB). Primijenili su tri MOF strukture pod oznakama: MIL-53(Fe), MIL-53(Al) i MIL-53(Cr), a fotokatalitička aktivnost je praćena pod UV-Vis zračenjem. MIL-53(Fe) nije se pokazao uspješnim, za razliku od ostala dva navedena primjera [43].

UiO-66(Ti)

Wanget i sur. [44] koristili su MOF UiO-66(Ti) kao fotokatalizator za razgradnju MB boje pod sunčevim svjetlom. Uvođenje Ti pojačalo je aktivnost navedenog MOF-a u usporedbi s nemodificiranim UiO-66. Primjena UiO-66(1,25Ti) rezultirala je učinkovitošću od 82,2 % [44].

HKUST-1

Ling Liet je sa suradnicima [45] uveo grafenov oksid (GO) u MOF HKUST-1 pripremljen hidrotermalnom metodom. Dobiveni HKUST-1/GO kompozit također je primijenjen za uklanjanje MB boje. Utvrđena je učinkovitost 80 % u trajanju od 30 minuta [45].

MIL-100(Fe)

Gueshet je sa suradnicima [46] sintetizirao MIL-100(Fe) za fotokatalitičku razgradnju metiloranža (MO) u vodi djelovanjem UV i Vis zračenja. Za razliku od konvencionalne hidrotermalne metode, sinteza je provedena pri sobnoj temperaturi, a trajala je nekoliko sati uz potpunu odsutnost bilo kakvih korozivnih anorganskih kiselina i bez potrebe za ispiranjem nakon sinteze. Utvrđena je djelotvornost razgradnje od 64 % uz djelovanje UV zračenja, dok je sunčeva svjetlost imala uspješnost razgradnje od svega 40 % razgradnje metiloranža tijekom 7 sati [46].

MOF-199

Mahmoodiet i sur. [47] su izučavali razgradnju boje Basic Blue 41 koristeći MOF koji je sadržavao Cu. MOF-199 pripremljen je solvotermalnom metodom pri 140 °C tijekom 8 sati. Fotokatalitička aktivnost testirana je u uvjetima UV zračenja, a učinkovitost razgradnje iznosila je oko 99 % [47].

MIL-53(Fe)

Gaoet i sur. [48] su proveli fotorazgradnju dva lijeka, klofibrične kiseline (CA) i karbamazepina (CBZ), za koje je poznato da uzrokuju ozbiljna oštećenja metabolizma i utječu na vodeni život. Manje toksičan MOF na bazi Fe (MIL-53(Fe)) korišten je kao fotokatalizator za njihovu razgradnju. Fotorazgradnja je provedena u vidljivom području, a

rezultirala je velikom fotokatalitičkom aktivnošću i stabilnošću MIL-53(Fe) [48].

MIL-68(In)-NH₂/grafen oksid

Cao Yanget i sur. [49] pripremili su novi kompozit MIL-68(In)-NH₂/grafen oksid za fotokatalitičku razgradnju antibiotika amoksicilina koji je pokazao učinkovitost do 93 % [49].

In₂S₃@MIL-125(Ti)

Wang i sur. [50] su 2016. proveli istraživanje koje se odnosilo na uklanjanje antibiotika tetraciklina u otpadnim vodama fotokatalitičkom razgradnjom djelovanjem MOF-a In₂S₃@MIL-125(Ti). Učinkovitost je iznosila 63,3 % [50].

Fe-MIL-100 vs Fe-MIL-53

Uklanjanje tetraciklina ponovno je istraživao Dongbo Wang 2018. godine [51]. Uspoređivao je učinkovitost uklanjanja tetraciklina primjenom različitih MOF-ova, poput Fe-MIL-101, Fe-MIL-100 i Fe-MIL-53. Fe-MIL-101 pokazao se najučinkovitijim za razgradnju tetraciklina (čak do 96,6 %), dok su učinkovitosti Fe-MIL-100 i Fe-MIL-53 bile znatno manje, tj. samo 57,4 % odnosno 40,6 %. Fe-MIL-101 je bio i najstabilniji od navedenih fotokatalizatora, a bilo je moguće i njegovo recikliranje, tj. mogao se koristiti čak i nakon tri ciklusa fotokatalitičke razgradnje [51].

Višekomponentni MOF-ovi

Višekomponentni MOF-ovi, koji dolaze i pod oznakom MTV-MOF-ovi (engl. *multicomponent or multivariate metal-organic frameworks*), pojavili su se kao nova skupina poroznih materijala prilagodljive strukture s mogućnosti ugradnje različitih metalnih iona i organskih spojnica, a imaju svrhu ukloniti različita anorganska i organska onečišćenja. Iako se složeni MOF-ovi (tj. oni koji posjeduju više od jedne organske spojnice) pojavljuju već 2002., njihova široka primjena počinje tek 2010. godine. Upravo zbog specifičnih strukturnih prednosti, primjenjivi su u raznim fotokatalitičkim reakcijama koje obuhvaćaju razgradnju onečišćujućih tvari, apsorpciju CO₂ za selektivno nastajanje CH₄ ili CO i fotokatalitičku disocijaciju vode tijekom sinteze H₂ i O₂ [37]. Navedeni materijali imaju izuzetno veliku specifičnu površinu (1 000 - 10 000 m²g⁻¹) i volumen pora (4,4 m³g⁻¹), a povećana sposobnost apsorpcije i velika specifična površina mogu se postići

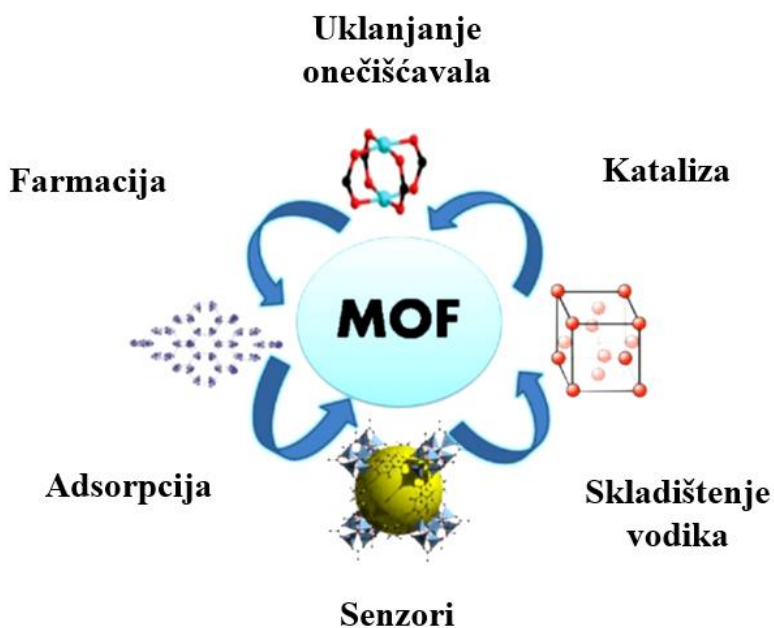
premošćivanjem s različitim organskim spojnica. Navedene značajke pogodne su i za provođenje fotokatalitičkih reakcija potpomognutih vidljivim zračenjem (Vis). Modularna priroda MTV-MOF-ova otvara brojne mogućnosti u području remedijacije voda, s obzirom na mogućnost ugađanja njihove poroznosti sa dvije ili više kooperativnih funkcionalnih grupa koje mogu djelovati sinergistički i na taj način omogućavati istovremeno uklanjanje onečišćujućih tvari različitog sastava (npr. organskih boja i jako opasnih anorganskih teških metalnih specija kao što su Hg^{2+} , Pb^{2+} , ili Tl^+ iz industrijskih otpadnih voda).

MTV MOF-ovi dijele se na: ML- i MM- MOF-ove. ML-MOF-ovi predstavljaju glavnu podskupinu MTV-MOF-ova, koja uključuje raznovrstan raspored spojnica unutar uređene strukture. Međutim, zbog svoje složenosti, izrada takvih mreža izuzetno je zahtjevna na laboratorijskoj razini. MM-MOF-ovi su važna podskupina MTV-MOF-ova, a sadrže više od dvije vrste metalnih iona u monokristalnoj poroznoj strukturi [37].

MTV-MOF-ovi se rijetko sintetiziraju u samo jednom stupnju jer bi takav način sinteze mogao dovesti do nastajanja nečistih i nefunkcionalnih MOF-ova. MTV-MOF-ovi također omogućavaju ugradnju spojnica (npr. određenih metalnih iona ili plemenitih metala) koje mogu apsorbirati odgovarajuće zračenje. Između ostalog, takvi su MOF-ovi pogodni za proizvodnju vodika i redukciju molekula CO_2 [37].

3.2. Završni osvrt na područja primjene metalo-organskih mreža

U posljednjim desetljećima posvećena je velika pažnja primjeni MOF-ova u različitim područjima. Razlog tome su njihove specifične značajke koje otvaraju nove mogućnosti i ekološka rješenja u industriji i zaštiti okoliša. Sumarni prikaz tih različitih područja njihove primjene dan je na slici 12.



Slika 22. Razne primjene metalo-organskih mreža (MOF) (preuzeto i prilagođeno prema [19])

Trenutno se izučavaju i razvijaju napredne tehnologije za pročišćavanje otpadnih tokova pri čemu se pokazalo da je struktura MOF materijala pogodna, kako za obradu otpadnih voda, tako i za obradu otpadnih plinova, odnosno za pročišćavanje zraka. Postupak pročišćavanja zraka i uklanjanja neželjenih otrovnih plinova provodi se kemisorpcijom na nezasićenim aktivnim mjestima MOF-a, što često dovodi do narušavanja njegove mrežne strukture. Do sada su MOF-ovi pokazali veliku učinkovitost pri uklanjanju opasnih teških metala, nuklearnog otpada, kao i organskih molekula poput organskih boja, farmaceutskih produkata i različitog industrijskog otpada. Adsorpcija odgovarajućeg onečišćenja/zagađenja ovisi o obliku i veličini pora MOF-a te vrsti interakcija između površine MOF-a i molekula otpadnog

plina/otpadnog toka. U većini slučajeva, za potrebe uspješne adsorpcije sumpora, klora i/ili dušikovog dioksida potrebno je provesti dodatnu funkcionalizaciju (prilagodbu) pora i poroznog sustava kako bi se izbjegla eventualna strukturna razgradnja takvih materijala [20]. Stabilni i/ili hidrofobni MOF-ovi mogu biti snažni adsorbensi u vodenim sustavima pri uklanjanju korozivnih plinova. Također, MOF-ovi iznimno dobro adsorbiraju različite plinove, poput vodika, metana, dušika, prirodnog plina, acetilena, etena, ugljikovog dioksida (smanjenje emisije stakleničkih plinova, pozitivan učinak na biosferu) i viših ugljikovodika.

MOF-ovi se intenzivno primjenjuju u medicini zbog mogućnosti kontroliranog oslobađanja lijekova. U tu svrhu potrebni su što manji kristali (po mogućnosti nano dimenzija) te što veća kemijska stabilnost. Između ostalog, u fiziološkoj sredini u kojoj se očekuje njihova aktivnost, moraju biti otporni na hidrolizu (npr. kiselost u želucu, alkalna sredina crijeva) [53]. Kod njihove potencijalne primjene u biomedicini potrebno je pažljivo birati gradivne jedinice, jer ne smiju biti otrovne. Potencijalni metali koji mogu biti gradivne jedinice su: magnezij, kalcij, cink, željezo, titan ili cirkonij. Endogene molekule, koje su sastavni dio ljudskog tijela, predstavljaju najprikladniji izbor, a izdvajaju se aminokiseline, fumarna kiselina, mukonska kiselina, razni peptidi i ciklodekstrini. Odabir gradivnih komponenti ovisi o njihovoj primjeni, kinetici razgradnje materijala, bioraspodjeli, nakupljanju u organima i tkivima te o sekreciji iz tijela [54].

Otpornost MOF-ova na vlagu neophodna je kod primjene pri pročišćavanju vodenih sustava. Osim za obradu vodenih medija, koriste se i za obradu nautičkih i drugih otpadnih tokova. Za uklanjanje izlivena nafte koriste se mrežne strukture s velikim kapacitetom i afinitetom prema $C_6 - C_8$ ugljikovodicima [55].

Tanki filmovi MOF-ova mogu poslužiti kao senzori, odnosno kao uređaji za mjerenje promjene mase kristala. Prilikom izrade senzora najčešće se koriste MOF-ovi koji luminisciraju u čvrstom stanju. Primjerice, MOF koji može detektirati tragove eksploziva u plinovitom stanju sintetizirali su Li i sur. [56,57]. To predstavlja značajan iskorak u kemijskoj analizi, što ujedno otvara prostor za primjenu u vojsci i policiji.

Kao potencijalna zamjena za elektrokemijski pristup proizvodnji i skladištenju vodika, istraženo je fotokemijsko dobivanje vodika. Najčešći katalizatori koji se koriste za tu svrhu su plemeniti metali, poput platine, budući da mogu osigurati visoko iskorištenje. Zbog ekonomskih razloga, provode se brojna istraživanja alternativnih katalizatora za dobivanje vodika, kao što su MOF-ovi [37].

Iako MOF-ovi imaju brojne prednosti koje se očituju u strukturnoj raznolikosti, kemijskoj stabilnosti, velikoj specifičnoj površini, velikoj mogućnosti funkcionalizacije te širokom području apsorpcije vidljive svjetlosti (1,1 - 5,0 eV), posjeduju i neke nedostatke kao što su nedovoljna elektronska vodljivost i visoka cijena organskih spojnica. To su dodatni razlozi koji će usmjeravati buduća istraživanja pri čemu će biti neophodan interdisciplinarni pristup i suradnja stručnjaka iz različitih znanstvenih područja.

4. ZAKLJUČAK

Tijekom povijesti čovječanstva razvijala se industrija i brojne grane gospodarstva, što je u konačnici negativno utjecalo na ekosustav. S razvojem ljudske svijesti o posljedicama kontinuiranog zagađenja, započele su aktivnosti usmjerene prema smanjenju emisije štetnih tvari u okoliš, njegovoj remedijaciji. Temeljna namjera je ostaviti što čistiji planet budućim naraštajima. Pritom su razvijeni brojni postupci i tehnologije koje su u manjoj ili većoj mjeri postigle određene pomake i pozitivne rezultate. Daljnjem jačanju optimizma, a s ciljem postizanja konačnih ekoloških ciljeva, doprinosi razvoj i primjena naprednih fotokatalizatora, kao što su metalo-organske mreže i njihovi kompoziti. Takvi materijali u praksi su se pokazali iznimno učinkovitim s obzirom na potencijalnu primjenu, a pored ekološke, odlikuje ih i ekonomska prihvatljivost te mogućnost prilagodbe sustavu za koji se primjenjuju.

U ovom radu opisane su različite metode sinteze MOF-ova, kao i mogućnosti njihovih dodatnih modifikacija s obzirom na očekivanu namjenu. Navedeni su i opisani odabrani primjeri njihove primjene u fotokatalizi koji se odnose na MOF-ove kao što su primjerice UiO-66, Cu-MOF-ovi poput MOF-5 i HKUST-1, Ti-MOF-ovi poput MIL-125, Fe-MOF-ovi, Al-MOF-ovi i dr. Osim u fotokatalizi i za pročišćavanje otpadnih tokova, primjenjuju se u medicini za kontrolirano oslobađanje lijekova, kao sastavne komponente senzora, a mogu poslužiti i kao materijali za skladištenje vodika. Neka od navedenih istraživanja, ali i ona koja se i dalje kontinuirano provode, otvorila su mogućnosti implementacije u novim područjima, što će tek biti otkriveno u skoroj budućnosti.

Prema očekivanjima, intenzivnija uporaba i primjena različitih MOF-ova osigurat će učinkovitiju zaštitu ekosustava te će pridonijeti stvaranju ozračja kvalitetnijeg života kako ljudi, tako i kompletnog živog svijeta. U svemu tome, presudnu ulogu će imati poticanje i ulaganje u znanstvena istraživanja, interdisciplinarnost takvih istraživanja te edukacija budućih stručnjaka za razvoj inovativnih tehnologija.

5. POPIS LITERATURE

[1] Rehman Z. U., Bilal M., Hou J., Butt F. K., Ahmad J., Ali S., Hussain A., Photocatalytic CO₂ Reduction Using TiO₂-Based Photocatalysts and TiO₂ Z-Scheme Heterojunction Composites: A Review, *Molecules* 27(7) (2022), 2069.

Dostupno na linku: <https://doi.org/10.3390/molecules27072069>

[2] Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K., Saint C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res.* 44(10.) (2010), 2997-3027.

Dostupno na linku: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>

[3] Pichat P., Photolysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications, In: Lu M, Pichat P (ed) Wiley, Germany, 2013.

[4] Fagan R., McCormack D. E., Dionysiou D. D., Pillai S. C., A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysts for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern, *Mater. Sci. Semicond. Process* 42 (2016), 2-14.

Dostupno na linku: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.052>

[5] Dahl M., Liu Y., Yin Y., Composite Titanium Dioxide Nanomaterials, *Chem. Rev.* 114 (2014), 9853–9889.

Dostupno na linku: <https://doi.org/10.1021/cr400634p>

[6] Wang C., Liu X., N.K. Demir N. K., J.P. Chen J. P., Li K., *Chem. Soc. Rev.* 45, 2016.

[7] Braslavsky S. E., Houk K. N., *Pure & Appl. Chem.* 60, 1988.

[8] Serpone N. A., Emeline A. V., Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis, *International Journal of Photoenergy* 4 (2002), 91-131.

[9] Anić Vučinić A., *Časopis za kemijsko inženjerstvo okoliša* 8, Sveučilište u Zagrebu, 2021.

[10] URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.144> (pristup 17.7.2023.)

[11] Jović F., Tomašić V., Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* 60 (2011), 387–403.

[12] Gaya U. I., Abdullah A. H., Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008), 1-12.

[13] Stylidi M., Kondarides D. I., Verykios X. E., Visiblelight-Induced photocatalytic degradation of acid orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal. B* 47 (2004), 189-201.

[14] Choi H., Al-Abed S. R., Dionysiou D. D., Stathatos E., Lianos P., TiO₂-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for water Purification and Reuse, *Sustainability Science and Engineering* 2 (2010), 229-254.

[15] URL: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.051> (pristup 16.7.2023.)

[16] Batten S. R., Champness N. R., Chen X. M., Garcia-Martinez J., Kitagawa S., Öhrström L., O’Keeffe M., Suh M. P., Reedijk J., Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers, *Pure Appl. Chem.* 85 (2013), 1715–1724.

Dostupno na linku: <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>

[17] Furukawa H., Cordova K. E., O’Keeffe M., Yaghi O. M., The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science* Volume 341, 2013.

Dostupno na linku: <https://doi.org/10.1126/science.1230444>

[18] URL: www.elsevier.com/locate/jece (pristup 17.7.2023.)

[19] Gautam S., Agrawal H., Thakur M., Akbari A., Sharda H., Kaur R., Amini M., Metal oxides and metal organic frameworks for the photocatalytic degradation: A review, *Journal of environmental chemical engineering* Volume 8, 2020.

[20] Butova V. V., Soldatov M. A., Guda A. A., Lomachenko K. A., Lamberti C., Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization, *Russian Chemical Review* 85 (2016), 280–307.

Dostupno na linku: <https://doi.org/10.1070/RCR4554>

[21] Gangu K. K., Maddila S., Mukkamala S. B., Jonnalagadda S. B., A review on contemporary Metal-Organic Framework materials, *Inorganica Chim. Acta.* 446. (2016), 61–74.

Dostupno na linku: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.02.062>

[22] Bedia J., Muelas-Ramos V., Peñas-Garzón M., Gómez-Avilés A., Rodríguez J. J., Belver C., A Review on the Synthesis and Characterization of Metal Organic Frameworks for Photocatalytic Water Purification, 2019., 1-43.

[23] Meek S. T., Greathouse J. A., Allendorf M. D., Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials, *Adv. Mater.* 23 (2011), 249–267.

[24] Stolar T., Lukin S., Mehanokemijska sinteza poroznih metaloorganskih mreža, *Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu*, 2014.

[25] Orefuwa S. A., Yang H., Goudy A. J., *Microporous Mesoporous Mater.* 153. (2012), 88-93.

[26] Tella C. A., Aaron I. Y., *Syntheses and applications of metal-organic frameworks materials: A review*, *Acta Chim. Pharm. Indica*, 2012., 75-81.

[27] Kappe C. O., *Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis*, *Angewandte Chemie International Edition Volume 43* (2004), 6250-6284.

[28] Stock N., Biswas S., *Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites*, *Chem. Rev.* 112. (2012), 933-969.

[29] Frišćić T., Halasz I., Štrukil V., Eckert Maksić M., Dinnebier R. E., *Clean and efficient synthesis using mechanochemistry: Coordination polymers, metal-organic frameworks and metallodrugs*, *Croat. Chem. Acta.* 85 (2012), 367–378.

Dostupno na linku: <https://doi.org/10.5562/cca2014>

[30] Naik A. D., Dîrtu M. M., Railliet A. P., Marchand-Brynaert J., Garcia Y., *Coordination Polymers and Metal Organic Frameworks Derived from 1,2,4-Triazole Amino Acid Linkers*, *Polymers* 3(4) (2011), 1750-1775.

[31] Yuan S., Feng L., Wang K., Pang J., Bosch M., Lollar C., Sun Y., Qin J., Yang X., Zhang P., Wang Q., Zou L., Zhang Y., Zhang L., Fang Y., Li J., Zhou H. C., *Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications*, 2018., 1-35.

[32] Nelson, A. P., Farha O. K., Mulfort K. L., Hupp J. T., *Supercritical processing as a route to high internal surface areas and permanent microporosity in metal-organic framework materials*, *J. Am. Chem. Soc.* 131(2) (2009), 458-460.

[33] Farrusseng D., *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*, USA, 2011.

[34] Hendon C. H., Tiana D., Fontecave, M., Sanchez C., D'Arras, L., Sassoie C., Rozes L., Mellot-Draznieks, C., Walsh A., *Engineering the Optical Response of the Titanium-MIL-125 Metal-Organic Framework through Ligand Functionalization*, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013), 10942–10945.

[35] Cohen S. M., *Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks*, *Chem. Rev.* 112(2) (2011), 970-1000.

[36] URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05310> (pristup 22.7.2023.)

[37] Jang S., Song S., Hwan Lim J., Seong Kim H., Thang Phan B., Tae Ha K., Park S., Hyun Park K., *Application of Various Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Catalysts for Air and Water Pollution Environmental Remediation*, 2020., 1-31.

- [38] Garcia H., Navalon S., *Metal-Organic Frameworks Application in Separation and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2018., 477–483.
- [39] Morris A. J., Meyer G. J., Fujita E., *Molecular Approaches to the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide for Solar Fuels*, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009), 1983–1994.
- [40] Huang R., Peng Y., Wang C., Shi Z., Lin W., *European Journal of Inorganic Chemistry* 27 (2016), 4358–4362.
- [41] Xu H. Q., Hu J., Wang D., Li Z., Zhang Q., Luo Y., Yu S. H., Jiang H. L., *Visible-Light Photoreduction of CO₂ in a Metal–Organic Framework: Boosting Electron-Hole Separation via Electron Trap States*, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015), 13440–13443.
- [42] Pullen S., Fei H., Orthaber A., Cohen S. M., Ott S., *Enhanced Photochemical Hydrogen Production by a Molecular Diiron Catalyst Incorporated into a Metal–Organic Framework*, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013), 16997–17003.
- [43] Du J. J., Yuan Y. P., Sun J. X., Peng F. M., Jiang X., Qiu L. G., Xie A. J., Shen Y. H., Zhu J. F., *New photocatalysts based on MIL-53 metal–organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye*, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011), 945–951.
- [44] Wang A., Zhou Y., Wang Z., Chen M., Sun L., Liu X., *Titanium incorporated with UIO-66 (Zr)-type metal–organic framework (MOF) for photocatalytic application*, *RSC Adv.* 6 (2016), 3671–3679.
- [45] Li L., Liu X. L., Geng H. Y., Hu B., Song G. W., Xu Z. S., *A MOF/graphite oxide hybrid (MOF: HKUST-1) material for the adsorption of methylene blue from aqueous solution*, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 1 (2013), 10292–10299.
- [46] Guesh K., Caiuby C. A., Mayoral A., Diaz-Garcia M., Diaz I., Sanchez M., *Sustainable preparation of MIL-100 (Fe) and its photocatalytic behavior in the degradation of methyl orange in water*, *Cryst. Growth Des.* 17 (2017), 1806–1813.
- [47] Mahmoodi N. M., Abdi J., *Nanoporous metal-organic framework (MOF-199): synthesis, characterization and photocatalytic degradation of basic blue 41*, *Microchem. J.* 144 (2019), 436–442.
- [48] Gao Y., Yu G., Liu K., Deng S., Wang B., Huang J., Wang Y., *Integrated adsorption and visible-light photodegradation of aqueous clofibric acid and carbamazepine by a Fe-based metal-organic framework*, *Chem. Eng. J.* 330 (2017), 157–165.
- [49] Yang C., You X., Cheng J., Zheng H., Chen Y., *A novel visible-light-driven In-based MOF/graphene oxide composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity toward the degradation of amoxicillin*, *Appl. Catal. B* 200 (2017), 673–680.
- [50] Wang H., Yuan X., Wu Y., Zeng G., Dong H., Chen X., Leng L., Wu Z., Peng L., *In situ synthesis of In₂S₃@MIL-125(Ti) core–shell microparticle for the removal of tetracycline*

from wastewater by integrated adsorption and visible-light-driven photocatalysis, *Appl. Catal. B: Environmental* 186 (2016), 19–29.

[51] Wang D., Jia F., Wang H., Chen F., Fang Y., Dong W., Zeng G., Li X., Yang Q., Yuan X., Simultaneously efficient adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline by Fe-based MOFs, *J. Colloid Interface Sci.* 519 (2018), 273–284.

[52] Yan S. C., Li Z. S., Zou Z. G., Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine, *Langmuir* 25 (2009), 10397–10401.

Dostupno na linku: <https://doi.org/10.1021/la900923z>

[53] Horcajada P., Serre C., Maurin G., Ramsahye N. A., Balas F., Vallet-Regí M., Sebban M., Taulelle F., Férey G., Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), 6774–6780.

Dostupno na linku: <https://doi.org/10.1021/ja710973k>

[54] Noro S., Nakamura T., Fluorine-functionalized metal–organic frameworks and porous coordination polymers, *NPG Asia Mater.* 9 (2017), 433.

Dostupno na linku: <https://doi.org/10.1038/am.2017.165>

[55] Horcajada P., Chalati T., Serre C., Gillet B., Sebrie C., Baati T., Eubank J. F., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz C., Chang J. S., Hwang Y. K., Marsaud V., Bories P. N., Cynober L., Gil S., Férey G., Couvreur P., Gref R., Porous metal–organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging, *Nature Materials* 9 (2010), 172–178.

[56] Liu B., Metal–organic framework-based devices: separation and sensors, *J. Mater. Chem.* 22 (2012), 10094.

[57] Lan A., Li K., Wu H., Olson D. H., Emge T. J., Ki W., Hong M., Li J., A luminescent microporous metal-organic framework for the fast and reversible detection of high explosives, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009), 2334–2338.

ŽIVOTOPIS

Bernarda Vrdoljak [REDACTED] Osnovnu školu Vladimira Nazora i Srednju školu fra Andrije Kačića Miošića završila je u Pločama. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, studij Kemijsko inženjerstvo, upisala je 2019. godine. Stručnu praksu odradila je u tvrtki Pliva d.o.o.