

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM



**Termikus bontással előállított nanoszerkezet ezüst koordinációs
polimerből: A kialakulás vizsgálata in-situ technikákkal**

Tudományos Diákköri Konferencia Dolgozat

Szerző: Fülöp Henrik¹

¹IV. évfolyam, Gyógyszerész

Témavezető: Dr. Haspel Henrik¹

¹Tudományos főmunkatárs, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Lezárva: 2024.01.08.

Tartalmi összefoglaló

A szerves fémkoordinációs vázszerkezetek háromdimenziós térhálói potenciálisan felhasználhatók katalizátorként, illetve katalizátorok prekurzoraiként (Metal Organic Framework, MOF). A munkám során egy ezüsttartalmú koordinációs polimert (Ag Coordination Polymer, Ag-CP) állítottam elő. Az Ag-CP kristályok termikus átalakulását követtem inert és redukív környezetben termikus módszerekkel és in-situ anyagvizsgáló technikákkal. Termogravimetriás (TG) és differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) mérésekkel vizsgáltuk az anyag termikus stabilitását és az átalakulás egyes lépéseinek hőmérsékletét. Megállapítottuk, hogy a bomlás két lépésben megy végbe, és bár a bomlási lépések közötti hőmérséklet-különbség nem, maguk az átalakulási hőmérsékletek függenek az alkalmazott atmoszférától. Hidrogéntartalmú redukív atmoszférában a bomlás közel 30°C-kal alacsonyabb hőmérsékleteken következik be. Az in-situ Raman-spektroszkópiás és in-situ röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatokkal részletesebb képet nyertünk a szerkezet lebomlásáról, valamint a kristályos fázis átalakulásáról. A kiindulási kristályok és a termikus bomlás során kialakult ezüstréteg morfológiáját pásztázó elektronmikroszkópiával vizsgáltuk (SEM). A kezdeti szálas morfológiájú Ag-CP-ből nagyfelületű pelyhes, pórusos ezüstréteg alakult ki.

Kulcsszavak: koordinációs polimer, szerves fémkoordinációs vázszerkezet, termikus bomlás, hordozott nanorészecskék, katalizátor, in-situ XRD, in-situ Raman

Tartalom

1.	Bevezetés és célkitűzés.....	4
2.	Irodalmi áttekintés.....	5
2.1.	Koordinációs polimerek, szerves fémkoordinációs vázszerkezetek.....	5
2.2.	MOF-ok széleskörű felhasználása.....	6
2.3.	MOF-ok katalitikus aktivitása	7
2.4.	Ag-CP szénszöveten.....	9
3.	Kísérleti rész:	10
3.1.	Ezüst koordinációs polimer szintézise.....	10
3.2.	Termogravimetria (TG)	10
3.3.	Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC).....	11
3.4.	In-situ röntgendiffraktometria (XRD)	11
3.5.	In-situ raman spektroszkópia	14
3.6.	Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	15
4.	Eredmények.....	17
4.1.	TG.....	17
4.2.	DSC	18
4.3.	In-situ XRD.....	19
4.4.	In-situ Raman.....	21
4.5.	Pásztázó elektronmikroszkópia	23
5.	Összefoglalás	24
6.	Köszönetnyilvánítás	25
7.	Irodalomjegyzék	26

1. Bevezetés és célkitűzés

A kémia, mint tudományág több területén is, kezdve az alapkutatástól egészen az ipari méretekig, a folyamatok jelentős részét képezi az anyagok katalizátorral történő átalakítása. A katalízis területén az 1990-es években jelent meg egy új, izgalmas eljárás, a szerves fémtartalmú vázszerkezeteken (MOF), vagy az ezekből kialakított katalizátorokon végbemenő katalízis (MOF-derived catalysis) [1]. Ettől az időszaktól kezdve a MOF-okhoz kapcsolódó kutatási területek szinte páratlan növekedésen mentek keresztül. A MOF-ok szerkezetükből adódóan különösen széles felhasználási lehetőségekkel rendelkeznek, ezzel szemben az átalakulási mechanizmusaikról arányaiban kevesebb információval rendelkezünk.

Munkám során az SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken ismerkedtem meg a fémtartalmú szerves fémkoordinációs polimerekkel, azon belül is egy szénszövetre rétegzett ezüstartalmú koordinációs polimerrel (Ag-CP). Feladatom során ezt az Ag-CP-t állítottam elő önálló kristályokként és vizsgáltam a termikus átalakulását termikus módszerekkel és in-situ anyagvizsgáló technikákkal. Eközben megismerkedtem a vizsgálati módszerek elméleti hátterével és jártasságot szereztem az egyes műszerek rutinszerű használatában. Ez magában foglalja a kapott nyers adatok kiértékelését, valamint az eredmények értelmezését.

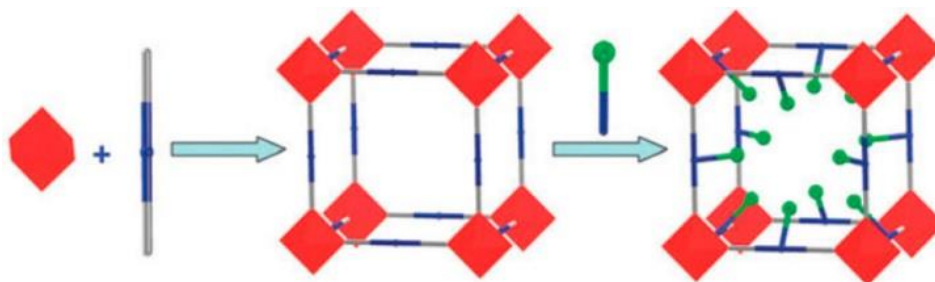
Célul tűztem ki egy ezüst koordinációs polimer termikus átalakulásának mechanisztikus vizsgálatát; a lebomlás lépéseinek, és az eredményül kapott ezüstréteg kialakulásának részletes értelmezését. Reményeim szerint a munkám hozzájárul majd a CP/MOF-alapú katalízis, azon belül is a CP/MOF-alapú katalizátorszintézis mélyebb megértéséhez.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Koordinációs polimerek, szerves fémkoordinációs vázszerkezetek

A koordinációs polimerek (Coordination Polymer, CP) és a szerves fémkoordinációs vázszerkezetek (Metal Organic Framework, MOF) között szigorúan véve van némi különbség, a dolgozatomban tárgyalt átalakítás és a későbbi katalitikus felhasználás szempontjából a két fogalom szinonimaként használható. A koordinációs polimerek felépítésüket tekintve hibrid anyagok, amik fémklaszterekből és hozzájuk kapcsolódó szerves összekötő csoportokból (linker) állnak, amelyek együtt alakítják ki a háromdimenziós térszerkezetet. Ez a szerkezet szinte bármilyen kombinációban létrejöhethet, ezáltal óriási számú rácsot alkothatnak. A kiépülő rácsszerkezet kis térkitöltésű és kifejezetten nagy stabilitású, és egyben rugalmas. Az őket alkotó fém részecskék és a linkerek természetének változtatásával, valamint posztszintetikus módosításokkal szerkezetük, pórusméretük hangolható, ami során 3 és 100 Å közötti pórusméret is elérhető[4]. Fajlagos felületük igen nagy, akár 2000-7000 m²/g is lehet, ami sokkal nagyobb, mint a zeolitok vagy akár az aktív szén fajlagos felülete [2,3]. A MOF-ok kristályos anyagok és nagy porozitással rendelkeznek. A hatalmas belső felületük és a szerkezetük nagymértékű változékonysága, valamint változtathatósága miatt potenciálisan alkalmazhatók a tiszta energiák kutatási területein. Az elmúlt nagyjából 25 évben a MOF-okkal kapcsolatos kutatások száma páratlan növekedésen ment keresztül és rengeteg információ érhető el a MOF-ok szerkezetéről és felhasználásukról [1]. Felfedezésük óta a MOF-okat ideálisnak tekintik homogén katalizátorok heterogenizálásához. Ebben a szemléletben a MOF-ok felfoghatók kristályrácsban elhelyezkedő molekulákként. Ebből a szempontból vizsgálva őket, egy adott homogén katalizátor kiterjeszthető a kristályrácsra keresztül, ami egy belső katalitikus aktivitású szilárd anyaghoz vezet.[5]

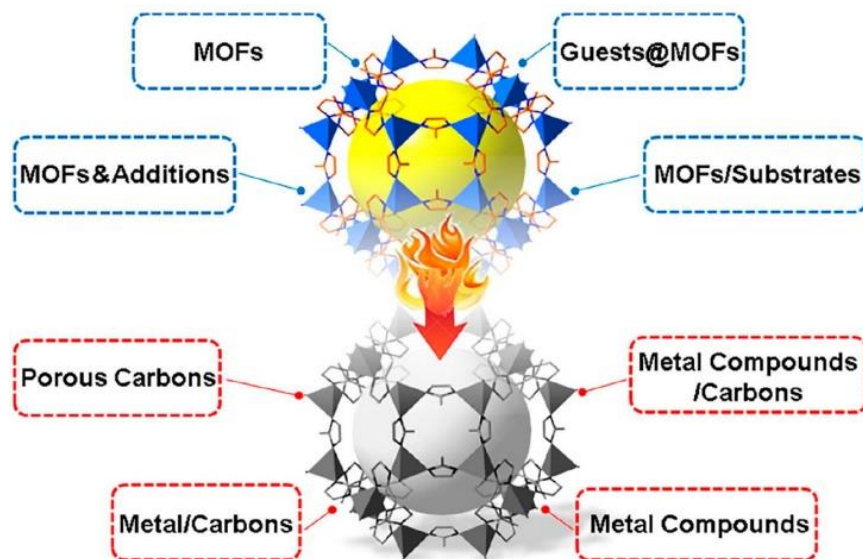
A MOF szerkezet csomópontjain található fém klaszter szabad koordinációs helyekkel rendelkezik, amelyekből a víz termikusan eltávolítható a szerkezet jelentős változása nélkül. A katalitikusan aktív fémhelyek MOF-ba való bejuttatásának egy másik hatékony módszere a szerves linker ligandumainak fémzése a MOF szintézise során, vagy akár szintézis utáni módosítással [2]. (1.ábra)



1. ábra - A porózus MOF-ok posztszintetikus módosítása

A MOF-ok széleskörű topológiájuknak köszönhetően nagymértékben alkalmazkodnak a katalitikus tervezéshez, különféle vendégmolekulákat tartalmazhatnak, beleértve a fém- és a félvezető-oxid nanorészecskéket. A MOF szerkezetének épülése és a pórusai korlátozza a fém és fémoxid nanorészecskék növekedését és elősegíti az ultrafinom nanoobjektumok

épülését. A MOF-ok oldhatatlansága elősegíti a heterogén katalízist, nyitott csatornáik pedig minimális tömegátviteli korlát mellett kedveznek a szubsztrátok és termékek szállításának és diffúziójának. Pórusformáinak és -méreteinek tervezésével lehetőség nyílik a méretszelektív katalízisre. A MOF-ok kombinálhatók más nanostruktúrákkal, például grafénnel és nanocsövekkel a vezetőképesség javítása érdekében, valamint kalcinálhatók fém-szén és heteroatom nanokompozitok előállítására érdekében [2]. (2.ábra)



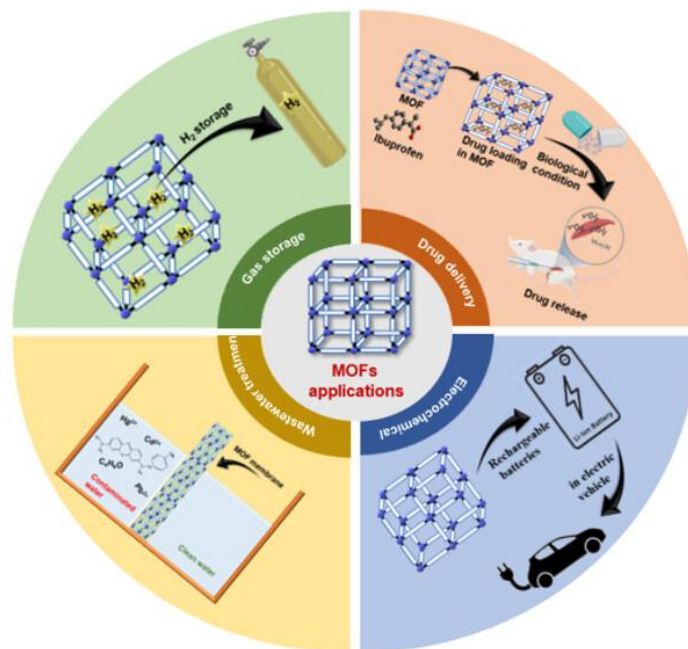
2. ábra - MOF-alapú porózus MOF-ok előállítása pirolízissel

A MOF-okkal kapcsolatos kutatások minden bizonnyal a legaktívabb kutatási területek közé tartoznak a kémia és az anyagtudományok körében. Felhasználásukról és szerkezetükről számos publikációt találhatunk. Ezzel szemben a termikus átalakulásukról és ennek vizsgálatáról már jóval kevesebbet.

2.2. A MOF-ok felhasználása

A MOF-ok különleges tulajdonságaiknak és speciális felépülő szerkezetüknek köszönhetően igen széleskörű felhasználással rendelkeznek. Ma már a nanoanyag-tudomány jelentős részét képezik és a katalízisben betöltött szerepük igen jelentős. Szerkezetük rendkívüli változatossága különleges szinergiát tesz lehetővé a fém klaszterek, szerves funkcionális linkerek, kapszulázott szubsztrátok vagy nanorészecskék között heterogén katalízisben [2]. A szelektív elválasztási tulajdonságaik miatt a MOF-ok a kromatográfiában jelentős újításokat hozhatnak [3], az alacsony toxicitású, biokompatibilis MOF-ok a biomedicina területén számíthatnak érdeklődésre. Nagy porozitásuk, változtatható kémiai összetételük és poszt-szintetikus módosítási lehetőségeikkel fontos szerepet tölthetnek be többek között biológiai képzőanyagban és gyógyszer szállításban [6]. A jelenleg is használt MOF-ok főbb felhasználásai többek között a gáztárolás, az energiaátalakítás, a kémiai érzékelés, a gyógyszer szállítás, a protonvezetőképesség és a katalízis. Felhasználásuk széles körébe tartozik az olajkémia, a textilipar, az elektromos autók prototípusainak gyártása, az élelmiszer-csomagolás és a légzőrendszerek. Ezeken kívül olvashatunk még a MOF-ok

felhasználásáról az elektrokémiai energiatárolásban, a víztisztításban és számos egyéb területen is [2,7]. **(3. Ábra)** Illetve újabb kutatásokon beszámolnak arról is, hogy a pórusterek hangolásával és optimalizálásával sikerült rögzíteni bizonyos funkciós csoportokat és királis póruskörnyezetet bevezetni. Ezáltal új felhasználási lehetőségeket fedeztek fel, mint például az enantioszelektív elválasztás vagy a CO₂ leválasztást és elválasztás [4].



3. ábra - MOF-ok felhasználása [7]

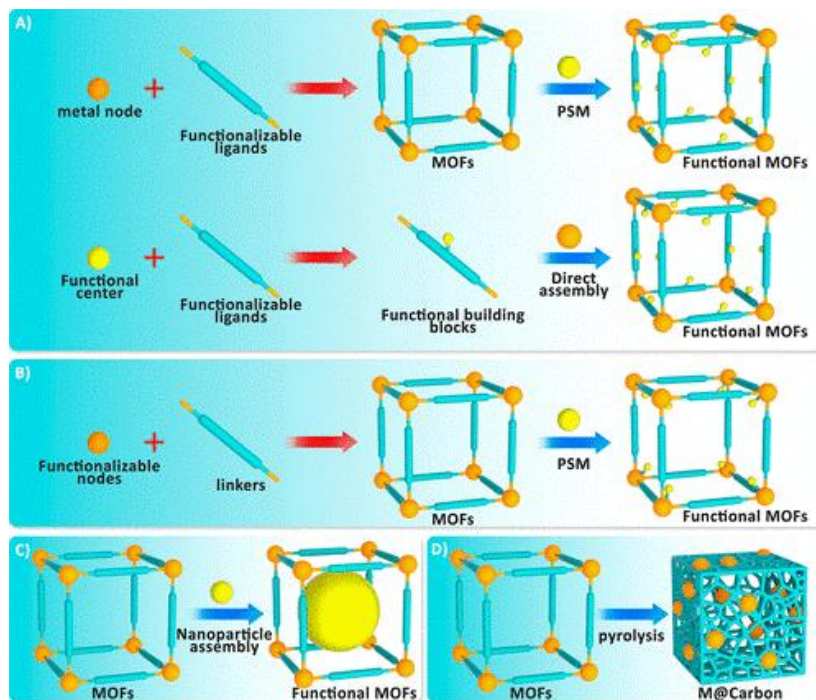
A MOF-kompozitok pirolízise nagy porozitású, grafitizált nanoanyagokat képez, amelyeket gyakran és eredményesen használnak katalizátorként elektro- és fotokatalízisben. Társadalmunk fő problémáit szintézis, energia és környezetvédelem területein kezelhetjük MOF-okkal végzett heterogén katalitikus reakciókkal. Bár ma már számos információ a rendelkezésünkre áll, még mindig rengeteg kutatás és előrelépés kell, hogy jobban megértsük ezeket a folyamatokat különösen metánoxidáció, hidrogéntermelés, nitrogéntermelés, víztisztítás, méretszelektív elválasztás és katalízis területein. [2].

2.3. A MOF-ok katalitikus aktivitása

A katalizátor olyan anyag, amely csökkenni a kémiai reakció energiaigényét, növeli annak sebességét, és a reakció után maradéktalanul visszanyerhető. A katalizátorok alkalmazása akár az ókorig is visszavezethető az emberiség történelmében. Történelmünk során többek között a mezőgazdasági forradalom fő hajtóereje volt az ellenőrzött ammóniaszintézis által, valamint az ipari forradalom során az alapvegyszerek nagyüzemi gyártását is katalitikusan végezték, illetve a környezeti katalízisnek köszönhetjük, hogy a belső égésű motorok használata mellett még mindig viszonylag tiszta levegőt tudunk lélegezni. Napjainkban a világ GDP-jének körülbelül 30%-át befolyásolják a katalitikus reakciók. 2023-ban a kémiai katalizátorok globális piacának mérete 39,50 milliárd dollár volt. Ezen felül a vegyipari termékek 90%-át volumenben, katalitikus eljárásokkal állítják elő. Ezeket a számokat olvasva

teljesen érthető, hogy a katalizátorok kutatása miért áll a kémia és az anyagtudomány élvonalában. Illetve ez egyértelműen alátámasztja, hogy a MOF-ok kutatása miért vált ennyire felkapott témává megjelenésük óta.

Amint az **4.ábrán** látható, a MOF-ok számos szerkezeti tulajdonsága teszi őket kiemelkedővé katalitikus alkalmazáshoz: felhasználhatjuk az anyag fémcsomópontjait, használhatjuk a szerves linkert katalitikus helyként, felhasználhatjuk a szerkezetet gazdaszervezetként, például nanorészecskék kapszulázásához, módosíthatjuk a szerkezetet poszt szintetikusán, használhatjuk a MOF-t mint prekuzort, nanorészecskék bomlás útján történő előállításra, valamint a felsoroltakat kombinálhatjuk [5].



4. ábra - Funkcionális MOF összeszerelése [5]

Katalitikusan aktív helyekkel egy linker (a) vagy fém csomópont (b) közvetlen összeszerelésével vagy szintetikus poszt szintetikus módosításával (PSM), nanorészecske kapszulázással (c), vagy MOF felhasználásával szénhordozóként (d).

A kutatócsoportunk számára a legérdekesebb a MOF-ok katalizátorként való felhasználása. A már eddig is felsorolt tulajdonságaik, a változatos szerkezet, a kristályrács finomhangolhatósága adott igények szerint, az ultramagas porozitás és fajlagos felület, valamint az, hogy akár többféle fém klaszterből is felépíthető egy adott szerkezet tökéletesen alkalmassá teszi őket a vendégmolekulák adszorbeálására és ezzel egyidejűleg a kémiai átalakítására [8]. A MOF-okat termikusan, illetve kémiai vagy elektrokémiai módszerekkel elbontva szénen hordozott nanoszerkezeteket (nanorészecskéket) nyerhetünk, amiket katalizátorként használhatunk különösen a foto- és elektrokatalízisben [2].

2.4. Szénszöveten immobilizált Ag-CP

A légkör CO₂-koncentrációja drasztikusan növekszik az ipari forradalom óta. Ennek ellensúlyozására különböző kezdeményezések jöttek létre a CO₂ szint csökkentésére és annak hasznosítására. A sok módszer közül különlegesen ígéretes a CO₂ elektrokémiai redukciója (CO₂ER). Ezen módszer redukciója egyetlen termék keletkezése felé terelhető és alacsony költségeket igényel. Ebben az eljárásban leghatékonyabban az Au, Ag és Zn a leghatékonyabb katalizátorok. Ezek közül az Au magas ára és a Zn alacsony stabilitása miatt a mérleg nyelve végül az Ag felé dől. A különböző tanulmányok fémlemezeket, illetve hordozós nanorészecskéket tárgyaltak. Az előbbi esetben a magas beruházási költségek miatt reálisabb a második lehetőség, a hordozós fémkatalizátorok alkalmazása. A katalizátorréteg morfológiája hatással van a teljesítményre. A legegyszerűbben kifejezve az egyenletesebb aktív fáziseloszlás és a kisebb részecskeagglomeráció jobb katalitikus teljesítményt eredményez. Viszont ebben a módszerben a legnagyobb kihívást pont az egyenletes részecskeelosztás jelenti. Erre adnak megoldást a szerves fémtartalmú várszerkezetek, a MOF-ok által közvetített szintézis.

Munkám kiindulási pontját egy, pórusos szénszövetre épített Ag-CP tulajdonságait vizsgáló tanulmány képezi. Ebben a munkában ezüst-tartalmú gázdiffúziós elektródákat készítettek (GDE) és azok elektrokémiai CO₂ redukciós aktivitását vizsgálták. A szerzők egy ezüst koordinációs polimert választottak le rétegről-rétegre (LBL) módszerrel pórusos szén gázdiffúziós rétegre, ahol a felvitt ezüst mennyiségét a koordinációs polimer rétegeinek számával szabályozták. A MOF ezt követő lebontása rendkívül szelektív és hatékony CO₂→CO elektrokatalizátort eredményezett. Ez a megközelítés egyszerű utat kínál az egyenletesen elosztatott Ag katalizátorok előállításához. A módszer kiküszöböli az előállítás során felmerülő nehézségeket az ezüst megfelelően finom elosztatásában. A tanulmány eredményei megmutatták az egyszerű MOF-alapú katalizátor-előállítás teljesítőképességét a CO₂ elektrokémiai redukciójában [9]. A MOF-ok felhasználása katalizátor prekurzorként az elmúlt években kapott nagyobb figyelmet. Az eljárás során a szintetizált MOF-ot magas hőmérsékleten és szabályozott atmoszférában kezelik, és hordozott fém nanorészecskéket alakítanak ki, amiket katalizátorként alkalmaznak. A kapott fémszerkezet magas aktivitása hatalmas potenciált rejt magában.

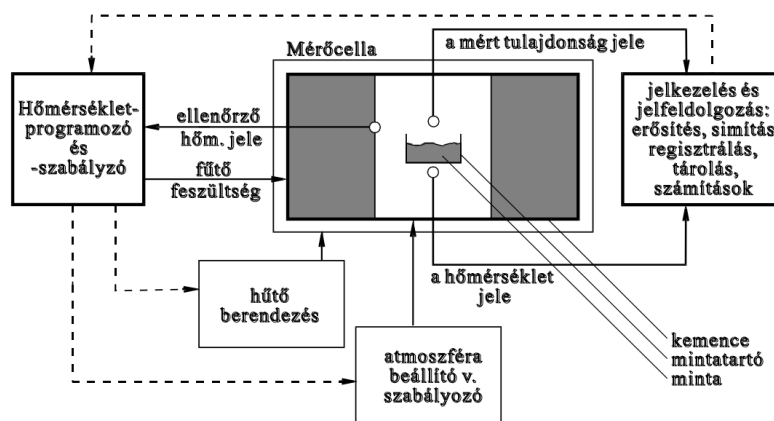
3. Kísérleti rész

3.1. Ezüst koordinációs polimer szintézise

Munkám során egy ezüsttartalmú koordinációs-polimert hoztam létre ezüstionok és 2,5-piridindikarbonsav (PYDC) spontán reakciójával a korábbi tanulmányoknak megfelelően [9]. Kezdetben hatféle előállítási módot vizsgáltam, amelyek közül a kialakuló szerkezet és a reprodukálhatóság szempontjai alapján az alábbi eljárást választottam: 600 mg ezüst nitrátot és 1920 mg PYDC-t mértem be egy főzőpohárba, majd oldószerként 100 ml dimetilformamidot (DMF) öntöttem a keverékre és három órán át ultrahangos kádban szonikáltattam. Az eredményül kapott szuszpenziót petricsészére öntöttem, hogy vékony rétegben elterülhessen, majd 80°C-os szárítószekrényben szárítottam. A maradék oldószer elpárologtatása után a rászáradt kristályokat lekapartam az üvegről, és a későbbi vizsgálatokban ezeket a kristályokat használtam.

3.2. Termogravimetria (TG)

A műszer alapvetően egy nagy pontosságú mérlegből és egy fűtőkemencéből áll, és a mérés során a minta tömegének változását követi a hőmérséklet függvényében. Az eredményül kapott tömeg-hőmérséklet termogravimetriás görbén tömegcsökkenés látható, ha a minta termikus bomláson esik át, a benne lévő vagy a felületen adszorbeált víz elpárolog, vagy ha reakcióba lép a környezetében lévő gázzal vagy akár a mintatartóval. A minta tömegének változásaiból következtetni lehet annak kémiai minőségére, mennyiségére. Az apróbb változásokról is kaphatunk információt, ha a termogravimetriás görbe deriváltját ábrázoljuk a mintatartó hőmérsékletének függvényében. Az így nyert derivatogramon (DTG) csúcs jelenik meg ott, ahol a termogramnak inflexiós pontja van. Egy termoanalitikai készülék elvi felépítését az 5. ábra mutatja.

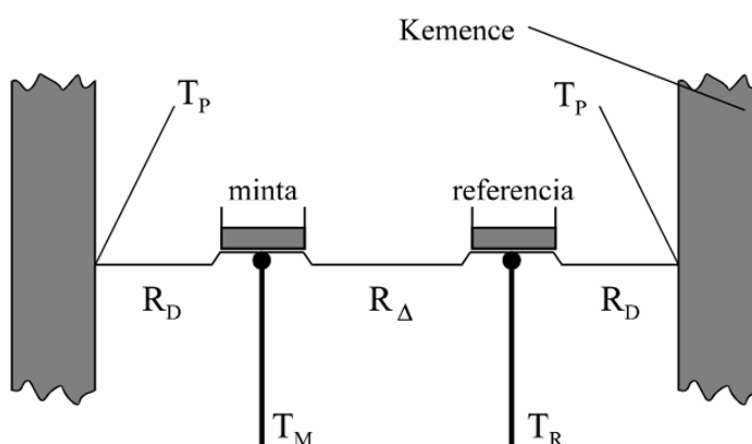


5. ábra - Egy termoanalitikai készülék elvi felépítése [10].

A termogravimetriás mérésekhez egy TA Instruments Q500 típusú műszert használtam. Egy tipikus mérés során 5-20 mg mintát helyeztem platina mintatartóba, és a mérési atmoszférákat 40 és 120 mL/perc térfogatáramú inert (Ar) és redukzív (H₂/CO₂) gázokkal/gázkeverékekkel biztosítottam. A méréseket a 25 és 450°C közötti hőmérséklettartományban, 5°C/perc felfűtési sebességgel végeztem.

3.3. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

DSC mérések során a minta entalpiaváltozását vizsgáljuk programozottan változó hőmérséklet függvényében, miközben a mintát körülvevő gázatmoszférát is szabályozhatjuk. Ez minden olyan folyamat/változás tanulmányozását lehetővé teszi, amely melegítéssel/hűtéssel függ össze (üvegesedés, fázisváltozás, hőbomlás stb.). Egy méréshez szükség van a minta mellett egy referenciaanyagra is. A műszer belejében található egy kemence, amelyben a minta és a referenciaanyag helyezkedik el, ahogy az a **6. ábra** látható. A műszer egy adott program szerint fűti fel a kemencét és közben méri a minta és a referencia hőmérsékletét. A minta és a referencia közötti hőáramkülönbséget ábrázolva a hőmérséklet függvényében kapjuk a DSC görbét. A megjelenő csúcsok irányából és a görbe alatti területből következtethetünk a lejárt reakció endoterm/exoterm jellegére, valamint a felvett/leadott energia mennyiségére, azaz az adott folyamat entalpiaváltozására.



6. ábra - Egy pásztázó kaloriméter (DSC) vázlatos rajza [11].

A méréseket egy Mettler Toledo DSC 3+ típusú műszerrel végeztem. A mérésekhez kiszúrt tetejű alumínium mintatartót használtam 150 mL/perc inert atmoszférában (N₂) a 25 - 600°C hőmérséklettartományban 5°C/perc felfűtési sebesség mellett.

3.4. In-situ röntgendiffraktometria (XRD)

Röntgendiffrakciós mérésekhez monokromatikus röntgensugárzást használunk, és főleg szilárd, kristályos minták vizsgálatára alkalmas, amelyekben az építőegységek szabályos rendben épülnek fel. Az általam használt műszerben a sugárforrás és a detektor a mintával egy síkban van, de ahhoz képest körpályán mozognak. Adott forrás-minta-detektor szögekben mérve a röntgenintenzitást kapjuk a diffraktogramot, ami a kristály rácstávolságairól ad információt a Bragg-egyenlet szerint:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

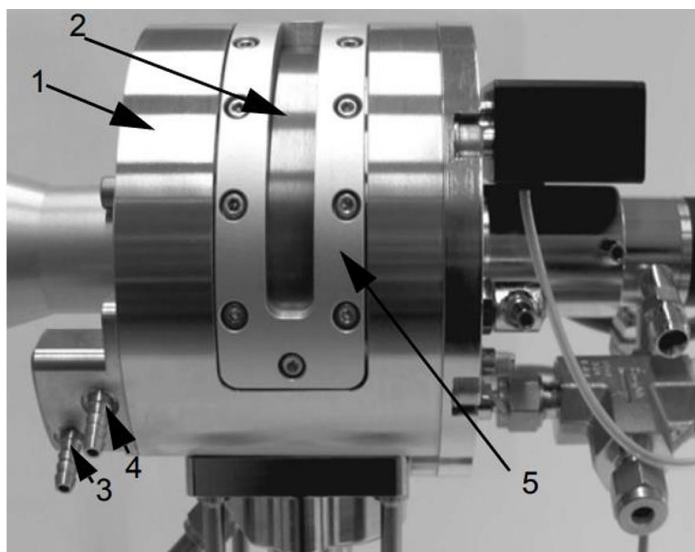
ahol λ a röntgensugárzás hullámhossza, θ a reflexiós szög és d a rácstávolság.

A diffraktogram x-tengelyén a szórt elektromágneses hullám diffrakciós szögét fokokban, az y-tengelyen pedig a szórt sugár intenzitását ábrázoljuk. A diffraktogram csúcsai nem csak a rácsparaméterek megállapításában segítenek, de a csúcs félértékszélességéből

lehet következtetni a krisztallitok méretére, a magasságából pedig egy adott fázis relatív mennyiségére.

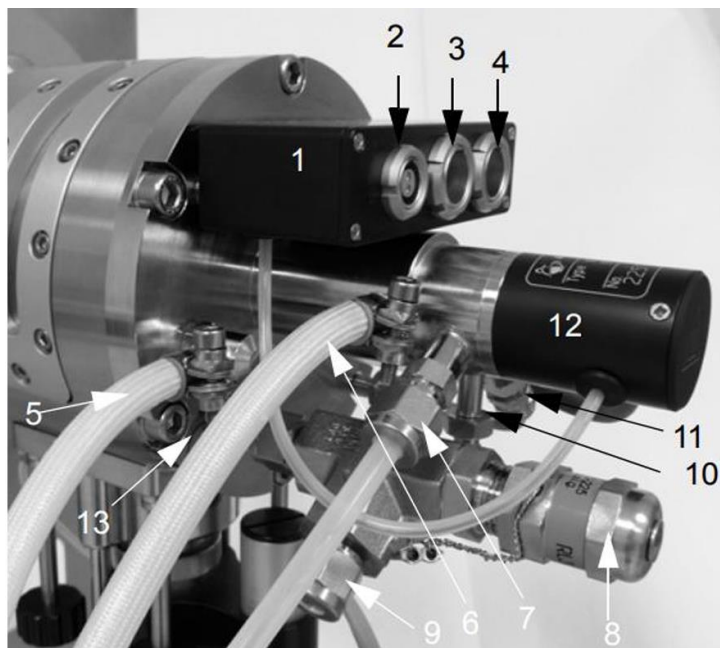
A röntgendiffrakciós méréseket egy Bruker D8 ADVANCE műszerrel végeztem 40kV feszültséggel 30 mA áramerősség mellett nikkelszűrt Cu-K α sugárzással. A diffraktogramokat a $2\theta=3-50^\circ$ tartományban vettem fel 0,5°/perc sebességgel. Egy tipikus mérés nagyjából másfél órán át tartott. A mintát 5°C/perces felfűtési sebességgel az alábbi, előre beállított hőmérsékletek egyikre fűtöttem egy Anton Paar XRK900 reakciókamrában: 25, 100, 150, 200, 250 és 300°C. Az egyes diffraktogramokat izoterm körülmények között rögzítettem.

Az XRK 900 reakciókamra rozsdamentes acélból készül, belső kamrája henger alakú, a tetején röntgenáteresztő anyagból (külső berilliumfólia és egy belső Kapton fólia) készült ablak található, amit a műszer 0-165° 2θ fokig be tud sugározni. A kamra belsejét 900°C-ig lehet fűteni a hozzá tartozó CCU 750 szabályozó egységgel és Nambicon szoftverrel szabadon megírt fűtési program szerint. A vízhűtésű kamra mérőterét gázzal öblítve változtathatjuk a minta környezetét, akár redukzív vagy oxidatív környezetet kialakítva. A reakciókamra a **7. ábra** **8. ábra** látható: Rozsdamentes acélból készült kamra (1), védőfólia (2), a védőfóliákat rögzítő kapcsolóelem (5), és a kamra hátulsó oldalának hűtésért felelős hűtővíz bemenet (3) és kimenet (4).



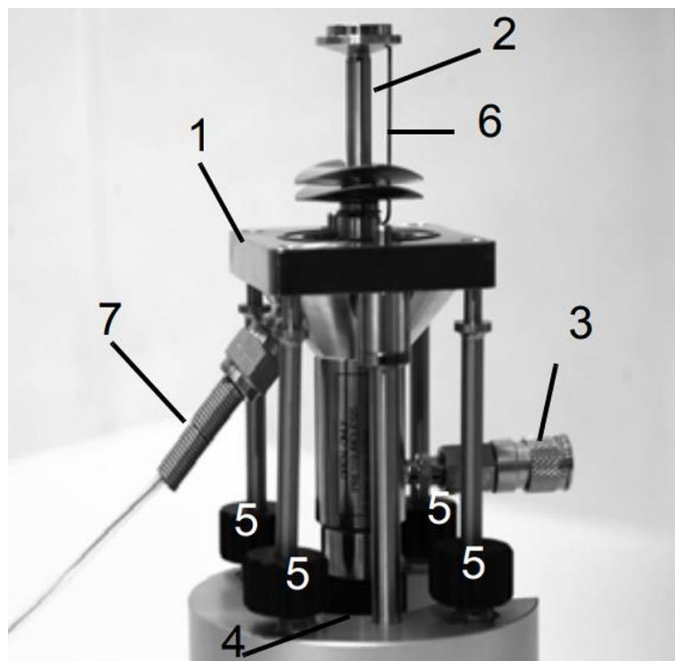
7. ábra - Az Anton-Paar XRK900 reakciókamra oldalnézete [12].

A hatékony hűtés érdekében a kamra elülső és hátulsó részét is külön hűti a rendszer.



8. ábra - Az Anton-Paar XRK900 reakciókamra előlnézete [12].

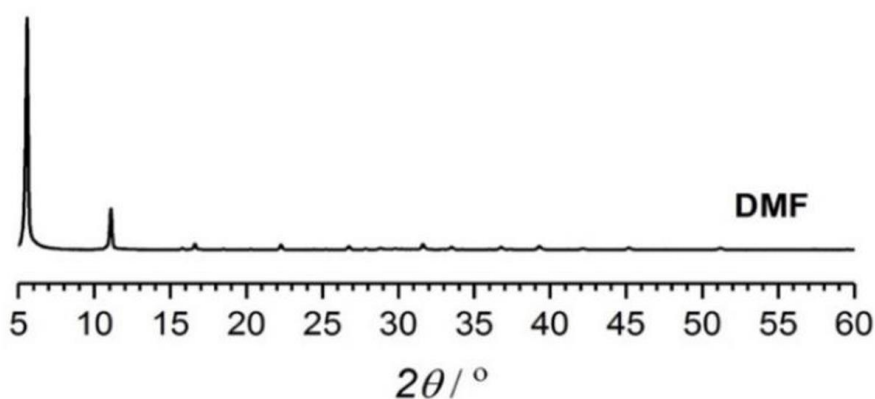
A mintatartó felépítését az **9. ábra** mutatja. Hardverek csatlakozására szolgáló egység (1), a mintatartóban levő termoelem csatlakozója (2), a CCU 750 vezérlőegység csatlakozója, a melegítőegység biztonsági kapcsolójának a csatlakozója (4), hűtővíz be- és kimenet (5-6), gázáram csatlakoztatására szolgáló bemenet (7), gáz biztonsági szelep (8), biztonsági szelep kimenete (9), gázvezeték a kamrába (10), gázvezeték a speciális üreges mintatartóba, ami által a mintán keresztül lehet gázt áramoltatni (11), gázelosztógyűrű (12) és a földelés csatlakozója (13).



9. ábra - Az Anton-Paar XRK900 mintatartója [12].

Beszerelt állapotban az 1-es számmal jelzett rész jelenti a reakciókamra alját, látható maga a mintatartó (2), a speciális üreges mintatartó esetén a gáz bevezetésére szolgáló csatlakozó (3), a mintatartó rögzítőcsavarja (4), a mintatartó egység kamrához történő rögzítését segítő 4 db csavar (5) és a termoelem (6).

Wang és munkatársai közölték az általam is előállított kristályos ezüst koordinációs polimer röntgendiffraktogramját (**10. ábra**). Az anyagra több kisebb mellett két nagyobb intenzitású csúcs jellemző $5,5^\circ$ és 11° 2θ fokoknál. A munkám során ezt a diffraktogramot használtam egy adott szintézis sikerességének ellenőrzésére, ugyanis csak azokat a sarzsokat vontam be a vizsgálatokba, amelyek esetében az előzetes ellenőrzés során a lenti diffraktogramot kaptam.

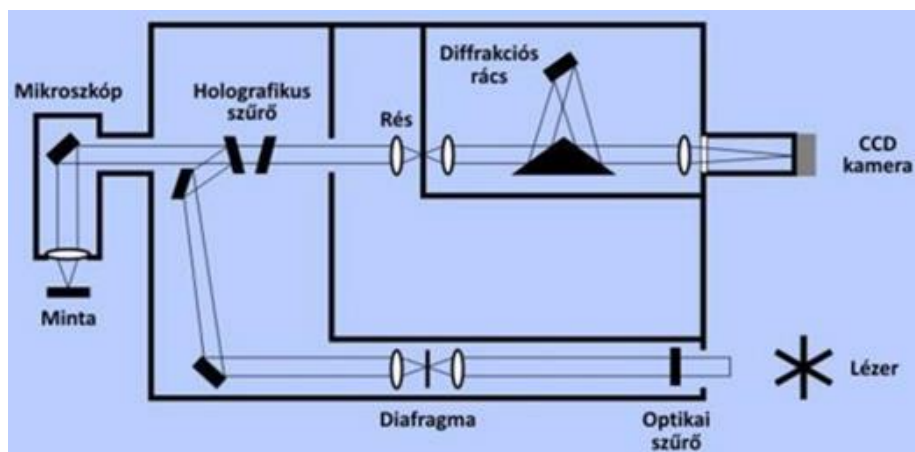


10. ábra - Az Ag-CP diffraktogramja [9].

Az in-situ méréseknél a minta felfűtését lépcsőzetesen végeztem, az első mérést szobahőmérsékleten, majd ezután 100°C -on, majd onnan 50°C -onként emeltem a hőmérsékletet egészen addig, amíg az ezüst csúcsai teljesen kivehetőek nem lettek.

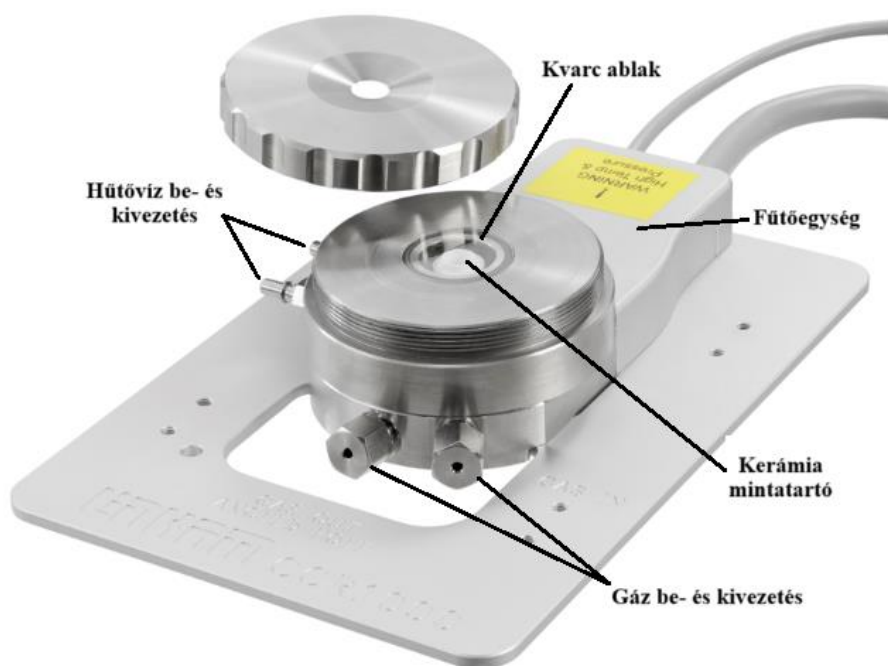
3.5. In-situ raman spektroszkópia

A rezgési spektrum segítségével információt kaphatunk a minta molekuláiban található funkciós csoportok típusáról, helyzetéről és orientációjáról. Ez egy roncsolásmentes módszer, amivel folyadékok, gázok és szilárd anyagok is vizsgálhatók. Egy Raman mérés során a mintát monokromatikus fénnel, fókuszált lézersugárral sugározzuk be és a szórt fényt detektáljuk. A Rayleigh-féle rugalmas szórásból kapott, a gerjesztő sugárzás hullámhosszával megegyező hullámhosszú vonal mellett megjelennek más frekvenciájú vonalak is. A rugalmatlan szórás szenvedett fotonok közül a Rayleigh frekvenciánál alacsonyabb frekvenciájúak hozzák létre a Stokes, a magasabb frekvenciájúak pedig az anti-Stokes sávokat. Ezek a sávok adnak információt a molekulaszervezetről. A Raman spektrumon mindig az adott sáv intenzitását ábrázoljuk a sáv és a gerjesztő fény hullámszámának különbsége (Raman-eltolódás) függvényében. A Raman spektroszkópia alkalmazható a kémiai kötések megváltozásának követésére. Egy mikroszkóppal kombinált Raman-spektrométer vázlatos felépítése a **11. ábra** ábrán látható.



11. ábra - A Raman-mikroszkóp vázlatos felépítése [13].

A méréseket egy Bruker Senterra II típusú műszerrel végeztük, 768 nm hullámhosszú lézerforrás használatával a $0\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ Raman-eltolódás tartományban 4 cm^{-1} felbontással. Egy tipikus mérés 5 percig tartott, amely során 10 db spektrumot átlagoltunk. A mintát egy, a 12. ábra látható Linkam CCR1000 in-situ mintatartóba helyeztem, és a méréseket a korábbiakban alkalmazott hőmérsékleteken végeztem ($25, 100, 150, 200, 250, 300^\circ\text{C}$) inert (N_2) és redukív (H_2) atmoszférákban $20\text{--}30\text{ mL/perc}$ térfogatáram mellett.

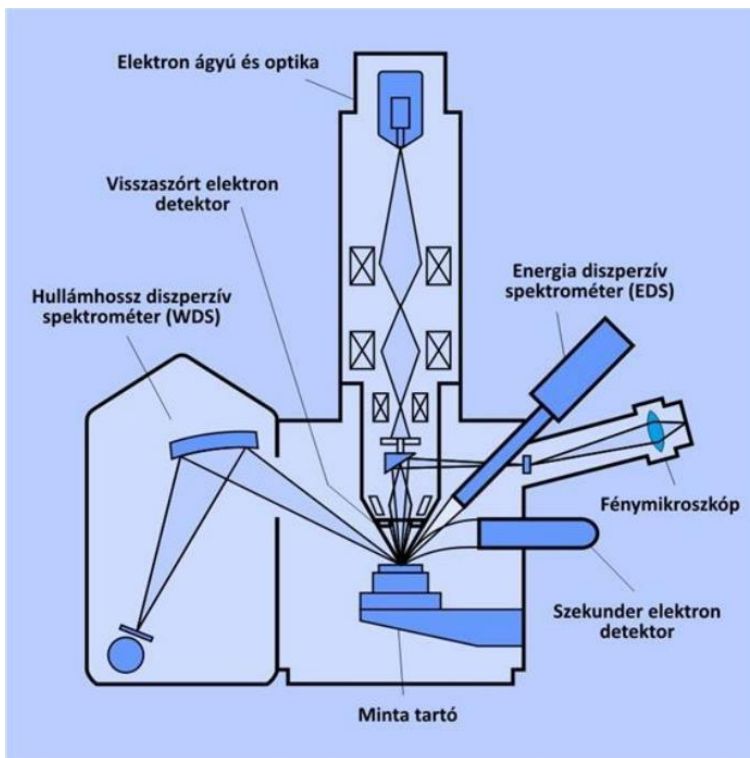


12. ábra - Linkam CCR1000 in-situ mintatartó [14].

3.6. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópia egy képalkotó és felületvizsgáló módszer. Mivel a hagyományos képalkotó eljárásoknál sokkal nagyobb atomi felbontással rendelkezik, szokás ultramikroszkópiás módszernek is nevezni. Egy pásztázó elektronmikroszkóp vázlatos

felépítése a **13. ábra** látható. A műszer a minta felületét pontról-pontra haladva képezi le a felületet egy elektronágyúból kilépő elektrosztatikus lencserendszerrel fókuszált elektronnyalábbal, a visszaverődött vagy másodlagosan emittált elektronokat detektálva. Egy SEM készülék hagyományosan csak elektromosan vezető felületű minták vizsgálatára alkalmas, mivel a szigetelő anyagok az elektronoktól feltöltődnek és a nagy lokális elektromos tér defókuszálja az elektronnyalábot. Szigetelő minták vizsgálatához ezért a felületüket előzetesen vékony rétegben arany vagy szénporral fedik be.



13. ábra - Pásztázó elektronmikroszkóp vázlatos felépítése [13].

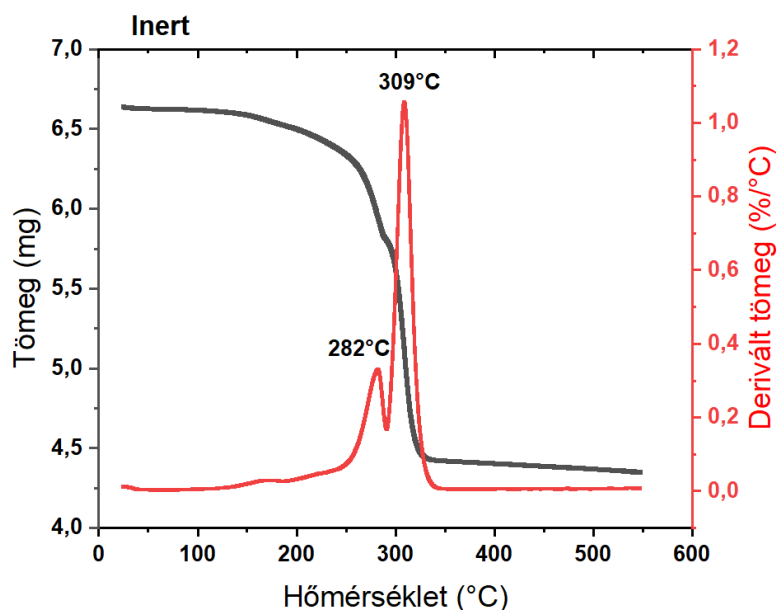
A méréseket Thermo Fisher Apreo C pásztázó elektronmikroszkóppal végeztük 10 kV gyorsítófeszültség alkalmazásával, 10 μm -es felbontással, 10.000x-es nagyításon.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Termogravimetria (TG)

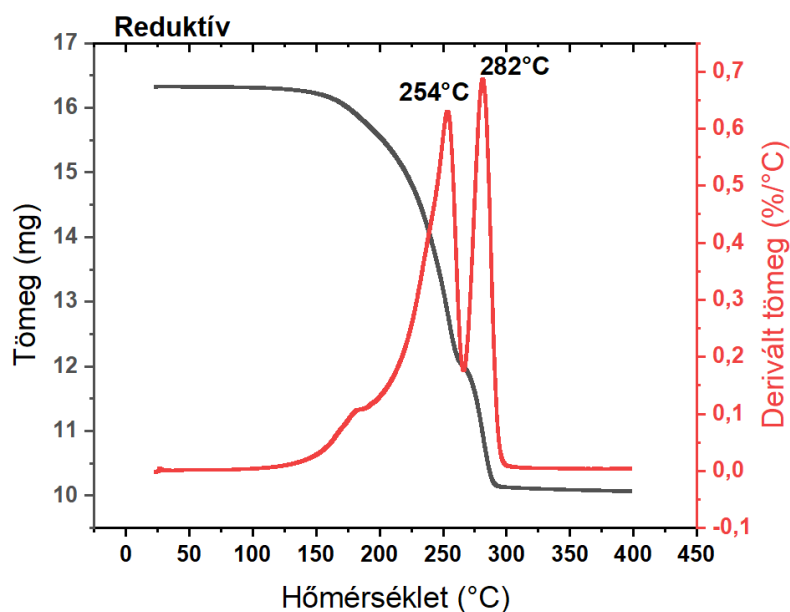
A korai in-situ Raman spektroszkópiás vizsgálatok közben észrevettem, hogy a cella belső falára folyadék kondenzálódik. Feltételeztük, hogy az Ag-CP leválasztása során annak kristályszerkezete oldószert zárt magába. Emiatt a magas hőmérsékleten történő mérések során felszabaduló gőz a mintatartó hideg falán és üvegén folyadék formájában csapódott le. Ez megnehezítette a Raman mikroszkóppal való fókuszálást és értékelhetetlen spektrumokat eredményezett. A kristályrácsba zárt folyadék elméletét igazolandó, a termogravimetriás mérésekben az átalakulás előtt, az oldószer forráspontjának közelében, két kisebb tömegcsökkenést találtam. Feltételeztük, hogy ez a szerkezetben csapdázott víz és DMF eltávozásához köthető. Ezért a minta előkészítéséhez egy új lépést adtam: A mintát 190°C-on fél órán át hőkezelttem, hogy a kristályrácsba zárt oldószer is eltávozzon. Ezután emelt hőmérsékleten, inert és redukzív környezetben alakítottam át a kiindulási anyagot.

A termogravimetriás méréseket inert (**14. ábra**) és redukzív atmoszférában végeztem (**15. ábra**), hogy a mintakörnyezet befolyását vizsgálhassam az átalakulás lefolyására és hőmérsékletére. A termogravimetriás görbéken mindkét esetben kétlépcsős átalakulást látunk, és az egyes folyamatok hőmérséklete függ az alkalmazott atmoszférától.



14. ábra - Az ezüst koordinációs polimer termogravimetriás görbéje inert atmoszférában.

A minta inert környezetben körülbelül 150°C-ig stabil, majd 282°C-nál elveszíti a tömegének egy részét. Ezután köztitermék kialakulása nélkül alakul tovább 309°C-nál. A mérést redukzív atmoszférában is megismételttem.

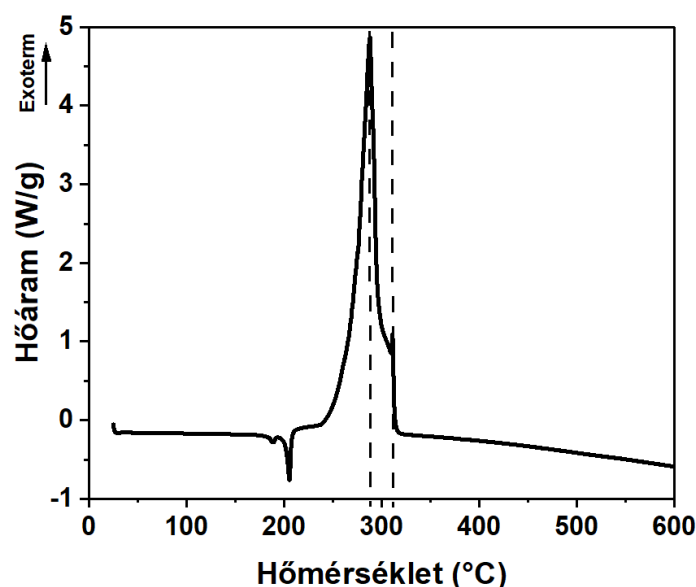


15. ábra - Az ezüst koordinációs polimer termogravimetriás görbéje redukív atmoszférában.

Reduktív környezetben az anyag tömegvesztése 100°C felett kezdődik, egy nagyobb tömegvesztés történik 254°C-nál, majd a termikus bomlás is az inert esetnél alacsonyabb hőmérsékleten, már 282°C-on megtörténik. Ezek szerint a redukív atmoszféra hatására az átalakulás kisebb energiaigényű lesz, viszont a két részfolyamat közötti hőmérsékletkülönbség nem függ az alkalmazott atmoszférától. A folyamatok részletesebb termodinamikai jellemzéséhez az átalakulást megvizsgáltam pásztázó kalorimetriával is.

4.2. Differenciális Pásztázó Kalorimetria (DSC)

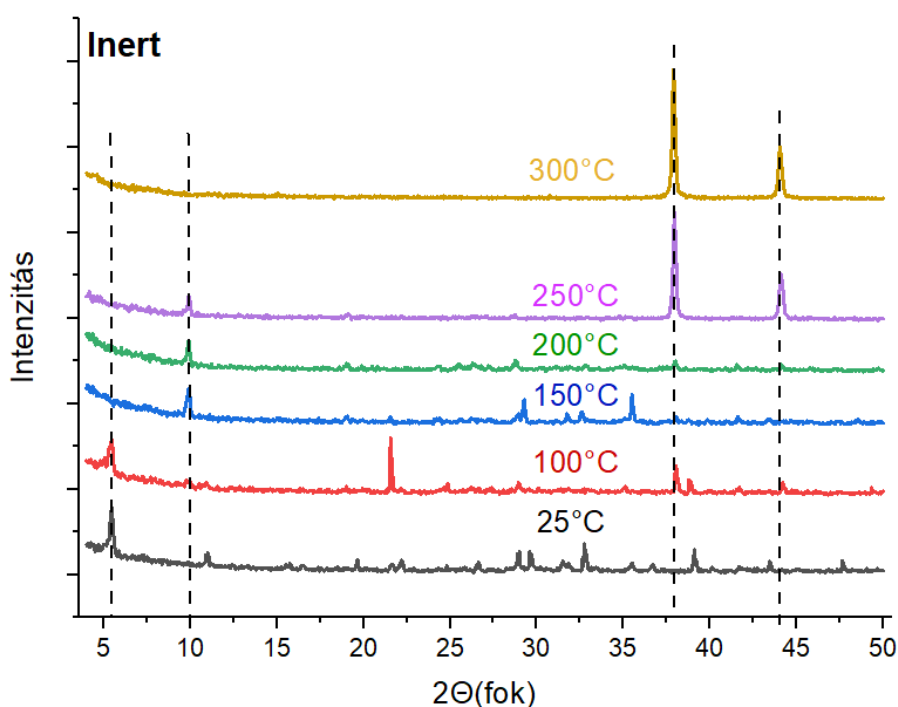
A **16. ábra** DSC görbénél egy mérési hibát láthatunk 200°C környékén, ahol a mintatartó teteje megrepedt. Ezután 280°C és 310°C-nál két folyamat részben egybeolvadt exoterm csúcsát találjuk. A csúcsok hőmérséklete egybevág az inert termogravimetriás eredményekkel.



16. ábra - Az ezüst koordinációs polimer pásztázó kalorimetriás görbéje inert atmoszférában.

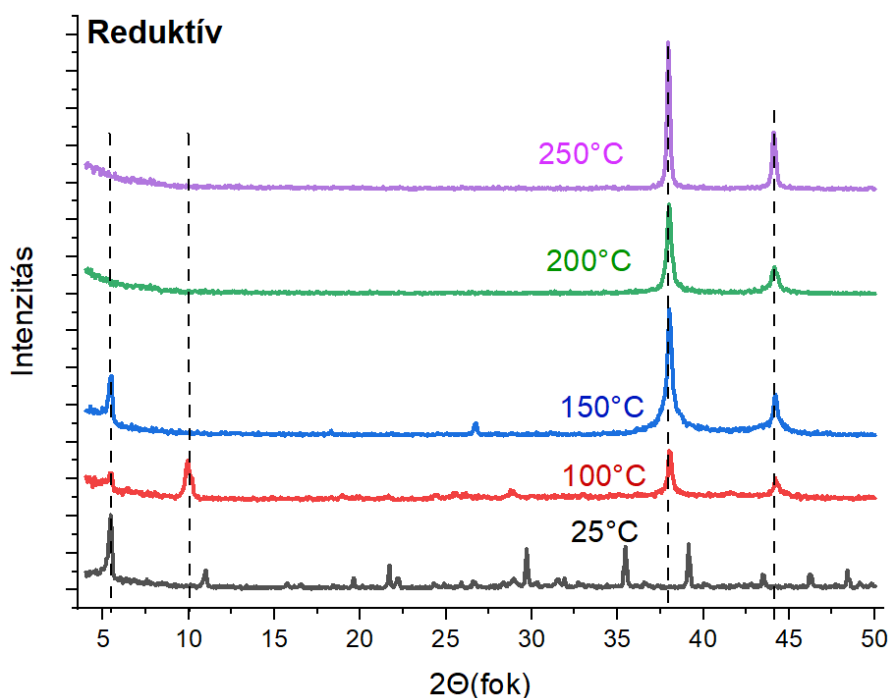
4.3. In-situ röntgendiffraktometria (XRD)

A folyamatok során bekövetkező fázisváltozások megértése érdekében az ezüst koordinációs polimer átalakulását in-situ röntgen diffraktometriával vizsgáltam tovább. Az in-situ XRD méréseket először inert, majd redukzív környezetben végeztem. Úgy állítottam be a mérési paramétereket, hogy a jel/zaj arány a lehető legmagasabb legyen viszonylag rövid mérési idő (1,5 óra) mellett. Általánosan elmondható, hogy ugyanazt a mintát vizsgálva az in-situ mintatartóval mindig alacsonyabb intenzitású csúcsokat kaptam, mint ex-situ méréseket végezve. Ennek lehetséges okait az Anton-Paar-nál tett látogatásunkkor (Graz, Ausztria) a cég mérnökeivel diszkutáltuk, és egyfelől a keskeny belépő- és kilépőablak, másfelől az ablak miatt veszteség okozhatja.



17. ábra - Az ezüst koordinációs polimer in-situ röntgen diffraktogramjai a jelzett hőmérsékleteken rögzítve inert atmoszférában.

A **17. ábra** az inert atmoszférán (N₂) felvett mérési sorozatot mutatja be. Az alapvetően alacsonyabb csúscsok miatt az Ag-CP-re jellemző 5,5° és 11° 2θ fokoknál lévő csúcsokból csak az első látszódik. A hőmérséklet emelésével azonban az 5,5° 2θ fokos csúcs eltűnik és a 11° 2θ fokos megnő. Ezen kívül a 11° 2θ fokos 250°C-nál még jelen van és mellette megjelennek új csúcsok jelennek meg 38° és 44° 2θ fokoknál. Ezek jó egyezést mutatnak **Xiaoqing Wei** és munkatársai által közzétett ezüst nanorészecskék XRD mintázatával. [15] A még jelenlévő polimerre jellemző csúcs és az ezüst csúcsok együttes megjelenése is megmutatja, hogy az átalakulás és a szerkezet bomlása és ezáltal az elemi ezüst megjelenése egymással átfedésben történik.

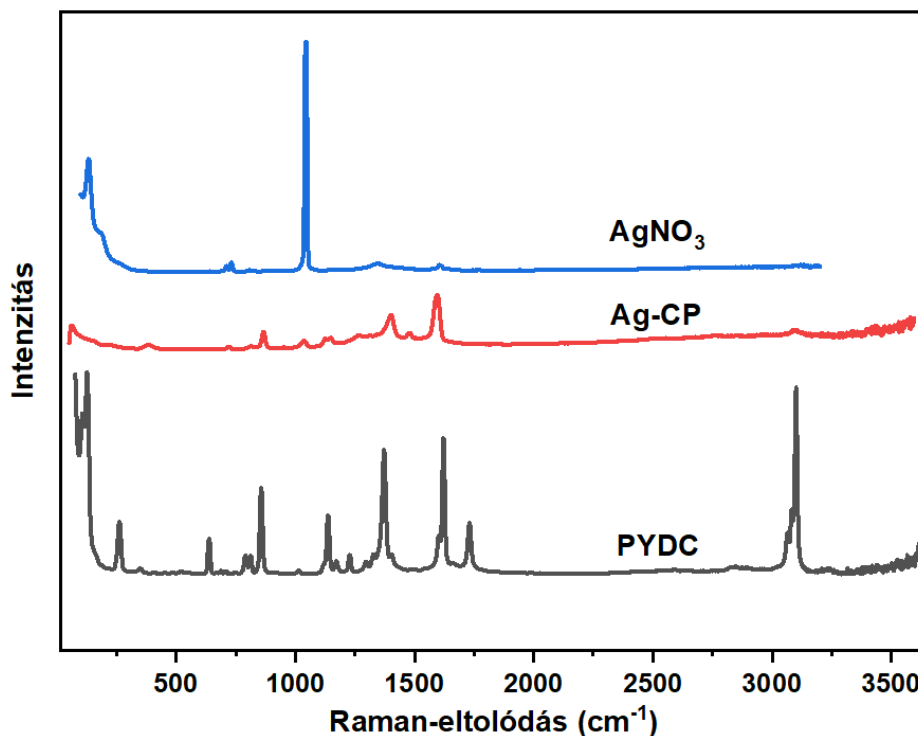


18. ábra - Az ezüst koordinációs polimer in-situ röntgen diffraktogramjai a jelzett hőmérsékleteken rögzítve redukív atmoszférában.

Reduktív atmoszférában (H_2) vizsgálva az anyagot (**18. ábra**) az átalakulás már alacsonyabb hőmérsékleten végbemegy, mint ahogy a termikus eredmények alapján az várható is. Az Ag-CP-re jellemző csúcsok közül szobahőmérsékleten itt is csak az első látszódik, majd 100°C-on ez lecsökken és megjelenik a második. Ezen a hőmérsékleten megjelennek már az ezüst csúcsok 38° és 44° 2θ fokoknál. 150°C-nál ismét az 5,5° 2θ fokos csúcs nő meg, és ezzel együtt megnőnek az ezüst csúcsai is. 200°C felett az Ag-CP-re jellemző csúcsok már teljesen eltűnnek és csak az ezüstre jellemző csúcsok maradnak a diffraktogramon.

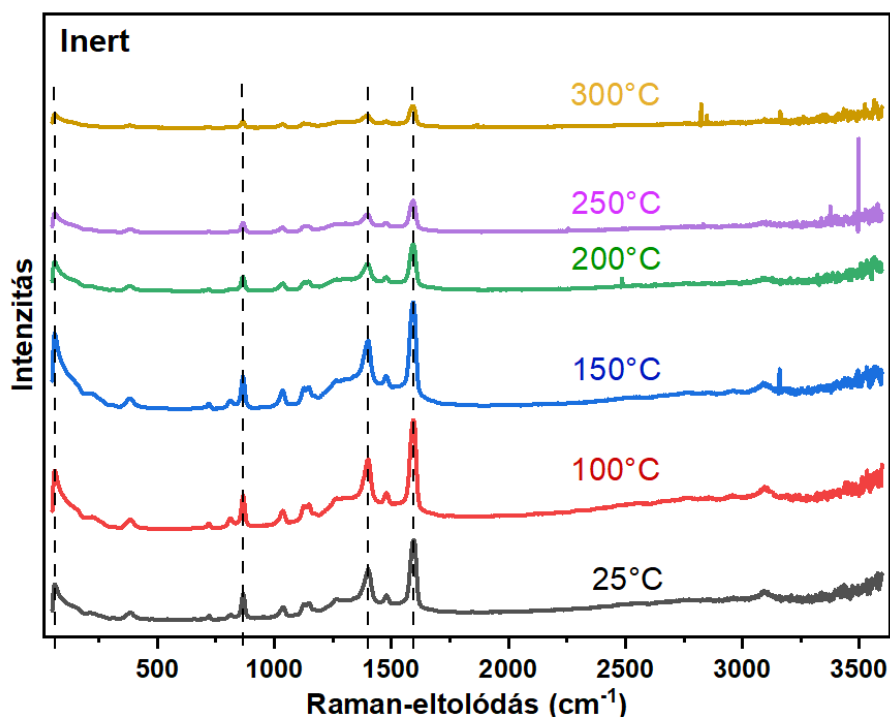
4.4. In-situ Raman spektroszkópia

A koordinációs polimer alkotóinak Raman spektrumát a **19. ábrán** láthatjuk.



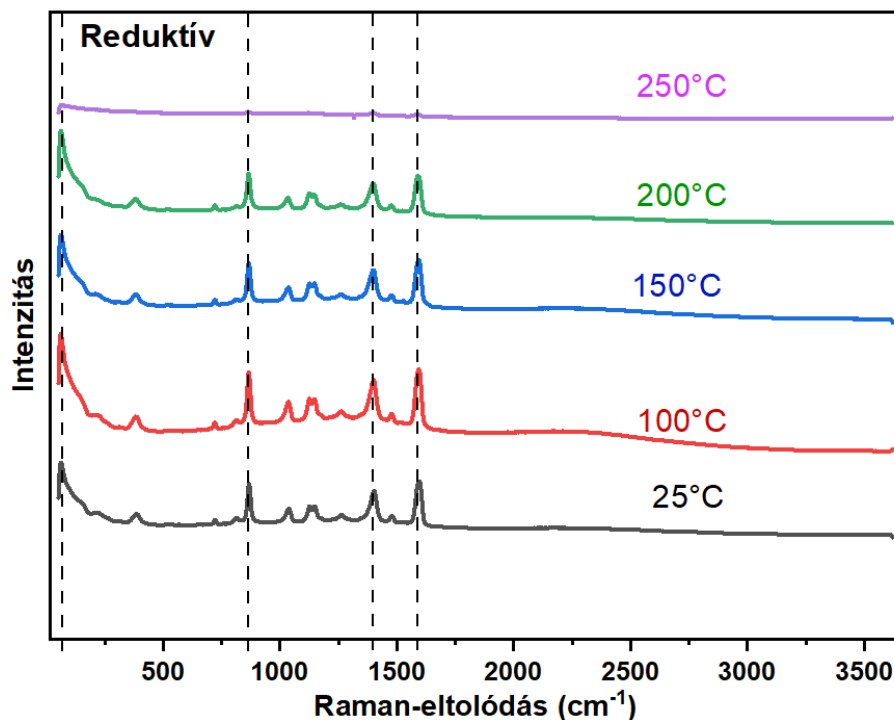
19. ábra - Az ezüst koordinációs polimer alkotóinak Raman-spektruma.

Az előzetes mérések során készítettem ezeket a felvételeket, hogy lássam a kialakult szerkezet milyen Raman-spektrumot mutat. Az AgNO₃ 1100 cm⁻¹ Raman-eltolódásnál, a PYDC pedig a spektrumon végig rengeteg csúcsot mutat. Ezzel szemben a két anyagból előállított Ag-CP spektrumán a PYDC-nél sokkal kevesebb csúcs látható, és az ezüst csúcsa el is tűnik. Ezzel a módszerrel a minta funkciós csoportjait tudjuk vizsgálni és az ezüst részecskék létrehozzák a koordinációs polimert a PYDC linkerrel, egy kvázi közös Raman-spektrumot hoznak létre.



20. ábra - Az ezüst koordinációs polimer in-situ Raman spektrumai a jelzett hőmérsékleteken inert atmoszférában.

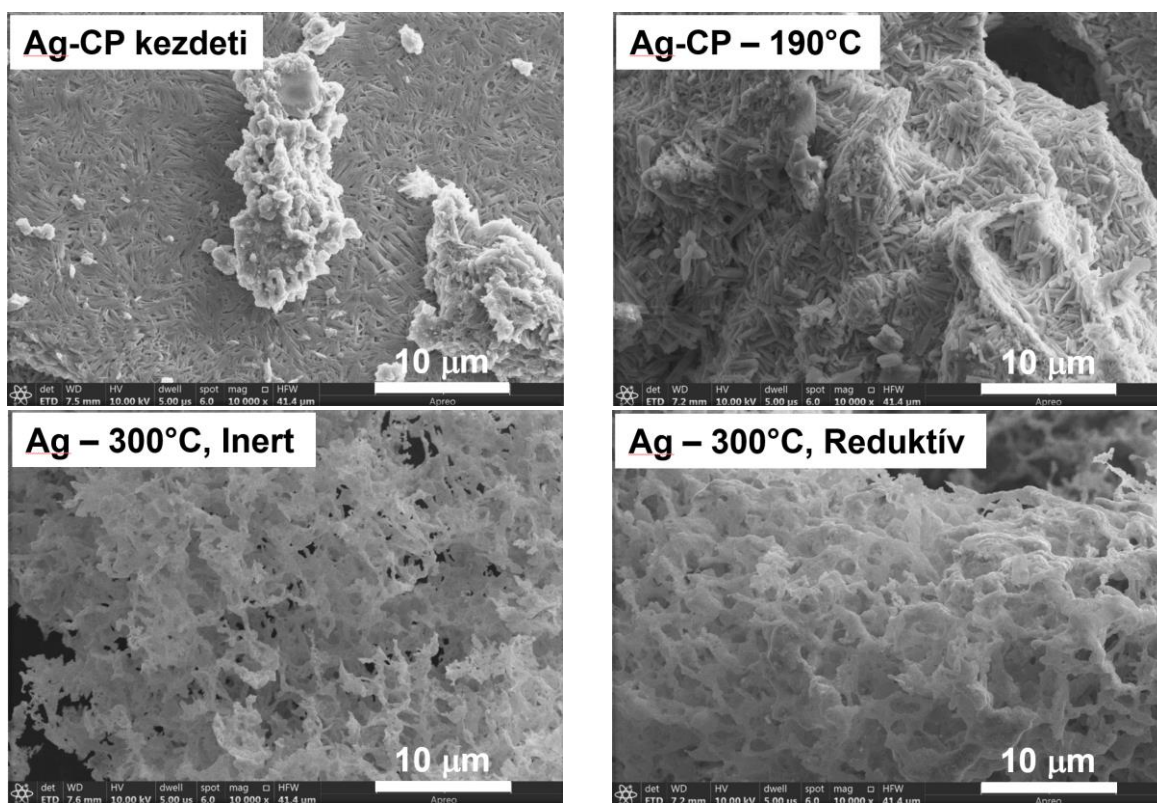
Az **20. ábrán** látható inert (N₂) mérések során felvett spektrumok csúcsai nem változtatják a helyzetüket. 150°C-ig a szerkezet stabilnak mondható, majd ezután csúcsok az intenzitásukból a hőmérséklet növelésével veszítenek. Ebből következtethetünk arra, hogy a szerkezet átalakulását nem, csak a bomlását láthatjuk a Raman-spektrumon.



21. ábra - Az ezüst koordinációs polimer in-situ Raman spektrumai a jelzett hőmérsékleteken redukzív atmoszférában.

A **21. ábrán** látható redukzív környezetben (H_2) felvett spektrumok ugyanazokat a csúcsokat mutatják, viszont már szobahőmérsékleten is kisebb intenzitással. Ez is bizonyítja, hogy mekkora szerepe van a redukzív atmoszférának az ezüst részecskék kötésben lévő hajlandóságáról. Ebben a környezetben már csak $100^\circ C$ -ig mondható stabilnak a szerkezet, ezután elkezdenek csökkenni a csúmagasságok. A szerkezet termikus bomlása pedig, a termikus mérések alapján vártan, már alacsonyabb hőmérséklete, $250^\circ C$ előtt végbemegy.

4.5. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)



22. ábra - Az ezüst koordinációs polimer átalakulása egyes kitüntetett állapotairól készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételek.

A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek elkészítéséhez kiválasztottam azokat az állapotait az anyagnak, ahol úgy gondoltam, hogy a leglátványosabb változásokat láthatjuk. (**22. ábra**) A válogatást az összes eddigi megszerzett adat alapján próbáltam végezni. Ezért az első felvételt a még oldószert magába zárt kristályokról készítettük (Ag-CP kezdeti). Ebben a még hőkezelés előtt álló állapotban a kristályok még kisebb méretűek és a térhálós szerkezet kialakulását a benne található oldószer akadályozza. Ezután a következő állapot a hőkezelés utáni kristályrács lett (Ag-CP – $190^\circ C$). Ekkor a kristályokat $190^\circ C$ -on csökemencében hőkezelttem, és az oldószer a kristályrács roncsolása nélkül eltávozott. Ez már az előkészített MOF, amit hőkezeléssel és/vagy redukzív környezetben alakíthatunk át szénen hordozott ezüst részecskékké. Az inert környezetben $300^\circ C$ -on hőkezelt kristályok (Ag – $300^\circ C$, Inert) már ezt a térszerkezetet mutatják. Jól látható a felvételen a nagy porozitású térszerkezet a hatalmas fajlagos felülettel. Inert környezetben ez a hőkezelés az eddigi eredmények alapján eddig az állapotig alakítja az anyagot. Ezzel szemben a redukzív környezetben történő $300^\circ C$ -os hőkezelés (Ag – $300^\circ C$, redukzív) hatására ezen a

hőmérsékleten az anyag szerkezete már összeomlik. Az utolsó két felvételt összehasonlítva jól látható, hogy az elbomlott szerkezet ránézésre olyan, mintha „megolvadt” volna. A szerkezet élei sokkal tompábbak, a szerkezet elvesztette a szabályosságát és a pórusai is összeolvadtak.

5. Összefoglalás

Munkám során sikeresen szintetizáltam az Ag-CP-t önálló kristályként és a vázszerkezet károsodása nélkül eltávolítottam belőle a kristályrácsba zárt oldószert. Ezután termogravimetriás módszerrel információt kaptam az átalakulás és bomlás hőmérsékletéről, valamint arról, hogy redukív környezetben mindkét folyamat alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe. Ezekkel az eredményekkel összefüggő DSC eredményt is kaptam, valamint az in-situ mérések hőmérséklettartományát ezen adatok alapján terveztem meg. Ezek után optimalizáltam az in-situ XRD mérési paramétereit és a nyomon követtem az anyag átalakulását inert és redukív atmoszférában. Ezt a vizsgálatot elvégeztem in-situ Raman-spektrométerrel is, ahol az eddigiekkel összefüggő adatokat kaptam. Végül megvizsgáltuk a kiindulási koordinációs polimer és az átalakulás után kapott szénen hordozott ezüst nanorészecskék morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal.

6. Köszönetnyilvánítás

Megköszönöm Dr. Kónya Zoltán tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy az Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszéken lehetővé tette a tudományos dolgozat elkészítését. Köszönetet mondok Haspel Henrik tudományos főmunkatársnak a sok tanításért és részletes magyarázatért a munkám egésze alatt, valamint neki és Ballai Gergő PhD hallgatónak a sok segítségért a felmerülő problémák megoldásában. Külön köszönet Szent Imrének a SEM felvételek elkészítéséért.

7. Irodalomjegyzék

- (1) Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* 2012, **112**, 673–674.
- (2) Wang, Q.; Astruc, D. State of the Art and Prospects in Metal–Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis. *Chem. Rev.* 2020, **120**, 1438–1511.
- (3) Sándor P.; Dávid F.; Éva K.; Gábor B.; Emma J. ÚJ SZERVES-FÉMKOORDINÁCIÓS VÁZSZERKEZETEK. 2018.
- (4) *Metal–Organic Frameworks as Platforms for Functional Materials | Accounts of Chemical Research.*
- (5) Bavykina, A.; Kolobov, N.; Khan, I. S.; Bau, J. A.; Ramirez, A.; Gascon, J. Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives. *Chem. Rev.* 2020, **120**, 8468–8535.
- (6) Wang, H.-S.; Wang, Y.-H.; Ding, Y. Development of Biological Metal–Organic Frameworks Designed for Biomedical Applications: From Bio-Sensing/Bio-Imaging to Disease Treatment. *Nanoscale Adv.* 2020, **2**, 3788–3797.
- (7) Yusuf, V. F.; Malek, N. I.; Kailasa, S. K. Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment. *ACS Omega* 2022, **7**, 44507–44531.
- (8) Adegoke, K. A.; Maxakato, N. W. Porous Metal–Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Electrocatalytic Materials for Energy Conversion. *Materials Today Energy* 2021, **21**, 100816.
- (9) Wang, R.; Haspel, H.; Pustovarenko, A.; Dikhtiarenko, A.; Russkikh, A.; Shterk, G.; Osadchii, D.; Ould-Chikh, S.; Ma, M.; Smith, W. A.; Takanabe, K.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Maximizing Ag Utilization in High-Rate CO₂ Electrochemical Reduction with a Coordination Polymer-Mediated Gas Diffusion Electrode. *ACS Energy Lett.* 2019, **4**, 2024–2031.
- (10) BSc Analitikai és Szerkezetvizsgáló Szaklabor, Termikus-Analízis_jegyzet_1999.Pdf.
- (11) Dobó D. G. *Termikus módszerek*. Google Drive.
- (12) www.Anton-Paar.Com.Pdf.
- (13) Galbács G.; Felinger A.; Csóka B. *Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatásához*; Szegedi Tudományegyetem; Pécsi Tudományegyetem, 2012
- (14) *CCR1000 Features*. Linkam Scientific. <https://www.linkam.co.uk/ccr1000>
- (15) (PDF) Rapid, Green Synthesis and Surface-Enhanced Raman Scattering Effect of Single-Crystal Silver Nanocubes. *ResearchGate* 2024.