



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Marko Dunatov
Student 1. godine Poslijediplomskog sveučilišnog studija KEMIJA
Smjer: Anorganska i strukturna kemija

Metode sinteze tankih filmova metaloorganskih mreža

Kemijski seminar I

Zagreb, 2021

Sadržaj

§ 1. Uvod	3
§ 2. Tekućinske metode sinteze.....	4
2.1. Izravna sinteza.....	4
2.2. Sekundarni rast	6
2.3. Nanošenje sloj po sloj.....	9
2.4. Metoda „dip-coating“	10
2.5. Metoda „spin coating“	11
2.6. Međufazna sinteza	11
2.7. Sintaza protudifuzijom	12
2.8. „Gel-layer“ sinteza	13
2.9. Metoda isparavanja	14
§ 3. Zaključak.....	15
§ 4. Literatura	16

§ 1. Uvod

Metaloorganske mreže (MOF – metal-organic framework) su klasa kristalnih spojeva koji se sastoje od više istih ili različitih kationa prijelaznih metala ili klastera metala povezanih kovalentnim vezama s di-, tri-, te polidentatnim organskim ligandima pri čemu mogu tvoriti jedno-, dvo- ili trodimenzionalne strukture, tj. mreže. Ovisno o veličini pora, metaloorganske mreže mogu selektivno propuštati samo one molekule koje su manje od spomenutih pora.¹ Zanimanje za metaloorganske mreže započelo je devedesetih godina prošlog stoljeća kao nadogradnja koordinacijske kemije te kemije čvrstog stanja i zeolita. Termin metaloorganske mreže 1995. godine uveo je prof. O. M. Yaghi u znanstvenom radu u kojem opisuje sintezu i karakterizacije slojevitog kobalt trimezata (1,3,5-benzentrikarboksilat), a koji je prvi pokazao svojstva reverzibilne adsorpcije.² Mogućnost jednostavnog modeliranja građe i sastava, mijenjanjem metalnih atoma, klastera metala ili organskih liganada, kao i postsintetske modifikacije, čine ovu klasu spojeva široko upotrebljivom. Pospremanje i razdvajanje plinova, pročišćivanje tekućina, kataliza te plinski ili kemijski senzori, samo su neke od primjena metaloorganskih mreža. U posljednjim desetljećima razvile su se metode dobivanja metaloorganskih mreža u obliku nanokristala, nanosfera, membrana, tankih filmova i ostalih morfologija. Veliki se značaj pridaje upravo pripravi, karakterizaciji i primjeni tankih filmova metaloorganskih mreža. Tanki filmovi sastoje se od jednog ili više tankih slojeva materijala, najčešće na nekoj podlozi (substratu). Debljina takvih slojeva kreće se od nekoliko nanometara do nekoliko desetaka mikrometara. Zahvaljujući reduciranoj debljini, svojstva ovakvih sustava često se bitno razlikuju od svojstava „bulk“ sustava istog kemijskog sastava.³

Odabir podloge jedan je od najbitnijih koraka u pripravi tankih filmova pa se tako koriste ravni, neravni, savitljivi ili supstrati s funkcionaliziranim skupinama. Poseban izazov u pripravi tankih filmova predstavlja kontrola debljine, strukture i kemijskog sastava, ali i komercijalizacija same proizvodnje i načini uklapanja u koncept zelene sinteze. Metode sinteze tankih filmova metaloorganskih mreža mogu se podijeliti na tekućinske, tekućinsko-čvrste metode, i druge metode u koje ubrajamo metode sinteze u čvrstom stanju i plinsko-čvrste metode. U ovom su radu predstavljeni načini pripreme tankih filmova tekućinskim metodama, koje su najjednostavnije i najučestalije korištene metode.

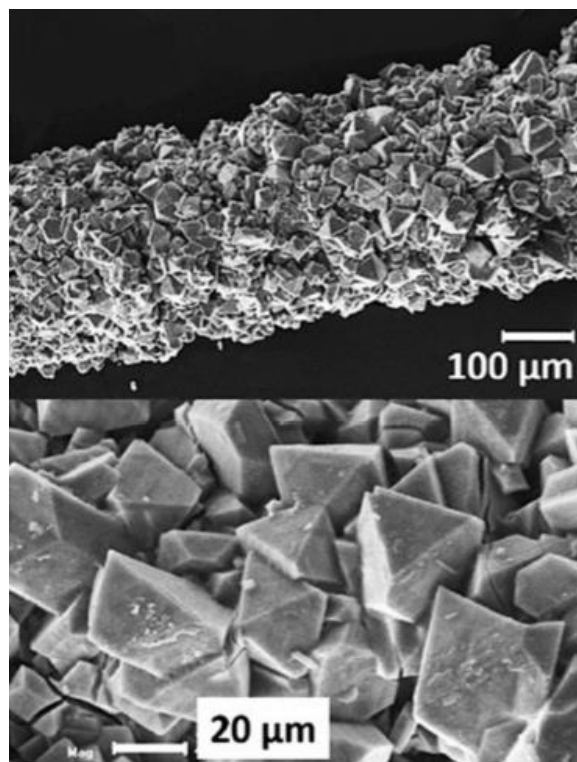
§ 2. Tekućinske metode sinteze

Većina sinteza tankih filmova metaloorganskih mreža odvija se reakcijama u tekućoj fazi, u kojima su i metalni i organski prekursor otopljeni u odgovarajućim otapalima. Otopljeni se prekursori pomiješaju prije dodatka supstrata ili se supstrat izlaže zasebno objema otopinama prekursora. Visoke koncentracije ioniziranih reaktanata u otopini (metalnih kationa i deprotoniranih organskih liganada) dovode do istovremenih homogenih reakcija u otopini i heterogenih reakcija na površini supstrata.⁴ Dok homogenim reakcijama u otopini nastaju kristali metaloorganskih mreža, heterogenim reakcijama na površini supstrata dolazi do nastanka tankih filmova metaloorganskih mreža. Stoga je poticanje heterogenih reakcija i potiskivanje homogenih obećavajuće rješenje za provedbu zelene i ekonomične sinteze visokokvalitetnih tankih filmova.

2.1. Izravna sinteza

Unatoč razvoju brojnih načina pripreme tankih filmova metaloorganskih mreža solvotermalna sinteza i dalje je primarni način pripreme, a može se provoditi na dva načina, izravnom pripravom na nepromijenjenim supstratima i sekundarnim rastom koji uključuje pripravu funkcionalnih površina supstrata. Glavni nedostaci izravne pripreme jesu nedostatak kontrole u pripravi homogenih tankih filmova i mogućnost korozije supstrata.

Priprava tankog filma metaloorganske mreže HKUST-1, poznate i kao MOF-199 [$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$, BTC = 1,3,5-benzotrikarboksilat], provedena je direktnom, hidrotermalnom sintezom s žicom od nehrđajućeg čelika kao supstratom. Reakcijom u trajanju 8 h pri 120 °C dobiven je tanki film MOF-199 debljine 40 μm na površini žice (slika 1). Žice presvučene tankim filmom MOF-199 korištene su za mikroekstrakciju lako hlapljivih i štetnih homologa benzena.⁵



Slika 1. Različita uvećanja žice od nehrđajućeg čelika presvučene tankim filmom metaloorganske mreže HKUST-1 dobivena skenirajućom elektronskom mikroskopijom⁵

Tanki film $\text{Ni}_3(\text{HITP})_2$ (HITP = 2,3,6,7,10,11-heksaiminotrifenilen) pripremljen je izravno na glatkoj površini kvarca solvotermalnom sintezom te je dobivena mikroporozna struktura s visokom električnom provodnosti (40 S/cm) što je od potencijalne koristi za elektroničke uređaje.⁶

Kao supstrat za pripremu tankog filma Mg-MOF-74 (Mg_2DOBDC , DOBDC = 2,5-dihidroksitereftalat) korišten je porozni Al_2O_3 .⁷ Reakcija se odvijala solvotermalno uz optimizaciju uvjeta (vrijeme reakcije, količina prekursora i sastav otapala) koji mogu utjecati na proces nastajanja, kao i na debljinu i morfologiju tankog filma. Sustav otapala koji je dao najbolje rezultate bio je dimetilformamid:voda:etanol=16:2:2, dok je debljina filma povećavana s 1,6 do 1,8 μm produljenjem vremena reakcije s 2,5 na 6 h iz čega se vidi usporavanje rasta tankog filma što je uobičajeni nedostatak solvotermalne sinteze.

Činjenica da je rast kristala potpomognut mikrovalnim zračenjem općenito brži, iskorištena je i u slučaju pripreme tankih filmova metaloorganskih mreža. Provedena je brza solvotermalna sinteza MOF-5 [$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$, BDC = 1,4-benzodikarboksilat) tankih filmova na

različitim supstratima u trajanju 5–30 s potpomognuta mikrovalnim zračenjem snage 500 W.⁸ Kao supstrati korišteni su Al₂O₃ bez premaza, te s premazom od zlata, ugljika i grafita.

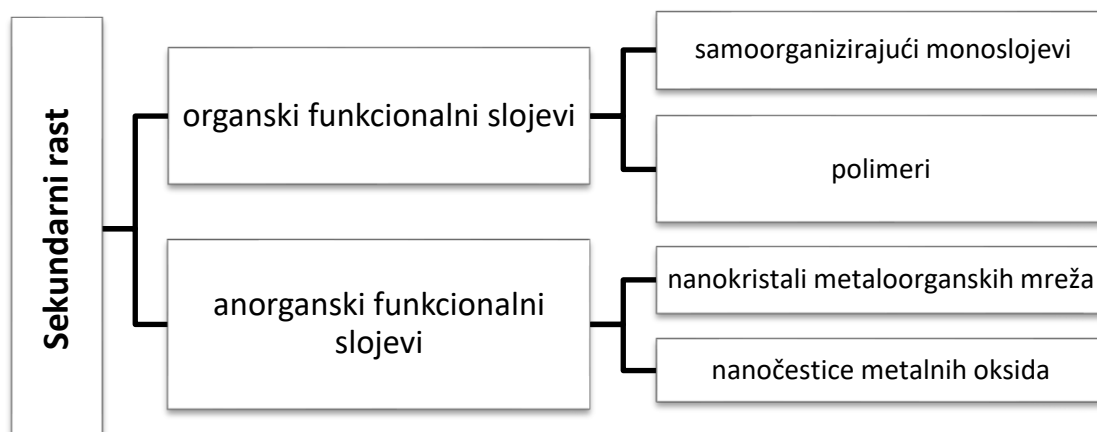
Također je provedena i izravna solvotermalna sinteza tankih filmova ZIF-8 (Zn(2-mIm)₂, 2-mIm = 2-metilimidazol) na poroznom TiO₂ potpomognuta mikrovalnim zračenjem (4 h, 100°C),⁹ čime je pokazano da priprava tankih filmova ne zahtjeva kemijski obrađene kao ni zaglađene površine.

Ovakav način pripreme pokazao se uspješnim i u drugim slučajevima zbog čega primjena mikrovalnog zračenja predstavlja značajan potencijal u razvoju sinteze tankih filmova metaloorganskih mreža.¹⁰

2.2. Sekundarni rast

Iako se solvotermalna sinteza pokazala uspješnom, priprava tankih filmova metaloorganskih mreža na neizmijenjenom supstratu, zbog neučinkovite heterogene nukleacije na površini supstrata, i dalje predstavlja izazov.¹¹ Zbog manjka veznih mjesta, kristali nastali u otopini teško prijanjaju na površinu supstrata. Jedan od načina poboljšanja heterogene nukleacije i rasta tankih filmova metaloorganskih mreža je modifikacija površine supstrata.¹² To podrazumijeva funkcionalizaciju supstrata prije same sinteze tankog filma dodavanjem funkcionalnog sloja na površinu supstrata. Osim klasične solvotermalne sinteze, za pripravu tankih filmova metaloorganskih mreža koriste se i druge metode.

U svrhu poboljšanja heterogene nukleacije tankih filmova proučavaju se površine koje završavaju funkcijskim skupinama s ciljem boljeg povezivanja supstrata i tankog filma. Brojni se funkcionalni slojevi koriste za modifikacije supstrata, a mogu se podijeliti u dvije skupine, organske funkcionalne slojeve kao što su samoorganizirajući monoslojevi i polimeri, anorganske funkcionalne slojeve poput nanokristala metaloorganskih mreža i nanočestica metalnih oksida (slika 2.).



Slika 2. Podjela metoda sinteze sekundarnim rastom

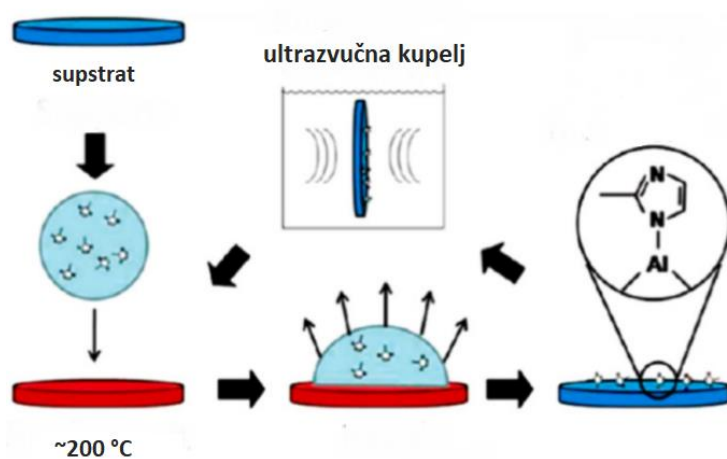
Samoorganizirajući monoslojevi najčešće se sastoje od organotiolnih lanaca na čvrstoj podlozi¹³, te se promjenom funkcijskih skupina na takvim lancima ili promjenom gustoće funkcijskih skupina može kontrolirati orijentacija rasta tankih filmova.

Jedan od primjera je tanki film MOF-5 pripremljen na zlatnoj podlozi koja na površini ima samoorganizirajući monosloj s -COOH i -CF₃ funkcijskim skupinama.¹⁴ Smjesa Zn(NO₃)₂ i tereftalne kiseline u dimetilformamidu miješa se 72 h pri 75 °C nakon čega se otopina zagrije na 105 °C a potom naglo ohladi na 25 °C pri čemu dolazi do kristalizacije MOF-5. Otopina se profiltrira te se u nju uroni supstrat (zlatna podloga sa samoorganizirajućim monoslojevima 16-merkaptotriheksadecanske kiseline i perfluorododekan tiola) čime dolazi do selektivne depozicije tankih filmova MOF-5 na nanosenim monoslojevima.

Proučavan je i utjecaj vrste samoorganizirajućih monoslojeva na orijentaciju tankih filmova metaloorganskih mreža. Ovisno o različitoj koordinaciji -OH i -COOH skupina dolazi do preferiranog rasta tankih filmova HKUST-1 u [111] odnosno [100] smjeru. Kontrolirana orijentacija rasta metaloorganskih filmova korisna je zbog utjecaja na sustav pora što može poboljšati adsorpcijska svojstva, te time unaprijediti potencijalnu primjenu.¹⁵

Slično sintezi pomoću samoorganizirajućih monoslojeva, sinteza tankih filmova funkcionaliziranjem supstrata organskim poveznicama određenih metaloorganskih mreža pokazala se veoma uspješnom (slika 3.). Funkcionaliziranje α -Al₂O₃ benzimidazolom i 2-metilimidazolom prilikom pripreme tankih filmova ZIF-7 i ZIF-8 provedeno je brzim isparavanjem otapala.¹⁶ Na taj način nastaju čvrste kovalentne veze između α -Al₂O₃ i

imidazolnih poveznica što olakšava heterogenu nukleaciju i rast tankih filmova metaloorganskih mreža. Priprava tankog filma ZIF-8 započinje pripremom supstrata, tj. poliranjem i sušenjem α -Al₂O₃ 2 h pri 200 °C nakon čega slijedi dodavanje 0,5-1 mL metanolne otopine 2-metilimidazola na površinu supstrata (2,2 cm²). Suhu se supstrat potom ukloni iz peći i uroni 30 s u ultrazvučnu kupelj s metanolom. Proces se ponavlja šest puta nakon čega je supstrat spreman za sintezu tankog filma. Priprava tankog filma ZIF-8 provedena je solvotermalnom sintezom (4 h, 120 °C).



Slika 3. Funkcionalizacija α -Al₂O₃ supstrata¹⁶

Kao nukleacijski centri mogu se koristiti i polimeri, pa je tako polidopamin korišten u pripravi tankih filmova različitih metaloorganskih mreža kao što su HKUST-1, MOF-5, MIL-100(Fe) [Fe₃O(H₂O)₂OH(BTC)₂] i ZIF-8.¹⁷ Polidopamin pruža izuzetno učinkovite nukleacijske centre zbog jake koordinacijske sposobnosti kateholne skupine na metalne katione.

Sekundarni rast koji uključuje anorganske funkcionalne slojeve može uključivati nanokristale metaloorganskih mreža kao klice koje pomažu nukleaciju tankih filmova. Tanki film ZIF-8 priređen je na poroznom supstratu, α -Al₂O₃, s polietileniminom kao vezujućim sredstvom. Supstrat s klicama ZIF-8 dobiven je uranjanjem u otopinu ZIF-8, dok je tanki film dobiven klasičnom solvotermalnom sintezom. Rentgenskom strukturnom analizom utvrđena je preferirana orijentacija u smjeru [100] paralelnom s podlogom.¹⁸

Tanki film ZIF-8 priređen je na bakrenoj foliji korištenjem klica ZIF-8 utrljanih na foliju.¹⁹ Uočeno je da prilikom korištenja metanola kao otapala, dodatak acetatnih iona pomaže u postizanju interakcije između supstrata i prekursora. Rast tankih filmova orijentiran je u dva smjera, [110] i [221].

Sinteza tankih filmova ZIF-8 provedena je i na α -Al₂O₃ keramičkim cjevčicama. Klice ZIF-8 priređene su ulijevanjem otopine ZIF-8 u cjevčice koje su potom zatvorene. Cjevčice su zagrijavane na 55 °C 5 sati te zatim ispirane na 25 °C 12 sati. Tako priređeni supstrat podvrgnut je klasičnoj solvotermalnoj sintezi 24 sata na temperaturi 110 °C čime je nastao tanki film u unutrašnjosti cjevčice. Ovakva morfologija tankih filmova nanesenih na porozne cjevčice ima potencijalnu primjenu u razdvajanju plinova.²⁰

Druga vrsta anorganskih funkcionalnih slojeva koji služe kao klice za rast tankih filmova metaloorganskih mreža temelje se na nanostrukturiranim metalnim oksidima.

Priprava tankih filmova različitih IRMOF (eng. isoreticular metal–organic frameworks) uzoraka provedena je na supstratima koji su načinjeni od stakla, indij-kositar oksida i nanožica cinkova oksida. Nanožice cinkova oksida priređene su solvotermalnom sintezom prije uranjanja supstrata u otopine različitih IRMOF uzoraka. Nakon 20-24 h dobiveni su visokokristalinični tanki filmovi mikrometarskih debljina i slične morfologije.²¹ Reakcije potpomognute mikrovalnim zračenjem trajale su znatno kraće (10 min za IRMOF-1), ali pod cijenu nižeg stupnja kristaliničnosti uslijed brzog procesa kristalizacije.

Dokazano je također, da klice metalnih oksida ne moraju nužno sadržavati istu vrstu metala kao i metaloorganske mreže čiji se tanki filmovi priređuju, pa je tako priređen tanki film HKUST-1 s bakrovim ionima na polimernim vlaknima obloženim s Al₂O₃ kao nukleacijskim klicama.²² Tanki film HKUST-1 priređen je tehnikom sloj po sloj, provođenjem 40 ciklusa uranjanja supstrata u otopinu prekursora nakon čega slijedi uranjanje u čisto otapalo u svrhu uklanjanja neizreagiranih prekursora.

2.3. Nanošenje sloj po sloj

Postoje brojni nedostaci klasične solvotermalne sinteze poput nemogućnosti kontrole debljine tankog filma, nekontinuiranog nastajanja tankog filma, potrošnje velike količine reaktanata i velika količina nastalog otpada. Metoda nanošenja sloj po sloj pokazuje izvrsnu kontrolu debljine i hrapavosti površine tankog filma.

Za razliku od klasične solvotermalne sinteze, u slučaju LBL depozicije, otopine metalnih kationa i organskih poveznica ne miješaju se, već se supstrat izlaže otopinama prekursora zasebno. Ovakav način sinteze pogodan je za pripremu orijentiranih i dobro definiranih tankih filmova, posebice površinski ugrađenih metaloorganskih mreža (SURMOF).

Jedan od primjera takvog načina pripreme tankih filmova je priprema tankog filma HKUST-1. Kao supstrat korišteno je zlato funkcionalizirano s MHDA (16- merkaptoheksadekanska kiselina), odnosno s -COOH skupinama na površini. Supstrat je uronjen u 1 mmol/L etanolnu otopinu bakrova(II) acetata na 30 min nakon čega je ispran i uronjen u 1 mmol/L etanolnu otopinu trimezinske kiseline na 1 h. Postupak je rezultirao visokoorijentiranim tankim filmom sa smjerom rasta [100].²³

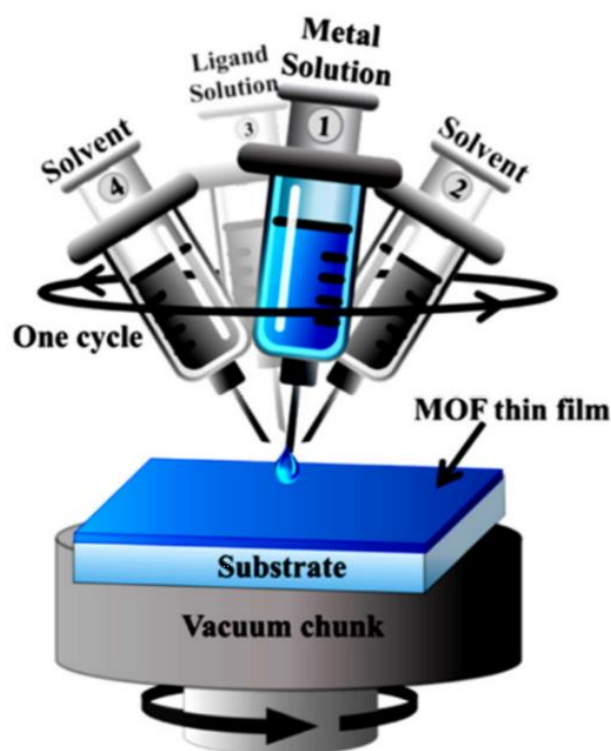
Tehnika nanošenja sloj po sloj pogodna je tehnika za pripremu tankih filmova brojnih metaloorganskih mreža. Ona omogućuje kontrolu količine nanesenog materijala, raspodjele materijala na supstratu, debljine tankog filma te pripremu visokoorijentiranih tankih filmova. Primjena je ipak ograničena na specifične vrste tankih filmova te je priprema moguća samo na čvrstim supstratima.

2.4. Metoda „dip-coating“

„Dip coating“ jednostavna je, jeftina i reproducibilna metoda pripreme tankih filmova, često korištena u industriji. Ova je metoda primjenjiva i na pripremu tankih filmova metaloorganskih mreža temeljenih na koloidnim suspenzijama nanokristala. Otopine metalnog i organskog prekursora pomiješane su te tvore koloidnu suspenziju u koju se uranja supstrat. Suspenzija prekursora se nakon određenog vremena zamijeni novom, kako bi se održala dovoljno visoka koncentracija reaktanata potrebna za kontinuirani rast tankog filma. Kao i u slučaju nanošenja sloj po sloj, ovom se metodom može kontrolirati debljina filma varirajući vrijeme uranjanja, broj ciklusa i brzinu izvlačenja supstrata iz otopine.²⁴ Visokoorijentirani i kontinuirani tanki filmovi ZIF-8 priređeni su „dip coating“ metodom na staklenom supstratu. Ovako kontrolirana metoda pokazala je linearni rast tankih filmova ZIF-8 sa optičkim svojstvom promjene boje u ovisnosti o debljini nanesenog filma.²⁵

2.5. Metoda „spin coating“

„Spin coating“ učestala je metoda za pripremu tankih filmova na ravnoj čvrstoj podlozi. Za pripremu tankih filmova metaloorganskih mreža provodi se na način da se određeni volumen odvojenih otopina prekursora dokapava na središte supstrata koji se rotira određenom brzinom u zadanom vremenu (slika 4.). Na taj se način dobiva jednolika raspodjela prekursora na površini supstrata. Prednosti ove metoda su brzina priprave i mala potrošnja reaktanata. Debljina dobivenih filmova kreće se u rasponu od mikro- do nanometarskih veličina. Nedostatak ove metode je mogućnost nastanka kristalnih defekata.

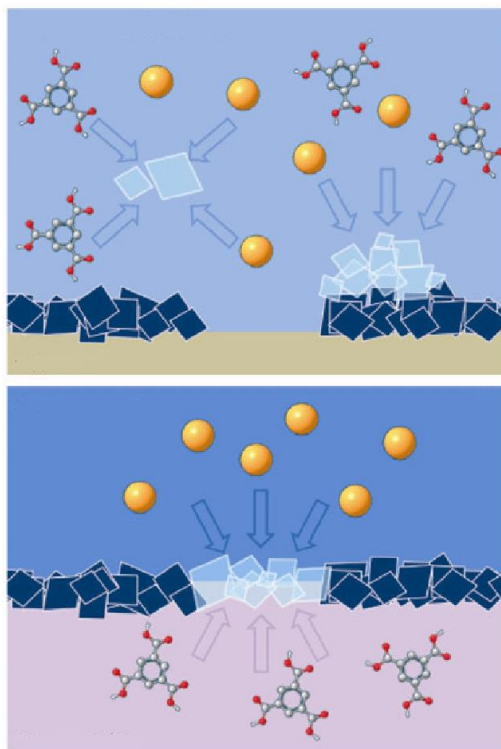


Slika 4. Shema „spin coating“ metode sinteze tankih filmova²⁶

2.6. Međufazna sinteza

Međufazna sinteza odvija se na granici između dva medija koji se ne miješaju, kao što su npr. ulje i voda, zrak i voda, što rezultira nastankom tankih filmova metaloorganskih mreža bez supstrata. Otopine metalnog i organskog prekursora otope se u vodi i organskom otapalu koje se s vodom ne miješa, te na granici faza dolazi do nastanka tankog filma (slika 5.). Prva

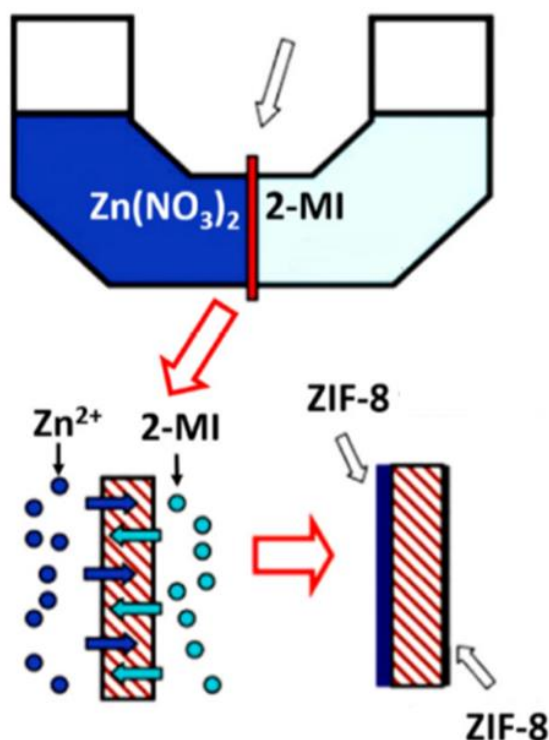
demonstracija tekućinsko-tekućinske međufazne sinteze tankih filmova metaloorganskih mreža provedena je na primjeru HKUST-1 koji je nastao na dodirnoj površini između vodene otopine Cu^{2+} iona, i otopine BTC^{3-} organskih poveznica.²⁷



Slika 5. Shema metode međufazne sinteze²⁸

2.7. Sintaza protudifuzijom

Ova metoda sinteze tankih filmova metaloorganskih mreža učinkovita je i jednostavna. Otopine prekursora su kao i kod međufazne sinteze odvojene, ali u slučaju protudifuzije potrebna je prisutnost poroznog supstrata. Porozni supstrat postavi se tako da odvaja otopine prekursora, te difuzijom otopina u suprotnim smjerovima kroz supstrat nastaje tanki film (slika 6.). Primjena ove metode ograničena je na prekursore s visokom permeabilnosti, i nije izvediva bez poroznog supstrata.



Slika 6. Shema pripreme tankog filma ZIF-8 metodom protudifuzije²⁹

2.8. „Gel-layer“ sinteza

Tanki sloj polietilenoksidnog ili polietilenglikolnog gela koji sadrži visoku koncentraciju metalnih prekursora, nalazi se na površini funkcionaliziranog supstrata. Na površinu gela nanosi se otopina organskog prekursora koja difundira kroz gel te dolazi do heterogene nukleacije na funkcionalnim skupinama na površini supstrata. Molekulska masa korištenog polimernog gela te koncentracija metalnog prekursora u gelu utječu na morfologiju i debljinu nastalog tankog filma. Unatoč tome što može biti jako spora, ova metoda ima potencijalno široku primjenu, ukoliko se koriste polimerni gelovi koji odgovaraju pojedinoj sintezi. Ovom su metodom priređeni fleksibilni Fe-MIL-88B-NH₂ ($Fe_3O(BDC-NH_2)_3Cl$, BDC-NH₂ = 2- amino-1,4-benzendikarboksilat) tanki filmovi na površini samoorganizirajućih monoslojeva nanosenih na površinu zlata. Reakcijom u trajanju od 96 sati dobiveni su homogeni i [001] preferirano orijentirani tanki filmovi. Takva orijentacija filmova uvjetovana je terminalnim – COOH skupinama na samoorganizirajućim monoslojevima. Debljina dobivenog tankog filma određena je pretražnom elektronskom mikroskopijom te je iznosila 500–550 nm.³⁰

2.9. Metoda isparavanja

Metodom isparavanja moguće je prirediti precizno lokalizirane tanke filmove, budući da se metoda temelji na isparavanju otapala iz otopine prekursora. Otopina prekursora priprema se najčešće solvotermalno, nakon čega se različitim tehnikama nanosi na supstrat, nakon čega se variranjem uvjeta tlaka i temperature kontrolira brzina isparavanja otapala. Priprava HKUST-1 tankih filmova provedena je na čvrstim supstratima pri sobnoj temperaturi metodom isparavanja. Implementacijom ove metode u tehniku printanja moguće je prirediti točno određene obrasce tankih filmova metaloorganskih mreža čak i na fleksibilnim supstratima.³¹



Slika 7. Primjer tehnike printanja temeljene na metodi isparavanja³²

§ 3. Zaključak

Razmatranjem raznih procesa sinteze tankih filmova metaloorganskih mreža uočavaju se brojne prednosti ali i nedostaci, što se može iskoristiti u svrhu poboljšanja učinkovitosti pojedinih tehnika. Kontrolirani rast tankih filmova, uporaba na industrijskoj razini kao i zelena sinteza samo su neki od zahtjeva koji se pokušavaju ispuniti bilo promjenom procesa sinteze ili modifikacijom već korištenih procesa. Tako se korištenjem raznih metoda sinteze mogu pripremiti tanki filmovi različitih svojstava kao što su stabilnost, debljina, hrapavost površine, veličina čestica itd. Unatoč provođenju brojnih istraživanja, razumijevanje temeljnih procesa nukleacije i rasta tankih filmova metaloorganskih mreža, reakcijske kinetike te prijenos reaktanata još su u ranoj fazi istraživanja. Zbog jednostavnosti izvedbe temeljene na solvotermalnoj sintezi, izravna sinteza i sekundarni rast najčešće su korištene metode pripreme tankih filmova metaloorganskih mreža. Unatoč jednostavnosti, brojni su nedostaci ovih metoda, kao što su nemogućnost kontrole debljine i morfologije površine tankog filma, velika potrošnja reaktanata, proizvodnja velike količine otpada i potencijalna opasnost od eksplozije reaktora uslijed nastanka visokog tlaka. Nadalje, metoda nanošenja sloj po sloj omogućava preciznu kontrolu količine i pozicije nanošenja tankog filma na supstrat. Metode „dip coating“ i „spin coating“ jednostavne su metode za dobivanje tankih filmova različitih debljina na ravnoj podlozi. Razlike ovih metoda su u duljini sušenja i veličini supstrata na koji se nanosi tanki film. Trenutno ne postoji idealna metoda sinteze tankih filmova metaloorganskih mreža koja zadovoljava sve uvjete za komercijalizaciju, ali razvoj tehnologije otvara prostor za daljnja istraživanja i razvoj metoda.

§ 4. Literatura

- 1) H. C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **112** (2012) 673.
 - 2) O. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **378** (1995) 703–706.
 - 3) Y. Zhang, C-H. Chang, *Processes*. **8(3)** (2020) 377.
 - 4) J. Li, Q. Wu, J. Wu, 2015, Aliofkhazraei M. (eds) Handbook of Nanoparticles. Springer, Cham.
 - 5) X.-Y. Cui, Z.-Y. Gu, D.-Q. Jiang, Y. Li, H.-F. Wang, X.-P. Yan, *Anal. Chem.* **81** (2009) 9771–9777.
 - 6) D. Sheberla, L. Sun, M.A. Blood-Forsythe, S.I. Er, C.R. Wade, C.K. Brozek, A.n. Aspuru-Guzik, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 8859–8862.
 - 7) J. Campbell, B. Tokay. *Microporous Mesoporous Mat.* **251** (2017) 190–199.
 - 8) Y. Yoo, H.-K. Jeong, *Chem. Commun.* **21** (2008) 2441–2443.
 - 9) H. Bux, C. Chmelik, J.M. van Baten, R Krishna, J. Caro, *Adv. Mater.* **22** (2010) 4741–4743.
 - 10) C. Liu, Y.-n. Wu, C. Morlay, Y. Gu, B. Gebremariam, X. Yuan, F. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 2552–2561.
 - 11) M.J. Van Vleet, T. Weng, X. Li, J. Schmidt, *Chem. Rev.* **118** (2018) 3681–3721.
 - 12) J. Liu, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **46** (2017) 5730–5770.
 - 13) A. Ulman, *Chem. Rev.* **96** (1996) 1533–1554.
 - 14) S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmowski, C. Wöll, R.A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13744–13745.
 - 15) E. Biemmi, C. Scherb, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 8054–8055.
 - 16) M.C. McCarthy, V. Varela-Guerrero, G.V. Barnett, H.-K. Jeong, *Langmuir*, **26** (2010) 14636–14641.
 - 17) M. Zhou, J. Li, M. Zhang, H. Wang, Y. Lan, Y.-n. Wu, F. Li, G. Li, *Chem. Commun.* **51** (2015) 2706–2709.
 - 18) H. Bux, A. Feldhoff, J. Cravillon, M. Wiebcke, Y.-S. Li, J. Caro, *Chem. Mater.* **23** (2011) 2262–2269.
 - 19) R.L. Papporello, E.E. Miró, J.M. Zamaro, *Microporous Mesoporous Mat.* **211** (2015) 64–72.
-

-
- 20) Y. Sun, R. Zhang, C. Zhao, N. Wang, Y. Xie, J.-R. Li, *RSC Adv.* **4** (2014) 33007–33012.
 - 21) Y. Abdollahian, J.L. Hauser, I.R. Colinas, C. Agustin, A.S. Ichimura, S.R. Oliver, *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 1506–1509.
 - 22) J. Zhao, B. Gong, W.T. Nunn, P.C. Lemaire, E.C. Stevens, F.I. Sidi, P.S. Williams, C.J. Oldham, H.J. Walls, S.D. Shepherd, *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 1458–1464.
 - 23) O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R.A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 15118–15119.
 - 24) Y. Huang, C.-a. Tao, R. Chen, L. Sheng, J. Wang, *Nanomaterials* **8** (2018) 676.
 - 25) G. Lu, J.T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 7832–7833.
 - 26) V. Chernikova, O. Shekhah, M. Eddaoudi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 20459–20464.
 - 27) R. Ameloot, F. Vermoortele, W. Vanhove, M.B. Roeloffs, B.F. Sels, D.E. De Vos, *Nat. Chem.* **3** (2011) 382–387.
 - 28) B. Liu, R.A. Fischer, *Sci. China Chem.* **54** (2011) 1851–1866.
 - 29) J. Yao, D. Dong, D. Li, L. He, G. Xu, H. Wang, *Chem. Commun.* **47** (2011) 2559–2561.
 - 30) A. Schoedel, C. Scherb, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 7225–7228.
 - 31) J.L. Zhuang, D. Ceglarek, S. Pethuraj, A. Terfort, *Adv. Funct. Mater.* **21** (2011) 1442–1447.
 - 32) J.L. Zhuang, D. Ar, X.J. Yu, J.X. Liu, A. Terfort, *Adv. Mater.* **25** (2013) 4631–4635.
-