Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Nikola Jakupec

MEHANOKEMIJSKA I SONOKEMIJSKA PRIPRAVA ZEOLITA S MALIM ŠUPLJINAMA TE NJIHOVA MODIFIKACIJA BAKROM

DOKTORSKI RAD

Mentor:
dr. sc. Ana Palčić

Zagreb, 2025.

University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Nikola Jakupec

MECHANOCHEMICAL AND SONOCHEMICAL PREPARATION OF SMALLPORE ZEOLITES AND THEIR MODIFICATION WITH COPPER

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:
dr. sc. Ana Palčić

Zagreb, 2025

Zahvale

Najprije se moram zahvaliti mentorici dr. sc. Ani Palčić na danoj prilici provedbe ovog istraživanja.

Hvala dr. sc. Krunoslavu Užareviću, bez čije opreme dvije trećine ovog istraživanja ne bi bilo moguće, a bez čijih savjeta i mudrosti ostatak ne bi imao smisla. Hvala cijelom Laboratoriju za primjenjenu i održivu kemiju; Valentini, Bahar, Ivani, Katarini, (donedavno) Nataliji i (odnedavno) Emiliji na veselim razgovorima i ugodnoj atmosferi tijekom rada. Hvala i Tomislavu Mrli koji je u više puta spašavao pokuse popravljanjem opreme.

Također moram spomenuti najprije prijatelje, a zatim kolege znanstvenike na Ruhr-Universität Bochum predvođene prof. dr. sc. Larsom Borchardtom koji me ugostio na tri mjeseca u svojem laboratoriju. Hvala svim članovima labosa: Svenu, Maxu, Wilmu, Carolini, Tugce, Marisol, Hariju, Maike, Desi, Steffi i svima ostalima koji su me od prvog dana posjeta prihvatili kao svojeg.

Hvala članovima Laboratorija za sintezu novih materijala u kojemu je ova disertacija izrađena, hvala mojoj bivšoj uredskoj cimerici Miji na svim druženjima, razgovorima i razmjenjenim slatkišima. Hvala Marku i Andreasu na bodrenju i inspiraciji. Hvala i bivšim članicama laboratorija Ivani i Nini, ponajviše na razumijevanju. Hvala Leonardi na veselim druženjima kroz zajedničke mehanokemijske muke.

Zahvalio bih se članovima komisije: izv. prof. dr. sc. Vladimiru Stilinoviću, dr. sc. Krešimiru Molčanovu i prof. dr. sc. Mirti Rubčić na temeljitom pregledavanju i ustrajnosti da ova disertacija bude najbolja što može biti.

Veliko hvala Eriku, suvoditelju našeg malog projekta Zaklade HAZU i najluđem kemičaru kojeg znam. Hvala Damjanu, Marinu, Antoniu, Darku i svim ostalim *sektašima* koji su uvijek tu kad se treba veseliti, proslaviti uspjehe ili se žaliti na neuspjehe. Hvala i mojoj prvog laboratorijskoj grupi, *Crystal Materials Group*, tj. labosu 108 i svim njegovim prijašnjim i sadašnjim članovima od kojih bih istaknuo Lidiju, Neu, Saru, Petru, Nikolu i Vinka, uz voditelja prof. dr. sc. Dominika Cinčića, naravno.

Na kraju se valja zahvaliti i prijateljima izvan akademije, Dominiku, Dorotei, Kristini, Katarini, Petri, Steli, Stefi i drugima. Hvala Peđi, Adamu, Mati, Svenu, Bibi i svim ostalim članovima *Andromede*. Hvala bratu Zdravku i mojim roditeljima bez čije podrške ne bih daleko dogurao.

„Kemija ima posebno mjesto među prirodnim znanostima. Osim određivanja sastava tvari, koje su predmet njenog istraživanja, kemija pravi nove tvari, sama stvara predmet svog istraživanja. Ali i divljenja, po čemu je slična umjetnosti, napisao je Marcelin Berthelot 1860. [...] *Takva je kemija i danas i treba se nadati da će biti i u budućnosti.“*

Drago Grdenić, Povijest kemije

Ova disertacija izrađena je na Zavodu za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković u Laboratoriju za sintezu novih materijala pod vodstvom dr. sc. Ane Palčić u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „Zeoliti s malim šupljinama modificirani bakrom pogodni za primjenu u zaštiti okoliša“ (UIP-2019-04-4977).

Sadržaj

SAŽETAK ..... **IX**
ABSTRACT ..... **XI**
§ 1. UVOD **1**
§ 2. LITERATURNI PREGLED **3**
2.1. Zeoliti **3**
2.1.1. Uvod u zeolite i povijesni pregled *3*
2.1.2. Svojstva *4*
2.1.3. Sinteza *6*
2.1.4. Poslijesintetska modifikacija i primjena *8*
2.2. Mehanokemija **11**
2.2.1. Mehanokemijska sinteza poroznih materijala *12*
2.2.2. Mehanokemija i zeoliti *15*
2.2.3. Termički kontrolirana mehanokemija *17*
2.3. Sonokemija **18**
2.3.1. Sonokemijska sinteza poroznih materijala *20*
2.3.2. Sonokemija i zeoliti *22*
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO **28**
3.1. Materijali **28**
3.2. Metode sinteze **28**
3.2.1. Mehanokemijska sinteza zeolita MER i CHA *28*
3.2.2. Sinteza referentnih uzoraka *29*
3.2.3. Sonokemijska sinteza zeolita A *29*
3.2.4. Metode ionske izmjene *30*
3.3. Metode analize **30**
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA **32**
4.1. Sinteza zeolita MER **32**
4.1.1. Usporedba mehanokemijskih i referentnih uzoraka *32*
4.1.2. In situ PXRD mjerenja mehanokemijskih reakcija *34*
4.1.3. Svojstva, morfologija i veličina čestica produkta *35*
4.2. Sinteza zeolita CHA istraživanjem kinetičkih i termodinamičkih utjecaja na mehanokemijsku interzeolitnu pretvorbu **40**
4.2.1. Usporedba mehanokemijskih i referentnih uzoraka *40*

4.2.2. In situ PXRD mjerenja mehanokemijskih reakcija *49*
4.2.3. Svojstva, morfologija i veličina čestica produkta *51*
4.3. Sinteza zeolita LTA sonokemijskim putem **54**
4.3.1. Sonokemijska sinteza *54*
4.3.2. Svojstva i morfologija produkta *55*
4.4. Mehanokemijska i sonokemijska ionska izmjena bakrom **56**
4.4.1. Kristalnost zeolita nakon ionske izmjene *56*
4.4.2. Količina izmjenjenog bakra u uzorcima *59*
4.4.3. Analiza silicijevih i aluminijevih vrsta u uzorcima zeolita *64*
§ 5. ZAKLJUČAK **67**
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ **70**
§ 7. LITERATURNI IZVORI **72**
§ 8. DODATAK ..... **XVII**
§ 9. ŽIVOTOPIS ..... **XVIII**

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

MEHANOKEMIJSKA I SONOKEMIJSKA PRIPRAVA ZEOLITA S MALIM ŠUPLJINAMA TE NJIHOVA MODIFIKACIJA BAKROM

Nikola Jakupec
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb

U sklopu ove disertacije pripravljeni su materijali koji pripadaju u tri različite skupine strukturnih tipova zeolita s malim šupljinama (MER, CHA i LTA). Zeoliti MER i CHA po prvi su puta pripravljeni temperaturno kontroliranom mehanokemijskom interzeolitnom pretvorbom. Zeolit tipa LTA pripravljen je sonokemijski prilagodbom otprije poznatih procedura. Također, provedeni su referentni pokusi bez mljevenja i sonikacije. Prilikom mehanokemijskih sinteza provedeno je sistematsko proučavanje utjecaja vremena reakcije, temperature, količine vode i prisutnosti klica kristalnih cjepiva kako bi se proširilo znanje o mehanokemijskoj sintezi zeolita. Nakon sinteze dobiveni produkti podvrgnuti su mehanokemijskoj, sonokemijskoj i klasičnoj ionskoj izmjeni s bakrom te su detaljno proučavane nastale vrste bakra u uzorcima te mogući utjecaji destabilizacije i amorfizacije kristalne strukture zeolita.

(120 stranica, 66 slika, 11 tablica, 161 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: ionska izmjena/mehanokemija/sonokemija/zeoliti/zeoliti s malim šupljinama

Mentor: dr. sc. Ana Palčić, v. zn. sur.

Rad prihvaćen:

Ocjenitelji:
1. izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović
2. dr. sc. Krešimir Molčanov, znanstveni savjetnik
3. prof. dr. sc. Mirta Rubčić

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

MECHANOCHEMICAL AND SONOCHEMICAL PREPARATION OF SMALLPORE ZEOLITES AND THEIR MODIFICATION WITH COPPER

Nikola Jakupec
Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb

In the scope of this doctoral thesis three smallpore zeolites were synthetized (MER, CHA and LTA zeolites). MER and CHA-type zeolites were synthetized for the first time utilizing thermally-controllable mechanochemistry *via* interzeolite conversion. LTA-type zeolite was synthetized *via* sonochemistry. Reference experiments without milling or sonication were performed. Additionally, during mechanochemical syntheses a systematic study of the effects of reaction time, temperature, water content and the presence of crystal seeds was conducted in an effort to expand the knowledge of mechanochemistry in zeolites. After the synthesis, mechanochemical, sonochemical and solution-based ion-exchange with copper was performed on the synthetized materials. Detailed analysis on the copper species formed and destabilization effects on the zeolite structures was performed.

(120 pages, 66 figures, 11 tables, 161 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: ion-exchange/mechanochemistry/sonochemistry/zeolites/smallpore

Supervisor: Dr. sc. Ana Palčić, Senior Research Associate

Thesis accepted:

Reviewers:
1. Dr. Vladimir Stilinović, Associate professor
2. Dr. Krešimir Molčanov, Senior scientist
3. Dr. Mirta Rubčić, Full professor

§ 1. UVOD

Zeoliti su klasa mikroporoznih kristalnih materijala koji sadrže šupljine do 2 nm.[1] Poznati su tristotinjak godina od otkrića stilbita 1756. godine.[2] Sastavljeni su od međusobno povezanih tetradedara TO_4 (T= Si, Al, P, Ge...) koji svojim povezivanjem uzrokuju nastajanje sustava uređenih kanala i šupljina.[1] Zeoliti su stabilni pri visokim temperaturama, a razaraju ih tek jake kiseline i lužine.[3] Nisu topljivi u vodi i ne oksidiraju na zraku. Sinteza zeolita uobičajeno se provodi transformacijom izvora silicija i aluminija, uz pomoć mineralizatora i usmjerivača strukture kako bi nastao porozni kristalni produkt.[4,5] Zeoliti se najčešće sintetiziraju hidrotermalno pri temperaturi od 100 do 200 °C, a sama sinteza uobičajeno traje od nekoliko minuta do nekoliko tjedana.[4] Nakon sinteze, zeoliti se također mogu dodatno modificirati, primjerice ionskom izmjenom, kako bi se dodatno ugodila njihova svojstva.[6,7] Zbog svojih povoljnih i ugodivih svojstava našli su široku primjenu u industriji kao adsorbensi,[8] ionski izmjenjivači,[9] katalizatori[10] i separatori plinova[11] te je današnja procjena vrijednosti industrije zeolita oko 16 milijardi američkih dolara.[12] Glavni problem na koji nailazi industrija zeolita je veliki utrošak reaktanata, vremena i energije tijekom sinteze zeolita te je nužno razviti učinkovitije metode sinteze i modifikacije zeolita.

Jedna od potencijalnih alternativnih metoda sinteze zeolita je mehanokemija koja je definirana kao izazivanje kemijske promjene mehaničkom silom.[13] Sve je češće korištena kao sintetska tehnika u laboratoriju od organskih[14] do anorganskih sinteza[15] te je pokazano kako je mehanokemijski moguće sintetizirati porozne materijale poput metaloorganskih mreža (eng. *metal−organic framework*; MOF)[16] i zeolitnih imidazolnih mreža (eng. *zeolitic imidazolate framework*; ZIF).[17] Nedavno je razvijena i termički kontrolirana mehanokemija koja omogućuje provođenje mehanokemijske reakcije na povišenim temperaturama čime bi se mogli simulirati uvjeti hidrotermalne sinteze.[18]

Alternativna metoda sinteze zeolita također je sonokemija, tj. kemija koja za izazivanje kemijske promjene koristi ultrazvuk.[19] Slično kao u mehanokemiji, sonokemijski su sintetizirani porozni materijali poput kovalentno vezanih mreža (eng. *covalent organic framework*; COF), čak i neki zeoliti poput LTA[20] i EMT koristeći otpadne industrijske materijale kao reaktante.[21]

Glavna hipoteza ovog istraživanja je da se zeoliti s malim šupljinama, poput MER, CHA i LTA mogu sintetizirati direktnim metodama ili interzeolitnom pretvorbom koristeći alternativne metode poput mehanokemije i sonokemije. Pretpostavka je da se optimizacijom reakcijskih uvjeta mogu selektivno sintetizirati čisti željeni produkti. Nadalje, pretpostavka je da se ove metode sinteze mogu koristiti i za ionsku izmjenu sintetiziranih zeolita bakrovim ionima s ciljem funkcionalizacije pripravljenih materijala.

Cilj ovog istraživanja je razvijanje novih metoda sinteze zeolita s malim šupljinama koje su brže i energetski učinkovitije od dosadašnjih, klasičnih metoda te modifikacija sintetiziranih zeolita bakrovim ionima koristeći iste metode korištene za sintezu. S tim ciljem, u sklopu ovog rada zeoliti tipa MER i CHA su sintetizirani temperaturno kontroliranom mehanokemijom interzeolitnom pretvorbom iz zeolita FAU. Zeolit tipa LTA sonokemijski je sintetiziran direktnim metodama. Ionska izmjena bakrom provedena je na sintetiziranim uzorcima otopinskim, mehanokemijskim i sonokemijskim metodama.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Zeoliti

2.1.1. Uvod u zeolite i povijesni pregled

Prema klasičnoj definiciji zeoliti su kristalni alumosilikatni porozni materijali koji sadrže šupljine molekulskih dimenzija.[22] Otkrio ih je švedski mineralog A. F. Cronsted kada je opisao prirodni mineral stilbit, prvi zeolit, 1756. godine.[2] Zeoliti su dobili ime prema kombinaciji grčkih riječi *zein* i *lithos* što u prijevodu znači kamen koji vrije budući da zagrijavanjem zeolita absorbirani plinovi ili tekućine izlaze iz porozne strukture što nalikuje na vrenje. U sljedećem su stoljeću istraživana svojstva zeolita i otkriveni novi strukturni tipovi. A. Damour je 1840. godine otkrio kako kristali zeolita mogu biti dehidrirani bez promjene kristalne strukture ili morfologije.[23] Reverzibilnu izmjenu iona u zeolitima opisao je H. Eichorn 1858. godine.[24] 1862. godine prvi je puta provedena sinteza zeolita u laboratorijskim uvjetima kako bi se dobio sintetski levinit (engl. *levynite*).[25] G. Friedel opisao je apsorpciju tekućina kao što su benzen, kloroform i razni alkoholi u strukturi zeolita 1896. godine.[26]

U dvadesetom su stoljeću nastavljena i proširena istraživanja u području zeolita. Mehanizam apsorpcije tekućina u molekulskim sitima (zeolitima) prvi su opisali O. Wiegel i E. Steinhoff 1925. godine na primjeru apsorpcije vode, metanola, etanola i mravlje kiseline na kristale kabazita (engl. *chabazite*).[27] W. H. Taylor i L. Pauling odredili su prve kristalne strukture zeolita difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalnom uzorku 1930. godine.[28,29] R. M. Barrer prvi je kategorizirao zeolite prema veličini molekula koje mogu apsorbirati 1945. godine.[30] 1948. godine objavio je prvu zbirku sinteza zeolita uključujući i sintezu mordenita na temperaturama između 265 °C i 295 °C u lužnatom mediju (pH = 8−10) uz anorganski usmjerivač strukture (natrijev karbonat; Na_2CO_3).[31] Područje zeolita ubrzano se razvija kroz 1950-e kada je R. Milton sintetizirao zeolite A, B, C i X kao i sintetski kabazit 1950. godine.[22] Do 1953. godine R. Milton i suradnici sintetizirali su 14 novih zeolita.

1960-ih godina provedene su prve sinteze s usmjerivačima strukture (kvarternim amonijevim solima). Također, otkriveno je kako je moguće varirati omjer silicija i aluminija u dobivenom produktu. Koristeći ove tehnike, 1967. godine sintetiziran je visokosilikatni zeolit β s omjerom množina silicija i aluminija u odnosu: $5 < n(\mathrm{Si})/n(\mathrm{Al}) < 100$.[32] Pet godina kasnije, 1972. godine sintetiziran je ZSM−5.[33] Krajem 70-ih godina prošlog stoljeća otkriven je silikalit−1, strukturni

analog zeolita ZSM-5 koji ne sadrži aluminij.[34] 1978. godine patentirana je sinteza silikalita-1 koristeći fluoridni anion (F^-) kao mineralizator, umjesto hidroksidnog iona (OH^-) koji je do tada bio korišten kao mineralizator, tj. tvar koja pospješuje otapanje i miješanje reaktanata.[35] U to su vrijeme također ispitivane sinteze gmelinita koristeći polimerne usmjerivače strukture poput 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktanskih polielektrolita.[36]

Nakon sinteze zeolita koji ne sadrže aluminij, 1980-ih su sintetizirani alumofosfatni (AlPO) zeoliti koji umjesto silicija sadrže fosfor.[22] Dodatnim modifikacijama AlPO struktura dobiveni su silicijalumofosfati (SAPO), metaloalumofosfati (MeAPO) i drugi materijali.[37] Osim dodavanja novih elemenata u zeolitnu strukturu, sintetizirani su zeoliti sa sve većim šupljinama. 1988. godine M. E. Davis i suradnici sintetizirali su prvi zeolit (VPI−5) sa šupljinama od 13 Å (sačinjenih od osamnaesteročlanskih prstena).[38]

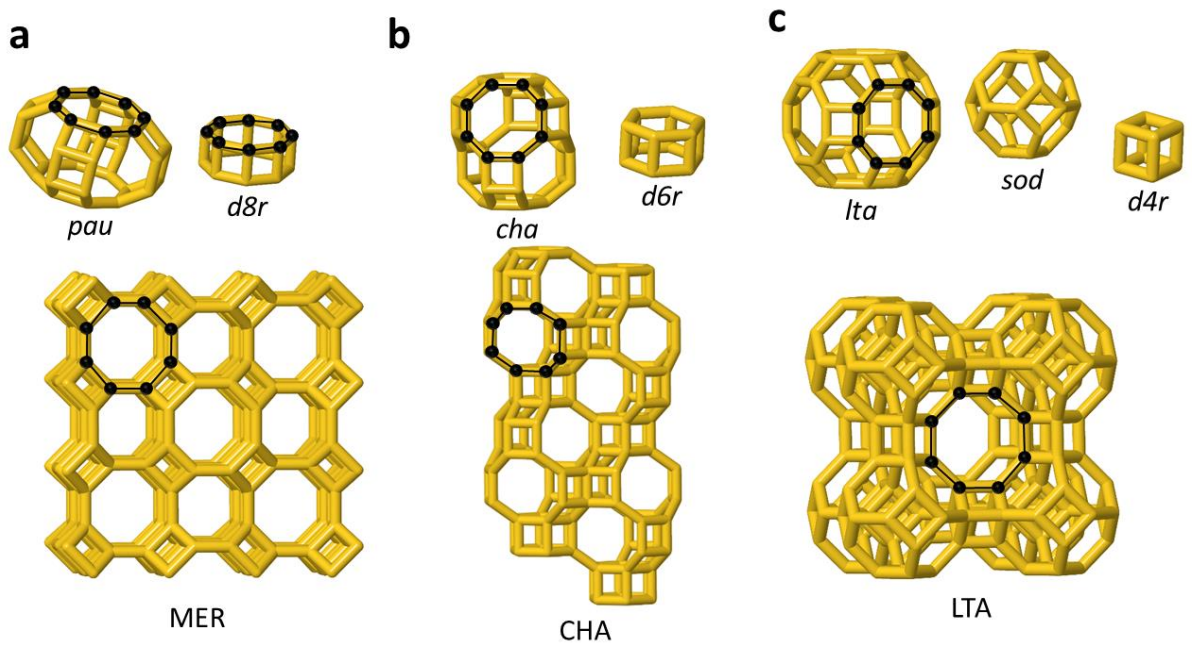
1990-ih godina istraživanja u području zeolita bila su orijentirana prema sintezi materijala čim veće specifične površine. Stoga su sintetizirani prvi mezoporozni materijali sa šupljinama od 2 do 4 nm te specifičnom površinom od 900 m^2/g. Unaprijeđenjem računalne tehnologije i razvijanjem sve preciznijih analitičkih metoda (posebice spektroskopskih), interes za istraživanjem mehanizma nukleacije, rasta i kristalizacije zeolita te utjecaja usmjerivača strukture sve je veći.[22]

Otkrićem zeolitnih materijala koji u strukturi sadrže fosfatne skupine: silikoalumofosfati (SAPO) i alumofosfati (AlPO), klasična definicija zeolita je izmjenjena. Stoga je danas prihvaćena definicija zeolita kao mikroporoznih kristalnih materijala koji se sastoje od tetraedara TO_4 međusobno povezanih preko kisikovih atoma.[1] Međunarodna zeolitna udruga (eng. *International Zeolite Association*; IZA) danas priznaje 253 različita strukturna tipa zeolita, od kojih je prirodnih oko 80, a teoretski broj mogućih kristalnih struktura prelazi više milijuna.[39] Zbog toliko velikog broja, zeolite se može kategorizirati na razne načine, a za ovu disertaciju bit će korištena kategorizacija prema veličini šupljina gdje su zeoliti kategorizirani prema broju T atoma u prstenu koji čini otvor šupljine. Tako postoje zeoliti s malim šupljinama (koji sadrže prstenove od 8 T atoma; eng. *eight membered rings*; 8MR), srednje velikim šupljinama (10 MR), velikim (12 MR) i vrlo velikim šupljinama (>12MR).

2.1.2. Svojstva

Supramolekulska struktura zeolita sastavljena je od jednog ili više tipova kompozitnih gradivnih jedinica (eng. *composite building unit*, CBU) koje sadrže TO_4 tetraedre povezane u

različite topologije. Kombinacija različitih CBU uzrokuje pojavu uređenih šupljina i kanala u rezultirajućoj kristalnoj strukturi materijala.[1] Tako je primjerice MER zeolit sastavljen od kaveza *pau* i prstena *d8r*. CBU prisutni u zeolitima sintetiziranima u sklopu ove disertacije prikazani su na slici 1. Osim ovih zeolita, uspješno su sintetizirani i drugi zeoliti s malim šupljinama (ANA, SOD i GIS).



Slika 1. Kompozitne gradivne jedinice zeolita, **a** *pau* i *d8r* koji grade MER; **b**, *cha* i *d6r* koji grade CHA; **c**, *lta*, *sod* i *d4r* koji grade LTA. Na kompozitnim gradivnim jediniciama su označeni osmeročlani prsteni atoma (8MR) koji čine otvor šupljine.

U (klasičnim) alumosilikatnim zeolitima struktura spoja sastavljena je od SiO_4^{4-} i AlO_4^{5-} tetraeadara međusobno povezanih kisikovim atomima prema Lowensteinovom pravilu. Ono nalaže da ne postoje povezivanja tipa Al−O−Al u zeolitima, već samo Si−O−Si, stoga je nužan omjer n(Si):n(Al) ≥ 1.[40] Zbog prisutstva aluminija u strukturi alumosilikata, cijela je mreža negativno nabijena.[41] U šupljinama su stoga smješteni hidratizirani kationi koji neutraliziraju negativan naboj. Kationi u zeolitnim šupljinama su mobilni, tj. mogu se kretati kroz sustav kanala i šupljina što također omogućava reverzibilnu ionsku izmjenu.[42,43]

Zeoliti su izrazito stabilni spojevi, čak i pri povišenim temperaturama (>1000 °C), koji ne oksidiraju na zraku. Nisu topljivi u vodi, već tvore suspenzije. Topljivi su jedino u jakim kiselinama i lužinama.[44] Zeoliti se također mogu modificirati tijekom i nakon sinteze na više

načina kako bi se dodatno ugodila njihova svojstva. Sinteza materijala s različitim omjerom *n*(Si)/*n*(Al) može bitno utjecati na njegovu termičku stabilnost. Primjerice, CHA tip zeolita s nižim omjerom *n*(Si)/*n*(Al) stabilan je do 700 °C dok su visokosilikatni analozi istog tipa zeolita stabilni i do 1300 °C.[45] Omjer *n*(Si)/*n*(Al) također utječe na hidrofobnost materijala. Budući da su silikatni i visokosilikatni zeolitni materijali hidrofobni, smanjenjem tog omjera prilikom sitneze može se povećati količina vode koju materijal absorbira, ukoliko je to željeno svojstvo.[46] Budući da omjer *n*(Si)/*n*(Al) utječe na mnogo svojstava zeolita i njegovo ugađanje je potrebno za dobivanje materijala traženih svojstava za primjenu, područje istraživanja ugađanja *n*(Si)/*n*(Al) vrlo je aktivno.[47] Prema omjeru *n*(Si)/*n*(Al) zeoliti se mogu svrstati u niskosilikatne (*n*(Si)/*n*(Al) = 1−2), srednjesilikatne (*n*(Si)/*n*(Al) = 3−10), i visokosilikatne (*n*(Si)/*n*(Al) > 10).[48]

2.1.3. Sinteza

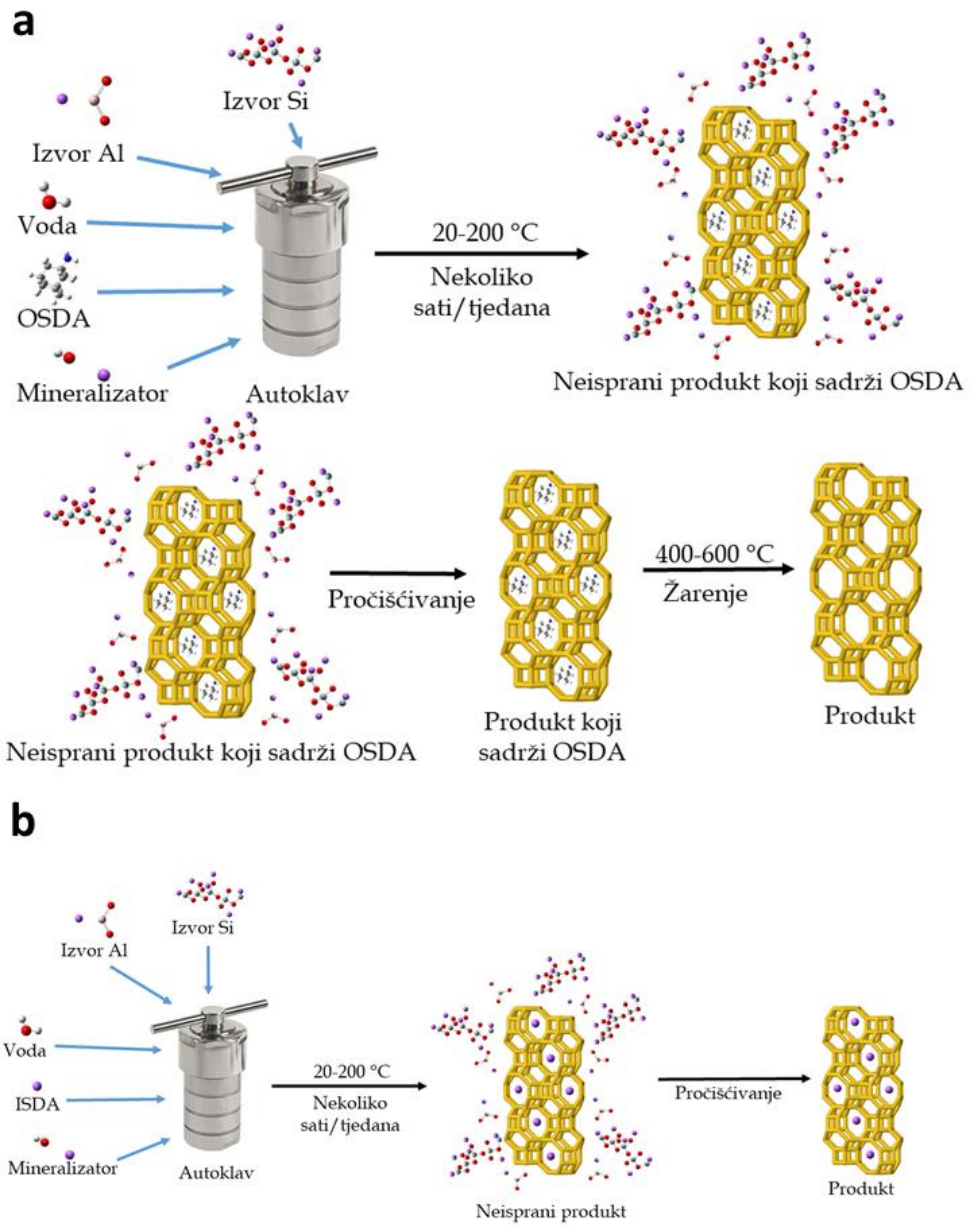
Zeoliti se sintetiziraju reakcijom silicija i aluminija, uz pomoć mineralizatora i usmjerivača strukture koji može biti organska molekula poput piridinskih derivata, amina ili tetraalkilamonijevih kationa (eng. *organic structure directing agent*, OSDA) ili anorganski atom poput natrija ili kalija (eng. *inorganic structure directing agent*, ISDA), u porozni kristalni produkt spajanjem atoma silicija i aluminija u tetraedre TO_4 koji grade CBU povezivanjem preko atoma kisika. Oni se potom spajaju u poroznu mrežu zbog utjecaja usmjerivača strukture.[4,5] Primjerice, za LEV-tip zeolita OSDA može biti kolin klorid ($(CH_3)_3)NC_2H_4OH)Cl$)[49] ili 1-metil-1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana (*N*-metil-DABCO).[50] Zbog svoje cijene i otrovnosti, u zadnje su vrijeme istraživanja u smjeru sinteze zeolita orijentirana prema pronalasku metoda sinteze bez korištenja OSDA, već ISDA koji mogu biti hidratizirani kationi alkalijskih i zemnoalkalijskih metala.[51] Ukoliko se kao izvor silicija koriste reagensi poput silicijevog dioksida (SiO_2) i natrijevog metasilikata ($NaSiO_3$), a aluminija reagensi poput aluminijevog hidroksida ($Al(OH)_3$) i natrijevog aluminata ($NaAlO_2$) tada je riječ o izravnoj sintezi zeolita. U slučaju kada se kao izvor silicija i aluminija koristi već kristalni zeolit, tada se provodi interzeolitna pretvorba. Ovakva sinteza podrazumijeva uništavanje početnog zeolita i dobivanje drugog (npr. sinteza CHA iz polaznog FAU).[52] Kao mineralizatori se koriste hidroksidni (OH^-) ili fluoridni anioni (F^-) koji otapaju reaktante što započinje reakciju.[6] Osim usmjerivača strukture, u reakcijsku se smjesu mogu dodati i kristalna cjepiva zeolita kako bi se reakcija usmjerila prema tom produktu što daje dodatnu mogućnost kontrole morfologije i faznog sastava krajnjeg produkta reakcije.[7] Izvor i omjer omjer T atoma, pH vrijednost otopine,

redoslijed dodavanja reaktanata u reakcijsku smjesu te prisutnost usmjerivača strukture i kristalnih cjepiva mogu imati vrlo velik utjecaj na produkt, njegova svojstva i morfologiju.[4,6]

U vidu prijenosa energije, najčešća metoda sinteze zeolita je hidrotermalna sinteza gdje se reakcijska smjesa stavlja u teflonski umetak čeličnog autoklava i ostavlja u peći pri temperaturi od 100 °C do 200 °C. Takve reakcije mogu trajati od nekoliko sati pa do više tjedana.[14] Nakon sinteze produkt je potrebno odvojiti od preostale reakcijske smjese i neizreagiranih reaktanata fizisorbiranih na zeolitu ispiranjem (centrifugiranjem ili filtracijom) čime se ujedno postiže i neutralna pH vrijednost produkta. Produkt se zatim suši kako bi se dobio rahli prah. Ukoliko je korišten OSDA, produkt je potrebno žariti na 400−600 °C kako bi se usmjerivači strukture uništili i ostavili prazne šupljine zeolita. Žarenje također uzrokuje dealuminaciju produkta, tj. pojavu gdje se atomi aluminija uklanjaju iz strukture.[6] Shematski prikaz sinteze u prisutsvu OSDA i ISDA prikazan je na slici 2.

Prije same sinteze reakcijska se smjesa može tretirati na razne načine u procesu zvanom predtretiranje. (eng. *pretreating*). Reakcijska se smjesa može ostaviti stariti ili miješati pri sobnoj ili povišenoj temperaturi nekoliko sati, a kruti reaktanti mogu biti mljeveni prije otapanja ili hidrogeliranja. Mljevenjem reaktanata moguće je postići veću kristalnost produkta i veću kontrolu nad položajem Lewisovih i Brønstedovih kiselih mjesta unutar šupljine zeolita.[53,54] Miješanje dijela ili cijele reakcijske smjese pri sobnoj ili povišenoj temperaturi do 100 °C može skratiti vrijeme sinteze, smanjiti broj defekata u strukturi i rezultirati užim rasponom veličine čestica produkta.[55]

Zbog velikog utroška energije, vremena i reaktanata tijekom hidrotermalne sinteze, istraživane su alternativne metode sitneze zeolita s ciljem povećanja efikasnosti. Tako su Liu i suradnici[56] razvili tzv. „ultrabrzu sintezu“ zeolita (eng. *ultrafast synthesis*) dizajniranjem posebnog tubularnog reaktora unutar kojeg je moguće sintezu zeolita provesti unutar samo 30 minuta ili manje zbog mogućnosti brzog grijanja i hlađenja. Ultrabrzom metodom sinteze uspješno su sintetizirani zeoliti tipa $AlPO_4$−5, SSZ−13 (tip strukture CHA), SAPO−34, SAPO−5, MFI, MOR, AFX, CHA i ERI. Pokazano je kako su dobiveni produkti usporedivi hidrotermalno dobivenim zeolitima u vidu katalitičke aktivnosti. Jiang i suradnici[57] su 2022. godine uspješno sintetizirani zeolit A pri standardnom tlaku u staklenoj epruveti gdje je reakcijska smjesa nadslojena polietilen glikolom 400 (PEG 400) i grijana 6 sati na 90 °C što je uzrokovalo kristalizaciju zeolita A iz reakcijske smjese.



Slika 2. a, shematski prikaz hidrotermalne sinteze zeolita u prisutnosti OSDA (ISDA može biti prisutan u izvorima Si i Al ili mineralizatoru); **b**, shematski prikaz hidrotermalne sinteze zeolita u prisutnosti ISDA.

2.1.4. Poslijesintetska modifikacija i primjena

Nakon sinteze, zeoliti se mogu dodatno modificirati raznim metodama, uključujući ionsku izmjenu,[58] demetalaciju,[59,60] žarenje[61] i dr. kako bi se dodatno ugodila svojstva poput stabilnosti, selektivnosti i specifičnosti prema apsorpciji molekula za potencijalnu primjenu tih materijala.[62] Budući da se zeoliti često sintetiziraju pomoću reagensa koji sadrže alkalijske metale (npr. natrijevog silikata, aluminata ili hidroksida), ioni tih metala zaostaju unutar

šupljine zeolita i time kompenziraju naboj negativno nabijene zeolitne rešetke. Metodom ionske izmjene ti se ioni alkalijskih metala zamjenjuju amonijevim kationima ili kationima drugih metala.

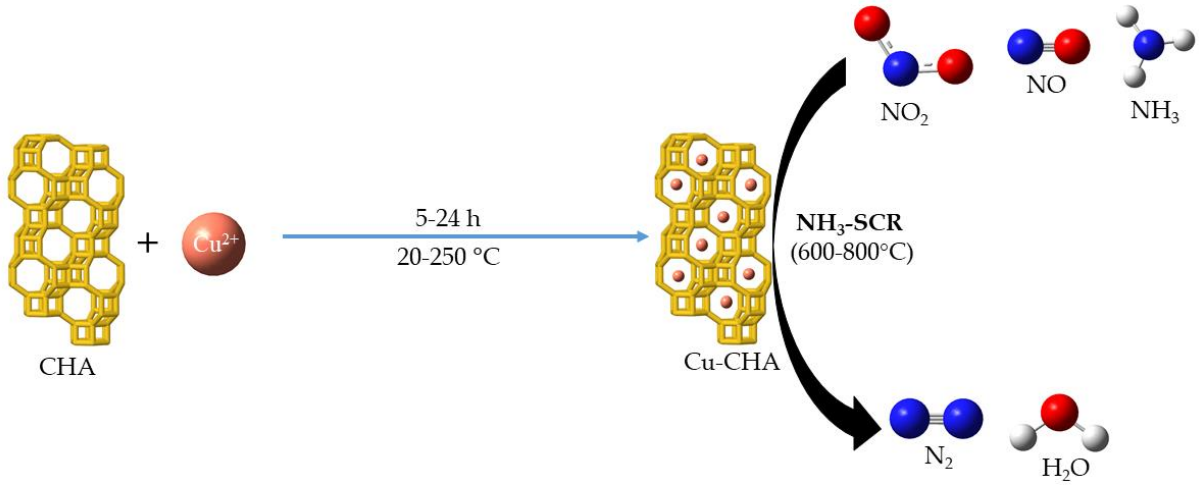
Klasična metoda ionske izmjene najprije podrazumijeva suspendiranje zeolita u vodenoj otopini amonijeve soli (najčešće se otopi kloridna ili nitratna sol) te miješanje tijekom nekog vremena, ispiranje uzorka te ponavljanje ciklusa više puta kako bi izmjena amonijevim kationima bila što potpunija. Nakon dobivanja amonijeve forme na isti se način provodi izmjena ciljanog kationa. Primjerice, kako bi se iz natrijeve forme zeolita (tj. zeolit koji u šupljinama sadrži natrijeve ione) dobila kalijeva forma zeolita, zeolit se suspendira u otopini amonijevog klorida (NH_4Cl), grije i miješa nekoliko sati ili dana. Nakon izmjene natrijevih kationa amonijevima, zeolit se suspendira u otopini kalijevog klorida i postupak se ponavlja. Vrijeme potrebno za izmjenu, koncentracija otopine željenog kationa i rezultirajuća količina izmjenjenih iona ovise o svojstvima korištenog zeolita.[6] Niskosilikatni zeoliti u pravilu mogu apsorbirati više iona zbog veće potrebe za kompenzacijom naboja zeolitne rešetke.[63] Niskosilikatni zeoliti su također nestabilniji od visokosilikatnih, gdje prilikom ionske izmjene može doći do kolapsa strukture i amorfizacije uzorka. Istraživanja su pokazala kako postoji nekoliko uzroka nestabilnosti prilikom ionske izmjene u niskosilikatnim zeolitima.[64] Niska pH vrijednost otopina za izmjenu uzorkuje otapanje aluminija u strukturi zeolita. Moguća je preizmjena (eng. *overexchange*) tj. depozicija metala i nastajanje metalnih oksida preraspodjelom oksidnih veza u strukturi. Bitno je primjetiti kako su uzroci destabilizacije povezani s vodom i vodenom otopinom. Shodno tome, osim klasične ionske izmjene u otopini, provedena je ionska izmjena u organskim otapalima,[65] a nedavno su provedena prva istraživanja mehanokemijske ionske izmjene u zeolitima.[66]

Uzevši u obzir prednosti i nedostatke ove metode, ionska je izmjena uvelike proširila primjenu zeolita. Primjerice, uvođenjem prijelaznog metala poput kobalta u šupljinu zeolita tipa FAU te dodatnim uvođenjem cijanidnih aniona moguće je sintetizirati heksacijanokobaltatni(III) anion unutar šupljina zeolita za reverzibilno vezanje kisika.[67] Također je moguće uvesti ione Mg, K, Fe, Ga i Ni u zeolit ZSM−5 kako bi se dobio katalizator za reakcije sinteze aromata i olefina.[68] Zeoliti sa srednje velikim ili malim porama mogu biti modificirani bakrovim(II) kationima kako bi se poboljšala njihova katalitička svojstva u vidu selektivne redukcije dušikovih oksida amonijakom (eng. *ammonia selective catalytic reduction*; NH_3−SCR). NH_3−SCR reakcije su vrlo važne za uklanjanje toksičnih dušikovih oksida (kao

dušikov(II) oksid; NO i dušikov (IV) oksid; NO_2) koji nastaju kao posljedica izgaranja dizelskog goriva.[69] Dušikovi se oksidi reduciraju u molekulni dušik i vodu pomoću amonijaka. Postoji nekoliko tipova NH_3−SCR katalizatora koji se koriste u komercijalne svrhe.[70] U vidu zeolita, najprije je za ovu svrhu korišten ZSM−5 modificiran željezom ili bakrom. Pokazano je kako je od korištenih katalizatora do tada modificirani ZSM−5 imao najveću aktivnosti, no pri visokim temperaturama pri kojima se NH_3−SCR reakcije obično provode (600−800 °C) opažen je gubitak aktivnosti uzrokovan pretvorbom Cu^+ i Cu^{2+} u CuO i Cu_2O. Bakrovi(I) i (II) oksidi katalitički su neaktivni za tu reakciju te uzrokuju destabilizaciju i lokalno razaranje strukture zeolita.[71]

Zamjenom ZSM−5 (zeolita sa srednje velikim šupljinama) s primjerice zeolitom SSZ−13 (strukturni tip CHA) pokazano je kako nakon NH_3−SCR reakcije nije došlo do nastajanja velike količine CuO_x vrsta koje bi destabilizirale kristalnu strukturu zeolita i deaktivirale katalizator.[72] Iz ovog je razloga je tvrtka Chevron patentirala sintezu SSZ−13 zeolita u svrhu proizvodnje NH_3−SCR katalizatora za komercijalnu primjenu.[73] No, uz sva ispitivanja zeolita s malim šupljinama kao NH_3−SCR katalizatora te optimizacije njihove sinteze, još uvijek postoji problem hidrotermičke stabilnosti takvih katalizatora prilikom same NH_3−SCR reakcije. Uski raspon radne temperature katalizatora i ograničena količina bakra ugrađenog u strukturu zeolita još su neki od problema ovih materijala te ograničava njihovu primjenu. Shematski prikaz priprave NH_3−SCR katalizatora i same reakcije nalazi se na slici 3.

Mehanokemijska ili ultrazvučna ionska izmjena koja uključuje bakar i/ili zeolite s malim šupljinama još nije istraživana kao niti rezultirajuće vrste nastale u šupljinama tih zeolita.



Slika 3. Shematski prikaz ionske izmjene s bakrom i redukcije dušikovih oksida amonijakom katalizirane izmjenjenim zeolitom tipa CHA.

2.2. Mehanokemija

Mehanokemija je definirana kao način izazivanja kemijske promjene primjenom mehaničke enegije.[13,74] Zadnjih dvadesetak godina postala je sve korištenija metoda sinteze kao alternativa klasičnoj otopinskoj sintezi te su istražene sinteze raznih materijala,[14,15] uključujući i poroznih struktura[16,17] o kojima će biti više govora u sljedećem poglavlju. Mehanokemija je brža[75] i energetski učinkovitija metoda[76] od klasičnih otopinskih sintetskih metoda koja ujedno uvelike smanjuje utrošak otapala.[77] Uz to, pokazano je i kako je mehanokemijski moguće dobiti produkte koji u otopini ne nastaju, primjerice različite topološke polimorfe ZIF−8.[78]

Postoji nekoliko načina izvedbe uređaja za mehanokemiju. Najjednostavnije, i prve,[79] mehanokemijske reakcije su provedene u tarioniku i tučku, no zbog problema reproducibilnosti razvijeni su uređaji koji automatski melju i miješaju reaktante.[80] Planetarni mlin jedan je od takvih uređaja koji rotira posudice u kojima su kuglice za mljevenje oko njihove osi i njih međusobno. Planetarni mlinovi obično su prilagođeni za veće mase reakcijskih smjesa (do 500 mL). U vibracijskom mlinu, koji je bolje prilagođen za manju laboratorijsku skalu (do 50 mL) posudice se tresu horizontalno i kuglica unutar posudica udara u stijenke posudice i reaktante, u tom je slučaju najizraženija sila sudara. U ovoj je disertaciji korišten isključivo vibracijski mlin (slika 4).[81] Još jedna izvedba uređaja za mehanokemiju je dvopužni ekstruder (eng. *twin screw extruder*) gdje se dva valjka međusobno rotiraju i dodiruju i tako gnječe reaktante između njih.[82] Dvopužni ekstruder se često koristi za mehanokemijsku sintezu na većoj skali.

Slika 4. Vibracijski mlin IST-636 tvrtke In Solido Technologies, preuzeto iz ref. 81.

Pri izvedbi mehanokemijskih reakcija moguće je varirati nekoliko parametara poput frekvencije mljevenja, vremena reakcije, materijala i veličine posudica i kuglica. Za mljevenje

u vibracijskom mlinu najčešće se koriste posudice od nehrđajučeg čelika i poli(metil-metakrilata) (PMMA) i politetrafluoretiletna (teflon), dok su kuglice najčešće od čelika, cirkonijevog(IV) oksida ili volframovog(IV) karbida. Nedavno je istražena mogućnost korištenja materijala koji bi u reakciji poslužili kao katalizator poput bakra.[83] Elektrokemijskim presvlačenjem površine posudice i kuglica slojem paladija ili zlata proširene su mogućnosti tzv. direktne mehanokatalize.[84] Na tijek mehanokemijskih reakcija se može dodatno utjecati raznim dodacima u reakcijsku smjesu poput male količine tekućine (*eng. liquid assisted grinding*; LAG, u usporedbi s mljevenjem bez dodatka tekućine, eng. *neat grinding*; NG), uz prisutstvo kristalnog cjepiva (eng. *seed assisted grinding*; SEAG), polimera (eng. *polymer assisted grinding*; POLAG) i dr.[85]

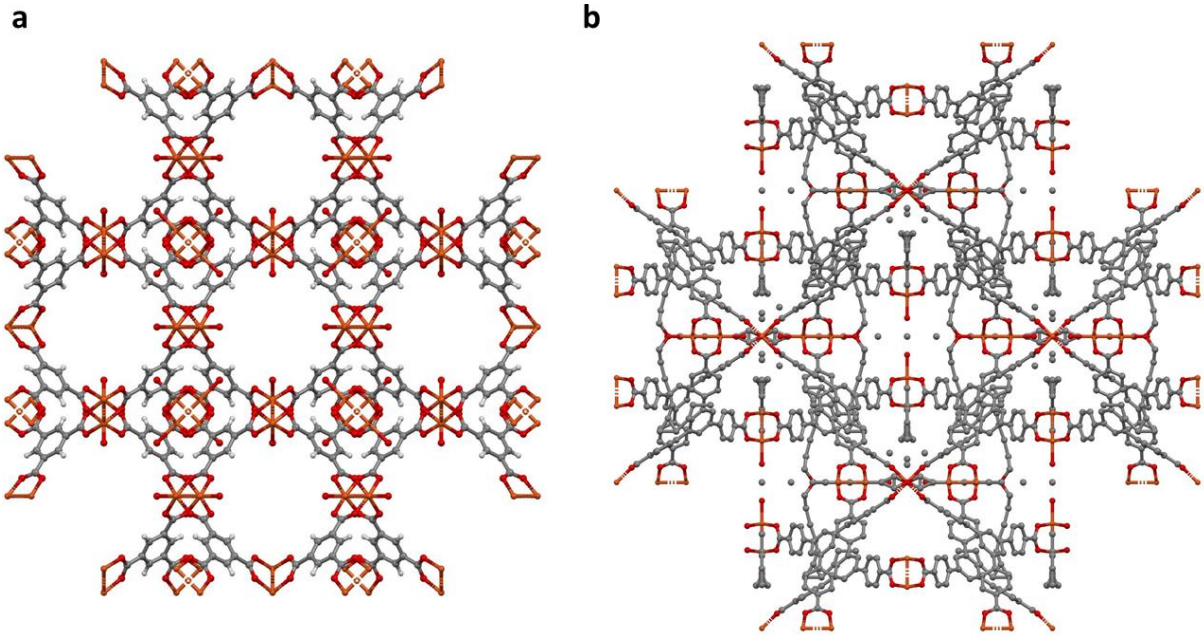
Kako bi se mehanokemijske reakcije lakše pratile, razvijene su metode praćenja napretka reakcije bez zaustavljanja uređaja, tzv. *in situ* metode mjerenja poput difrakcije sinkrotronskog rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku[86] i Ramanove spektroskopije.[87]

2.2.1. Mehanokemijska sinteza poroznih materijala

Kao i u organskim sintezama, primjerice reakcije Suzuki-Miyaura,[88] mehanokemija je sve češće korištena metoda za sintezu poroznih materijala poput metaloorganskih mreža (eng. *metal-organic framework*; MOF)[16] i zeolitnih imidazolnih mreža (eng. *zeolitic imidazolate framework*; ZIF).[17]

MOF-ovi su klasa mikro- i mezoporoznih kristalnih materijala koji se sastoje od metalnog centra (koji može biti ion metala ili pak kluster metalnih iona) i organskih molekula koje ih povezuju zvanih linkeri (eng. *linker*).[89] MOF-ovi stabilni na povišene temperature i reverzibilnu izmjenu otapala te nalaze sve širu primjenu kao sorbensi, filteri, katalizatori i senzori.[90] Prve sinteze MOF-ova provedene su u otopini, no zbog templatnog efekta otapala, čije bi uklanjanje moglo uzorkovati nestabilnost mreže i njezin kolaps,[91] sve se češće sintetiziraju mehanokemijski.

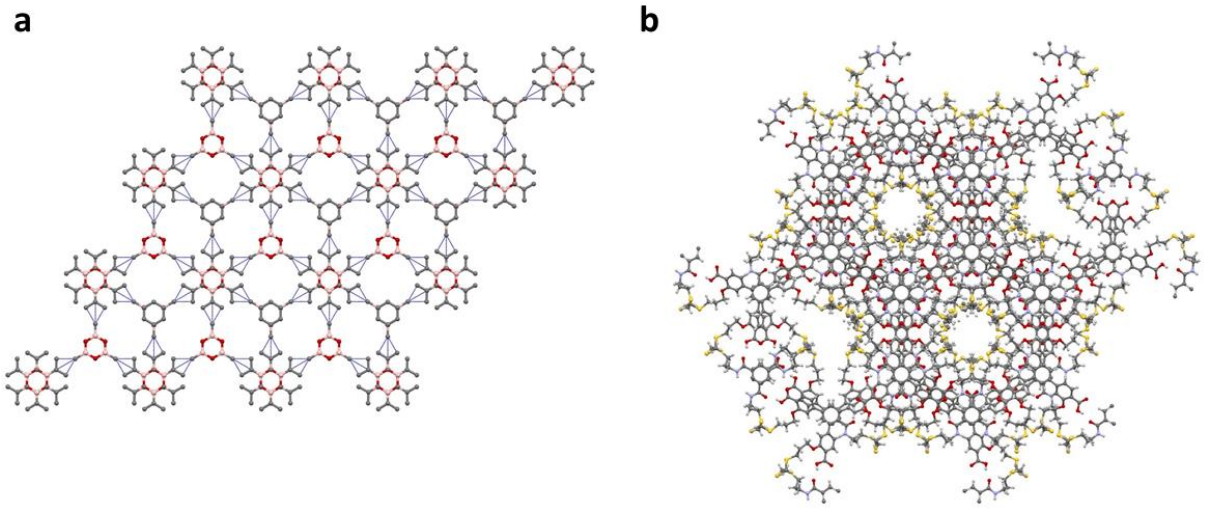
Prvi mehanokemijski sintetizirani MOF-ovi bili su HKUST−1 i MOF−14 (slika 5).[92] HKUST−1 sintetiziran je mljevenjem bakrovog acetata monohidrata i 1,3,5-benzentrikarboksilne kiseline, a MOF-14 mljevenjem bakrovog acetata monohidrata i 4,4',4''-benzentribenzojeve kiseline unutar samo 25 minuta, dok je solvotermalna sinteza pri 120 °C trajala 14 sati.[93] Od tada su mehanokemijskim putem sintetizirani bimetalni MOF-ovi poput Cu/Ru HKUST−1 za apsorpciju SF_6[94] i magnetski aktivan Cu/Zn MOF−74.[95]



Slika 5. a, HKUST−1 (refkod: **DIHVIB**[*]);[96] **b**, MOF−14 (refkod: **QOWRAV**);[97] pogled duž kristalografske osi *a*.

Analozi MOF-ova bez metalne komponente, tzv. kovalentne organske mreže (eng. *covalent organic framework*; COF) također su nedavno uspješno sintetizirane mehanokemijski.[98] Mreže COF−1 i COF−102 (slika 6) sintetizirane su stotinjak puta brže od konvencionalnih metoda koristeći triboroksin mljeven u vibracijskom i rezonantnom akustičnom mlinu (eng. *resonant acoustic mill*; RAM). Procijenjeno je kako je tokom cjelokupne sinteze korišteno dvadesetak puta manje otapala od konvencionalne sinteze ovih COF-ova. U drugom istraživanju[99] u vibracijskom je mlinu sintetiziran CTF−1 kojemu je moguće dobiti željenu konformaciju (poroznu i neporoznu) produkta ovisno o sintetskim uvjetima. Sinteza je provedena koristeći 4-metilbenzonitril uz trifluormetansulfonsku kiselinu kao katalizator kako bi se dobio 2,4,6-tris(4-metilfenil)-1,3,5-triazin koji se potom polimerizira u CTF−1 strukturu. Neporozna konformacija dobivena je kratkim reakcijama ili onima provedenima na niskim frekvencijama, dok je duže vrijeme mljevenja ili korištenje više frekvencije rezultiralo produktom u poroznoj konformaciji.

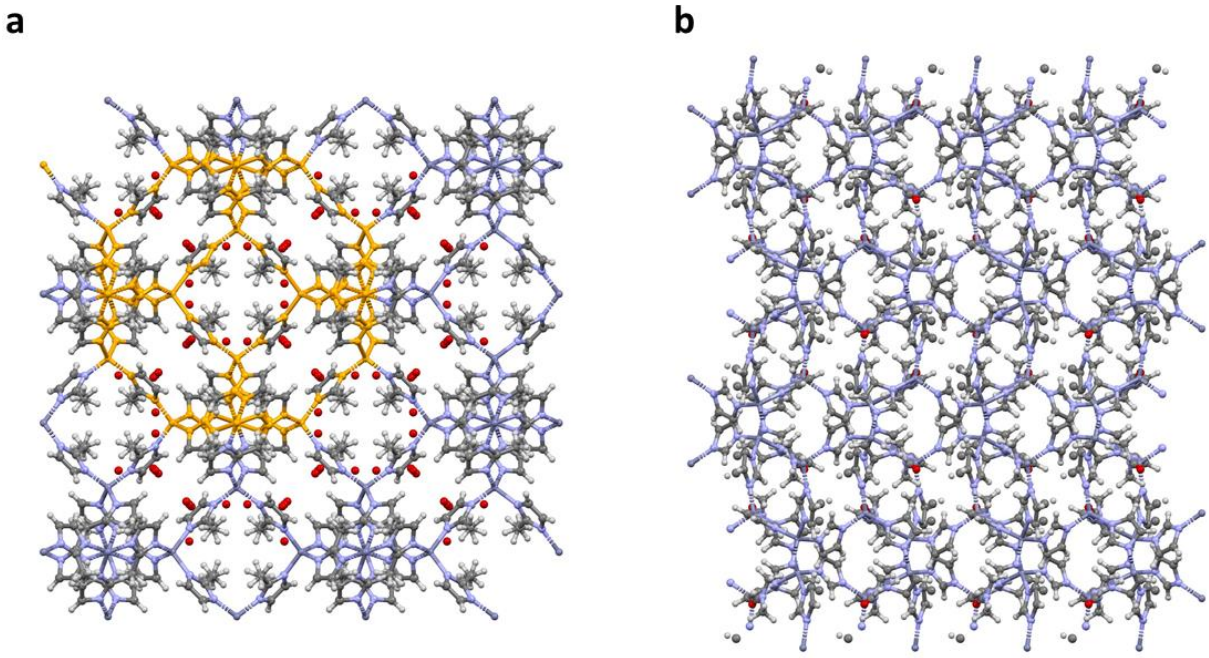
[*] Referentni kodovi (skraćeno: refkod) registrirani su u bazi CSD (eng. *Cambridge structural database*).



Slika 6. a, COF−1 (refkod: **RAYPUD**);[100] **b**, COF−102 (refkod: **DOKTUW**),[101] pogled duž kristalografske osi *c*, bliski kontakti označeni su plavom bojom.

Najbliži strukturni analozi zeolita, tj. njihovi topološki izomeri, ZIF-ovi su također pripravljeni mehanokemijski.[17] Struktura ZIF-a sastavljena je od prijelaznog metala u tetraedarskoj koordinaciji povezanog s imidazolnim linkerima nalik na MOF-ove,[102] no većina ZIF-ova ima topologiju zeolita zbog sličnosti povezivanja tetraedarski koordiniranog metalnog centra sa tetraedrima silicija u zeolitima.[103]

Prva mehanokemijska sinteza ZIF-ova provedena je 2010. godine gdje su sintetizirani ZIF-ovi topologije SOD (ZIF−8) ANA (ZIF−14) i ZIF−4 dobiveni unutar 30−60 minuta mljevenjem cinkovog oksida i imidazola ili metilimidazola (slika 7).[17] LAG sinteza provedena je uz dodatak dimetilformamida (DMF), dok je ILAG sinteza provedena uz dodatak amonijevog nitrata, sulfata i metansulfonata. Pokazano je kako dodatak soli određuje topologiju dobivenog produkta. Naknadno je otkriveno kako prilikom mljevenja cinkovog oksida i metilimidazola nastaju nove topologije ZIF-ova prilikom *in situ* mjerenja sinkrotronskom tehnikom PXRD.[104]



Slika 7. a, ZIF−8 SOD topologije (refkod: **VELVOY**), atomi obojano narančasto označuju kavez tipa *sod*;[103] **b**, ZIF−4 (refkod: **VEJYUF**);[103] pogled duž kristalografsku os *c*.

Iz priloženih rezultata mehanokemijske sinteze poroznih materijala, moguće je pretpostaviti kako je mehanokemijska priprema zeolita moguća, no još nije provedena ili nije bila uspješna u ispitivanim uvjetima.

2.2.2. Mehanokemija i zeoliti

Iako mehanokemija nije korištena za sintezu zeolita, postoje istraživanja gdje je mehanokemija korištena u pripravi zeolita u vidu predtretiranja i poslijesintetske modifikacije.[105]

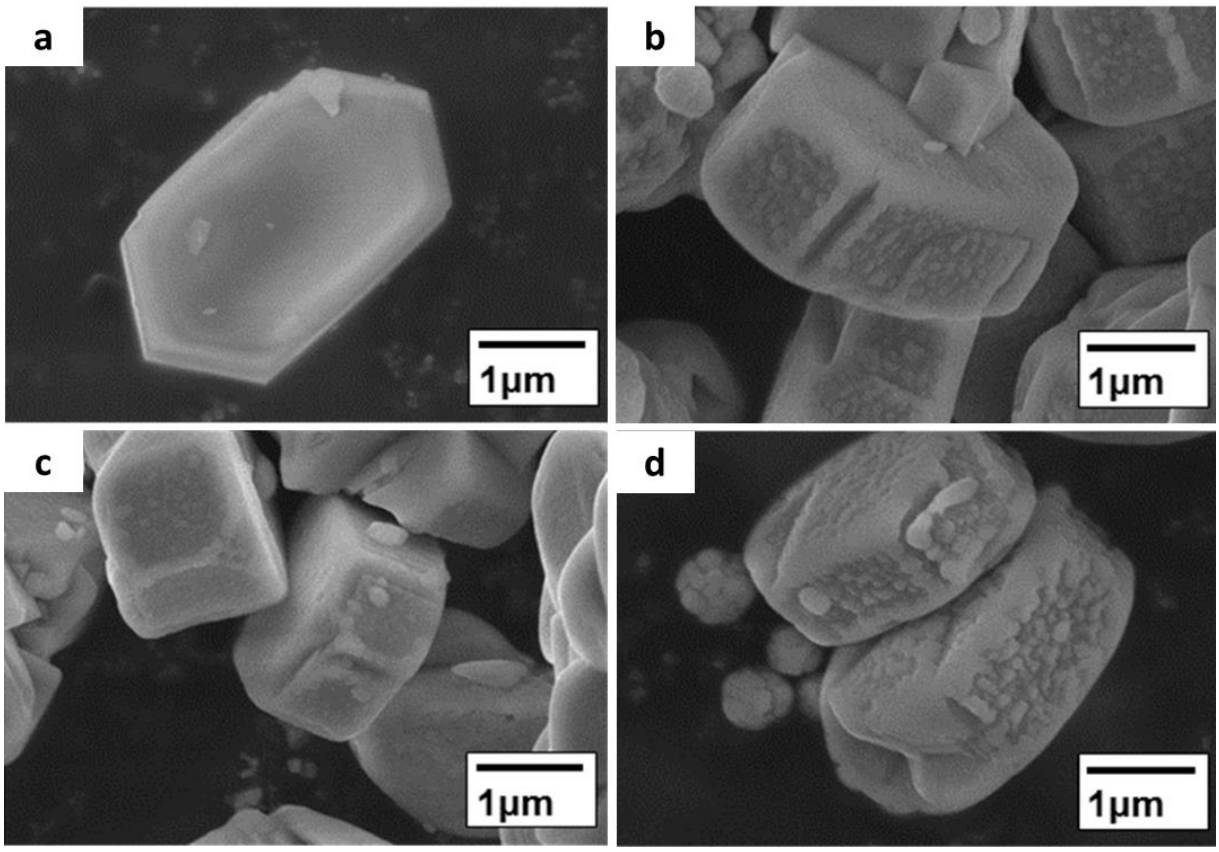
Kako je spomenuto u poglavlju 2.1.3, predtretiranje reakcijske smjese za sintezu zeolita može imati velik utjecaj na svojstva produkta.[53,54] Kanie i suradnici[54] su pokazali kako mehanokemijsko tretiranje reaktanata (silicijevog(IV) oksida; SiO_2 i kositrovog(IV) hidroksida; $Sn(OH)_4$) prije same hidrotermalne sinteze zeolita tipa MFI koji u strukturi sadrži kositar umjesto aluminija ima utjecaj na formiranje Sn−O−Sn prekursora koji potiče nastajanje željenog produkta. Nakon mljevenja, reakcijska je smjesa u molarnom sastavu 1 SiO_2: 0,2 SnO_2: 0,5 TPAOH: 15 H_2O: *x* HCl (*x* = 0,2–0,38) prebačena u autoklav i provedena je klasična hidrotermalna sinteza. Ren i suradnici[106] su istražili mogućnosti sinteze zeolita bez korištenja otapala koristeći mehanokemiju za indukciju kemijske reakcije. Sinteza MFI tipa zeolita provedena je miješanjem natrijevog metasilikata nonahidrata ($NaSiO_3 \cdot 9H_2O$),

tetrapropilamonijevog bromida (TPABr), amonijevog klorida (NH_4Cl) i izvora heteroatoma (boehmit, željezov(III) nitrat nonahidrat; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, galijev(III) oksid; Ga_2O_3 ili borna kiselina; H_3BO_3), mljevenjem 10−20 minuta te grijanjem smjese u autoklavu u peći pri 180 °C 24−72 sata. Na takav su način dobiveni zeoliti tipa MFI, SOD, MOR, β i FAU što je pokazalo kako je moguće provesti sintezu zeolita bez korištenja otapala. Kako bi se ta tvrdnja dodatno potvrdila, Pashkova i suradnici[107] su sličnim pristupom sintetizirali SSZ−13 (strukturni tip CHA). Mljevenjem SiO_2, $Al(OH)_3$ i NaOH uz prisutstvo OSDA poput 1-adamantiltrimetilamonijevog hidroksida ($n(H_2O)/n(Si)=1,67$) u planetarnom mlinu 20 minuta te kristalizacijom zeolita 96-144 sati pri 140 °C u autoklavu u peći uspješno je dobiven SSZ−13. Bez mljevenja ili ručnim mljevenjm dobivena je samo amorfna faza, što upućuje na direktni utjecaj mehaničke energije na ishod reakcije.

Nakon sinteze zeolita, moguće je provesti poslijesintetsku modifikaciju za dodatnu funkcionalizaciju materijala, kako je spomenuto u poglavlju 2.1.4. Hammond i suradnici[108,109] su pokazali kako je moguće ugraditi atome kositra u zeolit β posijesintetskom mehanokemijskom modifikacijom. Zeolit je najprije dealuminiran kako bi se oslobodila mjesta u zeolitnoj strukturi, potom je mljeven s kositrovim acetatom kako bi se ioni kositra ugradili u strukturu. Nakon žarenja kojim su maknuti acetati, pokazano je kako su ioni kositra uspješno ugrađeni u zeolitnu strukturu.

Direktna mehanokemijska sinteza zeolita ili interzeolitna pretvorba nije uspješno provedena budući da mljevenje zeolita često dovodi do smanjenja kapaciteta ionske izmjene, povećanja topljivosti i do amorfizacije.[110,111] Zbog ovog su razloga razvijene metode mehanokemijske rekristalizacije amorfiziranih produkata. Anand i suradnici[112] su uspješno rekristalizirali zeolit tipa LTA u obliku nanočestica koristeći modificirani vibracijski mlin prilagođen za mljevenje u uvjetima visoke vrijednosti pH. Cijela je procedura rekristalizacije provedena u jednom koraku. Slična je procedura izvedena u dva koraka koristeći mlin u prvom koraku te tubularni reaktor u drugom za rekristalizaciju zeolita SSZ−13 (CHA), $AlPO_4$−5 (AFI),[113] MOR[114] i CON.[115] Mehanokemija je korištena i kao metoda promjene teksture zeolita za kontrolu katalitičke aktivnosti i selektivnosti. Inagaki i suradnici su mehanokemijskim tretmanom djelomično amorfizirali površinu ZSM−5 što je deaktiviralo katalitički aktivna mjesta i povećalo selektivnost prema *p*-ksilenu u katalitičkoj alkilaciji toluena (slika 8).[116] Također, nedavno je pokazano kako mehanokemija može biti korištena za sintezu spojeva unutar šupljine zeolita. Jodidni kompleksi prijelaznih metala poput trijoddiniklovog(II) kationa ($Ni[NiI_3]^+$) i

kalijevog trijodnikelata(II) ($K[NiI_3]$) uspješno su sintetizirani u šupljinama zeolita tipa FAU mehanokemijskim tretiranjem u dva koraka (najprije ionskom izmjenom prijelaznog metala, a potom dodatkom joda ili kalijevog jodida).[117]



Slika 8. Mikrografija uzoraka ZSM−5 (zeolit tipa MFI). **a**, prije mljevenja; **b**, nakon 3 minute mljevenja; **c**, nakon 10 minuta mljevenja; **d**, nakon 30 minuta mljevenja. Preuzeto i prilagođeno iz ref. 116.

Iz priloženih je rezultata jasno vidljivo kako mehanička energija prenesena mehanokemijskim tretmanom rekacijskih smjesa ili gotovih zeolita može imati veliki utjecaj na ishod reakcije, no nerijetko je potrebno grijati smjesu nakon mljevenja kako bi došlo do kemijske promjene.

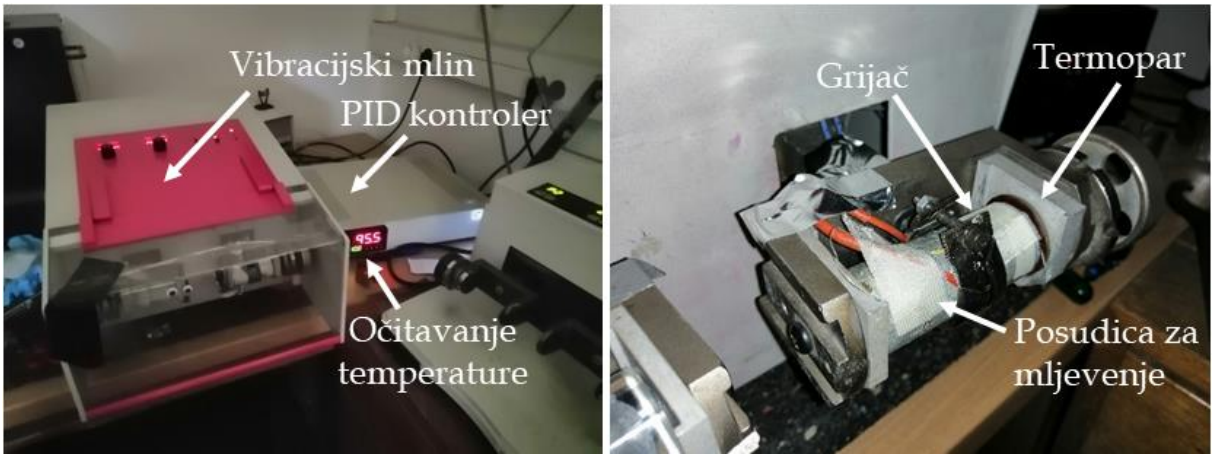
2.2.3. Termički kontrolirana mehanokemija

Korištenje dodatnih izvora energije u mehanokemijskim reakcijama predstavlja važan alat u provođenju selektivnih reakcija. Primjerice, modifikacijom vibracijskog mlina za dodavanje fotoreaktora provedene su prve fotomehanokemijske reakcije sinteze nanografena Mallory-

evom reakcijom i ciklodehidroklorinacijom pod utjecajem UV svjetla.[118] U naknadnom istraživanju korištena je UV svjetlost za uspješnu mehanokemijsku borilaciju arilnih halida.[119]

2019. godine Cindro i suradnici[18] su razvili termički kontroliranu mehanokemiju, tj. mogućnost provođenja mehanokemijske reakcije pri visokim temperaturama (do 250 °C). Aparatura je sastavljena od tri glavna elementa (slika 9). Termopar, tj. temperaturni senzor, je umetnut u rupicu izbušenu u posudici za mljevenje tako da može mjeriti temperaturu u unutrašnjosti posudice. Prsten za grijanje se osigura vijcima oko posudice. PID kontroler (eng. *proportional-integral-derivative controller*; PID) je korišten za postavljanje i regulaciju željene temperature. Sustav za grijanje je postavljen na mlin te su uspješno provedene sinteze raznih imina, amida i urea koje nije bilo moguće sintetizirati mljevenjem pri sobnoj temperaturi.

Temperaturno kontrolirana mehanokemija također je korištena za sintezu uree iz gipsa pri 70 °C.[120] Alić i suradnici[121] prvi su puta pokazali kako je temperaturno kontroliranom mehanokemijom moguće sintetizirati nekoliko tipova diamantoidnih etera, tj. ugljikovodika kavezaste morfologije nanometarskih dimenzija pogodnih za selektivnu funkcionalizaciju. Mehanokemijska sinteza je bila brža i jednostavnija od klasičnog otopinskog pristupa.



Slika 9. Postav za temperaturno kontroliranu mehanokemiju, izvedba prema ref. 18.

2.3. Sonokemija

Sonokemija se bavi izazivanjem kemijske promjene korištenjem energije zvučnih valova.[19] Iako se najčešće koristi za razbijanje aglomerata, intenzifikaciju procesa i čišćenje posuđa, sonokemiju je moguće koristiti i u svrhu sinteze.

Princip rada sonokemije zasniva se na prijenosu energije zvučnim valovima i kavitaciji, tj. alternirajućoj kompresiji dijela tekućine što stvara mjehuriće koji svakom dodatnom kompresijom rastu do radijusa gdje postanu nestabilni i pucaju, oslobađajući veliku količinu energije.[122] U lokaliziranom prostoru gdje je mjehurić pukao dolazi do velike promjene tlaka (do 18 kbar) i temperature (1700−4700 °C) unutar medija. Ovako velika energija dovoljna je za izazivanje kemijske promjene.

Postoje tri glavna tipa sonokemijskih reaktora. Prvi, najčešći i najjednostavniji je ultrazvučna kupelj. Sastavljena je od nekoliko manjih pretvarača koji zvučne valove usmjeravaju prema kupelji. Ultrazvučne se kupelji u laboratoriju najčešće koriste za razbijanje aglomerata i čišćenje posuđa zbog njihove niske izlazne energije (najčešće do 100 W). Problem provođenja kemijskih reakcija u ultrazvučnoj kupelji povezan je s brojem pretvarača čija je raspodjela zvučnih valova kroz kupelj nehomogena zbog načina rada. Također, reproducibilnost pokusa često je otežana zbog varijabilne izlazne snage kupelji uzrokovana korištenjem potrošenih pretvarača.[123,124] Za izradu ove disertacije korištena je novokupljena ultrazvučna kupelj Cavitek Professional kompanije Allendale Ultrasonics Ltd. izlazne snage 100 W (slika 10).[125]

Slika 10. Ultrazvučna kupelj Cavitek Professional kompanije Allendale Ultrasonics Ltd., preuzeto iz ref. 125.

Drugi tip reaktora je tzv. čaša s rogom (eng. *cup-horn sonicator*) u kojoj je izvor ultrazvučnih valova (eng. *horn*) uronjen u kupelj malog volumena (eng. *cup*) gdje se nalazi posuda s reakcijskom smjesom.[19] Ovakav tip sonikatora postiže veliki intenzitet kavitacije i prijenos energije iz medija u reakcijsku posudu je učinkovitiji. Problem ovog tipa reaktora je da ne postoje komercijalne izvedbe, već je svaki reaktor dizajniran i sastavljen individualno,

što ponovo predstavlja problem reproducibilnosti pokusa. Stoga je njihova primjena u sintezi ograničena.

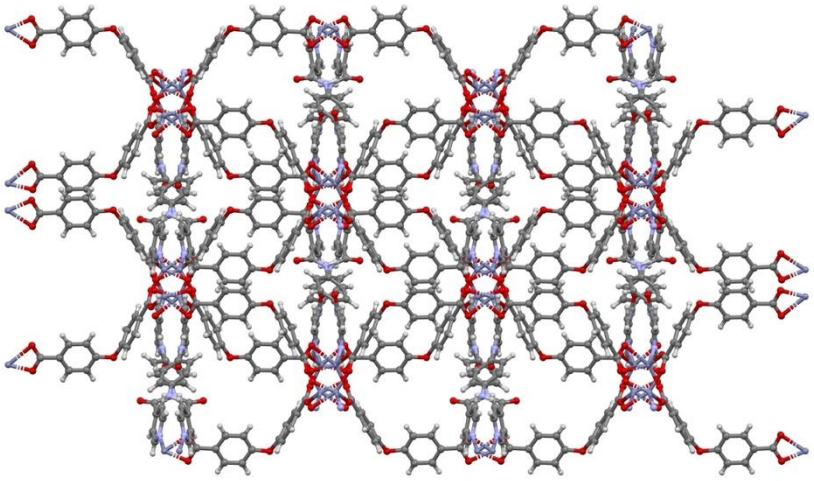
Treći tip sonokemijskog reaktora je ultrazvučna sonda koja koristi jedan emiter ultrazvučnih valova nalik na čašu s rogom.[19] Razlika je u tome što je na pretvaraču dodan titanijski vrh koji se uranja direktno u reakcijsku smjesu te se ne koristi medij za prijenos energije zvučnih valova. Ovaj tip reaktora postiže najveći intenzitet kavitacije i najbolji prijenos energije od pretvarača do reakcijske smjese. Problem ovog reaktora je ubrzano trošenje titanijskog vrha zbog raznih utjecaja medija u koji je vrh uronjen te kontaminacija uzorka.

Kao i u klasičnoj otopinskoj sintezi, postoji mnogo faktora koji utječu na sonokemijsku reakciju. Odabir otapala vrlo je važan budući da gustoća, tlak para, viskoznost i površinska napetost medija utječu na prijenos energije zvučnih valova. Sekundarne reakcije još su jedan od faktora koje treba uzeti u obzir prilikom planiranja reakcije, budući da sonoliza vode može nepovoljno utjecati na ishod reakcije.[126] Temperatura pri kojoj se reakcija odvija također je bitan faktor, budući da je na povišenim temperaturama intezitet kavitacije smanjen.[127,128] Snaga ultrazvučnog reaktora također je vrlo bitan faktor budući da energija zvučnih valova mora biti dovoljna da postiže kavitaciju u odabranom mediju. Povećavanjem snage reaktora povećava se i brzina reakcije, što može uzrokovati nastajanje neželjenih nusprodukata[129] i ubrzano trošenje pretvarača.[130]

Uz sve navedene potencijalne probleme i faktore koji utječu na ishod kemijske reakcije, sonokemija je uspješno korištena za brojne kemijske sinteze. Prva je provedena 1982. godine gdje je sintetizirana fumarna kiselina reakcijom broma i maleinske kiseline.[131] Sonokemija je korištena za sintezu aromatskih derivata alkohola,[132] indola[133] i dr. Pokazano je kako korištenje sonokemije u sintezi može ubrzati reakciju te povećati iskorištenje i selektivnost.[19]

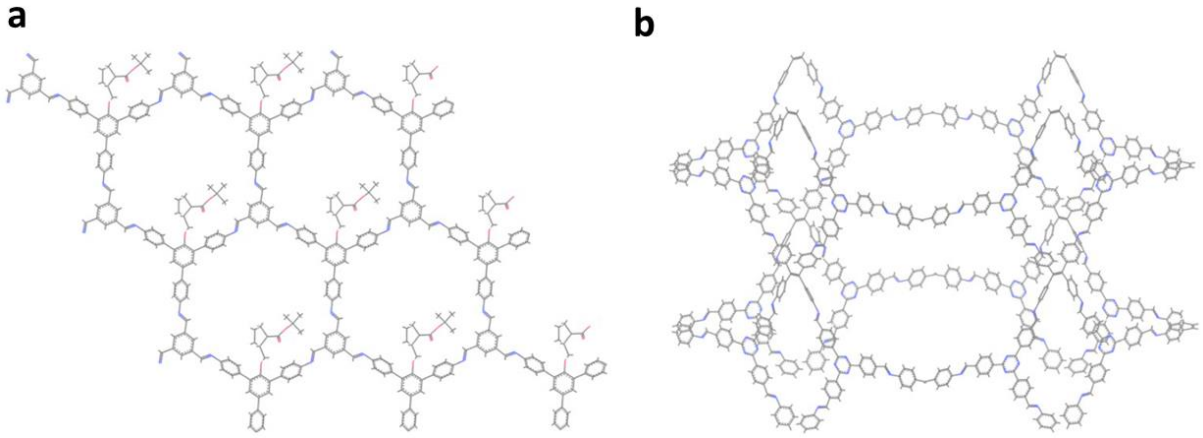
2.3.1. Sonokemijska sinteza poroznih materijala

Kao i u mehanokemiji, sonokemija je zadnjih desetak godina korištena za sintezu raznih metaloorganskih mreža poput HKUST−1 (slika 6a),[134] MOF−5 i dr.[135,136] Područje je aktivno i danas, primjerice Gharib i suradnici[137] su proveli istraživanje mogućnosti sonokemijske sinteze metaloorganskih mreža u svrhu razvijanja senzora za eksplozive. Koristeći cinkov(II) acetat dihidrat, *N*,*N'*-bis-(4-piridilformamid)-1,4-benzendiamin (bpfb), 4,4'-oksibisbenzojevu kiselinu (oba) i dimetilformamid kao medij sonokemijski je uspješno sintetizirana metaloorganska mreža TMU−23 formule $[Zn_2(oba)_2(bpfb)]\cdot DMF_5$ (slika 11). Za sintezu je korištena ultarzvučna sonda izlazne snage 305 W, a sonikacija je trajala 60 minuta.



Slika 11. TMU−23 metaloorganska mreža (refkod: **AWEXUX**).[138] Pogled duž kristalografske osi *c*.

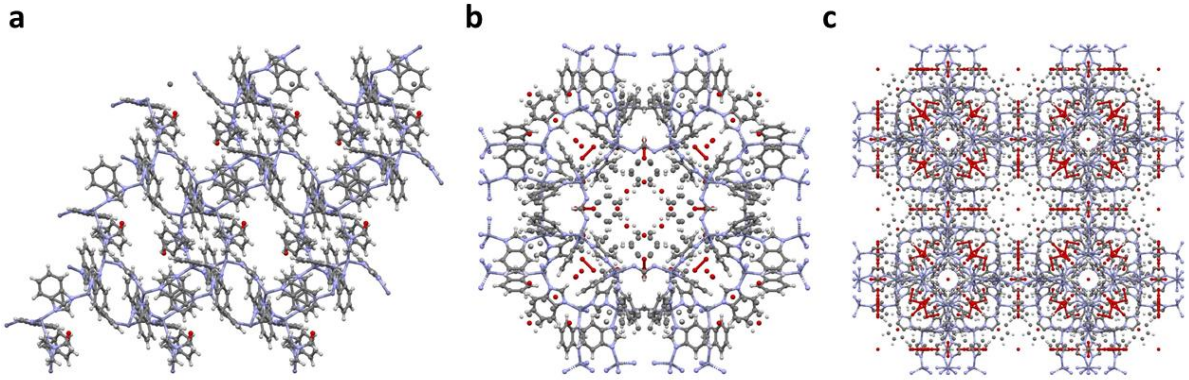
Osim MOF-ova, sonokemija je korištena i za sintezu COF-ova. Tako je 2022. godine objavljeno istraživanje[139] gdje je demonstrirana sonokemijska sinteza COF-ova. Koristeći ultrazvučnu sondu sintetizirali su sedam poznatih i dvije nove COF topologije (SonoCOF−8 i SonoCOF−9; slika 12). Umjesto uobičajenih otrovnih organskih otapala korištena je voda, a sonikacija je trajala manje od 60 minuta, dok tipična solvotermalna sinteza (u acetonu, octenoj kiselini, dimetil-sulfoksidu i dr.) traje 72 sata pri 120 °C.[140]



Slika 12. a, SonoCOF−8; **b**, SonoCOF−9; preuzeto i prilagođeno iz ref 139.

ZIF-ovi su također sintetizirani sonokemijski. Iako je sinteza i modifikacija ZIF-8 materijala najčešća,[141,142] sintetizirani su i ZIF−7, ZIF−11 i ZIF−20 (slika 13).[143] Spomenuti ZIF-ovi

sonokemijski su dobiveni unutar 3−12 sati, dok je konvencionalna solvotermalna sinteza trajala 24−96 sati. Također, sonikacija je provedena pri temperaturi od 45 °C (za sintezu ZIF−8 i ZIF−20) i 60 °C (za sintezu ZIF−7 i ZIF−11), dok je solvotermalna sinteza provedena pri temperaturama od 65 °C do 140 °C.[103]

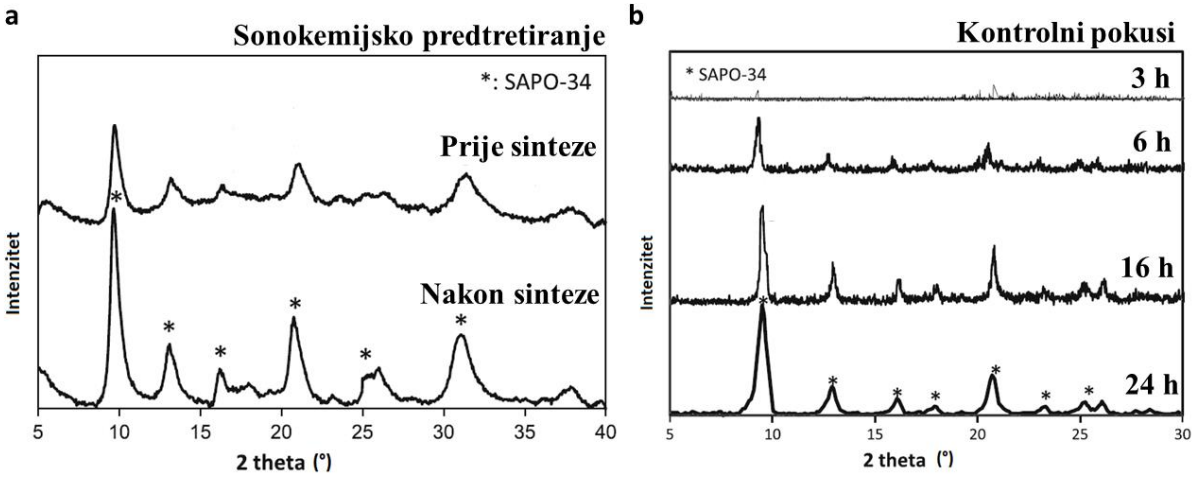


Slika 13. a, ZIF−7 (refkod: **QOVXAC**);[144] **b**, ZIF−11 (refkod: **VEJZOA**);[103] **c**, ZIF−20 (refkod: **MIHHAN**).[145] Pogled duž kristalografske osi *c*.

2.3.2. Sonokemija i zeoliti

Sonokemija je za pripravu i sintezu zeolita korištena na dva načina: predtretiranje reakcijske smjese koja je kasnije hidrotermalno tretirana i za izravnu sintezu zeolita.[146]

Predtretiranje zeolita, slično kao i u poglavlju 2.2.2., podrazumijeva korištenje sonikacije kako bi se utjecalo na svojstva reakcijske smjese, a s time i na krajnji ishod reakcije u vidu svojstava produkta. Predtretiranje je najčešći način upotrebe sonokemije u području sinteze zeolita. 2012. godine Askari i Halladj[147] su proučavali utjecaj sonokemijskog predtretiranja reakcijske smjese za sintezu SAPO-34 zeolita. Reakcijska je smjesa podvrgnuta sonikaciji prije hidrotermalne sinteze pri 200 °C i 90 minuta. Kontrole reakcije su provedene kroz 3, 6, 16 i 24 sata bez sonikacije kako bi se ispitao utjecaj ultrazvuka na ishod sinteze. Provedena je dodatna reakcija gdje je uzorak najprije hidrotermalo tretiran pa nakon toga podvrgnut sonikaciji. Zaključeno je kako je u slučaju soniciranog uzorka željeni produkt dobiven unutar samo 90 minuta, dok je u referentnim pokusima isti dobiven tek nakon 16 sati (slika 14). Također je pokazano kako su uzorci tretirani sonokemijski (prije ili nakon hidrotermalne sinteze) nanočestice, dok su kontrolni pokusi rezultirali nastankom mikrometarskih čestica.

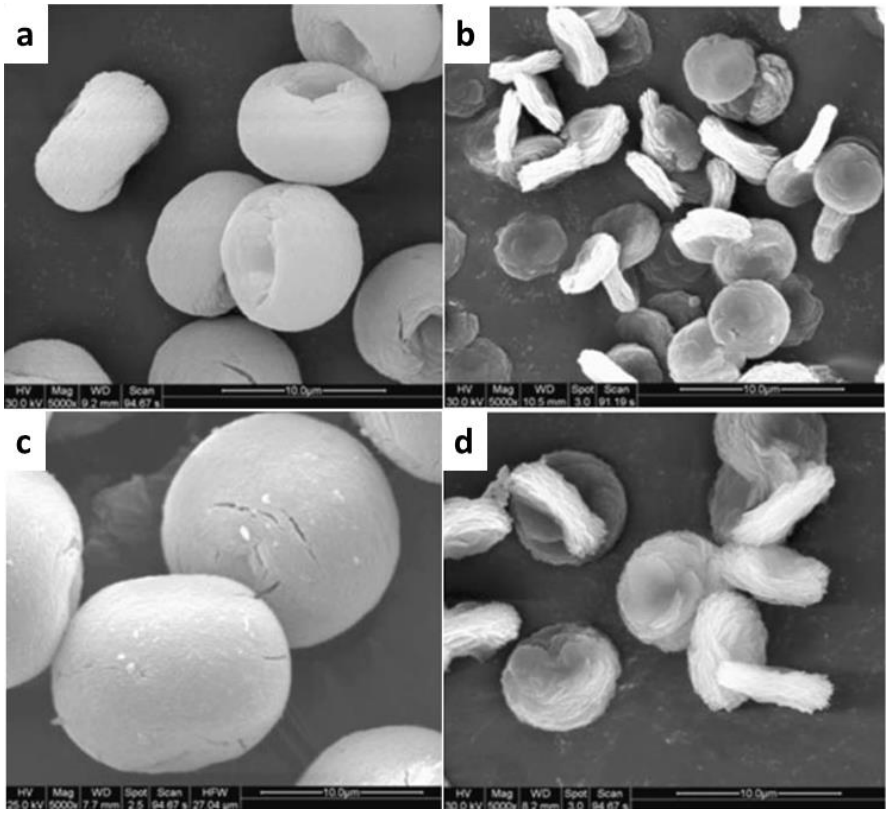


Slika 14. Difraktogrami praha uzoraka za sintezu SAPO−34. **a**, Sonokemijski predtretirani uzorci; **b**, Kontrolni pokusi bez predtretiranja. Preuzeto i prilagođeno iz ref. 147.

Slično je istraživanje[148] provedeno na sintezi zeolita MCM−22 za kojeg je poznato kako predtretiranje ima veliki utjecaj na vrijeme kristalizacije i kristaliničnost produkta.[149,150] Pripremljena je reakcijska smjesa za sintezu MCM−22 s dva različita izvora silicija (koloidna suspenzija silicijevog(IV) oksida i tetraetoksisilan; TEOS). Sonikacija je provedena prije hidrotermalne sinteze pri 158 °C. Kao i u prošlom istraživanju, kontrolni pokusi su napravljeni bez prethodne sonikacije. Na SEM slikama dobivenih produkata vidljivo je kako predtretirani uzorci imaju homogeniju raspodjelu veličine čestica, s manje vidljivih defekata i pukotina od kontrolnih pokusa (slika 15). Također je primjećeno kako je vrijeme kristalizacije predtretiranih uzoraka kraće. Sličan je trend opažen i u drugim istraživanjima gdje su pripremljeni katalitički aktivni zeoliti, primjerice ZSM−5 i zeolit β koji su sintetizirani u svrhu katalize izomerizacije pentana.[151] Pokazano je kako su sonokemijski predtretirani uzorci manjeg raspona veličine čestica (oko 100 nm u usporedbi s veličinom od 1 μm uzoraka bez prethodnog tretiranja) što čini katalizator aktivnijim zbog povećane specifične površine.

Osim predtretiranja reakcijskih smjesa, direktna sinteza zeolita sonokemijskim metodama je također istražena. Ng i suradnici[152] uspješno sintetizirali zeolit tipa EMT iz otpadnog industrijskog materijala: pepela rižine ljudske. SiO_2 je odvojen iz ljudske i korišten kao izvor silicija za sintezu željenog zeolita. Smjesa je mješana 10 minuta prije sonikacije pri 47 kHz i 25 °C. Kontrolni hidrotermalni pokusi su također provedeni kako bi se ispitao utjecaj ultrazvuka na reakciju. Pokazano je kako je produkt sonokemijskom sintezom dobiven prije kontrolnog pokusa (18 sati u usporedbi s 22 sata, slika 16). Kao i u istraživanjima gdje je reakcijska smjesa

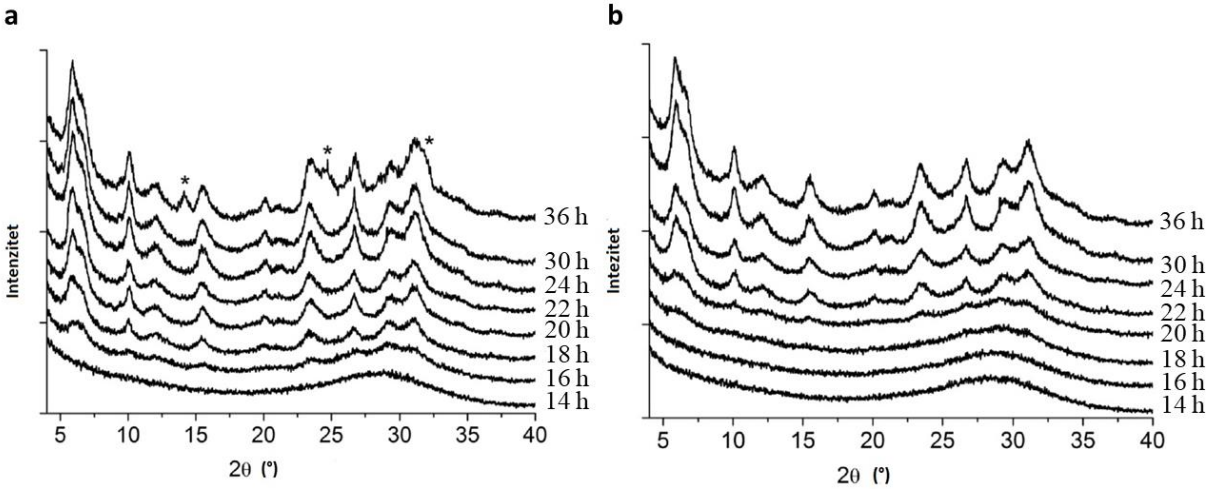
predtretirana, i u ovom je slučaju raspodjela veličine čestica produkta dobivenog sonokemijski bila manja od referentnih pokusa provedenih hidrotermalno. Te je specifična površina bila veća (585 $m^2\ g^{-1}$ u usporedbi s 520 $m^2\ g^{-1}$) uz veći volumen pora (1,08 $cm^3\ g^{-1}$ u usporedbi s 0,83 $cm^3\ g^{-1}$), što čini sonokemijski materijal boljim apsorbensom plinova poput dušika od klasično dobivenog zeolita EMT.



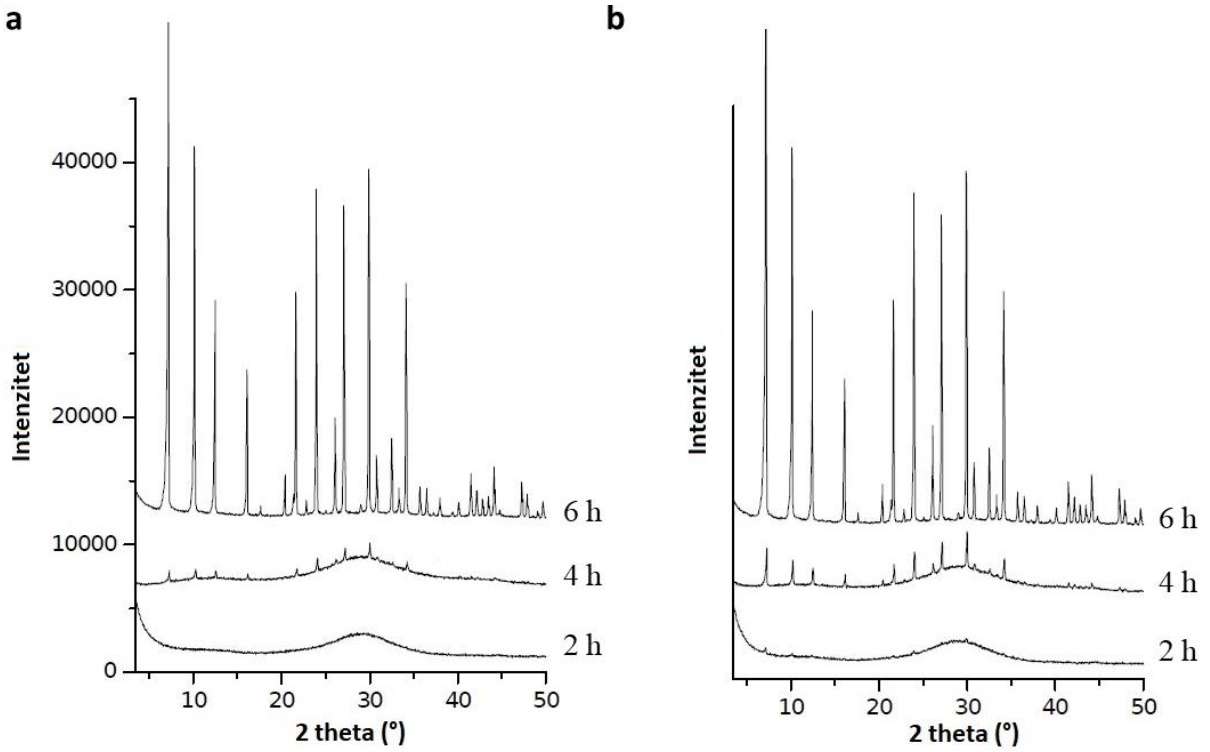
Slika 15. SEM slike MCM−22 **a**, produkt dobiven sonokemijskim predtretiranjem (izvor silicija: SiO_2); **b**, produkt dobiven sonokemijskim predtretiranjem (izvor silicija: TEOS); **c**, kontrolni pokus bez predtretiranja (izvor silicija: SiO_2); **d**, kontrolni pokus bez predtretiranja (izvor silicija: TEOS). Preuzeto i obrađeno iz ref. 150.

Pepeo rižine ljuske također je korišten za sintezu zeolita A.[152] Sonokemijska je sinteza provedena u ultrazvučnoj kupelji (35 kHz) pri 70 °C kroz 2, 4 i 6 sati. Kontrolni hidrotermalni pokusi su također provedeni. Pokazano je kako je kristalizacija zeolita A u sonokemijskoj reakciji krenula ranije negoli u hidrotermalnoj sintezi (2 sata u usporedbi s 4 sata; slika 17). Za

razliku od prošlog spomenutog istraživanja, čestice produkta usporedive su veličine između sonokemijske i hidrotermalne sinteze.

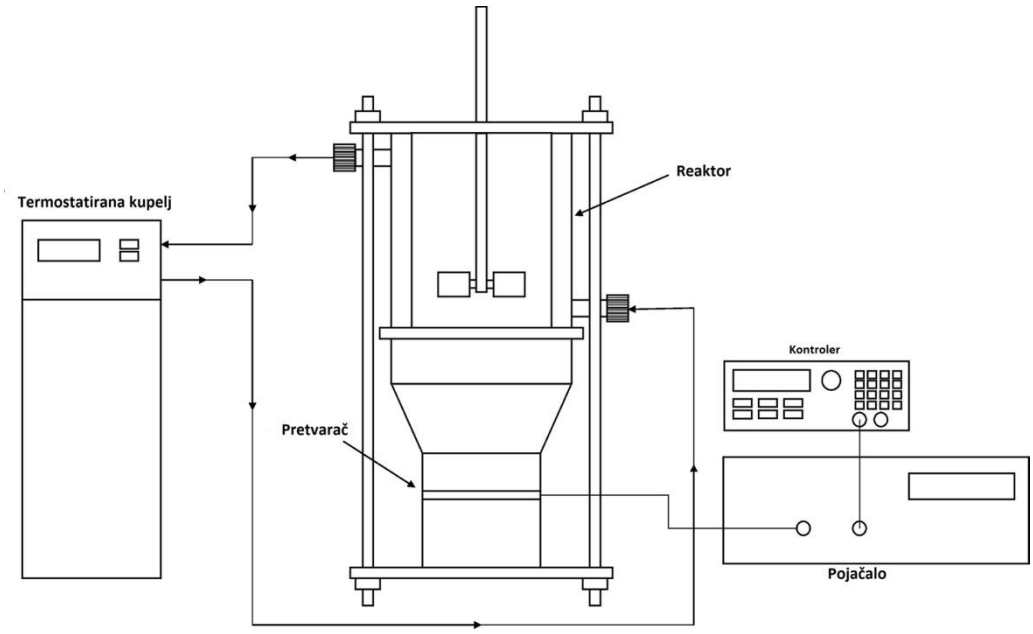


Slika 16. Difraktogrami praha zeolita tipa EMT dobivenog: **a**, sonokemijski; **b**, hidrotermalnom sintezom. * je oznaka za difrakcijske maksimume hidroksisodalita. Preuzeto i obrađeno iz ref 152.



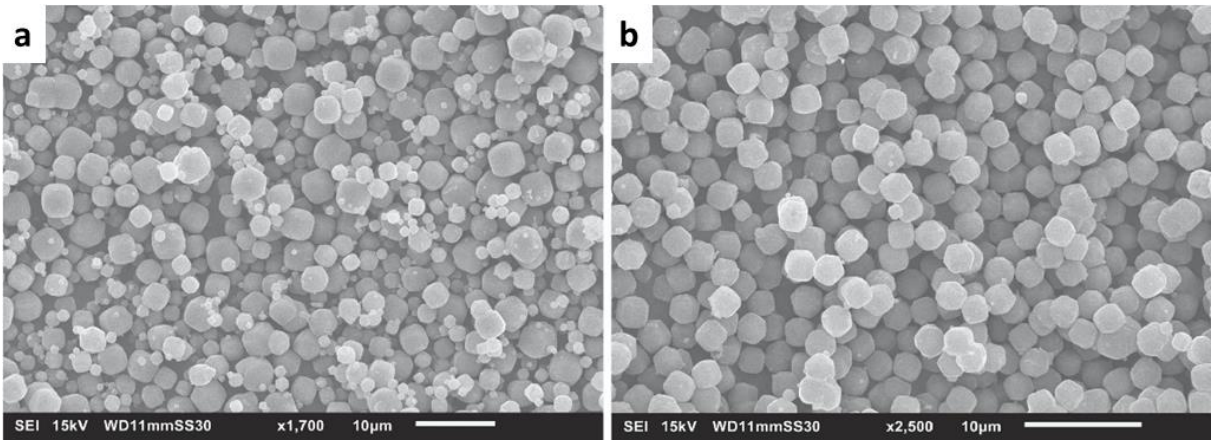
Slika 17. Difraktogrami praha zeolita A dobivenog: **a**, sonokemijski; **b**, hidrotermalnom sintezom. Preuzeto i obrađeno iz ref 153.

Neka su istraživanja direktne sinteze također provedena u specijalno dizajniranim aparaturama, poput sinteze zeolita A koju su proveli Dewes i suradnici.[154] Njihov sonokemijski reaktor nalikuje na tip čaše u rogu s dodatnim modifikacijama gdje je moguće kontrolirati temperaturu i brzinu miješanja reakcijske smjese (slika 18). Reakcijska je smjesa bila slična prošlo spomenutom istraživaju,[153] a umjesto pepela rižine ljuske za izvor silicija korišten je natrijev metasilikat nonahidrat. Sinteza je provedena na frekvenciji od 40 kHz, temperaturi od 80 °C uz miješanje. Snaga sonikacije varirana je od 10 W do 50 W, interval sonikacije trajao je 10 minuta uz ukupno trajanje sinteze od 90 minuta. Kao što je bio slučaj i u prijašnjim istraživanjima, provedene su kontrolne hidrotermalne sinteze. Pokazano je kako je najbrža kristalizacija produkta postignuta pri snazi sonikacije od 30 W. SEM analiza tog uzorka je pokazala homogenost veličine čestica u usporedbi s kontrolnim pokusima (slika 19). Također je pokazano kako uzorak dobiven pri 30 W ima veću specifičnu površinu (669,6 $m^2\ g^{-1}$ u usporedbi s 594,5 $m^2\ g^{-1}$) i volumen pora (0,24 $cm^3\ g^{-1}$ u usporedbi s 0,21 $cm^3\ g^{-1}$) od kontrolnog uzorka.



Slika 18. Shema sonokemijskog reaktora kojeg su dizajnirali Dewes i suradnici. Preuzeto i obrađeno iz ref 154.

Iz prikazanih je rezultata vidljivo kako sinteza zeolita može biti potpomognuta sonokemijom ili može biti provedena potpuno sonokemijski gdje dobiveni produkt ima bolja svojstva od klasično hidrotermalno sintetiziranog uzorka.



Slika 19. SEM slike uzoraka zeolita A dobivenog: **a**, hidrotermalnom sinteom; **b**, sonokemijski pri 30 W. Preuzeto i prilagođeno iz ref. 154.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Zeolit Y oznake SK−40 Linde (Na^+ forma, molekulsko sito) je kupljen od kompanije Ventron, GMBH. Zeolit Y oznake CBV500 (NH_4^+ forma) kupljen je od tvrtke Zeolyst International. Proizvođač zeolita A (Na^+ forma) je Silkem d.o.o. Kalijev hidroksid (KOH), 89% čistoće kupljen je od tvrtke Gram−mol kao i natrijev hidroksid (NaOH), 99% čistoće. Cezijev hidroksid monohidrat ($CsOH·H_2O$), 96% čistoće kupljen je od kompanije Alfa Aesar dok su rubidijev hidroksid hidrat ($RbOH·xH_2O$), 99% čistoće i tetrametilamonijev hidroksid pentahidrat ($TMAOH·5H_2O$), 97% čistoće kupljeni od kompanije Sigma−Aldrich. Natrijev metasilikat anhidrid (Na_2SiO_3) i pentahidrat ($Na_2SiO_3·5H_2O$) kupljeni su od kompanije Sigma−Aldrich. Natrijev aluminat ($NaAlO_2$) kupljen je od Sigma−Aldrich. Bakrov sulfat pentahidrat ($CuSO_4·5H_2O$) kupljen je od Carl Roth GMBH & Co. Kemikalije su korištene bez dodatnog pročišćivanja. Za sva ispiranja uzoraka korištena je dvostruko destilirana voda.

3.2. Metode sinteze

3.2.1. Mehanokemijska sinteza zeolita strukturnih tipova MER i CHA

Mehanokemijske reakcije u svrhu sinteze zeolita tipa MER provedene su u mlinu In Solido Technologies 636 s dodatkom za temperaturno kontroliranu mehanokemiju (temperaturni senzor, grijači element i PID kontroler). Posudice za mljevenje napravljene su od aluminija s umetkom od politetrafluoroetilena (PTFE, Teflon), volumena 11 ml. Korištena je jedna kuglica od cirkonijeva(IV) oksida (ZrO_2) promjena 6 mm i mase 1,623 g. Reakcijske su smjese u poglavu 4.1. pripremljene miješanjem zeolita Y SK−40 (0,200 g), hidroksida (0,030 g NaOH; 0,042 g ili 0,084 g KOH; 0,124 g CsOH; 0,104 g RbOH ili 0,248 g TMAOH) i vode (0,082 g), dok su u poglavlju 4.2. reakcijske smjese pripremljene miješanjem iste količine zeolita Y CBV500 (0,200 g), KOH (0,084 g), vode (0,082 g ili 1,000 g) uz kristalne klice željenog produkta (0,020 g CHA ili LTA zeolita). Element za grijanje osiguran je za posudicu, temperaturni senzor je postavljen u malu rupicu izbušenu u posudici i reakcije su predgrijane na zadanu temperaturu prije početka mljevenja. Frekvencija mljevenja bila je 30 Hz, temperatura i vrijeme reakcije za svaki uzorak su navedeni u tablicama 1 i 2. Nakon sinteze uzorci su isprani do pH vrijednosti 7 i osušeni preko noći u peći pri 80 °C.

Kristalne klice zeolita strukturnog tipa CHA (korištene u poglavlju 4.2.) pripremljene su hidrotermalno. Sinteza je provedena miješanjem vodene otopine KOH (*wt* = 45%; 0,741 g), vode (3,795 g) i H^+ forme zeolita Y (0,475 g). Reakcijska smjesa prebačena je u bočicu od polipropilena i stavljena u peć predgrijanu na 100 °C na 25,5 sati. Dobiven produkt ispran je do neutralnog pH i osušen pri 80 °C prekonoćno. H^+ forma zeolita Y dobivena je žarenjem oko 3 g NH_4^+ forme zeolita Y (CBV 500) na 450 °C u trajanju od 5 h.

Za potrebe *in situ* PXRD mjerenja korištene su posebne posudice s izrezanim prozorom u aluminijskoj košuljici kako bi sinkrotronsko zračenje moglo slobodno prolaziti kroz posudicu. Ostali parametri reakcija ostali su nepromijenjeni. *In situ* PXRD mjerenja provedena su na sinkrotronu Petra III, P02.1 izvoru na institutu Deutsches-Elektronen Synchrotron (DESY), Hamburg. Korišten je PerkinElmer XRD1621 detektor na 60 keV (λ = 0,207 Å). Podaci su prikupljeni s rezolucijom od 10 s po slici u vremenu od 30 minuta (poglavlje 4.1.) ili 120 minuta (poglavlje 4.2.), integrirani u DAWN programskom paketu i vizualizirani u obliku vodopadnih (eng. *waterfall*) dijagrama pomoću programa MatLab.

3.2.2. Sinteza referentnih uzoraka

Uzorci prefiksa „REF−“ sintetizirani su identično onima sintetiziranima mehanokemijski, ali je reakcijska smjesa umjesto u posudice za mljevenje stavljena u polipropilenske bočice koje su stavljene u peć predgrijanu na jednaku temperaturu pri kojoj je provedena mehanokemijska reakcija, ali bez miješanja. Dobiveni produkti isprani su do neutralne pH vrijednosti i osušeni na 80 °C prekonoćno.

Uzorci prefiksa „ST− „ spomenuti u poglavlju 4.1. dobiveni su miješanjem zeolita tipa FAU (zeolit Y, oznaka SK−40), odabranih hidroksida i vode u množinskom omjeru: 1 SiO_2 : 0,2 Al_2O_3 : 0,2 Na_2O : 59 H_2O. Reakcijske su smjese stavljene u polipropilenske bočice i ostavljene u peći na 110 °C 48 sati nakon čega su uzorci isprani kako je prije spomenuto.

3.2.3. Sonokemijska sinteza zeolita A

Zeolit A (strukturni tip LTA) sintetiziran je na dva načina. Prvi način, prilagođen iz literature,[155] podrazumijevao je miješanje Na_2SiO_3 (0,205 g), $NaAlO_2$ (0,207 g), NaOH (0,020 g) i vode (2,152 g) u PP bočici. Reakcijska je smjesa u množinskom sastavu 3,165 Na_2O : Al_2O_3 : 1,926 SiO_2 : 128 H_2O postavljena u ultrazvučnu kupelj predgrijanu na 80 °C (proizvođača Allendale Ultrasonics, volumena 3 dm^3, izlazne snage 100 W i frekvencije od 40 kHz). Sonikacija je

provedena 80 minuta nakon čega je dobiveni uzorak ispran do pH vrijednosti 7 i sušen preko noći pri 80 °C.

Drugi način sinteze, preuzet i prilagođen iz ref. 153, podrazumijevao je miješanje $NaAlO_2$ (0,112 g), 2M otopine NaOH (0,255 g) i vode (0,318 g). Nakon miješanja smjesa je prebačena u PP bočicu koja je sadržavala smjesu $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ (0,200 g) i vode (0,552 g). Reakcijska je smjesa molarnog sastava 3,5 Na_2O: Al_2O_3: 2 SiO_2: 145 H_2O potom stavljena u ultrazvučnu kupelj predgrijanu na 70 °C i sonikacija je trajala 120 minuta. Produkt je ispran i osušen kako je ranije navedeno.

3.2.4. Metode ionske izmjene

Ionska izmjena dobivenih uzoraka provedena je na tri načina. Prvi način uključivao je korištenje otopine $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0,200 g u 2 ml vode). Uzorci zeolita (0,100 g) su suspendirani u otopini i miješani 30 minuta nakon čega su isprani i osušeni kako je navedeno u prijašnjim poglavljima. Drugi način ionske izmjene izveden je mehanokemijski. Uzorci zeolita (0,100 g) su pomiješani s $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0,200 g). Reakcijske smjese su prebačene u posudicu za mljevenje izrađenu od polimetilmetakrilata (PMMA, Pleksiglas) i mljevene 30 minuta na 30 Hz bez kontrole temperature. Uzorci su isprani i osušeni kako je ranije navedeno.

Treći način ionske izmjene proveden je sonokemijski. Uzorci zeolita (0,100 g) pomiješani su sa $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0,200 g) i suspendirani u 2 ml glicerola. Sonikacija u ultrazvučnoj kupelji trajala je 30 minuta bez kontrole temperature. Nakon izmjene uzorci su isprani i osušeni kako je ranije navedeno.

3.3. Metode analize

Analiza difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku provedena je na PanAlytical Aeris difraktometru u Bragg−Brentanovoj geometriji (CuKα zračenje s Ni filterom; λ= 1,5418 Å, 45 kV, 40 mA) u rasponu od 5° do 50° 2θ (korišten je korak od 0,025°). Uzorci iz poglavlja 4.4. analizirani su pomoću difraktometra Bruker D2 Phaser (CuKα zračenje s Ni filterom; λ= 1,5418 Å, 45 kV, 40 mA) u Bragg−Brentanovoj geometriji u rasponu od 5° do 55° (s korakom od 0,075°).

Krivulje distribucije veličine čestica dobivene su mjerenjem raspršenja laserske svjetlosti na granulometru Malvern Mastersizer 2000. Uzorci su suspendirani u vodi te podvrgnuti sonikaciji prije i tijekom mjerenja kako bi se spriječila agregacija čestica.

Pretražna elektronska mikroskopija provedena je na Jeol JSM 7000F FE−SEM i MIRA−LMG (TESCAN) uređajima. Uzorci u poglavlju 4.4. analizirani su Jeol JSM-IT800 uređajem na 10 kV. Energetski disperzivna rentgenska spektroskopija i mapiranje (eng. *energy−dispersive X−ray spectra and mapping*, EDSM) provedeno je pomoću Oxford Ultim Max EDS uređaja sa silicijevim „drift" detektorom na radnoj udaljenosti (WD) od 10 mm.

Elementna analiza provedena je na PerkinElmer AAnalyst 200 atomskom apsorpcijskom spektrometru i Thermo Fischer Nexsa G2 uređaju za rentgentsku fotoelektronsku spektroskopiju (eng. *X−ray photoelectron spectroscopy*, XPS; AlKα zračenje). Za dobivanje spektra korišten je 1361 korak (1,000 eV po koraku) na veličini točke od 400 μm. Broj skenova po elementu bio je 3, vrijeme sakupljanja za svaki korak svakog elementa bilo je 40,8 sekundi. Ramanovi spektri uzoraka u poglavlju 4.1. prikupljeni su na Maya2000 Pro spektrometru u modu korištenja za Ramanovu spektroskopiju s izvorom crvene svijetlosti (λ = 785 nm). Interval za svaki sken trajao je 5000 ms, broj skenova po intervalu bio je 80 uz izlaznu snagu lasera od 60 mW. Ramanovi spektri uzoraka u poglavlju 4.2. prikupljeni su na Bruker Senterra II Ramanovom spektrometru koristeći zeleni (λ = 532 nm) i crveni laser (λ = 785 nm). Interval skenova postavljen je na 2500 ms, broj skenova po intervalu bio je 10 uz snagu lasera od 5 mW. Dobiveni podaci obrađeni su u OPUS programskom sučelju.

Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) provedena je na izabranim uzorcima na FEI Talos F200X mikroskopu pri 200 kV. Uzorci su mjereni TEM tehnikom visoke razlučivosti (HRTEM), brzom Fourierovom transformacijom (FFT) i elektronskom difrakcijom (ED).

Nuklearna magnetska reznonancija u čvrstom stanju izabranih uzoraka provedena je na Varian spektrometru (600 MHz) koristeći 3,2 mm HX CPMAS (eng. *cross−polarization magic angle spinning*) sondu kako bi se dobili ^{27}Al MAS, ^{29}Si MAS i ^{1}H–^{29}Si MAS spektri. Svi su uzorci snimljeni pri rotacijskoj frekvenciji od 20 kHz. Mjerenja izotermi fizisorpcije dušika provedena su na Micromeritics 3Flex analizatoru volumetrijske adsorpcije visoke razlučivosti pri −196 °C. Oko 100 mg uzorka je preko noći žareno na 300 °C pod vakuumom prije analize. Volumen mikrošupljina (V_{mic}) određen je metodom *t*−krivulje, ukupni volumen šupljina (V_{tot}) određen je količinom apsorbiranog dušika pri p/p_0 = 0,95. Volumen mezopora (V_{meso}) određen je prema odnosu $V_{tot} - V_{mic}$.

Prikupljeni su podaci vizualizirani u programskom sučelju MagicPlot.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sinteza zeolita MER[156]

4.1.1. Usporedba mehanokemijskih i referentnih reakcija

Kako bi se dokazao koncept mehanokemijske intezeolitne pretvorbe zeolita tipa FAU (zeolit Y, oznaka SK−40) i alkalijski hidroksidi (NaOH, KOH i CsOH) mljeveni su pri 110 °C do 2 sata. Analizom dobivenih uzoraka tehnikom PXRD opaženo je nekoliko zeolita s malim šupljinama (MER, GIS, SOD, ANA). Uz njih, dobiven je i zeolit s velikim šupljinama (CAN). Pregledom produkata prikazanih u tablici 1, može se uočiti nekoliko trendova.

Suho mljevenje FAU s NaOH rezultiralo je smjesom ANA i CAN nakon 120 minuta. Dodatkom vode dobiven je čisti ANA. Produkti mljevenja kraćih od 120 minuta uvijek sadržavaju više faza (najčešće ANA i GIS) i početni materijal FAU. Bez dodatne vode, nakon 15 minuta dobivena je smesa početnog FAU i ANA, a nakon 31 minute pojavljuju se faze GIS i CAN. Dodatkom vode tijek reakcije se bitno mijenja, unutar 25 minuta nastaju ANA i GIS u smjesi s početnim FAU, a čisti ANA se dobije tek nakon 120 minuta mljevenja. Sličan je trend vidljiv u suhom mljevenju FAU s KOH gdje je neizreagirani FAU prisutan u svim uzorcima osim onome mljevenom 120 minuta. U tom uzorku (K-120) dobivena je smjesa MER i guste faze kalijevog slikata (KSi). Dodatkom vode vidljiv je sličan trend, ali je nakon 120 minuta dobiven čisti MER. Ukoliko se doda dvostruka količina KOH u reakcijsku smjesu vidljivo je nastajanje drugih faza u reakcijskoj smjesi. Suho mljevenje i dodatak vode rezultiraju pojavom SOD i CAN faza, a jedino je suho mljevenje 120 minuta rezultiralo čistom CAN fazom. U reakcijama gdje je korišten CsOH dobivena je smjesa ANA i početnog FAU zeolita ili čisti ANA zeolit.

Mehanokemijski dobiveni produkti uspoređeni su s reakcijskim smjesama koje su reagirane isto vrijeme u peći (bez mljevenja) kako bi se usporedio doprinos mehaničke sile reakcijskom sustavu (oznaka Ref−). Vidljivo je kako niti u jednom slučaju kontrolnih reakcija nije dobiven čist produkt. U sustavima koji su sadržavali NaOH nije došlo do reakcije, dok je u sustavima s KOH dobivena smjesa početnog FAU i MER. U slučajevima gdje je korištena dvostruka količina KOH nije došlo do reakcije. U reakcijskim smjesama koje su sadržavale CsOH i vodu dobiveno je mnoštvo pomiješanih faza s početnim FAU, a ukoliko voda nije dodana dobiven je jedino čisti ANA zeolit.

Uz Ref− reakcije, za dodatnu su provjeru provedene 48−satne klasične hidrotermalne reakcije koje su sadržavale količinu vode usporedivu s vrijednostima korištenima u literaturi (oznaka ST−). U sustavu s NaOH nije došlo do reakcije, dok u sustavima s KOH i CsOH nije dobiven čist produkt, već je dobivena smjesa faza gdje je prisutan i početni FAU.

Tablica 1. Pregled dobivenih produkata i njihovih svojstava reakcijom zeolita Y i navedenih hidroksida na 110 °C. Molarni omjer oksida početnog zeolita Y je 1 SiO_2 : 0,2 Al_2O_3 : 0,2 Na_2O : 1,4 H_2O; $D_{(N0.5)}$= 0,767 μm; $D_{(V0.5)}$= 4,118 μm; Si/Al = 2,4, S_{BET} = 774 $m^2\ g^{-1}$, V_{mic} = 0,320 $cm^3\ g^{-1}$, V_{meso} = 0,046 $cm^3\ g^{-1}$.

	Oznaka	SiO_2	H_2O_B[a]	H_2O_D[b]	H_2O_U[c]	M_2O	Vrijeme (min)	Produkt	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{mic} ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3\ g^{-1}$)	$D_{(N0.5)}$ (μm)	$D_{(V0.5)}$ (μm)	Si/Al omjer
						Na_2O								
NaOH+Y+W	Na−W−10	1	0.23	2.74	4.37	0.2	10.00	FAU	769	0.314	0.045	0.237	1.281	1.98
	Na−W−25	1	0.23	2.74	4.37	0.2	25.17	FAU+ANA+GIS	702	0.295	0.046	0.213	0.597	2.17
	Na−W−28	1	0.23	2.74	4.37	0.2	28.50	FAU+ANA+GIS	449	0.189	0.032	0.207	1.314	1.94
	Na−W−120	1	0.23	2.74	4.37	0.2	120	ANA	23	0.008	0.028	0.721	2.773	1.79
	Ref−Na−W−120	1	0.23	2.74	4.37	0.2	120	FAU	701	0.291	0.046	0.612	6.243	1.54
NaOH+Y	Na−3	1	0.23	−	1.63	0.2	3.17	FAU	635	0.240	0.055	0.842	3.271	−
	Na−15	1	0.23	−	1.63	0.2	14.83	FAU+ANA	465	0.187	0.042	0.662	6.074	−
	Na−31	1	0.23	−	1.63	0.2	31.17	FAU+GIS+CAN+ANA	359	0.143	0.046	0.521	6.430	2.35
	Na−120	1	0.23	−	1.63	0.2	120	ANA+CAN	41	0.001	0.082	0.291	1.033	2.03
	Ref−Na−120	1	0.23	−	1.63	0.2	120	FAU	706	0.297	0.043	0.713	3.618	2.93
	ST−NaOH	1	0.23	59	61	0.2	2880	FAU	811	0.312	0.067	0.814	3.935	1.31
						K_2O								
KOH+Y+W	K−W−1	1	0.36	2.74	4.50	0.2	1.67	FAU	698	0.301	0.040	0.820	1.936	1.79
	K−W−6	1	0.36	2.74	4.50	0.2	6.33	FAU	648	0.262	0.058	0.902	1.309	1.72
	K−W−27	1	0.36	2.74	4.50	0.2	26.67	FAU+SOD+GIS				0.726	3.688	−
	K−W−120	1	0.36	2.74	4.50	0.2	120	MER	25	0.007	0.023	0.201	0.378	2.21
	Ref−K−W−120	1	0.36	2.74	4.50	0.2	120	FAU+MER	617	0.235	0.099	0.572	3.491	1.95
2KOH+Y+W	2K−W−1	1	0.71	2.74	4.85	0.4	0.83	FAU+SOD				0.695	2.354	1.84
	2K−W−2	1	0.71	2.74	4.84	0.4	1.67	FAU+SOD				0.598	1.984	−
	2K−W−6	1	0.71	2.74	4.85	0.4	6.33	SOD+FAU				0.474	1.927	−
	2K−W−27	1	0.71	2.74	4.85	0.4	26.67	CAN+SOD				0.423	2.108	1.35
	2K−W−120	1	0.71	2.74	4.85	0.4	120	CAN+SOD				0.434	2.057	1.55
	Ref−2K−W−120	1	0.71	2.74	4.85	0.4	120	FAU	542	0.158	0.224	0.617	3.426	1.78
KOH+Y	K−2	1	0.36	−	1.76	0.2	2.50	FAU	539	0.207	0.053	0.762	5.827	1.77
	K−31	1	0.36	−	1.76	0.2	30.83	FAU+CAN+GIS	58	0.017	0.036	0.633	6.525	−
	K−120	1	0.36	−	1.76	0.2	120	MER+KSi	23	0.005	0.023	0.197	0.477	1.60
	Ref−K−120	1	0.36	−	1.76	0.2	120	FAU+MER				0.719	2.741	2.39
2KOH+Y	2K−2	1	0.71	−	2.11	0.4	2.50	FAU+SOD				0.650	3.040	2.06
	2K−9	1	0.71	−	2.11	0.4	9.50	FAU+SOD+CAN				0.625	1.584	−
	2K−31	1	0.71	−	2.11	0.4	30.83	SOD+CAN				0.641	1.460	1.34
	2K−120	1	0.71	−	2.11	0.4	120	CAN				0.304	5.836	1.46
	Ref−2K−120	1	0.71	−	2.11	0.4	120	FAU				0.714	3.227	2.43
	ST−KOH	1	0.36	59	60.76	0.2	2880	FAU+MER	678	0.295	0.019	0.732	3.731	1.40
						Cs_2O								
CsOH+Y+W	Cs−W−1	1	0.80	2.74	4.94	0.2	1.33	FAU+ANA	532	0.219	0.041	0.447	1.296	2.30
	Cs−W−2.67	1	0.80	2.74	4.94	0.2	2.67	FAU+ANA				0.191	0.578	2.15
	Cs−W−2.83	1	0.80	2.74	4.94	0.2	2.83	ANA	57	0.06	0.076	0.183	0.278	−
	Cs−W−3	1	0.80	2.74	4.94	0.2	3.00	FAU+ANA	486	0.201	0.037	0.332	1.266	1.91
	Cs−W−30	1	0.80	2.74	4.94	0.2	30.00	ANA	53	0.001	0.041	0.862	4.433	2.14
	Cs−W−120	1	0.80	2.74	4.94	0.2	120	ANA	73	0.019	0.049	0.159	0.204	1.95
	Ref−Cs−W−5	1	0.80	2.74	4.94	0.2	5.00	FAU+GIS+CAN	554	0.237	0.021	0.698	2.183	2.12

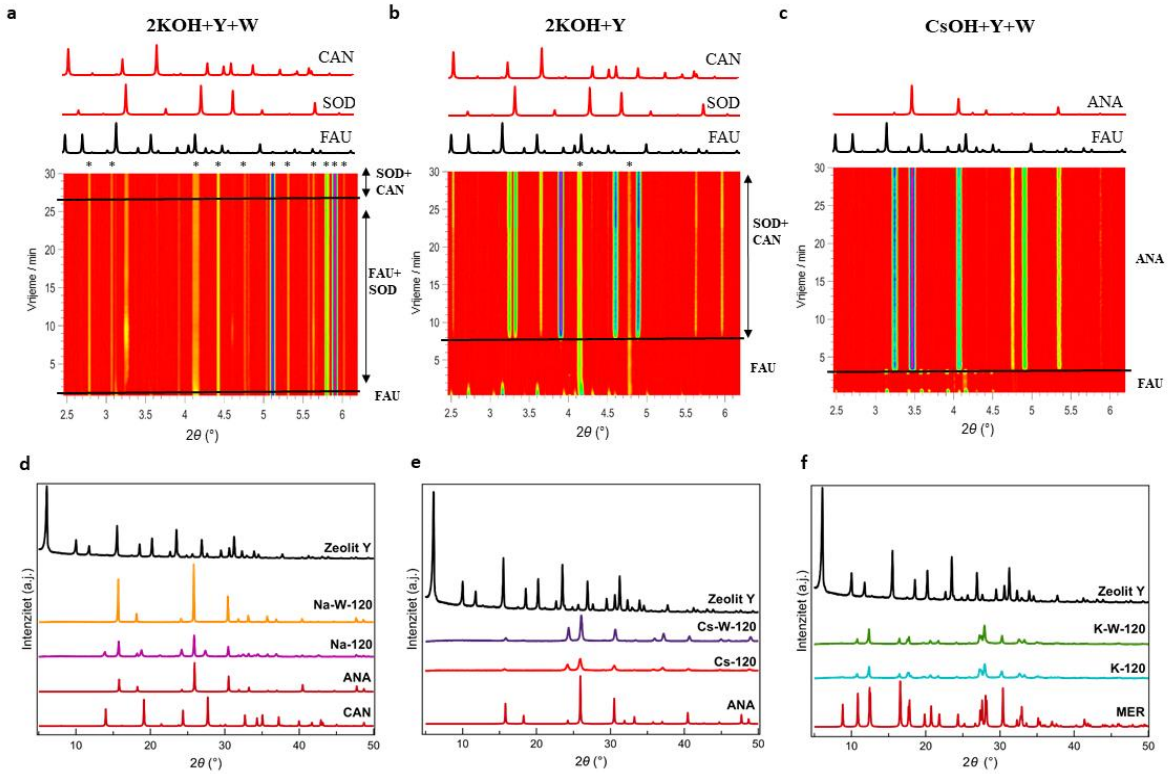
	Ref−Cs−W−10	1	0.80	2.74	4.94	0.2	10.00	FAU+*	535	0.223	0.042	0.224	1.210	2.53
	Ref−Cs−W−30	1	0.80	2.74	4.94	0.2	30.00	FAU+ANA+MER+SOD	498	0.203	0.050	0.226	1.231	2.14
CsOH+Y	Cs−2	1	0.80	−	2.20	0.2	2.50	ANA				0.855	17.852	−
	Cs−15	1	0.80	−	2.20	0.2	15.00	ANA				0.932	30.943	−
	Cs−30	1	0.80	−	2.20	0.2	30.00	ANA				0.811	17.741	−
	Cs−120	1	0.80	−	2.20	0.2	120	ANA				0.916	30.904	1.65
	Ref−Cs−5	1	0.80	−	2.20	0.2	5.00	FAU+GIS+CAN+amorf				0.726	3.835	2.29
	Ref−Cs−10	1	0.80	−	2.20	0.2	10.00	amorf				0.773	6.267	2.47
	Ref−Cs−30	1	0.80	−	2.20	0.2	30.00	ANA				0.640	3.670	2.19
	ST−CsOH	1	0.80	59	61	0.2	2880	ANA+FAU+MER	211	0.09	0.012	0.655	4.294	1.74

[a] – sadržaj vode u alkalijskom hidroksidu; [b] – voda dodana u reakcijsku smjesu; [c] – ukupna voda u sustavu.

Prikazani rezultati upućuju na nužnu prisutnost mehaničke energije kako bi se ostvarila potpuna interzeolitna pretvorba u korištenim sustavima u proučavanom vremenu.

4.1.2. In situ PXRD mjerenja mehanokemijskih reakcija

Kako bi se detaljnije proučio mehanizam mehanokemijske interzeolitne pretvorbe, odabrane su reakcije mjerene *in situ* PXRD tehnikom. Reakcije su provedene kroz 30 minuta zbog vremenskih ograničenja, a rezultati su prikazani na slici 20.



Slika 20. *In situ* i *ex situ* difraktogrami praha uzoraka dobivenih mehanokemijskim reakcijama zeolita Y s NaOH, KOH i CsOH. **a**–**c**, *in situ* PXRD vodopadni dijagrami mehanokemijskih reakcija dvostruke količine KOH s i bez dodane vode i reakcija CsOH sa zeolitom Y i dodanom vodom; **d**–**f**, *ex situ* difraktogrami praha mehanokemijskih reakcija zeolita Y s NaOH, CsOH i

KOH uspoređeni s difraktogramima praha generiranih iz kristalnih struktura zeolita. Zvjezdicom (*) su označeni difrakcijski maksimumi PTFE od čega su napravljene posudice za mljevenje.

In situ PXRD mjerenja pokazuju kako su mehanokemijske reakcije interzeolitne pretvorbe vrlo brze, intermedijeri nastaju unutar 2−10 minuta od početka reakcije. *In situ* PXRD mjerenja reakcija s NaOH i KOH nisu rezultirale dobivanjem čistog produkta, što je očekivano uzeći u ozbir rezultate iz tablice 1.

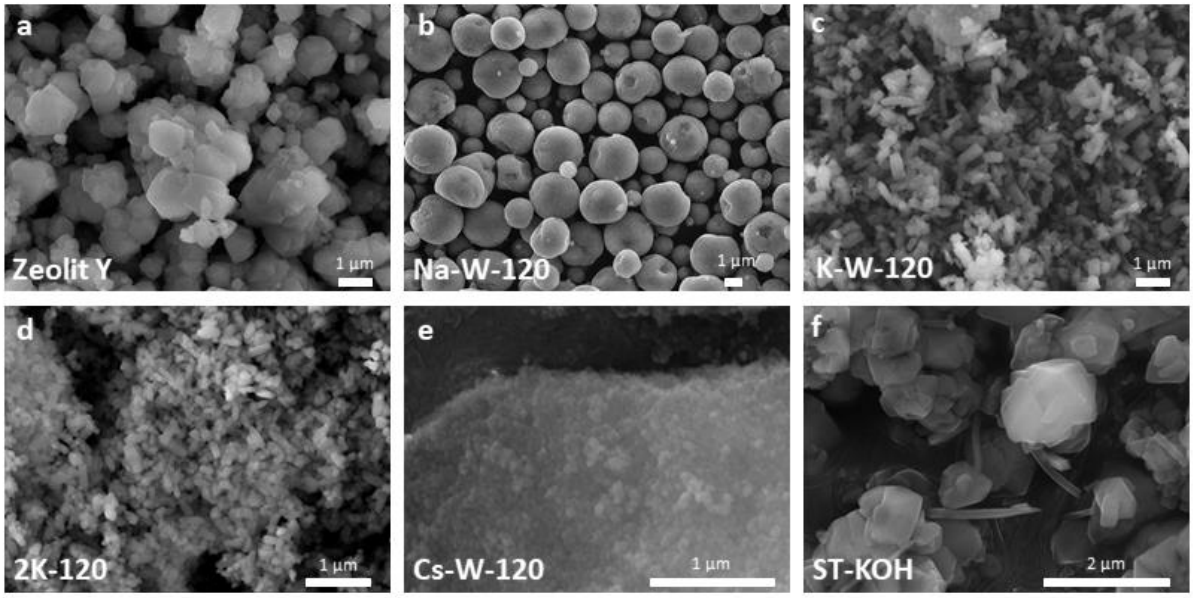
U sustavu s NaOH bez dodane vode vidljivo je kako nakon 14 minuta od početka reakcije nastaje ANA što se slaže s *ex situ* pokusima.

Reakcije s KOH u oba slučaja imaju više intermedijernih faza (smjesa SOD i GIS, odnosno CAN i GIS, ovisno o količini vode u sustavu). U reakcijama s dvostruko više KOH SOD se pojavljuje kao intermedijer unutar 2 (ukoliko se reakcija provodi bez dodatka vode) ili 1 minutu (ukoliko se reakcija provodi s dodatkom vode). CAN se pojavljuje uz SOD tek kasnije (9 minuta u slučaju sustava bez dodane vode, 27 minuta u sustavu s dodanom vodom).

In situ PXRD podaci za reakciju s CsOH bez dodane vode nisu prikupljeni zbog slijepljenja produkta uz zid posudice za mljevenje. Ukoliko je voda dodana u sustav, čist produkt je dobiven nakon 5 minuta što odgovara *ex situ* rezultatima.

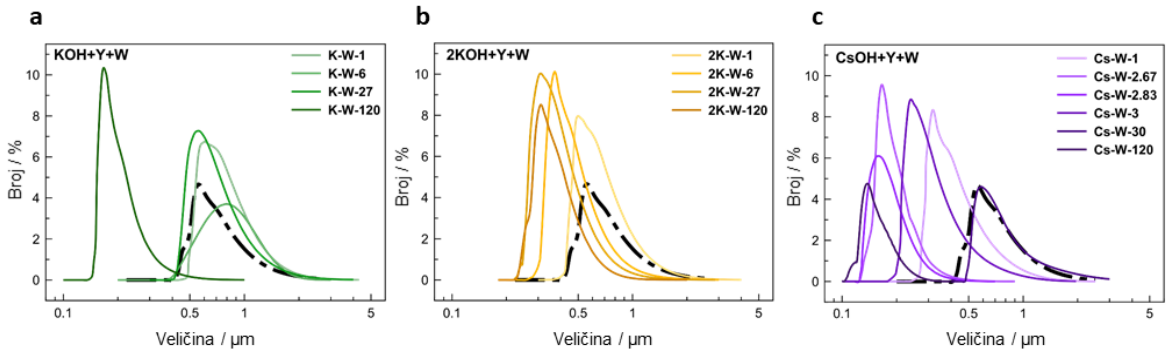
4.1.3. Svojstva, morfologija i veličina čestica produkta

SEM analiza uzoraka pokazuje kako su produkti dobiveni nakon 120 minuta mljevenja na 110 °C drugačije morfologije od početnog zeolita Y i produkta dobivenih u peći (referentnim ili solvotermalnim reakcijama; slika 21). Ovi rezultati upućuju na velik utjecaj sintetskih uvjeta na dobivenu morfologiju produkta. Primjerice, kristali ANA dobiveni u reakcijskoj smjesi s NaOH (uzorak Na-W-120) su veći od onih dobivenih u smjesi koja je sadržavala CsOH (uzorak Cs-W-120). Također, u oba slučaja čestice uzorka su sfernog oblika, dok čestice početnog zeolita Y imaju dobro definirane rubove. U slučaju reakcijskih sustava s KOH, gdje su dobiveni MER (uzorak K-W-120) i CAN (uzorak 2K-120), dobivene su čestice nalik na kvadar. U ovim je sustavima također vidljivo kako su u slučaju korištenja dvostruke količine KOH dobivene čestice manjih dimenzija. ANA dobiven iz ST-CsOH je također sferične morfologije, dok su čestice MER iz ST-KOH oblika kvadra kao i u mehanokemijskim pokusima.



Slika 21. SEM slike izabranih mehanokemijski tretiranih uzoraka. **a**, početni zeolit Y; **b**, smjesa koja je sadržavala NaOH; **c**, **d**, smjese koje su sadržavale KOH; **e**, smjesa koja je sadržavala CsOH; **f**, solvotermalni kontrolni pokus koji je sadržavao KOH.

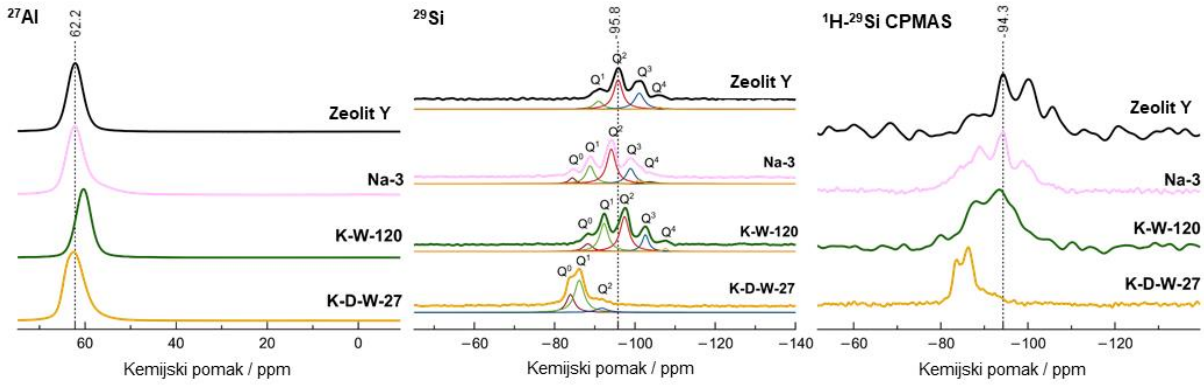
Krivulje raspodjele veličine čestica (eng. *particle size distribution*, PSD) pokazuju velike razlike u raspodjeli veličina čestica tijekom mljevenja (slika 22, D6). Opažen je trend smanjenja veličine čestica uzrokovan mehaničkom silom na reaktante u početnim stadijima reakcije. Nastavljanjem mljevenja trend promjene veličine čestica i $D_{(N0.5)}/D_{(V0.5)}$ vrijednosti postaje individualan za svaku reakciju što dovodi do razlike veličine čestica krajnjeg produkta od početnog zeolita Y i referentnih pokusa napravljenih u peći bez mljevenja.



Slika 22. Krivulje PSD broja izabranih serija uzoraka dobivenih mljevenjem na 110 °C. **a**, sustav koji sadrži KOH; **b**, sustav koji sadrži dvostruku količinu KOH; **c**, sustav koji sadrži CsOH.

U slučaju sustava s KOH (slika 22a, b) vidljivo je smanjenje veličine čestica mljevenjem. Dobiveni produkti manje su veličine od početnog zeolita Y. U slučaju sustava s CsOH (slika 22c) vidljiv je drugačiji trend. Veličina čestica se smanjuje prvih 30 minuta reakcije, ali su čestice krajnjeg produkta nakon 120 minuta mljevenja (ANA) veće od čestica nakon prvih 30 minuta. Ovaj trend promjene veličina čestica može se objasniti nastajanjem aglomerata čestica koji su vidljivi na SEM slikama (slika 22, D5) i PSD krivuljama volumena (slika D7). Veličina čestica referentnih uzoraka dobivenih u peći u prosjeku je veća od onih dobivenih mehanokemijski. Trendovi opaženi u PSD krivuljama i $D_{(N0.5)}/D_{(V0.5)}$ vrijednostima pokazuju kako mnogo parametara reakcije utječe na veličinu čestica produkta uključujući korištenu bazu, način sinteze (mehanokemijski ili solvotermalno), vrijeme reakcije, količina vode u sustavu itd.

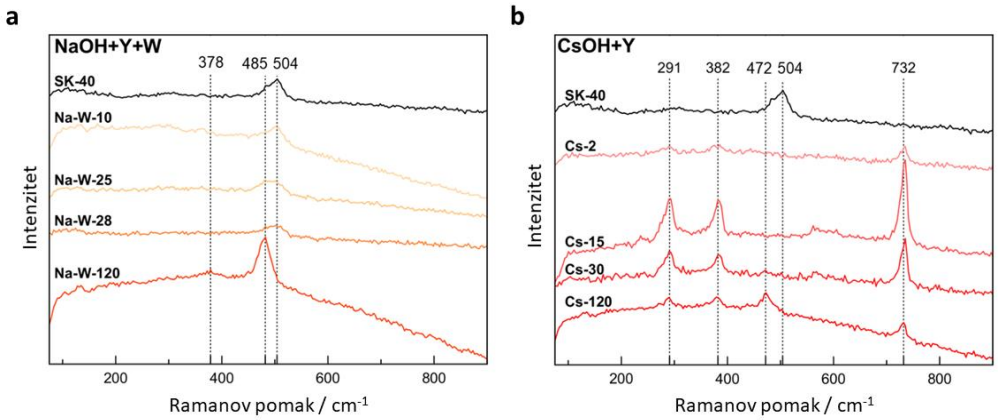
Analiza spektara ^{27}Al nuklearnom magnetskom rezonancijom u krutinama (eng. *Solid−state nuclear magnetic resonance*, SS−NMR) pokazuje maksimum na 60 ppm što upućuje na isključivo tetraedarsku koordinaciju aluminija u analiziranim uzorcima (Slika 23a). U spektru ^{29}Si (slika 23b) je vidljivo kako se uzorak Na-3 (mljeven 3 minute) razlikuje od početnog zeolita Y zbog prisutnosti Q^0 vrsta koje ukazuju na smanjenje uređenosti strukture. Povećanje intenziteta na −87 ppm u ^{1}H–^{29}Si CPMAS spektru (slika 23c) ukazuje na protone u blizini silicijevih atoma koji vjerojatno pripadaju molekulama vode i defektima u strukturi koji sadržavaju OH^- skupine. Defekti u strukturi su vidljivi i u K-W-120 i 2K-W-27 uzorcima.



Slika 23. SS−NMR spektri izabranih uzoraka. **a**, ^{27}Al NMR spektar; **b**, ^{29}Si NMR spektar; **c**, ^{1}H–^{29}Si CP MAS NMR spektar.

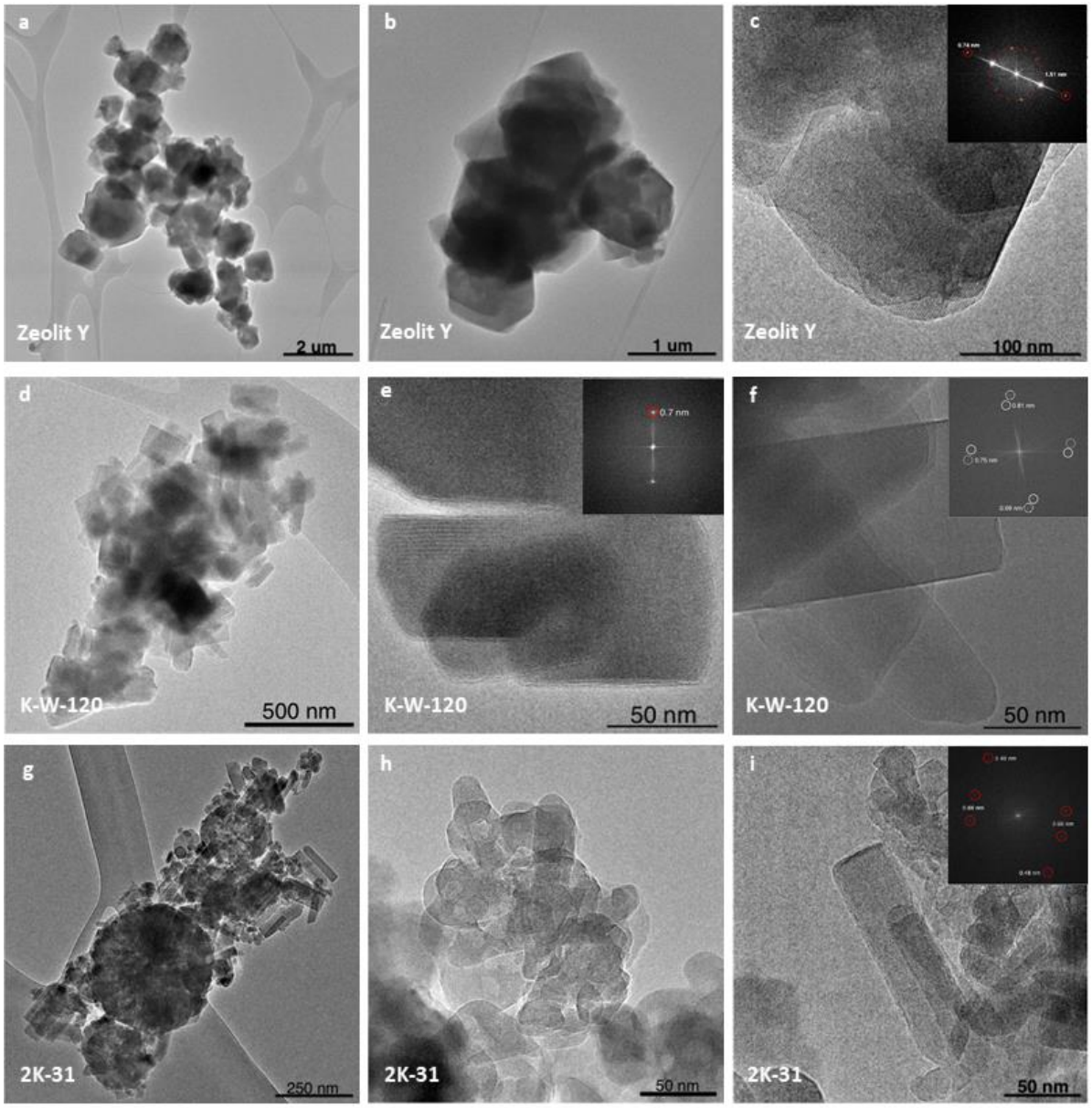
Analizom Ramanovom spektroskopijom vidljiva je promjena u uzorcima tijekom mehanokemijske reakcije (slika 24, D8). Vidljiv je pomak vibracije na 504 cm^{-1} (koja odgovara početnom zeolitu Y) prema manjim valnim duljinama čim je mljevenje duže što upućuje na

promjenu okoliša četveročlanih prstenova prisutnih u strukturi. Ukoliko se u reakcijskoj smjesi nalaze Cs^+ ioni, vibracija je vidljiva na 472 cm^{-1} (uzorak Cs-120) odnosno na 485 cm^{-1} ukoliko se u reakcijskoj smjesi nalaze Na^+ ioni (uzorak Na-W-120). Obje vrijednosti vibracija odgovaraju ANA zeolitu koji je u ovim reakcijama dobiven.



Slika 24. Ramanovi spektri odabranih uzoraka. **a**, serija uzoraka Na-W; **b**, serija uzoraka Cs.

Odabrani su uzorci također analizirani transmisijskom elektronskom mikroskopijom visoke razlučivosti (eng. *High−resolution transmission electron spectroscopy*, HRTEM). U slici dobivenoj brzom Fourierovom transformacijom (eng. *fast Fourier transform*, FFT) vidljivo je visoko uređenje u početnom FAU (slika 25). *D−spacing* vrijednosti su 0,74 i 1,44 nm što odgovara vrijednostima prikupljenima PXRD tehnikom (0,75 i 1,44 nm) (tablica 2). U MER zeolitu dobivenom 120 minutnim mljevenjem (uzorak K-W-120) vidljivi su pravilni kristali u obliku kvadra s dobro definiranim kristalim rešetkama što upućuje na činjenicu da su defekti viđeni u NMR spektrima većinom točkasti defekti. U uzorku 2K-31 (smjesa CAN i SOD zeolita) jasno su vidljive dvije morfologije kristala: igličasta i sferna. Igličasti kristali odgovaraju CAN zeolitu, dok je SOD sfernog oblika. Također, u ovom je uzorku vidljivo kako postoji amorfna faza koja nije opažena u PXRD analizi.



Slika 25. HRTEM slike i FFT analiza odabranih uzoraka. **a**−**c**, početni zeolit Y; **d**−**f**, uzorak K-W-120 (MER); **g**−**i**, uzorak 2K-31 (smjesa CAN i SOD).

Tablica 2. *D*−*spacing* vrijednosti uzoraka dobivenih FFT metodom i PXRD mjerenjima,

	Uzorak					
	Zeolit Y		**K-W-120**		**2K-31**	
	TEM	**PXRD**	**TEM**	**PXRD**	**TEM**	**PXRD**
d−spacing (nm)	0,74 1,44 1,51	0,75 1,44	0,69 0,75 0,81	0,71 0,81	0,48 0,66	0,47 0,63

4.2. Sinteza zeolita CHA istraživanjem kinetičkih i termodinamičkih utjecaja na mehanokemijsku interzeolitnu pretvorbu

4.2.1. Usporedba mehanokemijskih i referentnih reakcija

Kako bi se ispitali kinetički i termodinamički faktori koji utječu na mehanokemijsku pretvorbu zeolita, varirani su uvjeti reakcije poput vremena (60 ili 120 minuta), temperature (90 °C, 110 °C, 130 °C), količine vode (82,5 mg ili 1 g) i prisutnosti kristalnih klica. Kao kristalne klice korišteni su CHA i LTA zeoliti kako bi se ispitala selektivnost reakcije. CHA zeolit sintetiziran je optimizacijom promatranih uvjeta kroz seriju reakcija sa zeolitom Y (CBV 500) i kalijevim hidroksidom. Referentni pokusi bez mljevenja u konvekcijskoj peći provedeni su kako bi se odvojili termički efekti od mehanokemijskog utjecaja, nalik na referentne reakcije u poglavlju 4.1. Rezultati proučavanja i dobiveni produkti prikazani su na slici 26 i u tablicama 3, 4 i 5. Udjeli faza (a, b, c, d, e) u dobivenim uzorcima računati su prema sljedećoj jednadžbi:

$$a\ (\%) = \frac{1}{(1 + x + (y * x) + (z * x) + (w * x)} * 100$$

Gdje je a udio prve faze, $x = \frac{Sr.\ int.\ maks.\ (b)}{Sr.\ int.\ maks.\ (a)}$, $y = \frac{Sr.\ int.\ maks.\ (c)}{Sr.\ int.\ maks.\ (a)}$, $z = \frac{Sr.\ int.\ maks.(d)}{Sr.\ int.\ maks.\ (a)}$, $w = \frac{Sr.\ int.\ maks.(e)}{Sr.\ int.\ maks.\ (a)}$. $Sr.\ int.\ maks.$ je oznaka za srednji intezitet karakterističnih maksimuma za svaku fazu (tablica 3) izračunat iz PXRD mjerenja (slika 27, D10). Udjeli drugih faza (b, c, d, e) izračunati su sljedećim jednadžbama:

$$b\ (\%) = a * x$$

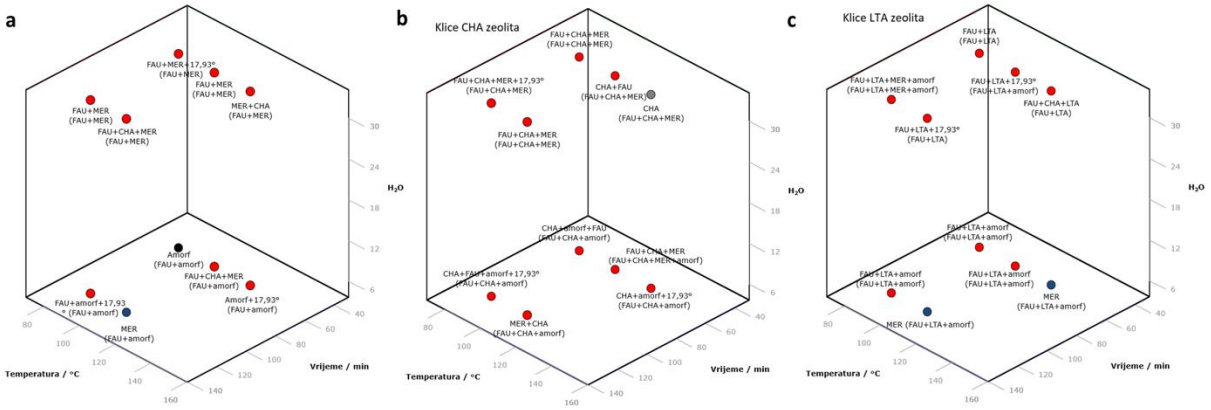
$$c\ (\%) = a * x * y$$

$$d\ (\%) = a * x * z$$

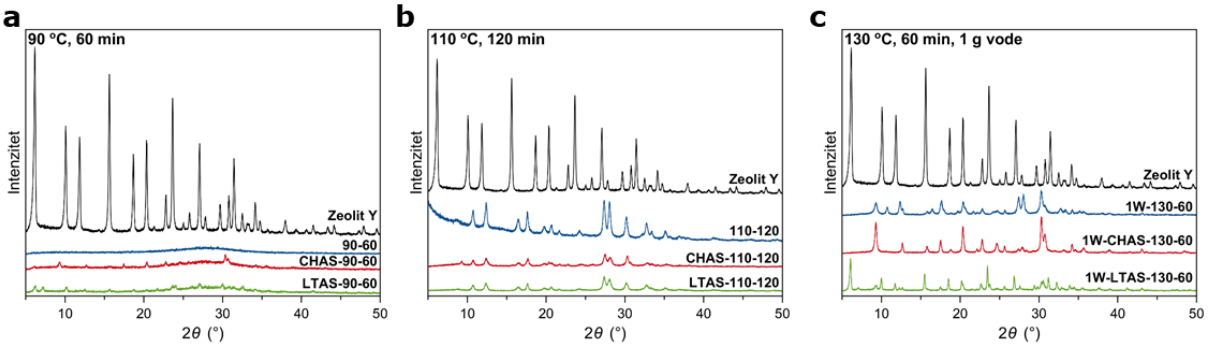
$$e\ (\%) = a * x * w$$

Na 90 °C reakcija bez dodanih kristalnih klica s 82,5 mg vode (uzorak **90**–**60**) rezultirala je formacijom amorfne faze. Kad su dodane klice CHA zeolita (uzorak **CHAS**–**90**–**60**) dobivena je smjesa FAU, CHA i amorfne faze. Analogna je smjesa dobivena kad su korištene klice LTA zeolita (uzorak **LTAS**–**90**–**60**), gdje je dobivena smjesa FAU, LTA i amorfne faze. Mljevenjem istih smjesa 120 minuta dobivena je ista smjesa faza uz prisutnost difrakcijskog maksimuma na 17,93°. Isti maksimum nije viđen jedino u reakcijskoj smjesi s klicama LTA zeolita (uzorak **LTAS**–**90**–**120**). Iz prikazanih rezultata vidljivo je da na 90 °C uz dodatak 82,5 mg vode u

proučavanom vremenu nije došlo do potpune interzeolitne pretvorbe kakva je viđena u prošlom poglavlju.



Slika 26. a, uzorci dobiveni bez korištenja klica; **b**, uzorci dobiveni korištenjem klica zeolita CHA; **c**, uzorci dobiveni korištenjem klica zeolita LTA. Fazni sastav u zagradama označuje referentne uzorke. Crvene točke označuju smjese, plave uzorke gdje je dobiven čisti zeolit MER, sive označuju uzorak gdje je dobiven čisti zeolit CHA.



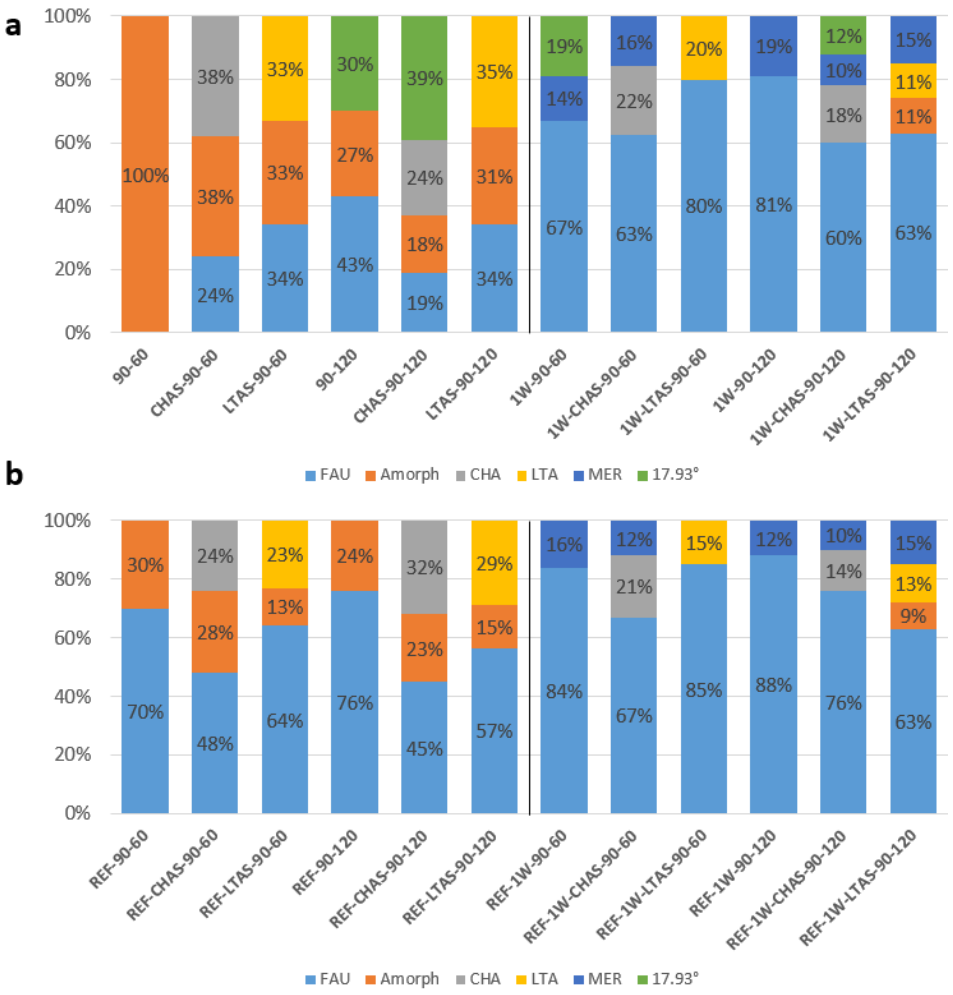
Slika 27. Difraktogrami praha izabranih serija uzoraka: **a**, reakcije provedene na 90 °C i 60 minuta; **b**, reakcije provedene na 110 °C i 120 minuta; **c**, reakcije provedene na 130 °C, 60 minuta uz 1 g vode.

U referentnim su reakcijama dobivene slične smjese produkata, uz manji udio amorfne faze te uz izostanak maksimuma na 17,93°. Ovi rezultati upućuju na činjenicu da mehanokemija nema veliki utjecaj na reakcijsku smjesu pri 90 °C (slika 28).

Tablica 3. Uvjeti sinteze i produkti dobiveni pri 90 °C.

Uzorak	Klice zeolita	Temperatura (°C)	Vrijeme (min)	Omjer *n*(Si)/*n*(Al)	$D_{(N0,5)}$ (μm)	$D_{(V0,5)}$ (μm)	Produkt
90−60	-	90	60	-	0,505	1,592	Amorf (100%)
REF−90−60	-	90	60	-	0,699	3,610	FAU (70%) Amorf (30%)
CHAS−90−60	CHA	90	60	-	0,501	1,702	CHA (38%) Amorf (38%) FAU (24%)
REF−CHAS−90−60	CHA	90	60	-	0,636	3,787	FAU (48%) CHA (28%) Amorf (24%)
LTAS−90−60	LTA	90	60	-	0,545	2,155	FAU (34%) LTA (33%) Amorf (33%)
REF−LTAS−90−60	LTA	90	60	-	0,692	4,129	FAU (64%) LTA (23%) Amorf (13%)
1W−90−60	-	90	60	-	0,556	1,536	FAU (67%) MER (14%) 17,93° (19%)
REF−1W−90−60	-	90	60	-	0,704	2,972	FAU (84%) MER (16%)
1W−CHAS−90−60	CHA	90	60	-	0,524	1,531	FAU (63%) CHA (22%) MER (16%)
REF−1W −CHAS−90−60	CHA	90	60	-	0,656	2,740	FAU (67%) CHA (21%) MER (12%)
1W−LTAS−90−60	LTA	90	60	-	0,677	1,855	FAU (80%) LTA (20%)
REF−1W− LTAS−90−60	LTA	90	60	-	0,710	3,055	FAU (85%) LTA (15%)
90−120	-	90	120	-	0,595	1,548	FAU (43%) Amorf (27%) 17,93° (30%)
REF−90−120	-	90	120	-	0,961	3,882	FAU (76%) Amorf (24%)
CHAS−90−120	CHA	90	120	-	0,570	1,466	FAU (19%) CHA (24%) Amorf (18%) 17,93° (39%)
REF− CHAS−90−120	CHA	90	120	-	0,629	3,466	FAU (45%) CHA (32%) Amorf (23%)
LTAS−90−120	LTA	90	120	-	0,585	1,996	FAU (34%) LTA (35%) Amorf (31%)
REF− LTAS−90−120	LTA	90	120	-	0,691	3,877	FAU (57%) LTA (29%) Amorf (15%)
1W−90−120	-	90	120	-	0,286	1,107	FAU (81%) MER (19%)
REF−1W −90−120	-	90	120	-	0,696	2,975	FAU (88%) MER (12%)

1W−CHAS−90−120	CHA	90	120	-	0,492	1,390	FAU (60%) CHA (18%) MER (10%) 17,93° (12%)
REF−1W−CHAS−90−120	CHA	90	120	-	0,618	2,707	FAU (76%) CHA (14%) MER (10%)
1W−LTAS−90−120	LTA	90	120	-	0,519	1,523	FAU (63%) LTA (11%) MER (15%) Amorf (11%)
REF−1W−LTAS−90−120	LTA	90	120	-	0,685	2,864	FAU (63%) LTA (13%) MER (15%) Amorf (9%)
CHAS	-	-	-	1,811	0,471	1,903	CHA
LTAS	-	-	-	1,097	1,302	3,135	LTA
CBV500	-	-	-	2,369	0,659	3,865	FAU



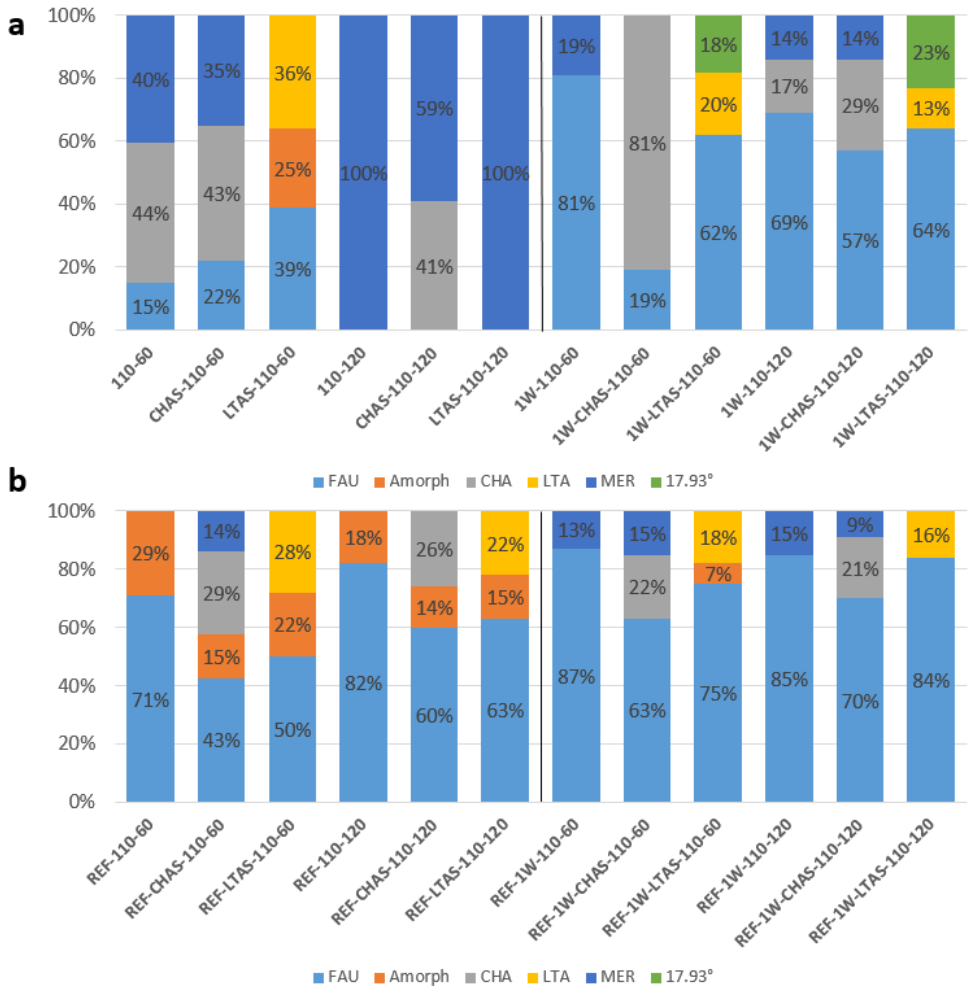
Slika 28. Udjeli faza uzoraka dobivenih pri 90 °C, **a**, mehanokemijski uzorci; **b**, referentni uzorci.

Kad su iste reakcijske smjese mljevene na 110 °C, u smjesi bez dodanih klica dobivena je smjesa produkata FAU, CHA i MER zeolita (uzorak **110−60**), dok su smjese s klicama dale rezultate slične onima na 90 °C, uz izuzetak prisutstva MER faze u reakciji s klicama CHA (uzorak **CHAS−110−60**). Slično rezultatima u prošlom poglavlju, mljevenjem na 110 °C i 120 minuta dobiveni su čisti MER zeoliti u reakcijskoj smjesi bez klica i s LTA klicama (uzorci **110−120** i **LTAS−110−120**). U reakciji s CHA klicama (uzorak **CHAS−110−120**) dobivena je smjesa MER i CHA zeolita. Referentne reakcije u peći na 60 minuta rezultirale su produktima sličnima referentnim reakcijama na 90 °C gdje je amorfna faza prisutna u svim uzorcima, početni FAU je i dalje prisutan uz mali udio CHA i LTA faza (**REF−110−60**, **REF−CHAS−110−60**, **REF−LTAS−110−60**). Rezultati referentnih pokusa gdje su mehanokemijski dobiveni MER zeoliti pokazuju samo prisutnost smjesa (FAU i amorfna faza u **REF−110−120**, FAU, LTA i amorfna faza u **REF−LTAS−110−120**). Prema prikazanim rezultatima vidljivo je kako je na 110 °C moguće dobiti čiste zeolitne produkte samo dužim mljevenjem (120 minuta; slika 29).

Tablica 4. Uvjeti sinteze i produkti dobiveni pri 110 °C.

Uzorak	Klice zeolita	Temperatura (°C)	Vrijeme (min)	Omjer *n*(Si)/*n*(Al)	$D_{(N0,5)}$ (μm)	$D_{(V0,5)}$ (μm)	Produkt
110−60	-	110	60	-	0,694	2,168	FAU (15%) CHA (44%) MER (40%)
REF−110−60	-	110	60	-	0,676	3,967	FAU (71%) Amorf (29%)
CHAS−110−60	CHA	110	60	-	0,646	6,831	FAU (22%) CHA (43%) MER (35%)
REF−CHAS−110−60	CHA	110	60	-	0,649	3,751	FAU (43%) CHA (29%) MER (14%) Amorf (15%)
LTAS−110−60	LTA	110	60	-	0,590	2,618	FAU (39%) LTA (36%) Amorf (25%)
REF−LTAS−110−60	LTA	110	60	-	0,671	3,466	FAU (50%) LTA (28%) Amorf (22%)
1W−110−60	-	110	60	-	0,609	2,073	FAU (81%) MER (19%)
REF−1W−110−60	-	110	60	-	0,647	2,529	FAU (87%) MER (13%)
1W−CHAS−110−60	CHA	110	60	-	0,737	1,473	FAU (19%)

							CHA (81%)
REF−1W −CHAS−110−60	CHA	110	60	-	0,623	2,668	FAU (63%) CHA (22%) MER (15%)
1W−LTAS−110−60	LTA	110	60	-	0,760	2,053	FAU (62%) LTA (20%) 17,93° (18%)
REF−1W −LTAS−110−60	LTA	110	60	-	0,695	3,179	FAU (75%) LTA (18%) Amorf (7%)
110−120	-	110	120	1,638	1,385	13,184	MER (100%)
REF− 110−120	-	110	120	2,222	0,660	3,007	FAU (82%) Amorf (18%)
CHAS−110−120	CHA	110	120	-	0,494	1,894	CHA (41%) MER (59%)
REF− CHAS−110−120	CHA	110	120	-	0,649	3,204	FAU (60%) CHA (26%) Amorf (14%)
LTAS−110−120	LTA	110	120	1,372	1,072	11,946	MER (100%)
REF− LTAS−110−120	LTA	110	120	1,977	0,687	3,770	FAU (63%) LTA (22%) Amorf (15%)
1W−110−120	-	110	120	-	0,593	1,490	FAU (69%) CHA (17%) MER (14%)
REF−1W −110−120	-	110	120	-	0,693	3,523	FAU (85%) MER (15%)
1W−CHAS−110−120	CHA	110	120	-	0,253	0,972	FAU (57%) CHA (29%) MER (14%)
REF−1W −CHAS−110−120	CHA	110	120	-	0,573	2,206	FAU (70%) CHA (21%) MER (9%)
1W−LTAS−110−120	LTA	110	120	-	0,651	1,756	FAU (64%) LTA (13%) 17,93° (23%)
REF−1W −LTAS−110−120	LTA	110	120	-	0,658	2,299	FAU (84%) LTA (16%)
CHAS	-	-	-	1,811	0,471	1,903	CHA
LTAS	-	-	-	1,097	1,302	3,135	LTA
CBV500	-	-	-	2,369	0,659	3,865	FAU

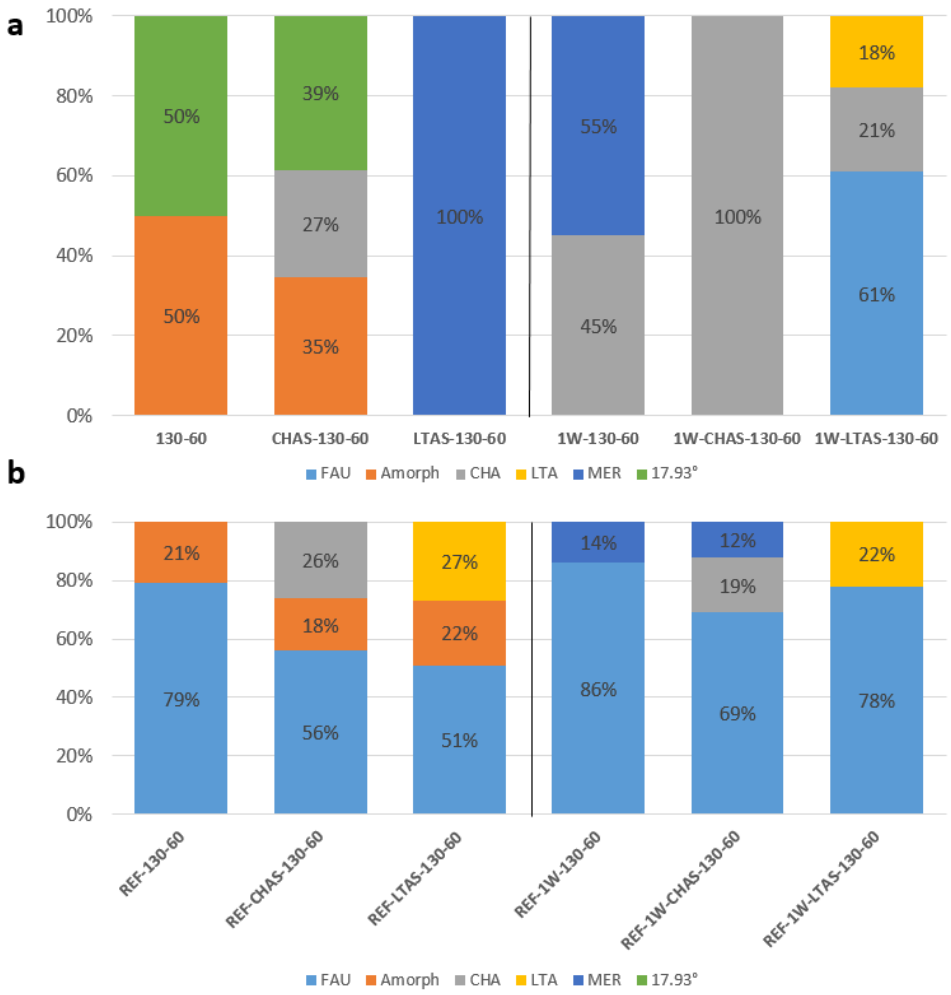


Slika 29. Udjeli faza uzoraka dobivenih pri 110 °C, **a**, mehanokemijski uzorci; **b**, referentni uzorci.

Mljevenjem na 130 °C i 60 minuta bez dodanih klica dobivena je amorfna faza s difrakcijskim maksimumom na 17,93° koji je viđen u reakcijama na 90 °C i 120 minuta (uzorak **130−60**). Reakcija s klicama CHA rezultirala je jednakim produktom, uz dodatak faze CHA. Kad su korištene klice LTA dobiven je čisti MER (uzorak **LTAS−130−60**). Referentne reakcije na 130 °C rezultirale su sličnim produktima kao i referentne reakcije na 90 °C i 110 °C. Uzorci (**REF−130−60**, **REF−CHAS−130−60** i **REF−LTAS−130−60**) sadržavali su smjesu zeolita FAU, amorfne faze i CHA ili LTA, ovisno koje su klice korištene. Iz ovih rezultata vidljivo je kako je mljevenjem na 130 °C moguće dobiti čisti zeolit MER unutar 60 minuta (slika 30).

Tablica 5. Uvjeti sinteze i produkti dobiveni pri 130 °C.

Uzorak	Klice zeolita	Temperatura (°C)	Vrijeme (min)	Omjer *n*(Si)/*n*(Al)	$D_{(N0,5)}$ (μm)	$D_{(V0,5)}$ (μm)	Produkt
130−60	-	130	60	-	0,614	1,848	Amorf (50%) 17,93° (50%)
REF−130−60	-	130	60	-	0,657	4,385	FAU (79%) Amorf (21%)
CHAS−130−60	CHA	130	60	-	0,646	6,831	CHA (27%) Amorf (35%) 17,93° (39%)
REF−CHAS−130−60	CHA	130	60	-	0,593	4,880	FAU (56%) CHA (26%) Amorf (18%)
LTAS−130−60	LTA	130	60	1,916	1,087	7,452	MER (100%)
REF−LTAS−130−60	LTA	130	60	2,250	0,617	3,330	FAU (51%) LTA (27%) Amorf (22%)
1W−130−60	-	130	60	-	0,578	2,772	MER (55%) CHA (45%)
REF−1W−130−60	-	130	60	-	0,578	2,678	FAU (86%) MER (14%)
1W−CHAS−130−60	CHA	130	60	2,151	0,979	1,701	CHA (100%)
REF−1W−CHAS−130−60	CHA	130	60	2,258	0,643	3,131	FAU (69%) CHA (19%) MER (12%)
1W−LTAS−130−60	LTA	130	60	-	0,721	1,852	FAU (61%) CHA (21%) LTA (18%)
REF−1W−LTAS−130−60	LTA	130	60	-	0,698	1,868	FAU (78%) LTA (22%)
CHAS	-	-	-	1,811	0,471	1,903	CHA
LTAS	-	-	-	1,097	1,302	3,135	LTA
CBV500	-	-	-	2,369	0,659	3,865	FAU



Slika 30. Udjeli faza uzoraka dobivenih pri 130 °C, **a**, mehanokemijski uzorci; **b**, referentni uzorci.

Velika je razlika vidljiva u dobivenim produktima kad je u reakcijsku smjesu dodan 1 g vode (umjesto 82,5 mg). Na temperaturi od 90 °C dobivena je smjesa faza FAU i MER s difrakcijskim maksimumom na 17,93° viđenim prije, sustav koji je sadržavao klice CHA sastojao se od istih faza, dok je sustav s klicama LTA bio smjesa faza FAU i LTA. Također je vidljiv mnogo veći udio početnog FAU u usporedbi s reakcijama provedenim s 82,5 mg vode. Nakon 120 minuta mljevenja dobiveni su slični rezultati, iako produkt reakcije bez klica zeolita nije imao difrakcijski maksimum na 17,93°. U sustavu s klicama LTA dobivena je smjesa FAU, LTA, MER i amorfne faze). Kompozicija referentnih uzoraka slična je mehanokemijskima, ali bez prisutstva difrakcijskog maksimuma na 17,93°.

Reakcijske smjese mljevene na 110 °C s 1 g vode pokazali su sličan trend kao uzorci na 90 °C. Udio početnog FAU općenito je veći negoli u uzorcima s manje dodane vode. MER faza je

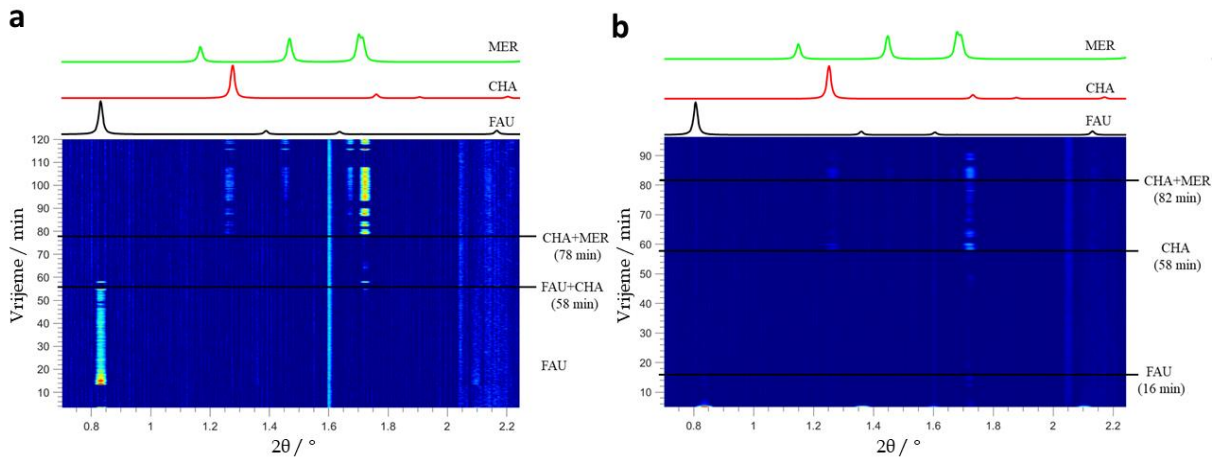
dobivena samo u reakciji bez klica, dok su reakcije s klicama sadržavale smjeseu FAU i CHA ili LTA, ovisno koje su klice zeolita korištene. Nakon 120 minuta mljevenja MER faza je dobivena jedino u smjesi (uzorci **1W−110−120** i **1W−CHAS−110−120**). U reakciji gdje su dodane klice LTA (uzorak **1W−LTAS−110−60**) nije dobiven MER, ali je ponovo vidljiv difrakcijski maksimum nepoznate faze na 17,93°. Referentne reakcije slične su mehanokemijskim uzorcima, uz iznimku uzorka **REF−1W−CHAS−110−60** gdje je dobiven MER u smjesi FAU i CHA, dok je mehanokemijski uzorak sadržavao samo smjesu FAU i CHA. Difrakcijski maksimum na 17,93° nije opažen niti u jednom referentnom uzorku.

Na 130 °C čisti zeolit CHA dobiven je mehanokemijskom reakcijom uz prisutsvo klica CHA (uzorak **1W−CHAS−130−60**). Ostali uzorci bili su smjesa zeolita FAU, CHA i MER. U svim referentnim uzorcima u ovoj seriji prisutan je početni FAU te čiste faze produkta nisu dobivene. Uz FAU, u nekim referentnim je uzorcima prisutna MER faza (u uzorcima **REF−1W−130−60** i **REF−1W−CHAS−130−60** u kojemu je prisutan i CHA). Ukoliko su korištene klice LTA, dobivena je smjesa FAU i LTA. Ovi rezultati upućuju na snažan utjecaj vode na ishod reakcije.

Selektivnost produkata temeljena na korištenim kristalnim klicama također je vidljiva iz dobivenih rezultata, budući da čista faza zeolita LTA nije dobivena ni u jednom slučaju. Čak i kad su korištene klice LTA dobiven je čisti zeolit MERa (uzorci **LTAS−110−120**, **LTAS−130−60**) ili smjese koje su sadržavale CHA fazu. Kad su korištene klice CHA, ista je faza dobivena u većini slučajeva, a jedino je u jednom slučaju dobiven čisti zeolit CHA (uzorak **1W−CHAS−130−60**). Kompetitivnost MER i CHA faza poznata je otprije.[157] MER je termodinamički preferiran produkt, dok je CHA kinetički preferiran produkt te je dobivanje čistog CHA rezultat optimizacije reakcijskih uvjeta kako bi nastao isključivo kinetički preferiran produkt. Zeolit LTA nije preferiran produkt u proučavanim sustavima, budući da nastaje samo u smjesama.

4.2.2. In situ PXRD mjerenja mehanokemijskih reakcija

Kao i prošlom poglavlju, visokotemperaturna *in situ* mjerenja PXRD provedena su kako bi se pobliže proučili ishodi reakcija te nastajanje produkata. Zbog vremenskih ograničenja, reakcije su provedene bez dodanih klica i s klicama zeolita CHA zeolita na 110 °C uz dodatak 82,5 mg vode i mljevene 120 minuta. Rezultati su prikazani vodopadnim dijagramima (eng. *waterfall*) na slici 31.



Slika 31. Detalji vodopadnog dijagrama reakcija provedenih na 110 °C uz dodatak 82,5 mg vode. **a**, reakcija bez dodanih klica; **b**, reakcija s klicama CHA zeolita. Referentni difraktogrami su izračunati iz kristalne strukture.

U reakciji koja nije sadržavala klice difrakcijski maksimumi CHA vidljivi su u 58. minuti reakcije gdje su prisutni i maksimumi početnog zeolita FAU. Nakon 78. minute sav je FAU potrošen, a pojavljuju se difrakcijski maksimumi koji odgovaraju zeolitu MER. Čisti MER dobiven u uzorku **110−120** nije opažen u ovoj reakciji. Također, analogan uzorak **110−60** (60−minutna reakcija) je smjesa FAU, CHA i MER zeolita dok se u ovoj reakciji MER faza pojavljuje tek kasnije.

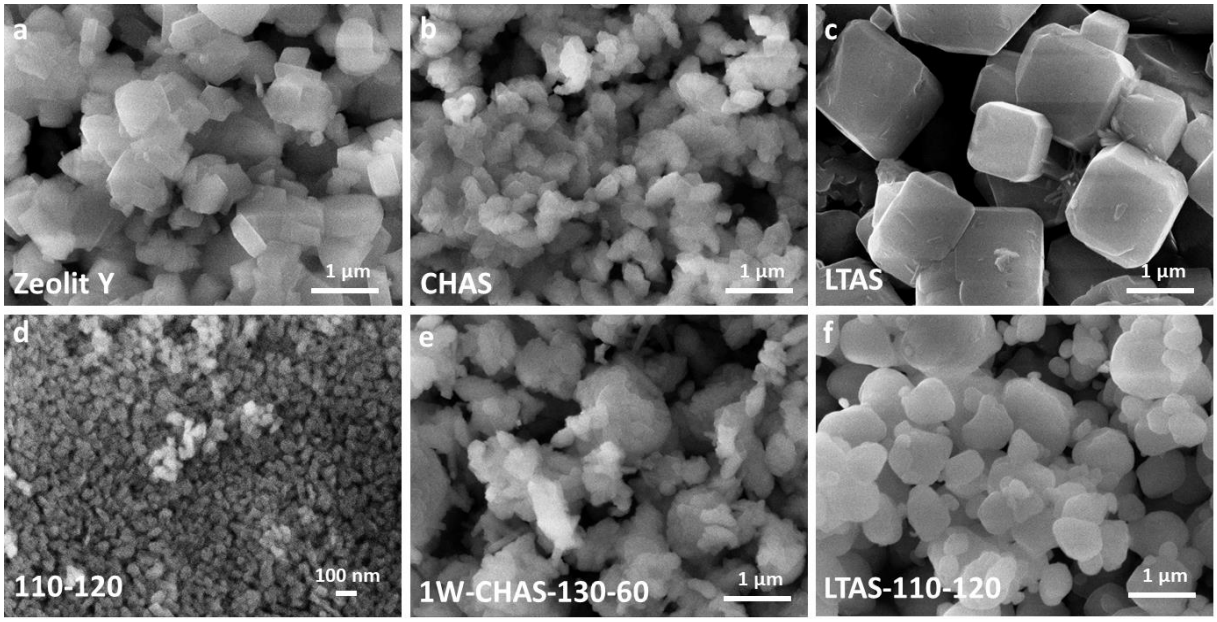
Reakcija koja je sadržavala klice CHA zeolita pokazuje nastajanje čistog CHA zeolita u 58. minuti nakon što je sav početni FAU zeolit potrošen. Nedostatak difrakcijskih maksimuma do tog vremena može značiti da je početni FAU amorfiziran na početku reakcije, bio je zalijepljen za posudicu pa sinkrotronsko zračenje nije prolazilo kroz njega ili je sloj početnog FAU bio jako tanak. Nakon 82 minute reakcije pojavljuju se difrakcijski maksimumi MER, čineći smjesu MER−CHA viđenu u mnogim drugim uzorcima pripremljenima *ex situ*. Prisutnost čistog CHA odstupa od rezultata *ex situ* pokusa, budući da je u analognoj reakciji (**CHAS−110−60**) unutar 60 minuta dobivena smjesa FAU, CHA i MER.

Prema ovim rezultatima vidljivo je kako *in situ* mjerenja nisu nužno reprezentativna za ove sustave, budući da u obje reakcije dolazi do odstupanja od rezultata dobivenih *ex situ*. Moguće je da maksimumi materijala posudice (PTFE) sakrivaju maksimume produkta koji su nižeg intenziteta zbog niže kristaliničnosti. Također, ukoliko je reakcijska smjesa heterogena, dio produkata se mogao zalijepiti za posudicu gdje ga nije bilo moguće detektirati.

4.2.3. Svojstva, morfologija i veličina čestica produkta

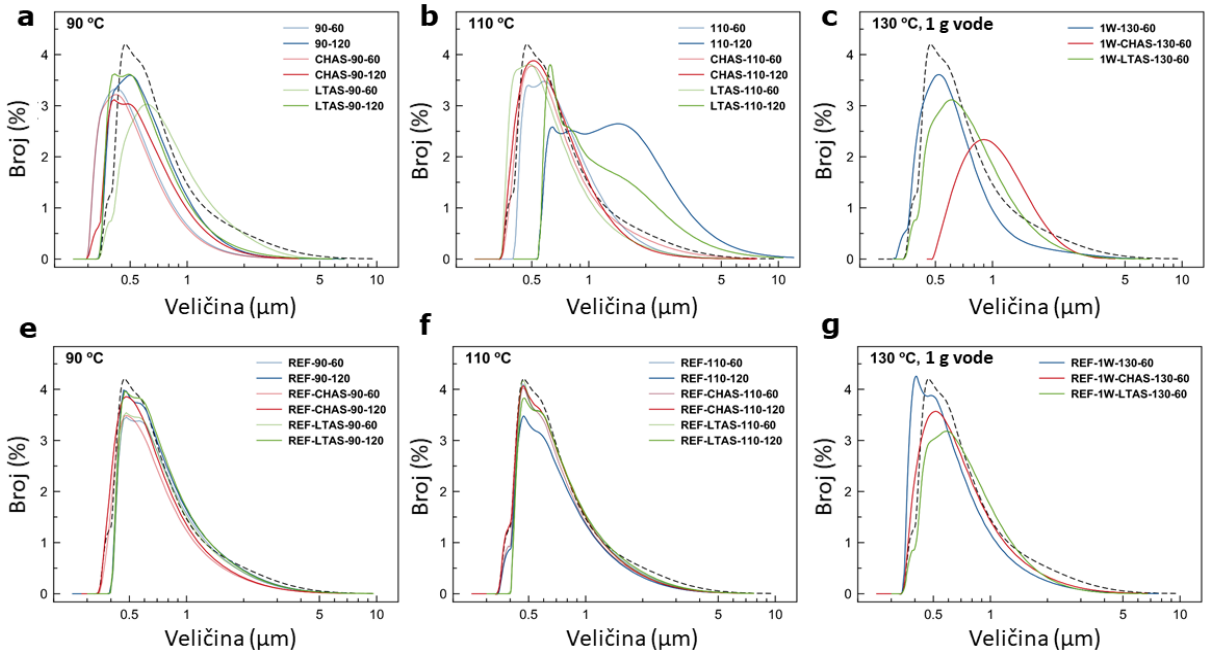
Elementna analiza čistih produkata pokazala je kako je omjer množina silicija i aluminija za reakcije mljevene 120 minuta u MER (1,638 u **110−120** i 1,372 u **LTAS−110−120**) niži od onih mljevenih na 60 minuta (1,916 u **LTAS−130−60**; MER i 2,151 u **1W−CHAS−130−60**; CHA). Svi analizirani uzorci imali su niži omjer množina silicija i aluminija u usporedbi s početnim zeolitom Y (2,369). Ovi rezultati upućuju na činjenicu da vrijeme mljevenja ima veći utjecaj od temperature na gubitak silicija u uzorku. Sličan trend smanjenja omjera množina silicija i aluminija viđen je i u solvotermalnoj sintezi CHA u literaturi[158] gdje je početni FAU imao omjer *n*(Si)/*n*(Al) 2,6, a dobiveni CHA zeolit tek 1,9. Smanjenje omjera množina silicija i aluminija vjerojatno je uzorkovano stabilizacijom zeolita MER i CHA, koji preferiraju veći udio aluminija pri visokim temperaturama i bazičnim uvjetima.[159]

SEM analiza čistih produkata također pokazuje velike razlike u morfologiji (slika 32). Čestice zeolita MER dobivenog mljevenjem 120 minuta na 110 °C bez dodanih klica (uzorak **110−120**) se agregiraju u nakupine mikrometarskih dimenzija. Sličan trend viđen je u prošlom poglavlju. Čestice istog zeolita dobivene mljevenjem na istim uvjetima uz dodatak klica LTA zeolita morfološki su potpuno različite. Ne dolazi do aglomeracije, već su čestice zaobljene i nepravilnog oblika, pomalo nalik na klice LTA koje su dodane u smjesu. Ovakva velika razlika u morfologiji produkata ukazuje na veliki utjecaj klica zeolita na izgled čestica dobivenog produkta. Morfologija čestica zeolita CHA dobivenog mljevenjem na 130 °C i 60 minuta uz prisutstvo klica CHA (uzorak **1W−CHAS−130−60**) također je nepravilna i vidljivo je kako dolazi do aglomeracije. Mali udio čestica ima dobro definirane rubove, nalik na korištene klice CHA.



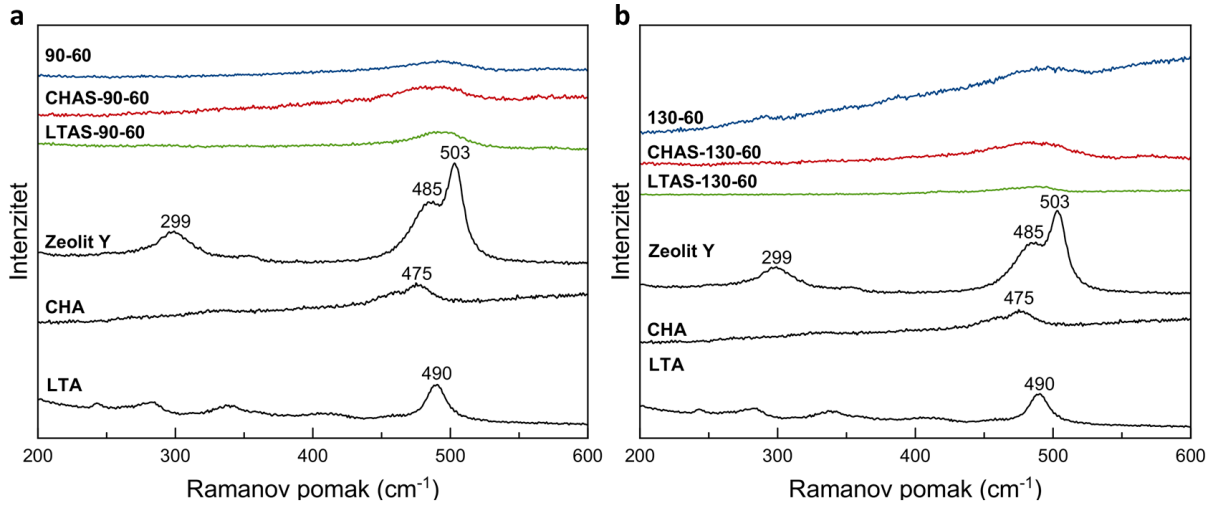
Slika 32. SEM slike izabranih uzoraka čistih faza. **a**, početni zeolit Y (FAU); **b**, klice CHA zeolita; **c**, klice LTA zeolita; **d** uzorak **110−120** (MER); **e**, uzorak **1W−CHAS−130−60** (CHA); **f** uzorak **LTAS−110−120** (MER).

Trend aglomeracije čistih produkata vidljv je i u PSD krivuljama dobivenih LLS mjerenjima (slika 33). PSD krivulje uzorka dobivenih mljevenjem ili u peći na 90 °C gotovo su identične početnom FAU. Mljevenje uzoraka uzrokuje drobljenje kristala, što rezultira PSD krivuljom koja naginje na vrijednosti manje od početnog FAU. Takav trend vidljiv je u uzorcima mljevenima na 110 °C i 130 °C dok su njihovi referentni uzorci i dalje slični početnom FAU. U reakcijama gdje je dobivena čista faza (MER u uzorcima **110−120;** $D_{N(0,5)}$=1,385 µm**,** **LTAS−110−120** $D_{N(0,5)}$=1,072 µm i **LTAS−130−60**; $D_{N(0,5)}$=1,087 µm), vidljivo je veliko odstupanje od prijašnjih $D_{N(0,5)}$ i $D_{V(0,5)}$ vrijednosti što ukazuje na aglomeraciju (tablica 3). Veća količina vode u reakciji ima mali utjecaj na veličinu čestica u uzorku gdje je dobiven CHA (uzorak **1W−CHAS−130−60;** $D_{N(0,5)}$=0,979 µm) no čestice su još uvijek veće od početnog zeolita Y ($D_{N(0,5)}$=0,659 µm). Uzrok aglomeracije čestica je brza formacija nukleacijskih centara i brz rast nastalih kristala produkta što uzrokuje pojavu aglomerata nanočestica oko nukelacijskih centara.



Slika 33. PSD krivulje izabranih mehanokemijskih uzoraka i njihovih referentnih analoga. **a**–**c**, uzorci dobiveni mehanokemijski; **e**–**g**, referentni uzorci. Krivulja početnog FAU zeolita označena je crnom iscrtkanom linijom.

Analiza Ramanovom spektoskopijom provedena je kako bi se identificirale sekundarne gradivne jedinice zeolita u amorfiziranim uzorcima **90−60** i **130−60** (slika 34). U oba je spektra vidljiva vibracija na 487 cm^{-1} koja je vrlo slična početnom zeolitu Y (485 cm^{-1}). No, druga prepoznatljiva vrpca za zeolit Y na 299 cm^{-1} u spektrima spomenutih uzoraka nije vidljiva. Vibracija koja odgovara četveročlanom prstenu pristunom u referentnom CHA zeolitu preniske je vrijednosti na 475 cm^{-1}, dok je vibracija četveročlanog prstena referentnog LTA zeolita previsoke (490 cm^{-1}).[160] Uzorak **130−60** ima dodatnu vidljivu vibraciju na oko 290 cm^{-1} koja bi mogla odgovarati početnom zeolitu Y, ali budući da taj uzorak u difraktogramu ima neidentificirani maksimum na 17,93° nije poznato je li ta vibracija vezana uz početni zeolit Y ili neidentificiranu fazu. Moguće je kako vibracija na 487 cm^{-1} odgovara MER četveročlanom prstenu MER, produktu dobivenom u sličnim uzorcima (**1W−90−60** i **LTAS−130−60**).



Slika 34. Ramanovi spektri serija uzoraka gdje su dobiveni amorfizirani uzorci. **a**, serija uzoraka mljevena na 90 °C i 60 minuta; **b**, serija uzoraka mljevena na 130 °C i 60 minuta.

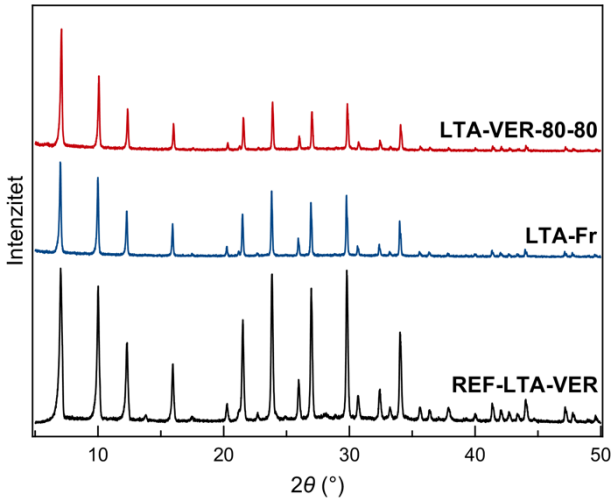
4.3. Sinteza zeolita LTA sonokemijskim putem

4.3.1. Sonokemijska sinteza

Kako bi se sonokemijska pripremio zeolit A (LTA), sinteza je provedena prilagodbom poznatog literaturnog postupka sinteze u otopini[155] (koji je služio kao referentni eksperiment, **REF−LTA−VER**). Za dodatnu provjeru provedena je i sonokemijska sinteza zeolita A prema istraživanju Fariasa i suradnika (uzorak **LTA−Fr**) prilagođena za dostupnu opremu i kemikalije.[153] Rezultati sinteze prikazani su u tablici 6, a produkti su analizirani PXRD metodom čiji su rezultati prikazani na slici 35.

Tablica 6. Uzorci zeolita LTA sintetiziranog sonokemijski.

Uzorak	Temperatura (°C)	Vrijeme (min)	Produkt
LTA−VER−80−40	80	40	FAU+LTA+amorf
LTA−VER−80−60	80	60	LTA+amorf
LTA−VER−80−80	80	80	LTA
LTA−Fr	70	120	LTA
REF−LTA−VER	100	180	LTA

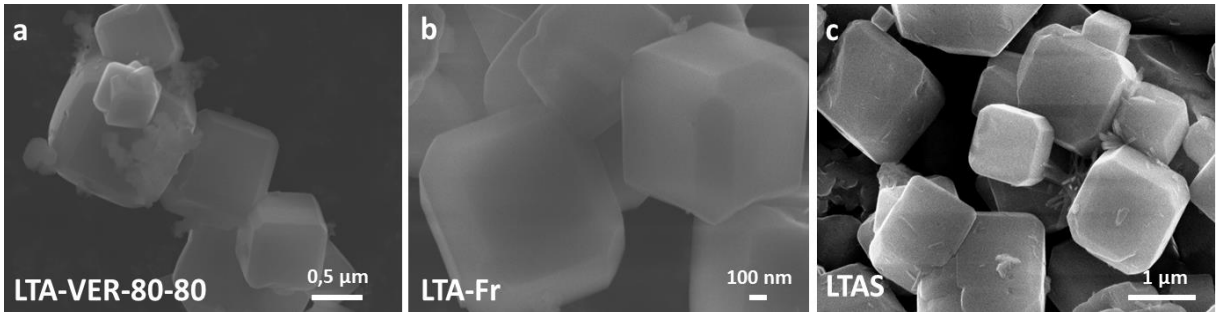


Slika 35. Difraktogrami praha izabranih uzoraka.

Sonokemijska sinteza zeolita A provedena je na 80 °C zbog ograničenja grijanja ultrazvučne kupelji korištene za sintezu. Iako je temperatura bila niža od literaturne (100 °C), sinteza je rezultirala čistim LTA niže kristaliničnosti nakon samo 80 minuta, dok je referentna reakcija trajala 3 sata. Za usporedbu, sonokemijska sinteza iz istraživanja Fariasa i suradnika prilagođena za dostupnu aparaturu provedena je na 70 °C i 120 minuta. Sinteza kraća od 80 minuta rezultirala je nastankom smjese FAU, LTA i amorfne faze unutar 40 minuta (uzorak **LTA−VER−80−40**) i smjese LTA i amorfne faze unutar 60 minuta (uzorak **LTA−VER−80−60**).

4.3.2. Svojstva i morfologija produkta

SEM analiza sintetiziranih uzoraka pokazuje sličnost u morfologiji čestica **LTA−VER−80−80**, **LTA−Fr** i industrijski dostupnog zeolita A (slika 36). Čestice oba sintetizirana uzorka su u obliku kockica sa zaobljenim rubovima. U uzorku prilagođenog recepta (**LTA−VER−80−80**) vidljive su i manje, nepravilnije čestice. Također, u pripremljenim uzorcima vidljivo je kako su neke čestice slijepljene za druge bridovima ili vrhovima. U nekim slučajevima jasno je vidljiva aglomeracija čestica kao što je spomenuto u prošlim poglavljima gdje je provedena mehanokemijska sinteza zeolita.



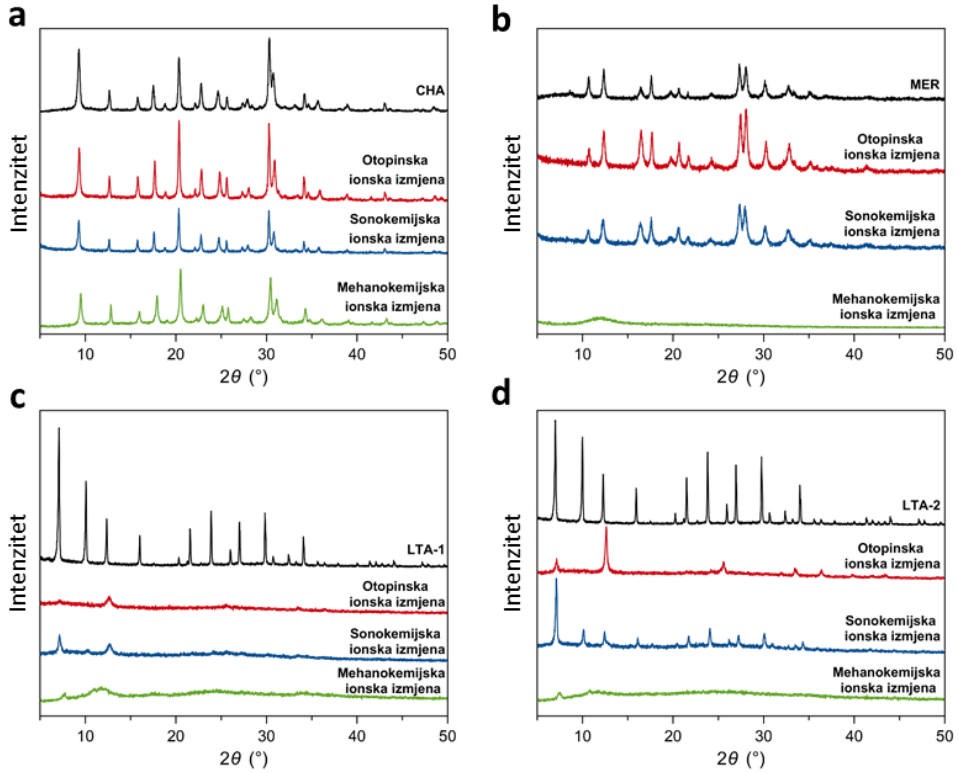
Slika 36. SEM slike uzoraka LTA. **a**, prilagođen postupak iz ref 148; **b**, prilagođen postupak iz ref 147; **c**, industrijski dostupan materijal.

4.4. Mehanokemijska i sonokemijska ionska izmjena bakrom

4.4.1. Kristalnost zeolita nakon ionske izmjene

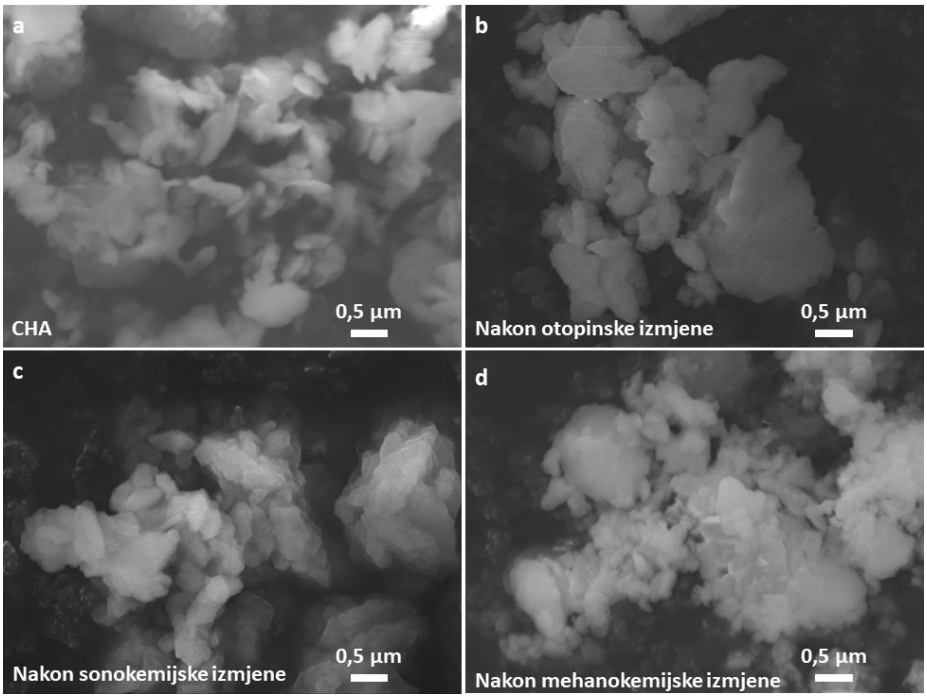
Kako je spomenuto u poglavlju 2.1.4, funkcionalizacija zeolita ionskom izmjenom bitan je korak do njihove primjene. MER, CHA i oba tipa LTA koji su spomenuti u prošlim poglavljima poststintetski su modificirani mehanokemijskom, sonokemijskom i klasičnom ionskom izmjenom s bakrom. Za zeolit MER korišten je uzorak **110−120**, zeolit CHA uzorak **1W−CHAS−130−60** iz poglavlja 4.2., dok su korišteni zeoliti LTA bili uzorci **LTA−VER−80−80** (**LTA−1**) i **LTA−Fr** (**LTA−2**). Ionska je izmjena izvedena kako je opisano u eksperimentalnom dijelu (poglavlje 3.2.4). Nakon ispiranja i sušenja, uzorci su analizirani metodom PXRD kako bi se utvrdila očuvanost kristalne strukture nakon modifikacije bakrom.

Prema difraktogramu praha zeolita CHA (slika 37a) vidljivo je kako je njegova struktura stabilna nakon izmjene u sva tri slučaja. To nije slučaj za zeolit MER koji je stabilan u slučaju sonokemijske i otopinske ionske izmjene, a prilikom mehanokemijske ionske izmjene potpuno je amorfiziran (slika 37b). Uzorak zeolita LTA, **LTA−1** amorfiziran je djelomično ili potpuno u sva tri slučaja, dok je uzorak **LTA−2** stabilan jedino u slučaju sonokemijske izmjene, iako je i u tome slučaju vidljivo smanjenje intenziteta difrakcijskih maksimuma što upućuje na smanjenje kristalnosti produkta (slika 37c, d).

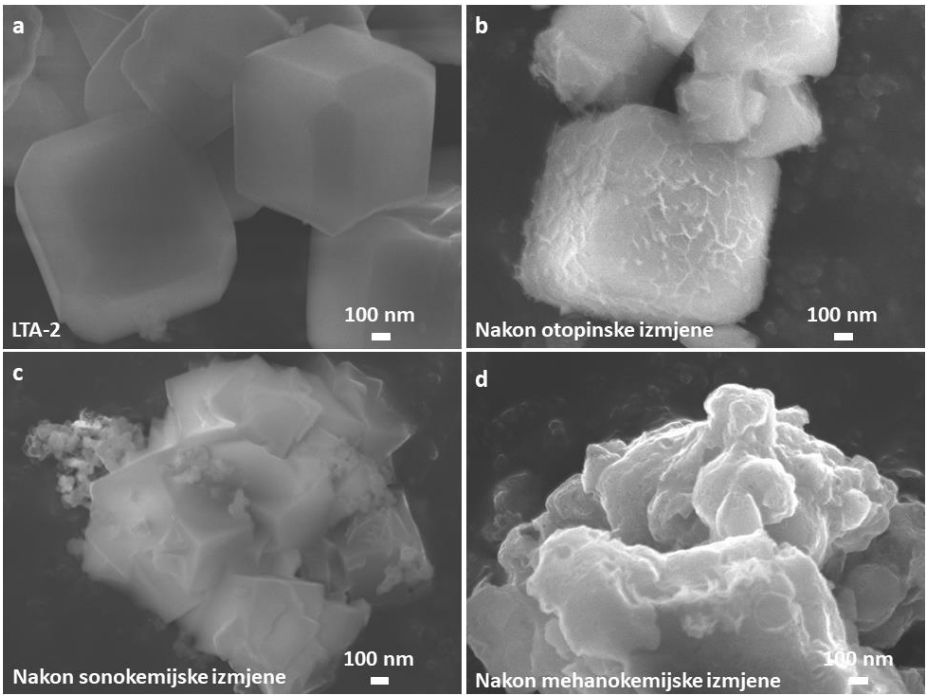


Slika 37. Difraktogrami praha uzoraka nakon ionske izmjene. **a**, CHA (uzorak **1W−CHAS−130−60**); **b**, MER (uzorak **110−120**); **c**, **LTA−1** (uzorak **LTA−VER−80−80**); **d**, **LTA−2** (uzorak **LTA−Fr**).

Budući da su za ionsku izmjenu korišteni niskosilikatni zeoliti koji su nestabilniji na ovakav tip ionske izmjene od visokosilikatnih, djelomična ili potpuna amorfizacija uzorka je očekivana kako je opisano u literaturi.[42] Stabilnost zeolita CHA je stoga zanimljiva za primjetiti, budući da osim manjeg gubitka u intenzitetu difrakcijskih maksimuma, što može biti uzorkovano korištenjem manje količine uzorka ili drugačijeg instrumenta za prikupljanje difraktograma praha, nema očite promjene u kristalnosti uzorka. SEM analiza potvrđuje ovu činjenicu, budući da na česticama CHA nije vidljivo oštećenje, promjena morfologije ili amorfizacija (slika 38). Vidljiva je jedino aglomeracija čestica nakon ionske izmjene u sva tri slučaja. Sličan trend aglomeracije vidljiv je u svim slučajevima (slika D17), čak i u LTA seriji uzoraka koji su amorfizirani (slika 39, D18).



Slika 38. SEM slike CHA (**1W−CHAS−130−60**) prije i nakon ionske izmjene. **a**, početni CHA; **b**, uzorak nakon otopinske ionske izmjene; **c**, uzorak nakon sonokemijske ionske izmjene; **d**, uzorak nakon mehanokemijske ionske izmjene.



Slika 39. SEM slike LTA (**LTA−2**) prije i nakon ionske izmjene. **a**, početni **LTA−2**; **b**, uzorak nakon otopinske ionske izmjene (amorfiziran); **c**, uzorak nakon sonokemijske ionske izmjene (kristalan); **d**, uzorak nakon mehanokemijske ionske izmjene (amorfiziran).

4.4.2. Količina izmjenjenog bakra u uzorcima

Količina bakra prisutna u uzorcima analizirana je metodom XPS, rezultati su prikazani u tablici 7. Udjeli kalija i natrija u uzorcima također su analizirani te su prikazani u tablici 8. XPS je metoda kemijske analize koja se temelji na prodiranju rentgentskog zračenja 10 nm u dubinu uzorka te sakupljanjem emitiranih fotoelektrona karakterističnih za svaki element. Metoda XPS je brza, reproducibilna i daje uvid u oksidacijsko stanje mjerenih elemenata.

Tablica 7. Udio bakra u analiziranim uzorcima nakon postupka ionske izmjene. Uzorci čija je vrijednost podcrtana su amorfizirani.

Metoda izmjene	**Udio bakra u uzorku (%)**			
	LTA−1	**LTA−2**	**MER**	**CHA**
Otopina	12,22	21,64	3,16	3,67
Sonokemija	14,57	12,77	2,44	1,06
Mehanokemija	28,48	20,65	10,88	0,76

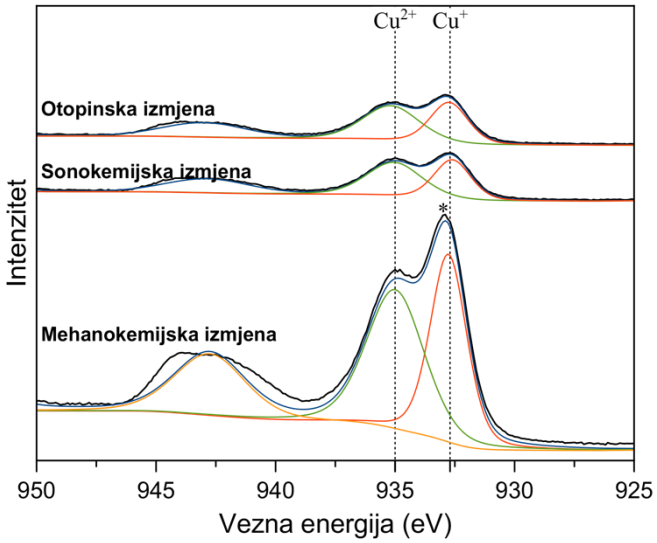
Tablica 8. Udio kalija i natrija u analiziranim uzorcima prije i nakon postupka ionske izmjene. Uzorci čija je vrijednost podcrtana su amorfizirani.

Metoda izmjene	**Udio kalija u uzorku (%)**			
	LTA−1[a]	**LTA−2**[a]	**MER**	**CHA**
Otopina	0,94	1,62	11,72	8,54
Sonokemija	1,27	1,52	11,37	5,32
Mehanokemija	5,22	3,63	5,37	1,17
Početni uzorak	18,17	36,41	14,03	15,34

[a] Prikazane vrijednosti za LTA uzorke odgovaraju udjelu natrija, ne kalija.

Analizom uzoraka iz **LTA−1** serije, vidljivo je kako sadrže najviše bakra od ostalih uzoraka, ali su i amorfizirani što znači da u ovom slučaju dolazi do preizmjene, tj. umjesto da se bakar reverzibilno izmjenjuje s natrijem prisutnim u šupljinama zeolita kao što je slučaj kod uobičajene izmjene, dolazi do depozicije metala i metalnih oksida na uzorak u obliku klustera. Preizmjena je opažena u ionskim izmjenama prijelaznih metala poput nikla i kobalta u

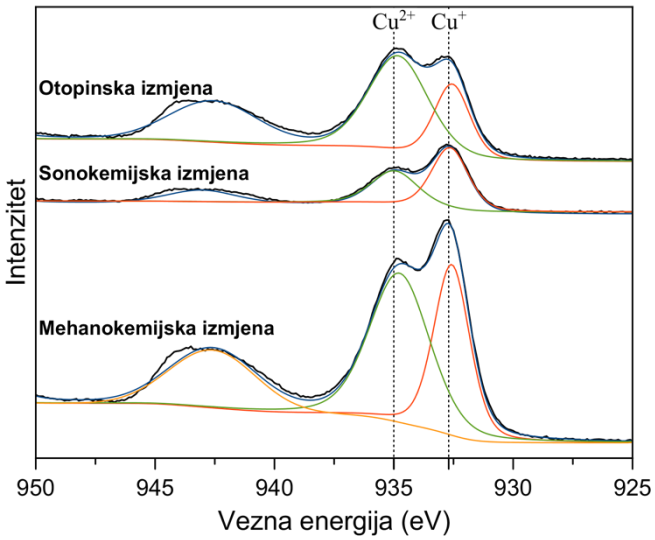
nestabilnim niskosilikatnim zeolitima s malim šupljinama poput LTA korištenog ovdje.[161] Također je vidljivo kako je najveća količina bakra prisutna u uzorku tretiranim mehanokemijski (28,48%), a najmanja u onom tretiranom klasičnom otopinskom metodom (12,22%). U isto vrijeme vidljivo je kako je količina natrija u svim uzorcima mnogo manja od početne vrijednosti (0,94%, 1,27% i 5,22% u usporedbi s početnih 18,17%). Analiza XPS spektara bakra u ovoj seriji uzoraka pokazuje kako tretiranjem uzoraka nastaju Cu^{+} i Cu^{2+} prisutni u uzorku koji najvjerojatnije odgovaraju CuO i Cu_2O vrstama nastalima nakon depozicije (slika 40). Budući da je za ionsku izmjenu korišten bakrov(II) sulfat pentahidrat, prisutstvo Cu^{+} može se objasniti redukcijom Cu^{2+} iona prilikom ionske izmjene. Tokom mehanokemijskom tretmana uzorka dobiven je maksimum na 933,0 eV koji ne odgovara Cu^{+} na vrijednosti od 932,7 eV, već elementarnom bakru ili bakrovom(I) oksidu. Širok maksimum prisutan u rasponu od 940 do 945 eV odgovara području otiska prsta (eng. *fingerprint area*) za Cu^{2+}.



Slika 40. XPS spektar bakra u seriji uzoraka **LTA−1**. Maksimum na 933,0 eV označen je znakom *****.

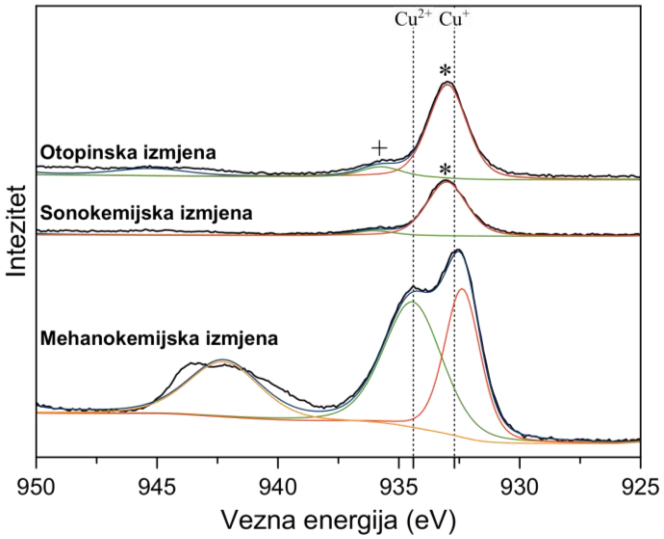
U seriji **LTA−2** uzoraka količina bakra nakon otopinskog tretiranja (21,64%) veća je negoli nakon mehanokemijskog (20,65%). Također, ovdje je sonokemijski tretiran uzorak ostao kristalan i sadrži manje bakra od ostalih (12,77%). Udio natrija, kao i u **LTA−1** seriji uzoraka, očekivano je manji u izmjenjenim uzorcima od početne vrijednosti Može se pretpostaviti kako je u prva dva slučaja gdje je dobiven amorfiziran uzorak došlo do depozicije metala kao i u **LTA−1** uzorcima. Analizom XPS spektara bakra za ovu seriju uzoraka vidljiva je razlika u

intenzitetima Cu^{2+} i Cu^{+} u sonokemijski tretiranom uzorku (slika 41) što upućuje na veću količinu Cu^{+} iona od Cu^{2+} iona u uzorku što je moguć razlog stabilnosti uzorka na ionsku izmjenu u usporedbi s drugim uzorcima iz iste serije.



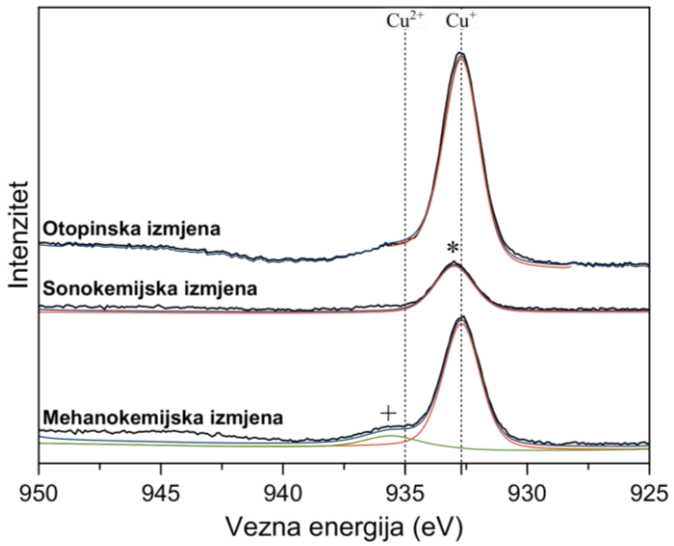
Slika 41. XPS spektar bakra u seriji uzoraka **LTA−-2**.

Uzorci MER koji tijekom ionske izmjene nisu amorfizirani (uzorak nakon otopinske i sonokemijske izmjene) imaju mnogo manji udio bakra od amorfiziranog mehanokemijski tretiranog uzorka (3,16% i 2,44% u usporedbi s 10,88%), ali veći udio kalija (11,72% u otopinski izmijenjenom uzorku, 11,37% u sonokemijski izmijenjenom uzorku, 5,37% u amorfiziranom mehanokemijskom uzorku dok je početni imao 14,03%). U slučaju mehanokemijski tretiranog ne može se govoriti o ionskoj izmjeni zbog amorfizacije uzorka, dok je u sonokemijski i otopinski tretiranim uzorcima došlo do očekivane ionske izmjene. Analizom XPS spektara vidljiv je drugačiji trend od LTA serije uzoraka (slika 42). U amorfiziranom mehanokemijski tretiranom uzorku veći je udio Cu^{+} od Cu^{2+} iona, dok obje vrste izostaju iz stabilnih uzoraka. U tim su uzorcima prisutni signali na 933,0 eV koji odgovaraju elementarnom bakru ili bakrovom(I) oksidu te u otopinski izmijenjenom uzorku vidljiv signal malog intenziteta na 935,5 eV koji odgovara bakrovom(II) hidroksidu. U zoni otiska prsta ne postoji signal u sonokemijski izmijenjenom uzorku, dok je u otopinski izmijenjenom uzorku vrlo malog intenziteta.



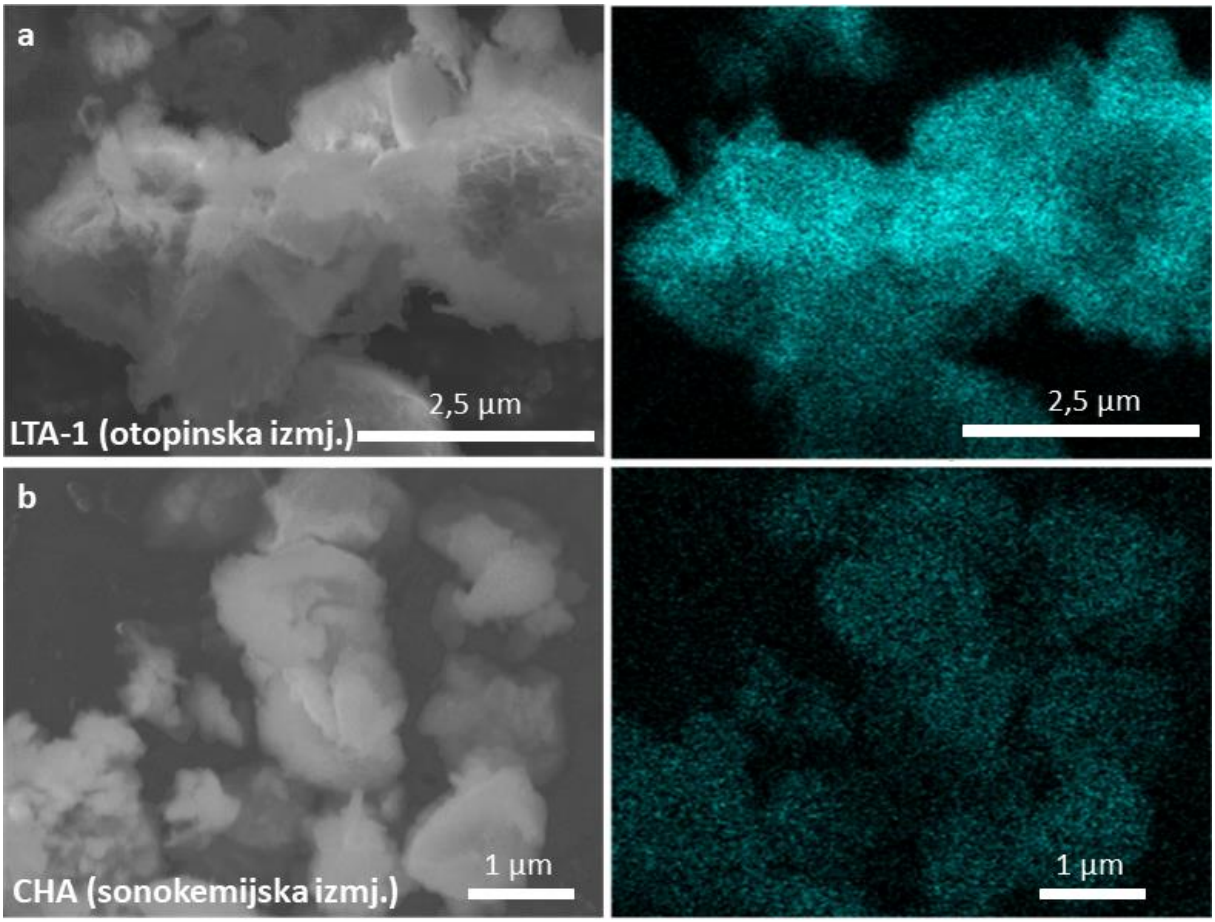
Slika 42. XPS spektar bakra serije uzoraka MER. Maksimumi na 933,0 eV označeni su znakom *, a signal na 935,5 eV označen je znakom +.

Serija uzoraka gdje je korišten zeolit CHA je jedina gdje su svi dobiveni uzorci zadržali kristalnost. Količina izmijenjenog bakra također je najmanja od svih serija uzoraka, posebice u mehanokemijski izmijenjenom uzorku koji sadrži tek 0,76% bakra. Udjeli bakra u sonokemijski i otopinski izmijenjenim uzorcima usporediva je sa serijom uzoraka gdje je korišten MER zeolit (3.67% u otopinski izmijenjenom uzorku i 1,06% u sonokemijski izmijenjenom uzorku). Količina kalija, kao i u drugim serijama uzoraka, manja je u odnosu na početnu vrijednost (8,54%, 5,32% i 1,17% u usporedbi s početnih 15,34%). Analizom XPS spektra bakra vidljiv je nastanak Cu^{+} u otopinski i mehanokemijski izmijenjenim uzorcima. Cu^{2+} izostaju iz svih uzoraka, no mehanokemijski izmijenjen uzorak ima signal niskog intenziteta na 935,5 eV koji odgovara bakrovom(II) hidroksidu (slika 43). U sonokemijski izmijenjenom uzorku, kao i u analognom uzorku gdje je korišten MER zeolit, prisutan je isključivo elementarni bakar ili bakrov(I) oksid. Iz ovih rezultata može se pretpostaviti kako prisutstvo Cu^{2+} je usko povezano s amorfizacijom uzorka dok je taj utjecaj mnogo manji kod Cu^{+} ili Cu^{0}.



Slika 43. XPS spektar bakra CHA serije uzoraka. Maksimumi na 933,0 eV označeni su znakom *****, a signal na 935,5 eV označen je znakom +.

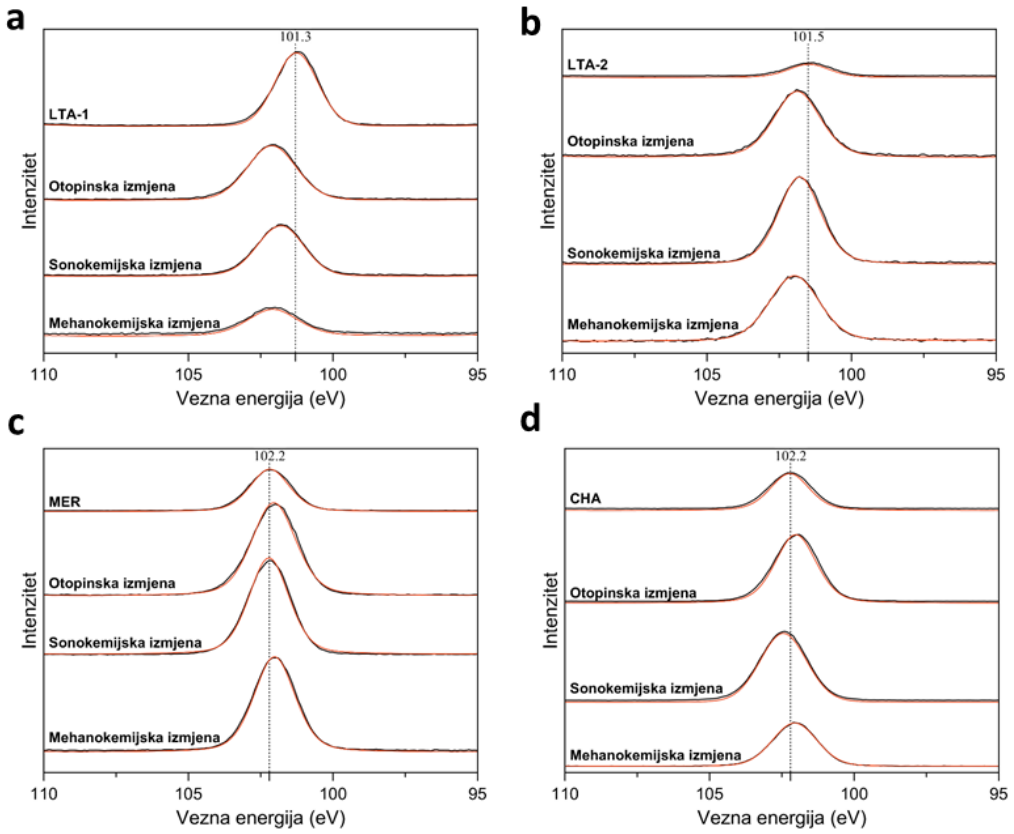
Uz SEM analizu uzoraka nakon izmjene, provedeno je i mapiranje EDS podataka (slika 44, D19). Vidljivo je kako je u svim uzorcima bakar homogeno raspodijeljen na površini uzorka, bez naznaka pojave većih klustera elementarnog bakra ili bakrovog(I) oksida.



Slika 44. Mapiranje EDS podataka na SEM sliku. **a**, amorfizirani **LTA−1** nakon klasične ionske izmjene; **b**, CHA nakon sonokemijske izmjene.

4.4.3. Analiza silicijevih i aluminijevih vrsta u uzorcima zeolita

Budući da su neki uzorci amorfizirani tijekom procesa ionske izmjene analizirani su XPS spektri silicija, aluminija i kisika kako bi se pobliže proučio mogući uzork amorfizacije. Prema XPS spektrima silicija vidljive su vrlo male promjene u položajima maksimuma signala. U serijama uzoraka gdje je korišten zeolit LTA (slika 45a, b) vidljiv je pomak signala prema višim vrijednostima. U seriji uzoraka gdje je korišten MER sonokemijski tretiran uzorak nema vidljivu promjenu spektra, dok ostala dva uzorka imaju pomak signala na niže vrijednosti vezne energije (slika 45c). Serija uzoraka gdje je korišten CHA slična je prijašnjoj seriji, no ovdje sonokemijski tretiran uzorak ima signal pomaknut na više vrijednosti vezne energije (slika 45d). Ovi pomaci upućuju na promjenu u okolini silicija, ali budući da nisu opaženi dodatni signali može se pretpostaviti kako je koordinacija silicija i njegovo oksidacijsko stanje ostalo isto u svim uzorcima.

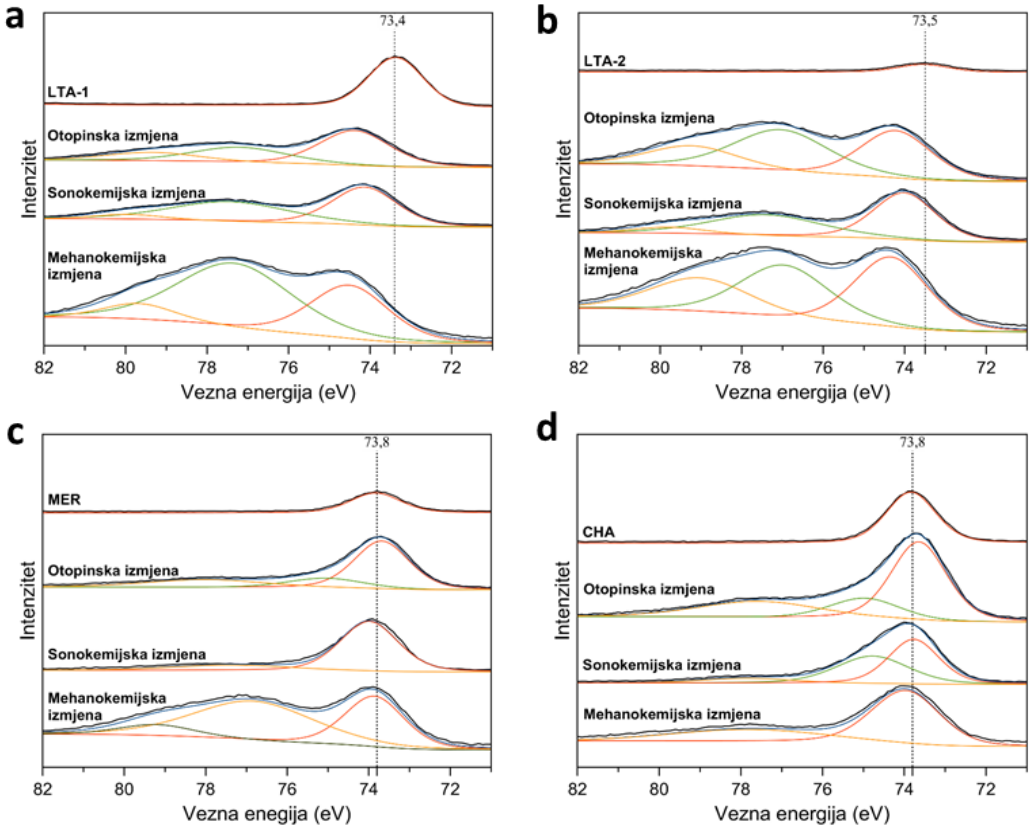


Slika 45. XPS spektri silicija promatranih uzoraka; **a**, **LTA−1**; **b**, **LTA−2**; **c**, MER; **d**, CHA.

S druge strane, u XPS spektru aluminija vidljiva je velika promjena koja ovisi o metodi izmjene (slika 46). U amorfiziranim je uzorcima vidljiv velik pomak signala na veće vezne energije i nastajanje novog širokog signala na oko 77 eV. Stabilni uzorci poput zeolita MER izmijenjenog otopinski i sonokemijski, te cijela serija s CHA ima vrlo mali pomak početnog signala aluminija, a novi signal na većim veznim energijama je gotovo nezamjetan ili uopće ne postoji. Ovi rezultati upućuju na promjenu koordinacije aluminija unutar strukture zeolita tijekom ionske izmjene bakrom, najveća je promjena vidljiva u seriji uzoraka gdje je korišten LTA, što je očekivano budući da su oni amorfizirani. Stoga se može pretpostaviti kako hidratacija natrijevih i kalijevih iona u šupljinama, unos bakra u ispitane zeolite te nastajanje Cu^{2+} na površini ili u šupljinama zeolita uzorkuje destabilizaciju strukture koja uzrokuje promjenu koordinacije aluminija (i vjerojatno vezanje kisika na bakar, tvoreći bakrove okside i hidrokside) što u najnestabilnijim uzorcima uzrokuje kolaps strukture i amorfizaciju uzorka. Uzorci koji su kristalni nakon ionske izmjene u nekim slučajevima pokazuju nastajanje destabilizirajućih Al vrsta, no može se zaključiti kako taj broj vrsta nije dovoljan da potpuno

destabilizira strukturu i amorfizira uzorak. Vjerojatnije je da je takvo oštećenje lokalizirano. Također, takvi uzorci imaju veći udio alkalijskog metala od amorfiziranih uzoraka.

Pregledom korištenih metoda ionske izmjene vidljivo je kako mehanokemijskim tretiranjem uzoraka nastaje najviše, otopinskim tretiranjem nešto manje, a sonokemijskim tretiranjem nastaje najmanje destabilizirajućih Al vrsta.



Slika 46. XPS spektri aluminija promatranih uzoraka; **a**, **LTA−1**; **b**, **LTA−2**; **c**, MER; **d**, CHA.

§ 5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog istraživanja provedena je mehanokemijska i sonokemijska sinteza tri tipa zeolita s malim šupljinama: MER, CHA i LTA te njihova modifikacija bakrom korištenjem otopinskih, mehanokemijskih i sonokemijskih metoda.

Mehanokemijska sinteza zeolita prvi je puta izvedena u sklopu izrade ove disertacije. U prvom koraku dokazivanja mogućnosti temperaturno kontrolirane mehanokemijske sinteze zeolita provedena je interzeolitna pretvorba zeolita FAU s velikim šupljinama (industrijska oznaka: SK−40) u pristunosti alkalijevih hidroksida na povišenoj temperaturi (110 °C). Osim MER koji je dobiven reakcijom kalijevog hidroksida s početnim zeolitom unutar 120 minuta dobiveni su CAN (korištenjem dvosturke količine kalijevog hidroksida), SOD, GIS (prisutni u smjesama drugih faza) i ANA (dobiven reakcijom natrijevog ili cezijevog hidroksida s početnim zeolitom). Referentni pokusi istih omjera provedeni u istom vremenu kao i mehanokemijske reakcije te pokušaji solvotermalne sinteze kroz 48 sati nisu bili uspješni u dobivanju čistih produkata. *In situ* mjerenja provedenih mehanokemijskih reakcija pokazala su kako neki od produkata nastanju unutar desetak minuta. Sinteza zeolia MER predstavlja dokaz inicijalnog koncepta mehanokemijske sinteze zeolita koja se pokazala kraćom i energetski učinkovitijom od klasične solvotermalne sinteze.

S ciljem proširenja razumijevanja faktora koji utječu na mehanokemijsku sintezu zeolita, proveden je niz sistematskih reakcija na 90 °C, 110 °C i 130 °C kroz 60 ili 120 minuta uz malu količinu vode (82,5 mg) ili 1 g vode i uz prisutnost kristalnih klica zeolita LTA i CHA gdje je početni FAU (industrijska oznaka: CBV500) reagiran s kalijevim hidroksidom. Pokazano je kako u proučavanom vremenu mljevenjem na 90 °C nije moguće dobiti čistu fazu, već su dobivene samo smjese, a nerijetko se pojavljuje i amorfna faza. Isti je rezultat viđen u referentnim reakcijama u peći. Mljevenjem na 110 °C unutar 60 minuta ponovo su dobivene samo smjese, dok se u referentnim pokusima i dalje pojavljuje amorfna faza. Mljevenjem na istoj temperaturi 120 minuta u uzorcima ponovo je dobiven čisti MER u dva slučaja (**110−120** i **LTAS−110−120**), dok su ostali uzorci i dalje bile smjese faza. Na 130 °C također je dobiven čisti MER u uzorku **LTAS−130−60**. Dodatkom više vode (1 g) u reakcijsku smjesu i kristalnih klica CHA dobiven je čisti CHA. LTA, iako su korištene kristalne klice, nije dobiven u ovoj seriji reakcija što upućuje na selektivnost ovog tipa mehanokemijskih reakcija. Ugađanjem

uvjeta poput količine vode i prisutnosti određenih kristalnih klica moguće je usmjeriti reakciju prema kinetički povoljnom produktu poput CHA. Može se zaključiti kako količina vode, temperatura i pristunost kristalnih klica imaju iznimno velik utjecaj na ishod reakcije te da je utjecaj mehanokemije potreban za dobivanje čistih faza, budući da u referentnim uzorcima ni u jednom slučaju nije dobivena čista faza. Analize dobivenih čistih faza (MER i CHA) su pokazale veliku tendenciju aglomeracije nanočestica produkta što upućuje na sporu formaciju nukleacijskih centara i brz kristalni rast. Uz to, pokazano je kako dolazi do određen desilikacije produkta, budući da su sve čiste faze imale niži omjer n(Si)/n(Al) od početnog materijala što može bitno utjecati na svojstva i stabilnost produkta.

Zeolit A jedini je od navedenih zeolita sintetizran sonokemijskim putem. Sintetiziran je na dva načina, prilagodbom procedure za klasičnu hidrotermalnu sintezu i prilagodbom procedure za sonokemijsku sintezu na dostupnu aparaturu i kemikalije. U oba su slučaja dobivene čiste faze LTA visoke kristalnosti koji su morfološki identični onima u literaturi. Ovime je pokazano kako je moguće prilagoditi sintezu LTA koje su namijenjene za drugačiju aparaturu ili tehniku na uobičajenu laboratorijsku aparaturu za brzo i energetski učinkovito dobivanje čistog LTA.

Na poslijetku, na sintetiziranim zeolitima provedena je mehanokemijska i sonokemijska ionska izmjena s bakrom. Otopinska ionska izmjena provedena je kao referentna metoda. Pokazano je kako je došlo do amorfizacije gotovo svih uzoraka LTA i jednog uzorka MER. Jedini uzorak LTA koji nije amorfiziran je onaj izmijenjem sonokemijski. Amorfizacija niskosilikatnih zeolita prilikom ionske izmjene je očekivana, stoga je vrijedno primijetiti stabilnost korištenog CHA. Detaljnom analizom uzoraka nakon ionske izmjene pokazano je kako je u amorfiziranim uzorcima došlo do preizmjene koja je uzorkovala nastajanje bakrovih(I) i (II) oksida. Upravo je u tim uzorcima prisutna velika količina Cu^{2+} iona dok je ona minimalna ili nepostojeća u stabilnim uzorcima (gdje je prisutan samo Cu^{+}). Ista je destabilizacija vidljiva u prisutnim aluminijevim vrstama u amorfiziranim uzorcima gdje je zaostala mala ili nepostojana količita tetraedarski koordiniranih aluminijevih vrsta. S druge strane, u stabilnim uzorcima poput CHA najveći broj aluminijevih vrsta je tetrakoordiniran s tek malim brojem ostalih, destabilizirajućih vrsta. Uspoređujući metode ionske izmjene vidljivo je kako sonokemijskom izmjenom nastaje najmanje destabilizirajućih aluminijevih i bakrovih vrsta, dok mehanokemijskom i otopinskom izmjenom nastaje veća količina istih.

Pregledom prikazanih rezultata i diskusije može se zaključiti kako je cilj ove doktorske disertacije, tj. pronalazak alternativnih metoda sinteze zeolita s malim šupljinama i njihove

modifikacije koje bi bile brže i energetski učinkovitije, ostvaren. Sintetizirana su tri tipa zeolita s malim šupljinama temperaturno kontroliranom mehanokemijom ili sonokemijski te je na njima provedena ionska izmjena s bakrom koristeći iste metode. Rezultati ove disertacije otvaraju put novim istraživanjima u smjeru selektivne mehanokemijske i sonokemijske sinteze i modifikacije zeolita s malim šupljinama.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

MOF – metaloorganska mreža (eng. *metal−organic framework*)

ZIF – zeolitna imidazolna mreža (eng. *zeolite imidazole framework*)

COF – kovalentno vezana mreća (eng. *covalent organic framework*)

AlPO – alumofosfat

SAPO – silikoalumofosfat

MeAPO – metaloalumofosfat

IZA – međunarodna zeolita udruga (eng. *International Zeolite Association*)

CBU – kompozitna gradivna jedinica (eng. *composite building unit*)

OSDA – organski usmjerivač strukture (eng. *organic structure directing agent*)

ISDA – anorganski usmjerivač strukture (eng. *inorganic structure directing agent*)

Kolinov klorid − $(CH_3)_3)NC_2H_4OH)Cl$

DABCO − 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktan

PEG 400 – polietilenglikol 400

NH_3-SCR – selektivna redukcija dušikovih oksida amonijakom (eng. *ammonia selective catalytic reduction*)

PMMA – polimetilmetakrilat

NG – mljevenje bez dodatka tekućine (eng. *neat grinding*)

LAG – mljevenje potpomognuto tekućinom (eng. *liquid assisted grinding*)

SEAG – mljevenje potpomognuto kristalnim cjepivom (eng. *seed assisted grinding*)

POLAG – mljevenje potpomognuto polimerima (eng. *polymer assisted grinding*)

RAM – rezonantni akustički mlin (eng. *resonant acouustic mill*)

TPABr – tetrapropilamonijev bromid

TMAOH – tetrametilamonijev hidroksid

Ref – uzorci pripremljeni u konvekcijskoj peći bez mljevenja

ST – uzorci pripremljeni solvotermalno

ESDM – energetski disperzivna rentgenska spektroskopija i mapiranje (eng. *energy−dispersive X−ray spectra and mapping*)

XPS – rentgenska fotoelektronska spektroskopija (eng. *X−ray photoelectron spectroscopy*)

HRTEM – transmisijska elektronska mikroskopija visoke razlučistvosti

FFT – brza Fourierova transformacija

ED – elektronska difrakcija

PSD – krivulja raspodjele veličine čestica (eng. *particle size distribution*)

SS−NMR – nukelarna magnetska rezonancija u krutini (eng. *Solid state nuclear magnetic resonance*)

Sr. int. maks. – srednji intezitet karakterističnih maksimuma za svaku fazu

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. H. Van. Koningsveld, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **170A** (2007) 698–704.
2. A. F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm*, **18** (1756) 120–130.
3. N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, **80** (1976) 60–64.
4. T. Wakihara, T. Okubo, *Chem. Lett.*, **34** (2004) 276–281.
5. K. Zhang, S. Fernandez, M. L. Ostraat, *ChemCatChem*, **10** (2018) 4197–4212.
6. R. L. Bedard u S. Kulprathipanja (ur.), *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH, Winheim, 2010., str. 61–82.
7. J. Yu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **168** (2007) 39–103.
8. T. Wakihara, T. Sato, S. Inagaki, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, Y. Kubota, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2** (2010) 2715–2718.
9. E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, *J. Colloid Interface Sci.*, **280** (2004) 309–314.
10. C. Martinez, A. Corma, *Coord. Chem. Rev.*, **255** (2011) 1558–1580.
11. V. M. Georgieva, E. L. Bruce, M. C. Verbraeken, A. R. Scott, W. J. Casteel Jr., S. Brandani, P. A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **141** (2019) 12744–12759.
12. Zeolite Market Size, Share & Trends Analysis Report by Application (Catalyst, Adsorbent, Detergent Builder), by Product (Natural, Synthetic), by Region (North America, Europe, APAC, CSA, MEA), and Segment Forecasts (2022), 2022–2030.
13. T. Friščić, C. Mottillo, H. M. Titi, *Angew. Chemie Int. Ed.* **59**, 1018–1029 (2020).
14. G.-W. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 7668–7700.
15. I. J. Lin, S. Nadiv, *Mater. Sci. Eng.*, **39** (1979), 19–209.
16. A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S. L. James, *CrystEngComm*, **6** (2006) 211–214.
17. P. J. Beldon, L. Fábián, R. S. Stein, A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, T. Friščić, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 9640–9643.
18. N. Cindro, M. Tireli, B. Karadeniz, T. Mrla, K. Užarević, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7** (2019) 16301–16309.
19. N. N. Gharat, V. K. Rathod, *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, Elsevier, 2020., London, str. 1-41.
20. T. Farias, L. C. de Menorvál, O. Picazo, R. Jordán, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **792** (2017) 12032–12041.
21. E.-P. Ng, H. Awala, J.-P. Ghoy, A. Vicente, T. Chuan Ling, Y. Hau Ng, S. Mintova, F. Adam, *Mater. Chem. Phys.*, **159** (2015) 38–45.

22. C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.*, **103** (2003) 663–701.
23. A. Damour, *Ann. Mines*, **17** (1840) 191.
24. H. Eichhorn, *Poggendorf Ann. Phys. Chem.*, **105** (1858) 126.
25. H. de St. Claire-Deville, *Compt. Rend.*, **54** (1862) 324.
26. G. Friedel, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr.*, **19** (1896) 94–118.
27. O. Weigel, E. Steinhoff, *Z. Kristallogr.*, **61** (1925) 125–54.
28. W.H. Taylor, *Z. Kristallogr.*, **74** (1930) 1.
29. L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **16** (1930) 453.
30. R. M. Barrer, *J. Soc. Chem. Ind.*, **64** (1945) 130.
31. R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, (1948) 2158.
32. R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, U.S. Patent 3,308,069, 1967.
33. R. J. Argauer, G. R. Landolt, U.S. Patent 3,702,886, 1972.
34. E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. L. Kirchner, J. V. Smith, *Nature* **271** (1978) 512.
35. E. M. Flanigen, R. L. Patton, U.S. Patent 4,073,865, 1978.
36. R. H. Daniels, G. T. Kerr, L. D. Rollmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3097.
37. E. M. Flanigen, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37** (1988), 13.
38. M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, *Nature*, **331** (1988) 698.
39. IZA structure commission, http://www.iza-structure.org/ (datum pristupa 15.11.2024.)
40. W. Lowenstein, *Am. Mineral.*, **39** (1954) 92–96.
41. D. W. Breck, *J. Chem. Educ.* **41** (1964) 678–789.
42. N. A. Ramsahye, R. G. Bell, *JPC B* **109** (2005) 4738–4747.
43. E. Perez-Cappe, M. Aguilar-Frutis, N. Chavez, J. Ribalta, E. Reguera, *Microporous and Mesoporous Mater.* **163** (2012) 326–333.
44. N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, **80** (1976) 60–64.
45. A. Taherizadeh, A. Harpf, A. Simon, J. Choi, H. Richter, I. Voigt, M. Stelter, *Results in Chemistry*, **4** (2022) 100466–100477.
46. E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **137** (2001) 11–35.
47. J. Li, M. Gao, W. Yan, J. Yu, *Chem. Sci.*, **14** (2023) 1935–1959.
48. S. M. Csicsery, *Pure & Appl. Chem*, **58** (1986) 841–856.
49. E. J. Rosinski, M. K. Rubin, E. P. 0,07370A1, 1983.
50. N. Hikichi, K. Iyoki, Y. Naraki, Y. Yanaba, K. Ohara, T. Okubo, T. Wakihara, *Microporous Mesoporous Mater.*, **284** (2019) 82–89.
51. H. Awala, J.-P. Gibson, R. Retoux, P. Boullay, J.-M. Goupil, V. Valtchev, S. Mintova, *Nat, Mater.*, **14** (2015) 447–451.

52. K. H. Moller, M. Debost, L. Lakiss, S. Kegnaes, S. Mintova, *RSC Adv.*, **10** (2020) 42953–42959.
53. Y. Gu, X. Wang, Z. Qin, S. Mintova, X. Liu, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **306** (2020) 110437–110457.
54. K. Kanie, M. Sakaguchi, F. Muto, M. Horie, M. Nakaya, T. Yokoi, A. Muramatsu, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **19** (2018) 545–553.
55. N. Hikichi, K. Iyoki, Y. Naraki, Y. Yanaba, K. Ohara, T. Okubo, T. Wakihara, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **284** (2019) 82–89.
56. Z. Liu, T. Wakihara, T. Okubo, *Inorg. Chem. Frontiers*, **6** (2019) 14–31.
57. Y. Jiang, H. Qi, J. Wang, X. Sun, C. Lyu, P. Lu, R. Yang, A. Noreen, C. Xing, N. Tsubaki, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61** (2022) 1725–1732.
58. R. P. Townsend, E. N. Coker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **137**, 2001, 467–524.
59. A. Corma, V. Fornes, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature* **396** (1998) 353–356.
60. J. F. Silva, E. D. Ferracine, D. Cardoso, *Appl. Sci.* **8** (2018) 1299.
61. L. E. Burris, M. C. G. Juenger, *Constr. Build. Mater.* **258** (2020) 119988.
62. Y. G. Gol'tsov, L. A. Matkovskaya, V. G. Voloshinets, V. G. Il'in, *Theor. Exp. Chem.* **30** (1995) 290–293.
63. C. Wedientaler, Y. Mao, W. Schmidt, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **142** (2002) 1857–1865.
64. C. Weidentaler, W. Schmidt, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 3811–3820.
65. H. K. Beyer, H. G. Karge, G. Borbély, *Zeolites*, **8** (1988), 79.
66. G. Majano, L. Borchardt, S. Mitchell, V. Valtchev, J. Pérez-Ramírez, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **194** (2014) 106–114.
67. R. J. Taylor, R. S. Drago, J. E. George, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 6610–6615.
68. H. Zhang, J. Zheng, R. Xiao, *Bioresources*, **8** (2013) 5612–5621.
69. F. Klingstedt, K. Arve, K. Eraenen, D. Y. Murzin, *ChemInform*, **37** (2006) 273–282.
70. J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today*, **77** (2003) 419–449.
71. K. C. C. Kharas, H. J. Robota, D. J. Liu, *Appl. Catal. B.*, **13** (1993) 225–237.
72. C. Paolucci, I. Khurana, A. A. Parekh, S. C. Li, A. J. Shih, H. Li, J. R. Di Iorio, J. D. Albarracin-Caballero, A. Yezerets, J. T. Miller, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, W. F. Schneider, R. Gounder, *Science*, **357** (2017) 898–903.
73. S. I. Zones, US patent 4544538, 1985.
74. K. Horie, M. Báron, R. B. Fox, J. He, M. Hess, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kubisa, E. Maréchal, W. Mormann, R. F. T. Stepto, D. Tabak, J. Vohlidal, E. S. Wilks, W. J. Work, *Pure Appl. Chem.*, **76** (2004) 889–906.
75. J. M. Andersen, H. F. Starbuck, *J. Org. Chem.* **86** (2021) 13983–13989.
76. F. Schneider, T. Szuppa, A. Stolle, B. Ondruschka, H. Hopf, *Green Chem.* **11** (2009) 1894–1899.

77. T. Friščić, S. L. Childs, S. A. A. Rizvi, W. Jones, *CrystEngComm* **11** (2009) 418–426.
78. A. D. Katsenis, A. Puškarić, V. Štrukil, C. Mottillo, P. A. Julien, K. Užarević, M.-H. Pham, T.-O. Do, S. A. J. Kimber, P. Lazić, O. Magdysyuk, R. E. Dinnebier, I. Halasz, T. Friščić, *Nat. Commun.*, **6** (2015) 6662–6670.
79. L. Thorndike, *Ambix* **8** (1960) 6–23.
80. P. Baláž, M. Achimovičova, M. Balaž, P. Bilik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. M, Criado, F. Delogu, E. Dutkova, E. Gaffet, F. J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletski, K. Wieczorek-Ciurowa, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7571–7637.
81. http://www.insolidotech.org/ist600.html (datum pristupa: 22.11.2024.)
82. R. R. A. Bolt, J. A. Leitch, A. C. Jones, W. I. Nicholson, D. L. Browne, *Chem. Soc. Rev.* **51** (2022) 4243–4260.
83. A. J. Cummings, F. Ravalico, K. I. S. McColgan-Bannon, O. Eguaogie, P. A. Elliot, M. R. Shannon, I. A. Bermejo, A. Dwyer, A. B. Maginty, J. Mack, J. S. Vyle, *Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acid*, **34** (2015) 361–370.
84. M. Wohlgemuth, M. Mayer, M. Rappen, F. Schmidt, R. Saure, S. Grätz, L. Borchardt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61** (2022), e202212694.
85. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 44–48.
86. T. Friščić, I. Halasz, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, S. A. J. Kimber, V. Honkimäki, R. E. Dinnebier, *Nat. Chem.*, **5** (2013) 66–73.
87. D. Gracin, V. Štrukil, T. Friščić, I. Halasz, K. Užarević, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53** (2014) 6193–6197.
88. V. Chantrain, T. Rensch, W. Pickhardt, S. Grätz, L. Borchardt, *Chem. Eur. J.*, **30** (2023) e202304060.
89. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **423** (2003) 705–714.
90. G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.*, **37** (2008) 191–214.
91. C. J. Kepert, M. J. Rosscinsky, *Chem. Commun.*, (1999) 375–376.
92. M. Klimakow, P. Klobes, A. F. Thünemann, K. Rademann, F. Emmerling, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 5216–5221.
93. M. Hartmann, S. Kunz, D. Himsl, O. Tangemann, *Langmuir*, **24** (2008) 8634–8642.
94. P. Liu, T. Zhao, K. Cai, P. Chen, F. Liu, D.-J. Tao, *Chem. Eng. J.*, **437** (2022) 135364–135369.
95. S. Muratović, V. Martinez, B. Karadeniz, D. Pajić, I. Brekalo, M. Arhangelskis, M. Mazaj, G. Mali, M. Etter, T. Friščić, Y. Krupskaya, V. Kataev, D. Žilić, K. Užarević, *Inorg. Chem.*, **61** (2022) 18181–18192.

96. A. A. Yakovenko, J. H. Reibenspies, N. Bhuvanesh, H.-C. Zhou, *J. Appl. Cryst.*, **46** (2013) 346–353.
97. B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, N. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science*, **291** (2001) 1021–1025.
98. E. Hamzehpoor, F. Effaty, T. H. Borchers, R. S. Stein, D. Wahrhaftig-Lewis, X. Ottenwaelder, T. Friščić, D. F. Perepichka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2024) e202404539.
99. S. Hutsch, A. Leonard, S. Grätz, M. V. Höfler, T. Gutmann, L. Borchardt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **63** (2024) e202403649.
100. A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keefe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, **310** (2005) 1166–1170.
101. Y. Zhang, R. Liang, B. A. Atterberry, F. Li, R. J. Staples, J. Zhang, J. Samanta, A. J. Rossini, C. Ke, *J. Am. Chem. Soc.*, **146** (2024) 15525–15537.
102. T. D. Bennet, Y. Yue, P. Li, A. Qiao, H. Tao, N. G. Greaves, T. Richards, G. I. Lampronti, S. A. T. Redfern, F. Blanc, O. K. Farha, J. T. Hupp, A. K. Cheetham, D. A. Keen, *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (2016) 3484–3492.
103. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Coté, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **103** (2006) 10186–10191.
104. A. D. Katsenis, A. Puškarić, V. Štrukil, C. Mottillo, P. A. Julien, K. Užarević, M.-H.Pham, T.-O. Do, S. A. J. Kimber, P. Lazić, O. Magdysyuk, R. E. Dinnebier, I. Halasz, T. Friščić, *Nat. Commun.*, **6** (2015) 6662–6670.
105. D. N. Rainer, R. E. Morris, *Dalton Trans.*, **26** (2021) 8995–9009.
106. L. Ren, Q. Wu, C. Yang, L. Zhu, C. Li, P. Zhang, H. Zhang, X. Meng, F.-S. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 15173–15176.
107. V. Pashkova, K. Mlekodaj, P. Klein, L. Brabec, R. Zouzelka, J. Rathousky, V. Tokarova, J. Dedecek, *Chem. Eur. J.*, **25** (2019) 12068–12073.
108. C. Hammond, S. Conrad, I. Hermans, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (2012) 11736–11739.
109. C. Hammond, D. Padovan, A. Al-Nayili, P. P. Wells, E. K. Gibson, N. Dimitratos, *ChemCatChem*, **7** (2015) 3322–3331.
110. C. Kosanović, J. Bronić, B. Subotić, I. Smit, M. Stubičar, A. Tonejc, T. Yamamoto, *Zeolites*, **13** (1993) 261–268.
111. P. A. Zielinski, A. Van Neste, D. B. Akolekar, S. Kaliaguine, *Microporous Mater.*, **5** (1995) 123–133.
112. C. Anand, Y. Yamaguchi, Z. Liu, S. Ibe, S. P. Elangovan, T. Ishii, T. Ishikawa, A. Endo, T. Okubo, T. Wakihara, *Sci. Rep.*, **6** (2016) 29210.

113. Z. Liu, N. Nomura, D. Nishioka, Y. Hotta, T. Matsuo, K. Oshima, Y. Yanaba, T. Yoshikawa, K. Ohara, S. Kohara, T: Takewaki, T. Okubo, T. Wakihara, *Chem. Commun.*, **51** (2015) 12567–12570.
114. J. Zhu, Z. Liu, A. Endo, Y. Yanaba, T. Yoshikawa, T. Wakihara, T. Okubo, *CrystEngComm*, **19** (2017) 632–640.
115. A. Chokkalingam, K. Iyoki, N. Hoshikawa, H. Onozuka, W. Chaikittisilp, S. Tsutsuminai, T. Takewaki, T. Wakihara. T. Okubo, *React. Chem. Eng.*, **5** (2020) 2260–2266.
116. S. Inagaki, K. Sato, S. Hayahi, J. Tatami, Y. Kubota, T. Wakihara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 4488–4493.
117. E. Petrović Hađar, *Sinteza i karaterizacija jodidnih kompleksa prijelaznih metala pripravljenih mehanokemijskom sintezom u šupljinama zeolita strukturnog tipa FAU*, Diplomski rad, 2024.
118. D. M. Baier, C. Spula, S. Fanentisch, S. Grätz, L. Borchardt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (2023) e202218719.
119. C. Spula, V. Becker, G. Talajić, S. Grätz, K. Užarević, L. Borchardt, *ChemSusChem*, (2024) e202401022.
120. I. Brekalo, V. Martinez, B. Karadeniz, P. Orešković, D. Drapanauskaite, H. Vriesema, R. Stenkes, M. Etter, I. Dejanović, J. Blatrusaitis, K. Užarević, *ACS Sust. Chem. Eng.*, **10** (2022) 6743–6754.
121. J. Alić, T. Stolar, Z. Štefanić, K. Užarević, M. Šekutor, *ACS Sust. Chem. Eng.*, **11** (2023) 617–624.
122. K. S. Suslick, *The Chemistry of Ultrasound, the Yearbook of Science and the Future*, Encycl. Br., Chicago, 1994., str. 138-155.
123. A. Weissler, I. Pecht, M. Anbar, *Science*, **150** (1965) 1288–1289.
124. F. G. Aerstin, K. D. Timmerhaus, H. S. Fogler, *Aiche J.*, **13** (1967) 453–456.
125. https://www.allendale-ultrasonics.co.uk/ultrasonic-cleaners/benchtop-ultrasonic-cleaners/cavitek-ultrasonic-cleaners/3-litre-digital-ultrasonic-cleaner-cavitek-professional-100w (datum pristupa: 27.11.2024.)
126. P. R. Gogate, A. L. Prajapat, *Ultrason. Sonochem*, **27** (2015) 480–494.
127. L. H. Thompson, L. K. Daraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38** (1999) 1215–1249.
128. H. B. Ammar, M. Chtourou, M. H. Frikha, M. Trabelsi, *Ultrason. Sonochem.*, **22** (2015) 522–529.
129. N. Gharat, V. K. Rathod, *Ultrason. Sonochem.*, **20** (2013) 900–905.
130. K. O. Ulgen, B. Ozbek, *Process Biochem.*, **35** (2000) 1037–1043.
131. A. N. Nikolopoulos, O. Igglessi-Markopoulou, N. Papayannakos, *Ultrason. Sonochem.*, **11** (2004) 183–186.

132. M. F. Mady, A. A. El-Kateb, I. F. Zeid, K. B. Jorgensen, *Ultrason. Sonochem.*, **2013** (2013) 30–33.
133. G. Gao, Y. Han, Z. H. Zhang, *ChemistrySelect*, **2** (2017) 11561–11564.
134. D.-A. Yang, H.-Y. Cho, J. Kim, S.-T. Yang, W.-S. Ahn, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 6465–6473.
135. W. J. Son, J. Kim, J. Kim, W. S. Ahn, *Chem. Commun.*, (2008) 3642–3644.
136. C. Vaitsis, H. Soukouni, C. Argirusis, *Ultrason. Sonochem.*, **52** (2019) 106–119.
137. M. Gharib, V. Safarifard, A. Morsali, *Ultrason. Sonochem.*, **42** (2018) 112–118.
138. V. Safarifard, S. Rodriguez-Hermida, V. Guillerm, I. Imaz, M. Bigdeli, A. Azhdari Tehrani, J. Juanhuix, A. Morsali, M. E. Casco, J. Silvestre-Albero, E. V. Ramos-Fernandez, D. Maspoch, *Cryst. Growth Des.*, **16** (2016) 6016–6023.
139. W. Zhao, P. Yan, H. Yang, M. Bahri, A. M. James, H. Chem, L. Liu, B. Li, Z. Pang, R. Clowes, N. D. Browning, J. W. Ward, Y. Wu, A. I. Cooper, *Nat. Synth*., **1** (2022) 87–95.
140. K. Geng, T. He, R. Liu, S. Dalapati, K. Tian Tan, Z. Li, S. Tao, Y. Gong, Q. Jiang, D. Jiang, *Chem. Rev.*, **120** (2020) 8814–8933.
141. H.-Y. Cho, J. Kim, S.-N. Kim, W.S. Ahn, *Microporous Mesoporous Mater.*, **169** (2013) 180–184.
142. S. Nalesso, G. Varlet, M. J. Bussemaker, R. P. Sear, M. Hodnett, R. Monteagudo-Oliván, V. Sebastian, J. Coronas, J. Lee, *Ultrason. Sonochem.*, **76** (2021) 105616–105654.
143. B. Seoane, J. M. Zamaro, C. Tellez, J. Coronas, *CrystEngComm*, **14** (2012) 3103–3107.
144. P. Zhao, T. D: Bennet, N. P. M. Casati, G. I. Lampronti, S. A. Moggach, S. A. T. Redfern, *Dalton Trans.*, **44** (2015) 4498–4503.
145. H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Nat. Mater.*, **6** (2007) 501–506.
146. S. Askari, S. Miar Alipour, R. Halladj, M. H. D. A. Farahani, *J. Porous Mater.*, **20** (2013) 285–302.
147. S. Askari, R. Halladj, *Ultrason. Sonochem.*, **19** (2012) 554–559.
148. Y. Wu, X. Ren, J. Wang, *Microporous Mesoporous Mater*. **116** (2008) 386–393.
149. A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, **15** (1995) 2–8.
150. I. Güray, J. Warzywoda, N. Bac, A. Sacco Jr, *Microporous Mesoporous Mater*. **31** (1999) 241–251.
151. N. Kumar, O. V. Masloboischikova, L. M. Kustov, T. Heikkilä, T: Salmi, D. Yu. Murzin, *Ultason. Sonochem.*, **14** (2007) 122–130.
152. E.-P. Ng, H. Awala, J.-P. Ghoy, A. Vicente, T. Chuan Ling, Y. Hau Ng, S. Mintova, F. Adam, *Mater. Chem. Phys.*, **159** (2015) 38–45.
153. T. Farias, L. C. de Menorvál, O. Picazo, R. Jordán, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **792** (2017) 12032–12041.

154. R. M. Dewes, H. Ramirez Mendoza, M. Valdez Lancinha Pereira, C. Lutz, T. Van Gerven, *Ultrason. Sonochem.*, **82** (2022) 105909–105932.
155. R. W. Thompson, M. J. Huber, *J. Cryst. Gr.*, **56** (1982) 711.
156. N. Jakupec, K. J. Ardila-Fierro, V. Martinez, I. Halasz, J. Volavšek, G. Algara-Siller, M. Etter, V. Valtchev, K. Užarević, A. Palčić, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **12** (2024) 5220–5228.
157. Y. Chen, R. Zhu, G. Chen, M. Zhao, M. Ju, R. Cai, J. Gao, M. Hong, S. Yang, *Chem. Eng. J.*, **497** (2024) 154727–154738.
158. K. H. Moller, M. Debost, L. Lakiss, S. Kegnaes, S. Mintova, *RSC Adv.*, **10** (2020) 42953–42959.
159. L. Van Tendeloo, W. Wangermez, A. Vandekerkhove, T. Willhammar, S. Bals, A. Maes, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock, E. Breaynaert, *Chem. Mater.*, **29** (2016) 629–638.
160. G. T. M. Kadja, I. R. Kadir, A T. N. Fajar, V. Suendo, R. R. Mukti, *RSC Adv*., **10** (2020) 5304–5315.
161. C. Weidenthaler, Y. Mao, W. Schmidt, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **142** (2002) 1857–1864.

§ 8. DODATAK

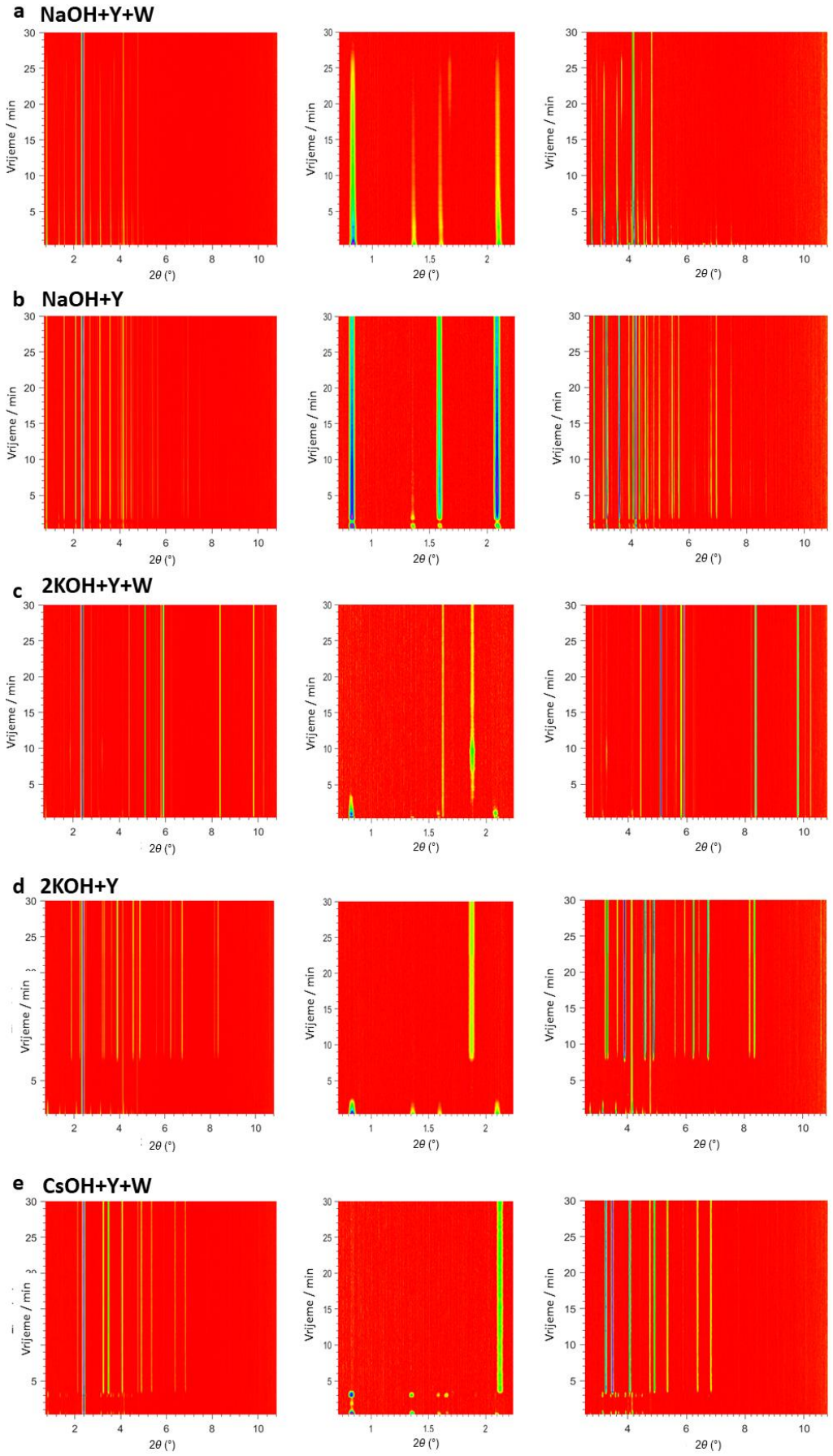
Tablica D1. Pregled molarno oksidnih omjera reakcijskih smjesa koje su sadržavale RbOH i tetrametilamonijev hidroksid (TMAOH) i produkti dobiveni mljevenjem na 110 °C ili u peći na 110 °C bez mjevenja (Ref- uzorci). Dobiveno u sklopu prvog dijela istraživanja u poglavlju 4.1. Molarno oksidna kompozicija početnog zeolita Y je 1 SiO_2 : 0,2 Al_2O_3 : 0,2 Na_2O : 1,4 H_2O; $D_{(N0,5)}$= 0,767 µm; $D_{(V0,5)}$= 4,118 µm; Si/Al = 2,4,

Uzorak	SiO_2	H_2O_B[a]	H_2O_A[b]	H_2O_T[c]	M_2O	Vrijeme (min)	Produkt	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{mic} ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3\ g^{-1}$)	$D_{(N0,5)}$ (µm)	$D_{(V0,5)}$ (µm)	Si/Al
					TMA_2O								
TMA−W−120	1	1,00	2,74	5,14	0,2	120	ANA+FAU+GIS				0,182	0,458	-
Ref−TMA−W−120	1	1,00	2,74	5,14	0,2	120	FAU				0,783	2,582	2,63
TMA−120	1	1,00	-	2,40	0,2	120	ANA+FAU+CAN	661	0,278	0,048	0,179	0,798	-
Ref−TMA−120	1	1,00	-	2,40	0,2	120	FAU				0,724	1,747	1,90
					Rb_2O								
Rb−W−30	1	0,71	2,74	4,85	0,2	30	FAU+MER	31	0,004	0,035	0,170	0,245	1,93
Ref−Rb−W−30	1	0,71	2,74	4,85	0,2	30	FAU+MER				0,544	1,783	1,86
Rb−30	1	0,71	-	2,11	0,2	30	FAU+*				0,642	4,429	-
Ref−Rb−30	1	0,71	-	2,11	0,2	30	FAU+MER				0,730	3,366	2,50

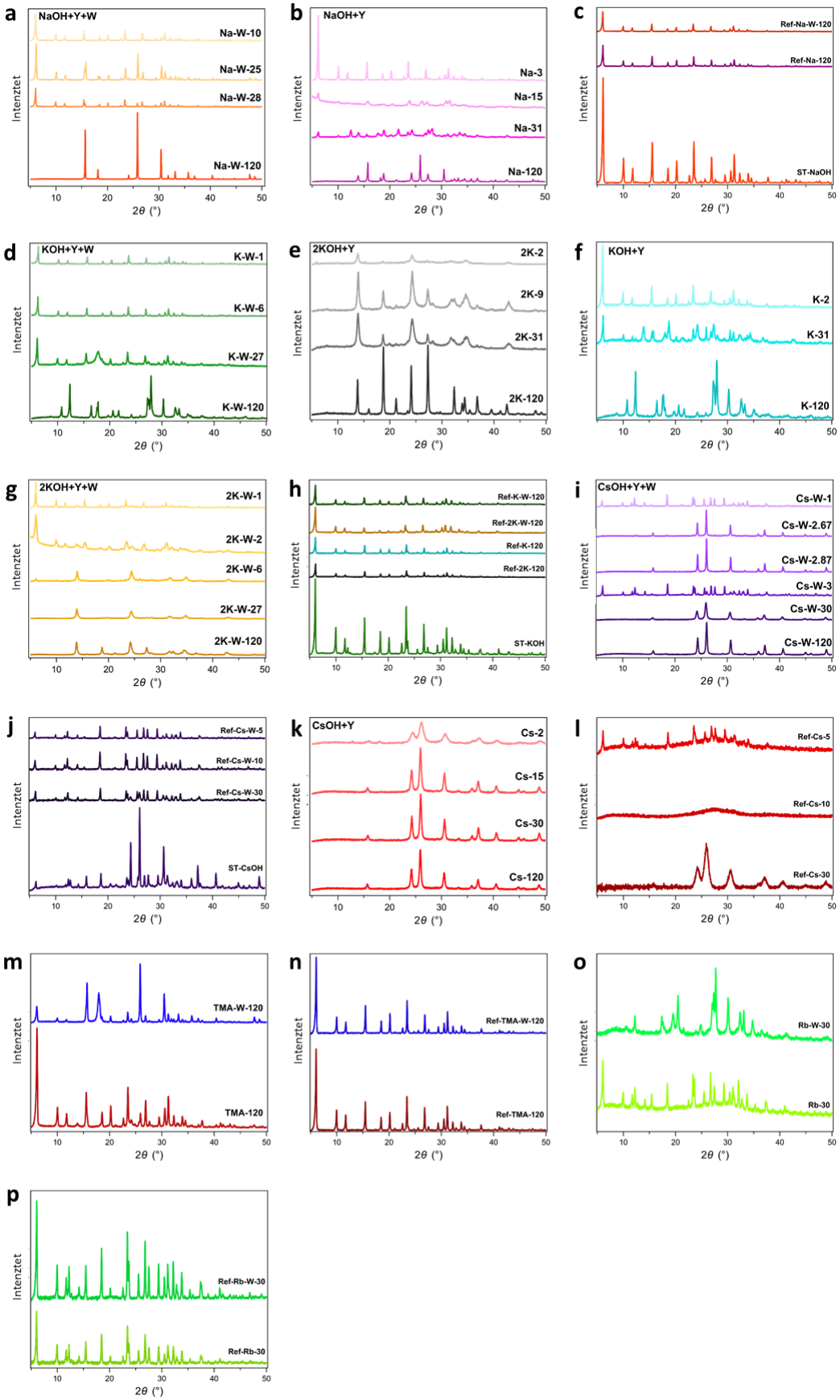
[a] – količina vode u hidroksidu; [b] – količina dodane vode u reakcijsku smjesu; [c] – ukupna količina vode u reakcijskoj smjesi.

Tablica D2. Usporedba potrošne električne energije. Vrijednost za ST− reakcije je interpolirana iz 48−satne reakcije.

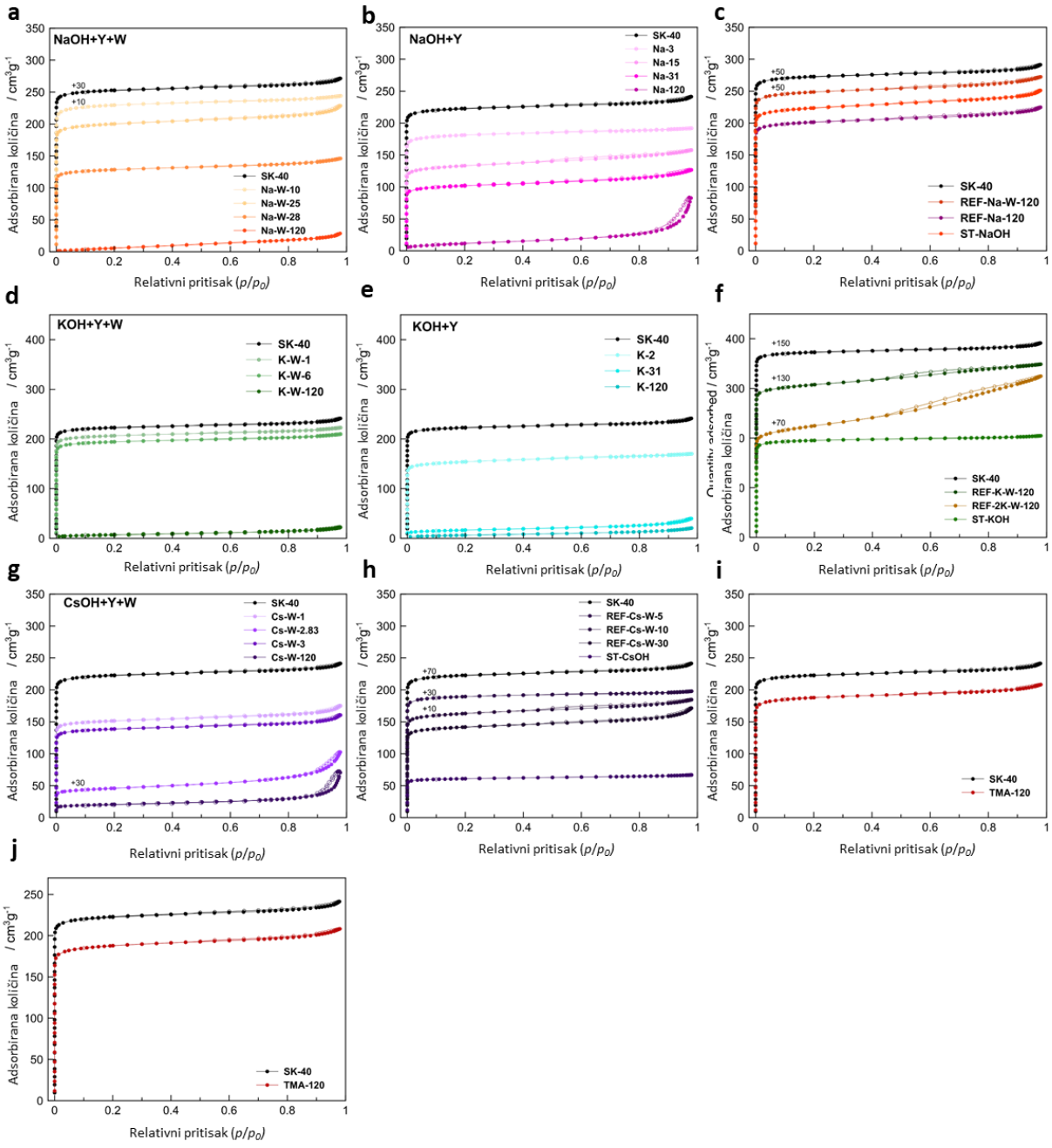
Tip reakcije	Potrošena električna energija (kWh) unutar 120 minuta
Mehanokemijska	0,14
Ref−	0,27
ST−	0,58


a NaOH+Y+W
b NaOH+Y
c 2KOH+Y+W
d 2KOH+Y
e CsOH+Y+W
Vrijeme / min
2θ (°)

Slika D1. Vodopadni dijagrami dobiveni iz *in situ* PXRD podataka reakcijskih smjesa mljevenih na 110 °C u sklopu poglavlja 4.1., Ukupni rasponi i detalji 0−2,5° 2θ i 3−11° 2θ mjereni sinkrotronskim zračenjem (λ = 0,207 Å), **a**, 1 SiO_2 : 0,2 Al_2O_3 : 0,4 Na_2O : 4,37 H_2O, **b**, 1 SiO_2 : 0,2 Al_2O_3 : 0,4 Na_2O : 1,63 H_2O, **c**, 1 SiO_2 : 0,2 Al_2O_3 : 0,2 Na_2O : 0,4 K_2O : 4,85 H_2O, **d**, 1 SiO_2 : 0,2 Al_2O_3 : 0,2 Na_2O : 0,4 K_2O : 2,11 H_2O, **e**, 1 SiO_2 : 0,2 Al_2O_3 : 0,2 Na_2O : 0,2 Cs_2O : 4,94 H_2O, Stalne linije na 2,5°, 4,2° and 4,8° 2θ pripadaju PFA materijalu od kojeg su napravljene posudice za mljevenje.

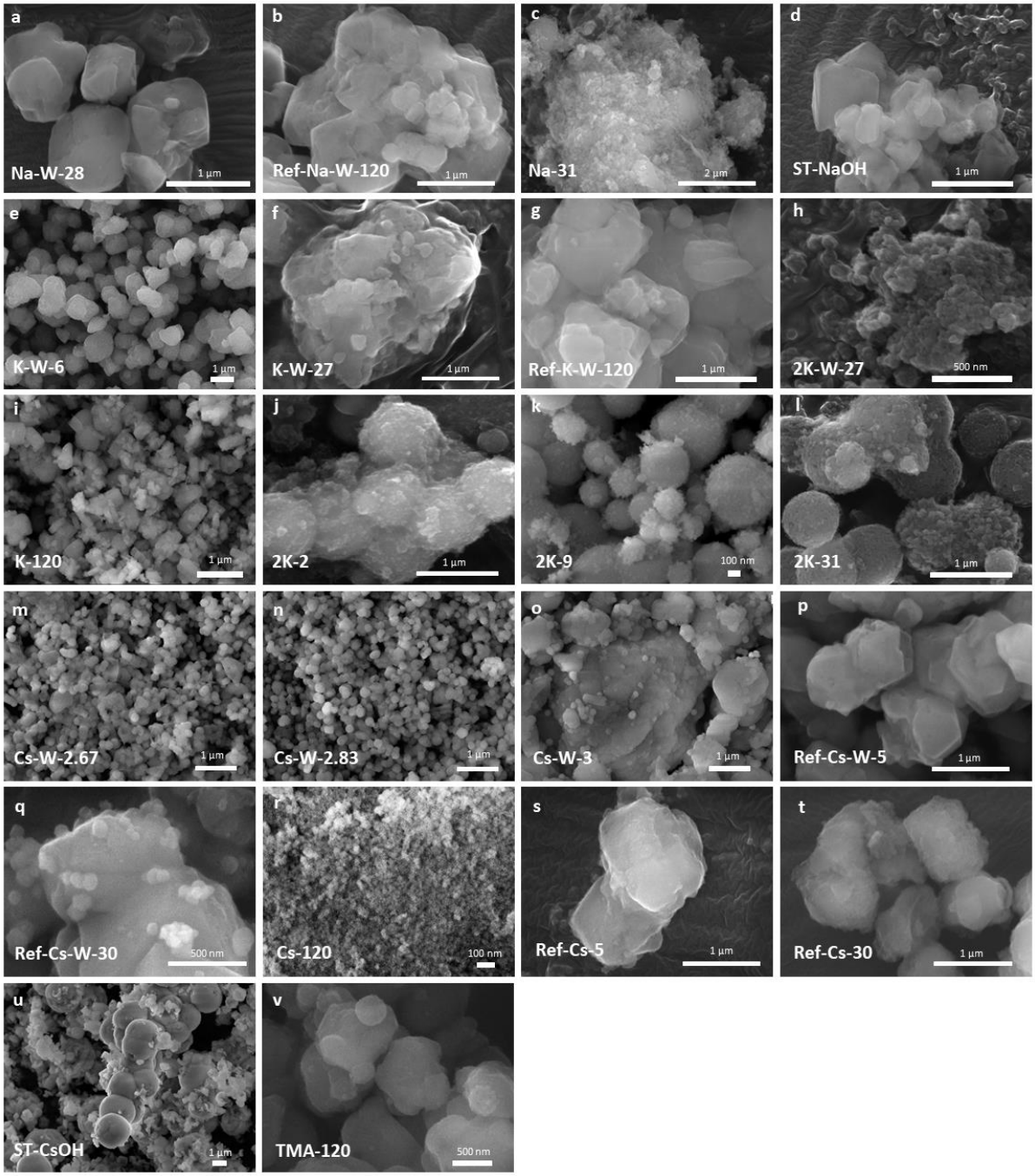

a
NaOH+Y+W
Na-W-10
Na-W-25
Na-W-28
Na-W-120
b
NaOH+Y
Na-3
Na-15
Na-31
Na-120
c
Ref-Na-W-120
Ref-Na-120
ST-NaOH
d
KOH+Y+W
K-W-1
K-W-6
K-W-27
K-W-120
e
2KOH+Y
2K-2
2K-9
2K-31
2K-120
f
KOH+Y
K-2
K-31
K-120
g
2KOH+Y+W
2K-W-1
2K-W-2
2K-W-6
2K-W-27
2K-W-120
h
Ref-K-W-120
Ref-2K-W-120
Ref-K-120
Ref-2K-120
ST-KOH
i
CsOH+Y+W
Cs-W-1
Cs-W-2.67
Cs-W-2.87
Cs-W-3
Cs-W-30
Cs-W-120
j
Ref-Cs-W-5
Ref-Cs-W-10
Ref-Cs-W-30
ST-CsOH
k
CsOH+Y
Cs-2
Cs-15
Cs-30
Cs-120
l
Ref-Cs-5
Ref-Cs-10
Ref-Cs-30
m
TMA-W-120
TMA-120
n
Ref-TMA-W-120
Ref-TMA-120
o
Rb-W-30
Rb-30
p
Ref-Rb-W-30
Ref-Rb-30
Intenztet
2θ (°)

Slika D2. *Ex situ* PXRD podaci serija uzoraka proučavanih u poglavlju 4.1. **a−c**, smjese koje su sadržavale NaOH, **d−h**, smjese koje su sadržavale KOH, **i−l** smjese koje su sadržavale CsOH, **m,n** smjese koje su sadržavale TMAOH, **o,p** smjese koje su sadržavale RbOH.

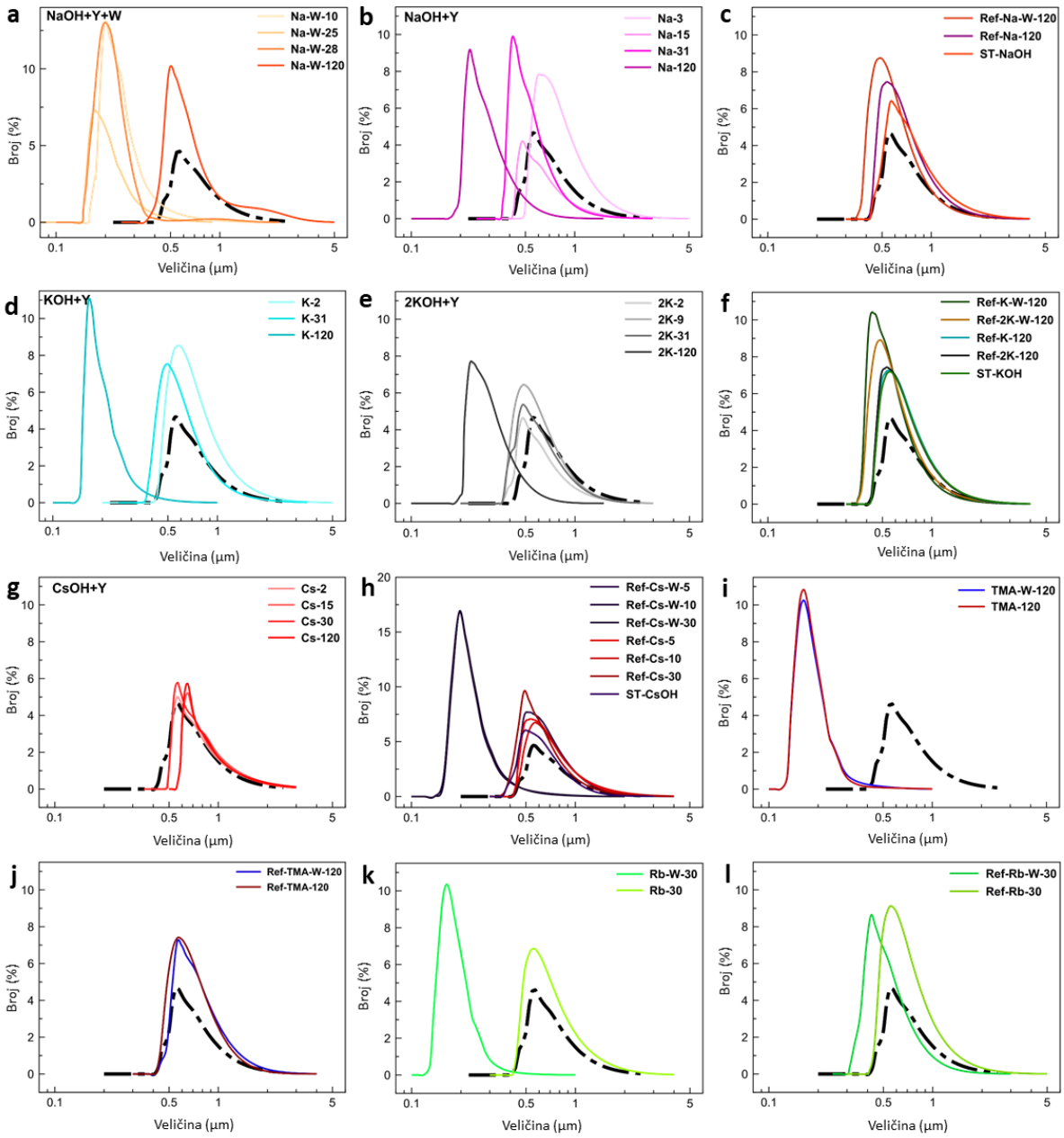


Slika D3. N_2 adsorpcijsko−desorpcijske izoterme izabranih serija uzoraka iz poglavlja 4.1. SK−40 je oznaka početnog materijala. **a−c**, smjese koje su sadržavale NaOH. **d−f**, smjese koje su sadržavale KOH. **g, h,** smjese koje su sadržavale CsOH. **i,** smjesa koja je sadržavale RbOH. **j**, smjesa koja je sadržavala TMAOH.

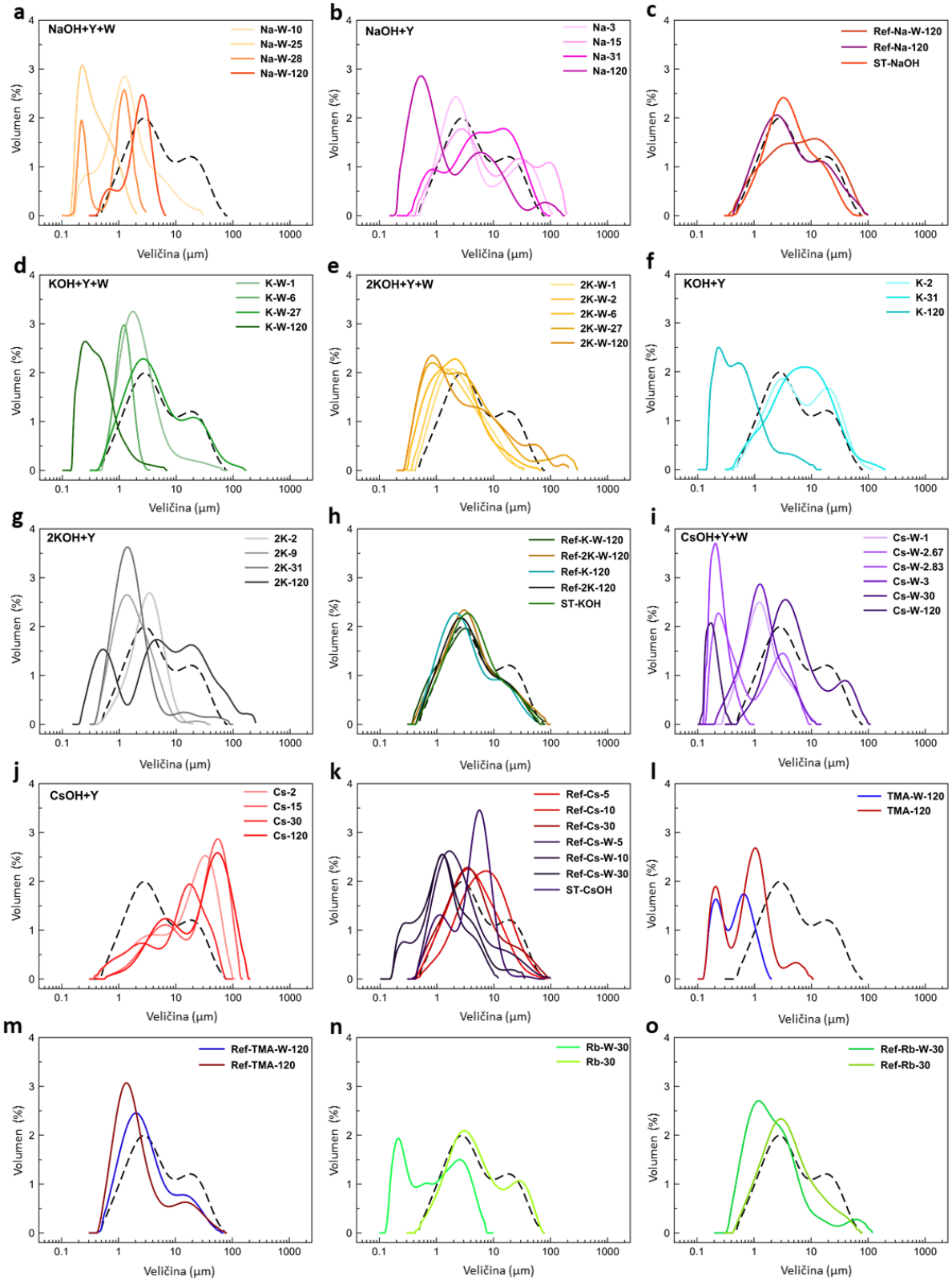
Slika D5. Posudice za mljevenje korištene za *in situ* PXRD mjerenja. Umetak je izrađen od teflona ili PFA, a vanjska čahura od aluminija. U vanjskoj su čahuri izrezani prozori kako bi se omogućio prolaz sinkrotronske zrake kroz posudicu.



Slika D5. SEM slike odabranih uzoraka iz poglavlja 4.1. Prahovi dobiveni mljevenjem na 110 °C ili grijanjem u peći. **a−d**, smjese koje su sadržavale NaOH. **e−l**, smjese koje su sadržavale KOH. **m−u** smjese koje su sadržavale CsOH. **v**, smjesa koja je sadržavala TMAOH.

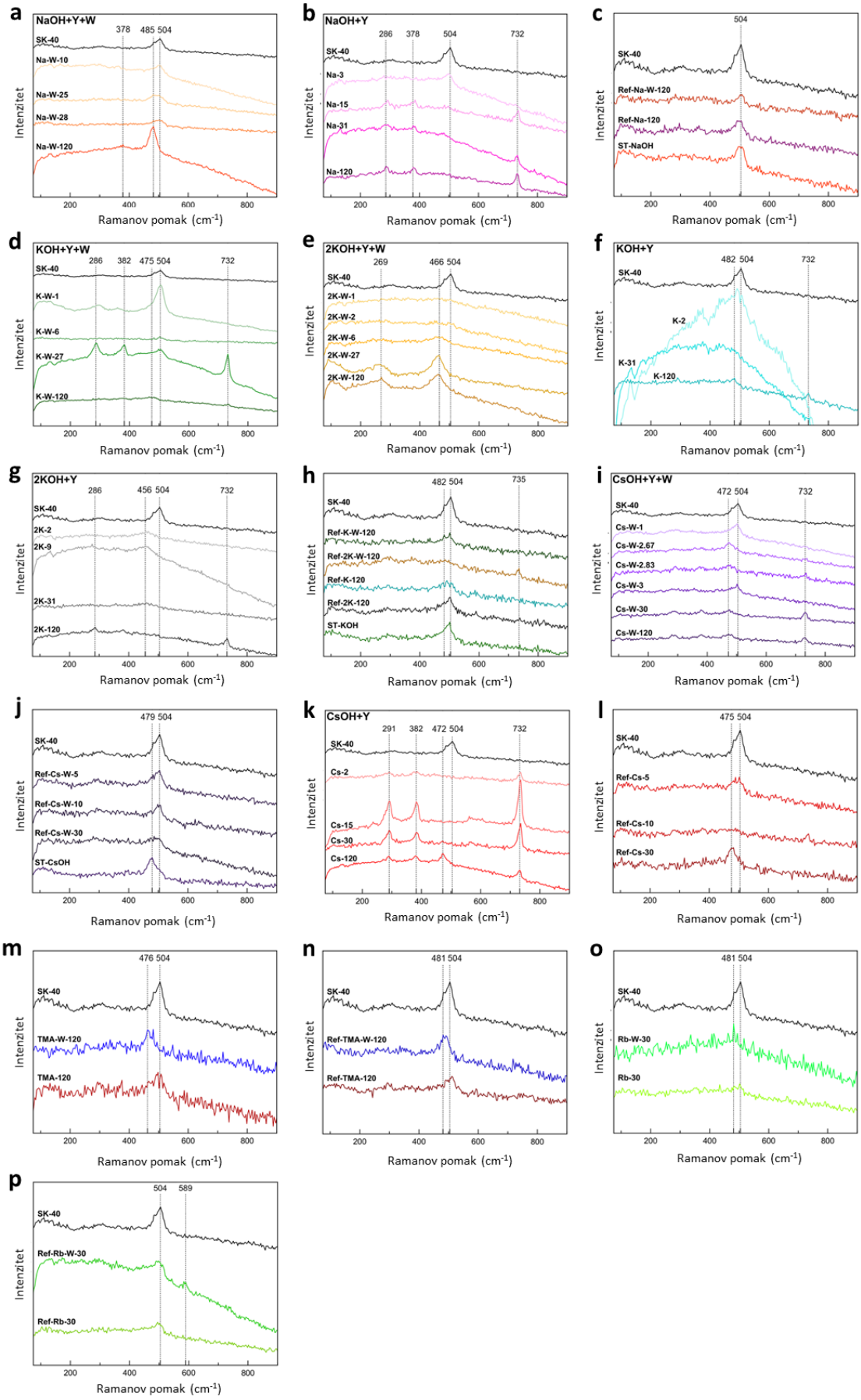


Slika D6. PSD krivulje broja izabranih serija uzoraka iz poglavlja 4.1. Početni zeolit Y označen je crnom iscrtkanom linijom. **a–c**, smjese koje su sadržavale NaOH. **d–f**, smjese koje su sadržavale KOH **g, h**, smjese koje su sadržavale CsOH. **i, j**, smjese koje su sadržavale TMAOH. **k, l**, smjese koje su sadržavale RbOH.

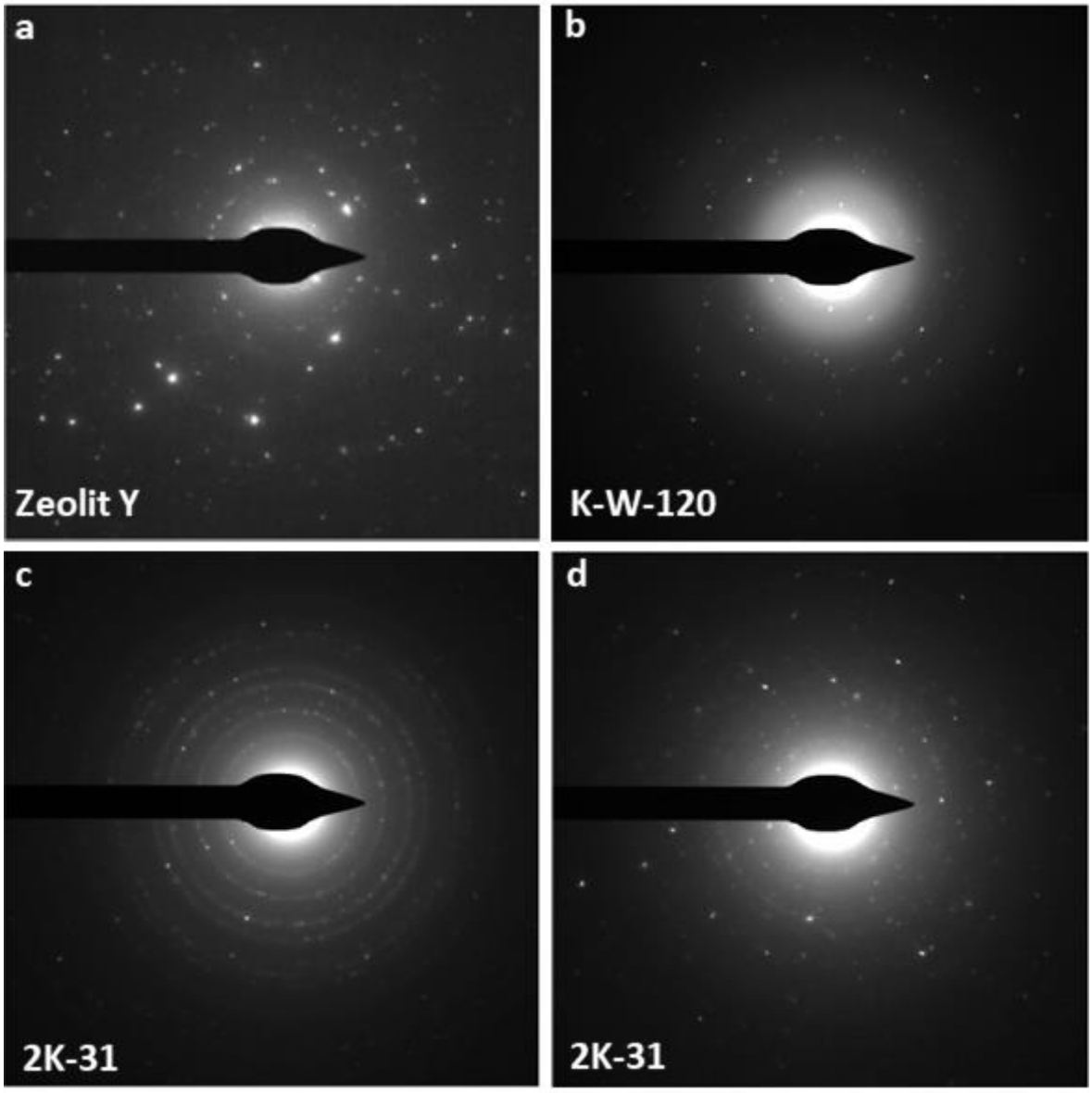


Slika D7. PSD krivulje volumena izabranih serija uzoraka iz poglavlja 4.1. Početni zeolit Y označen je crnom iscrtkanom linijom. **a–c**, smjese koje su sadržavale NaOH. **d–h**, smjese koje

su sadržavale KOH. **i−k** smjese koje su sadržavale CsOH. **l, m**, smjese koje su sadržavale TMAOH. **n, o**, smjese koje su sadržavale RbOH.


a
NaOH+Y+W
SK-40
Na-W-10
Na-W-25
Na-W-28
Na-W-120
378 485 504
b
NaOH+Y
SK-40
Na-3
Na-15
Na-31
Na-120
286 378 504 732
c
SK-40
Ref-Na-W-120
Ref-Na-120
ST-NaOH
504
d
KOH+Y+W
SK-40
K-W-1
K-W-6
K-W-27
K-W-120
286 382 475 504 732
e
2KOH+Y+W
SK-40
2K-W-1
2K-W-2
2K-W-6
2K-W-27
2K-W-120
269 466 504
f
KOH+Y
SK-40
K-2
K-31
K-120
482 504 732
g
2KOH+Y
SK-40
2K-2
2K-9
2K-31
2K-120
286 456 504 732
h
SK-40
Ref-K-W-120
Ref-2K-W-120
Ref-K-120
Ref-2K-120
ST-KOH
482 504 735
i
CsOH+Y+W
SK-40
Cs-W-1
Cs-W-2.67
Cs-W-2.83
Cs-W-3
Cs-W-30
Cs-W-120
472 504 732
j
SK-40
Ref-Cs-W-5
Ref-Cs-W-10
Ref-Cs-W-30
ST-CsOH
479 504
k
CsOH+Y
SK-40
Cs-2
Cs-15
Cs-30
Cs-120
291 382 472 504 732
l
SK-40
Ref-Cs-5
Ref-Cs-10
Ref-Cs-30
475 504
m
SK-40
TMA-W-120
TMA-120
476 504
n
SK-40
Ref-TMA-W-120
Ref-TMA-120
481 504
o
SK-40
Rb-W-30
Rb-30
481 504
p
SK-40
Ref-Rb-W-30
Ref-Rb-30
504 589
Intenzitet
Ramanov pomak (cm-1)
200 400 600 800

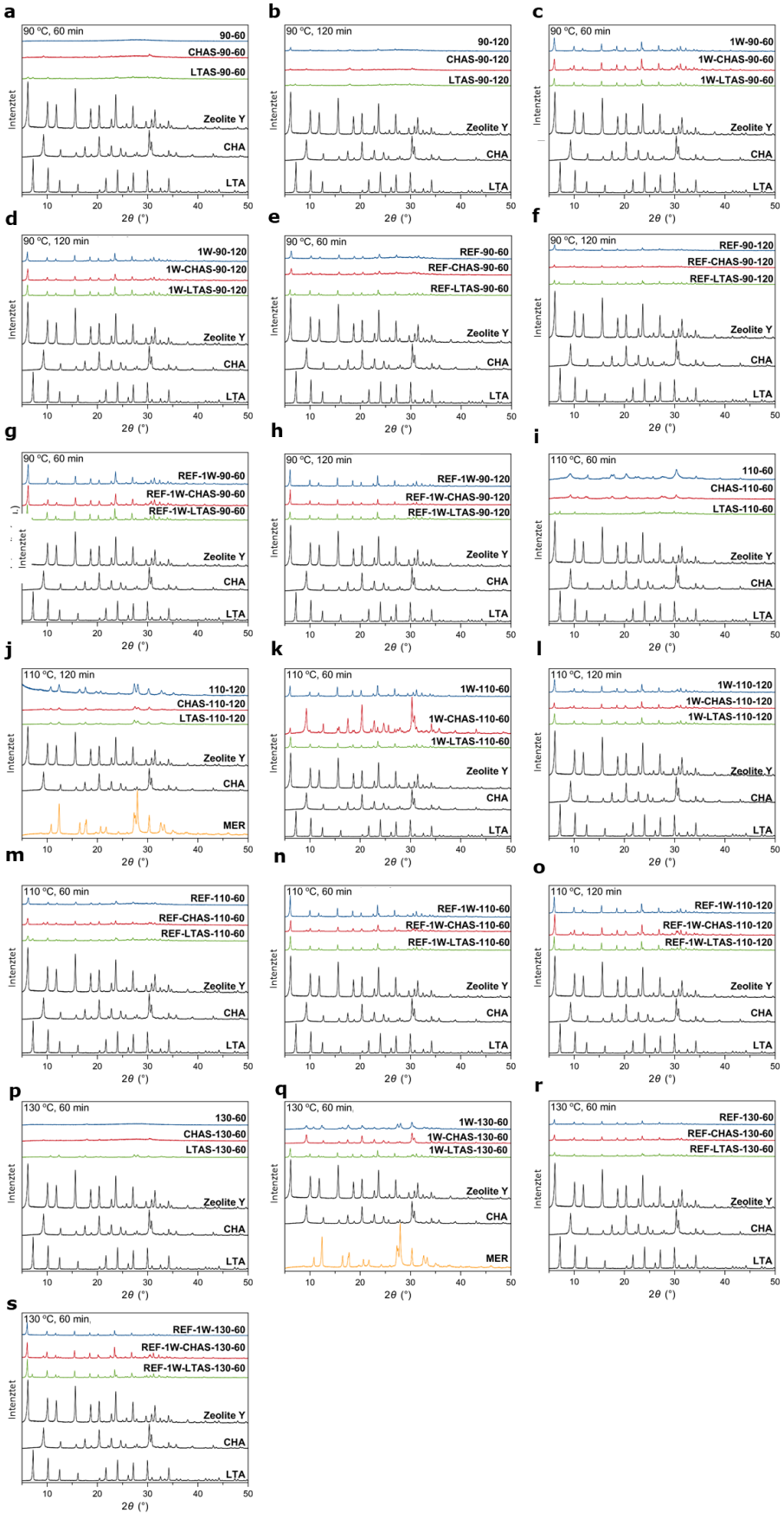
Slika D8. Ramanovi spektri izabranih serija uzoraka iz poglavlja 4.1. SK−40 je oznaka početnog materijala. **a−c**, smjese koje su sadržavale NaOH. **d−h**, smjese koje su sadržavale KOH. **i−l** smjese koje su sadržavale CsOH. **m**, **n**, smjese koje su sadržavale TMAOH. **o**, **p**, smjese koje su sadržavale RbOH.



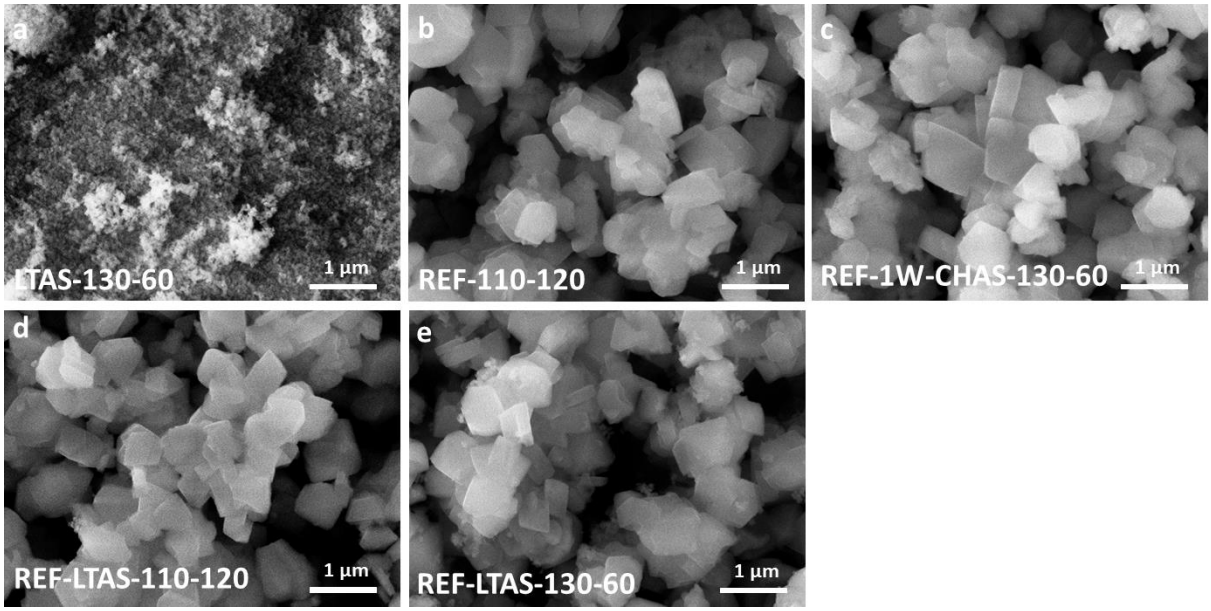
Slika D9. Slike elektronske difrakcije odabranih uzoraka iz poglavlja 4.1. **a**, Početni zeolit Y, **b−d**, uzorci dobiveni mljevenjem na 110 °C.

Tablica D3. Karakteristični difrakcijski maksimumi faza dobivenih u poglavlju 4.2. temeljem kojih su izračunati relativni udjeli.

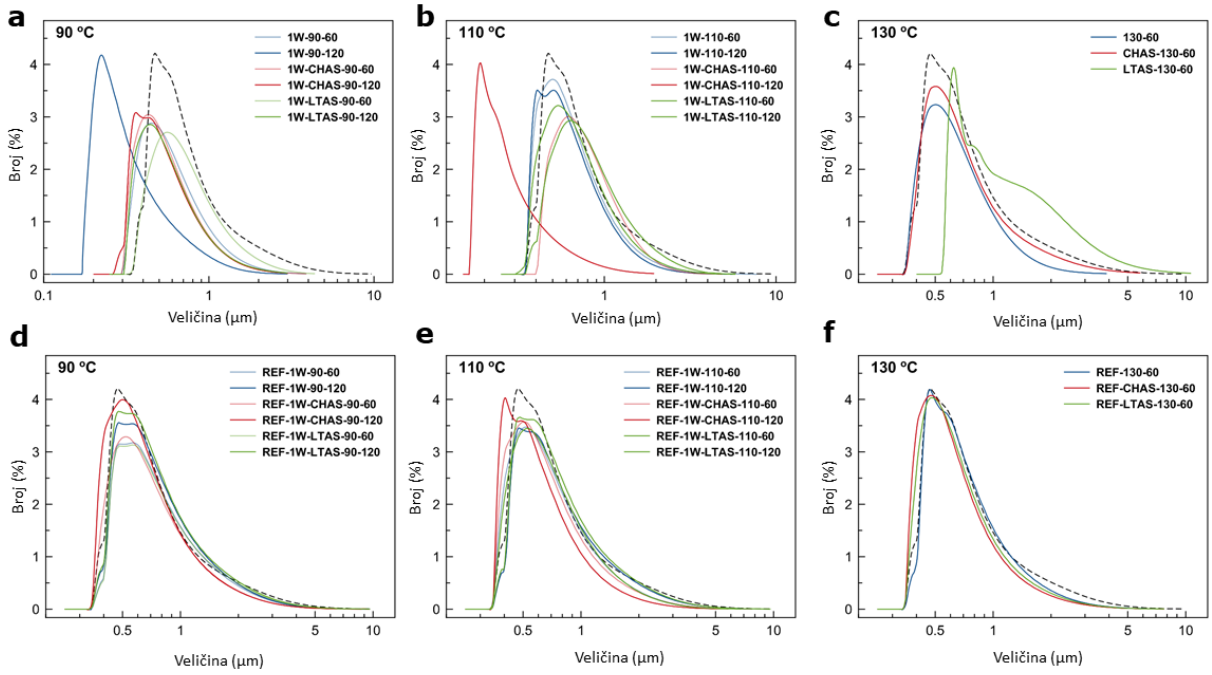
	FAU	MER	CHA	LTA	amorf
2θ pikovi (°)	6,24	10,82	9,23	7,25	24,42
	11,84	12,41	12,65	10,24	29,36
	15,69	27,99	20,32	16,17	31,12


a
90 °C, 60 min
90-60
CHAS-90-60
LTAS-90-60
b
90 °C, 120 min
90-120
CHAS-90-120
LTAS-90-120
c
90 °C, 60 min
1W-90-60
1W-CHAS-90-60
1W-LTAS-90-60
d
90 °C, 120 min
1W-90-120
1W-CHAS-90-120
1W-LTAS-90-120
e
90 °C, 60 min
REF-90-60
REF-CHAS-90-60
REF-LTAS-90-60
f
90 °C, 120 min
REF-90-120
REF-CHAS-90-120
REF-LTAS-90-120
g
90 °C, 60 min
REF-1W-90-60
REF-1W-CHAS-90-60
REF-1W-LTAS-90-60
h
90 °C, 120 min
REF-1W-90-120
REF-1W-CHAS-90-120
REF-1W-LTAS-90-120
i
110 °C, 60 min
110-60
CHAS-110-60
LTAS-110-60
j
110 °C, 120 min
110-120
CHAS-110-120
LTAS-110-120
k
110 °C, 60 min
1W-110-60
1W-CHAS-110-60
1W-LTAS-110-60
l
110 °C, 120 min
1W-110-120
1W-CHAS-110-120
1W-LTAS-110-120
m
110 °C, 60 min
REF-110-60
REF-CHAS-110-60
REF-LTAS-110-60
n
110 °C, 60 min
REF-1W-110-60
REF-1W-CHAS-110-60
REF-1W-LTAS-110-60
o
110 °C, 120 min
REF-1W-110-120
REF-1W-CHAS-110-120
REF-1W-LTAS-110-120
p
130 °C, 60 min
130-60
CHAS-130-60
LTAS-130-60
q
130 °C, 60 min
1W-130-60
1W-CHAS-130-60
1W-LTAS-130-60
r
130 °C, 60 min
REF-130-60
REF-CHAS-130-60
REF-LTAS-130-60
s
130 °C, 60 min
REF-1W-130-60
REF-1W-CHAS-130-60
REF-1W-LTAS-130-60
Zeolite Y
CHA
LTA
MER
Intenztet
2θ (°)

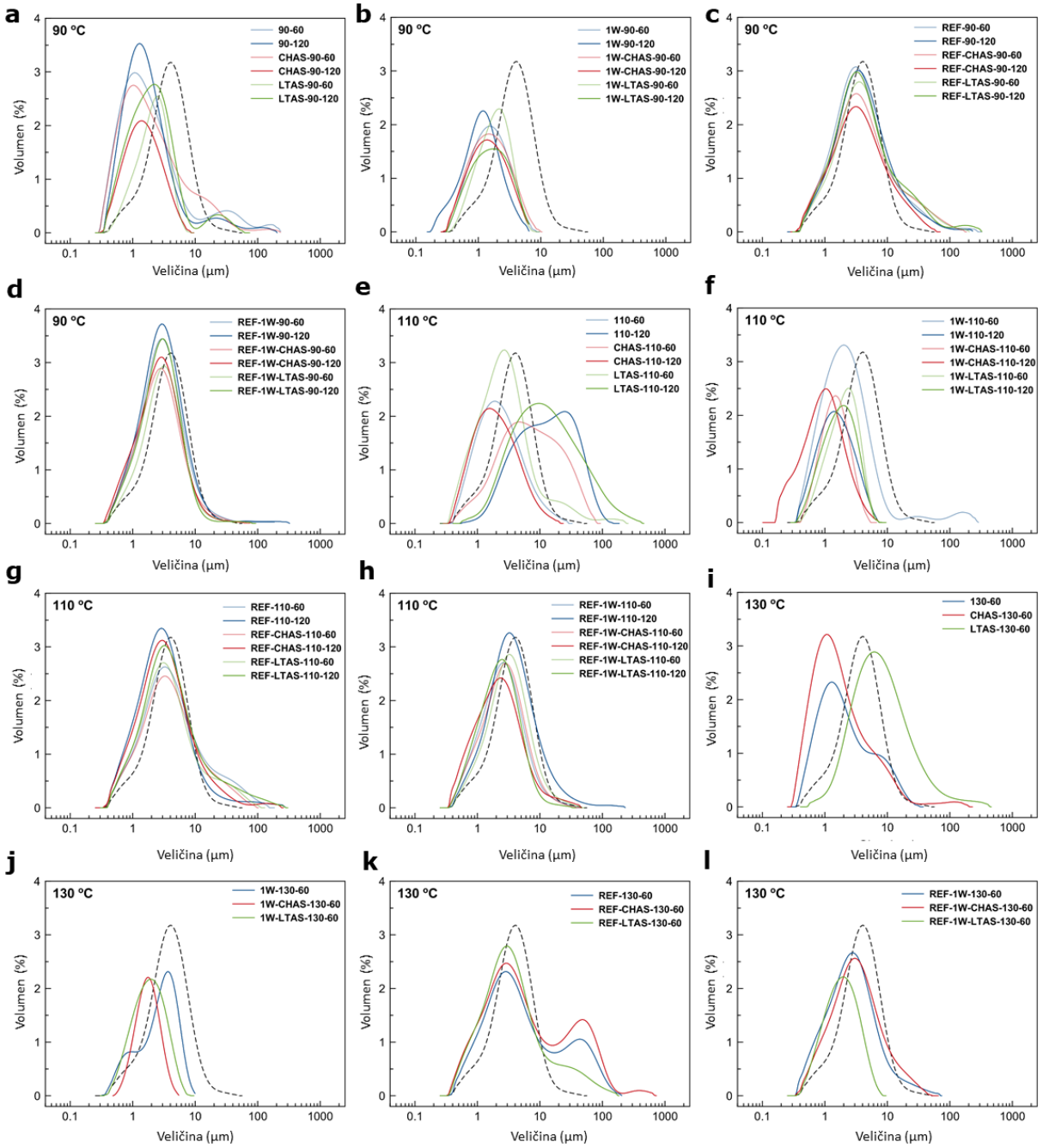
Slika D10. Difraktogrami praha uzoraka dobivenih u poglavlju 4.2. **a**–**d**, **i**–**l**, **p**, **q**, mehanokemijski dobiveni uzorci. **e**–**h**, **m**–**o**, **r**, **s**, referentni uzorci.



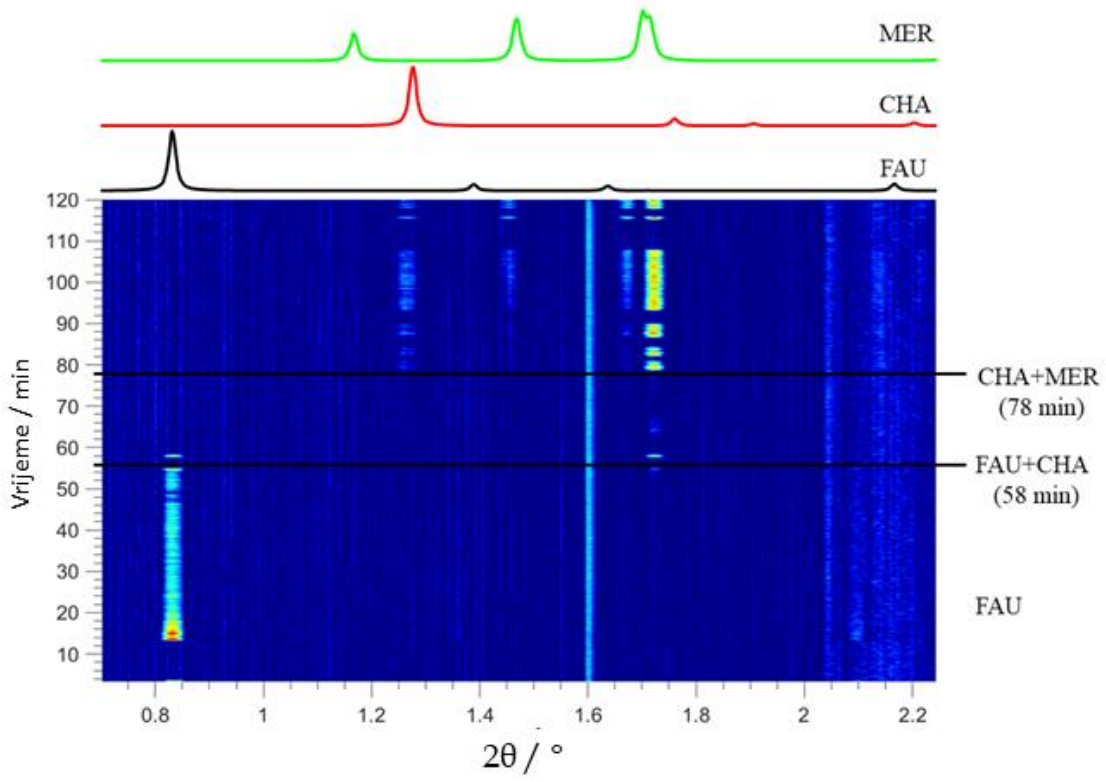
Slika D11. SEM slike odabranih uzoraka uz poglavlja 4.2. **a**, **LTAS−130−60** (MER); **b**, **REF−110−120** (FAU+amorf); **c**, **REF−1W−CHAS−130−60** (FAU+CHA+MER); **d**, **REF−LTAS−110−120** (FAU+LTA+amorf); e, **REF−LTAS−130−60** (FAU+LTA+amorf).



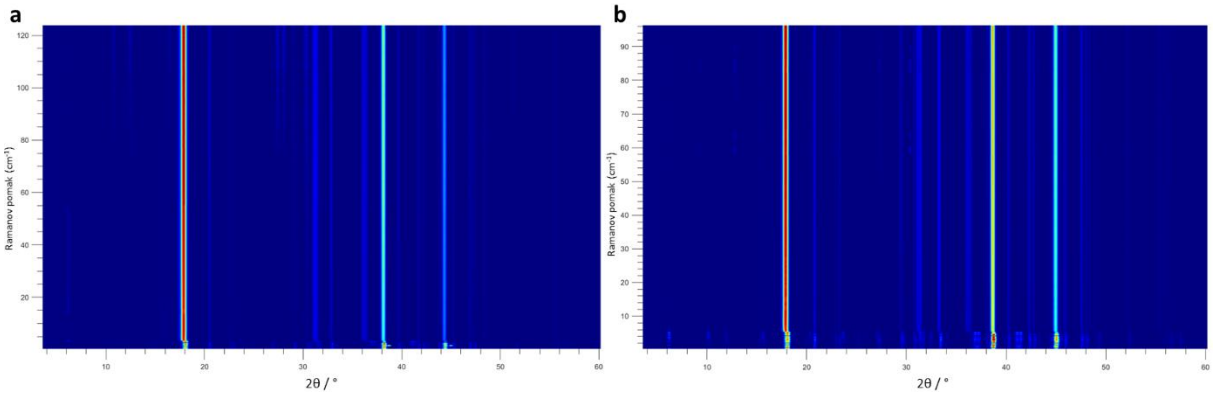
Slika D12. PSD krivulje broja dobiveni uzoraka iz poglavlja 4.2. **a**–**c**, mehanokemijski dobiveni uzorci; **d**–**f**, referentni uzorci.



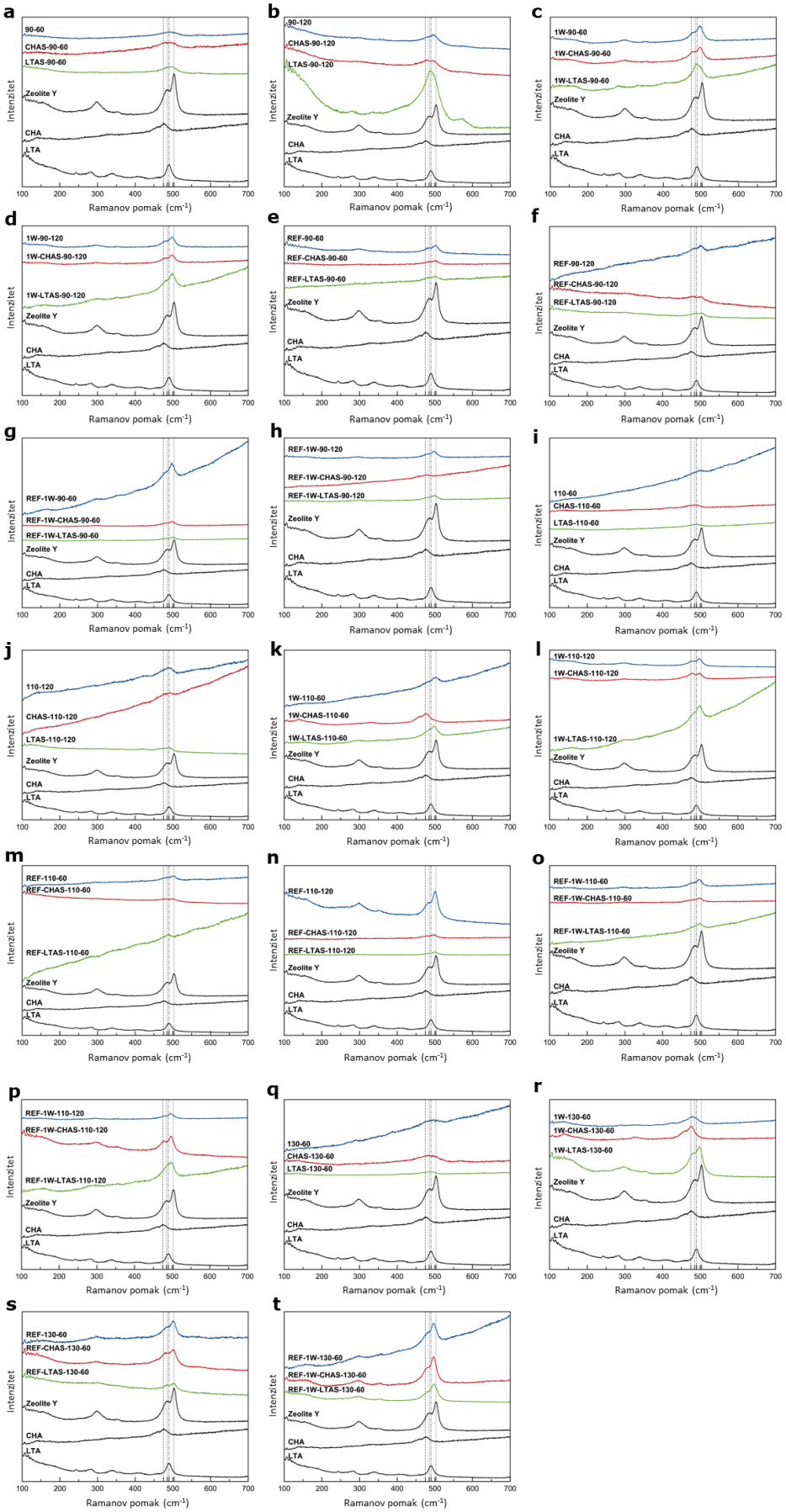
Slika D13. PSD krivulje volumena uzoraka dobivenih u poglavlju 4.2. **a**, **b**, **e**, **f**, **i**, **j**, mehanokemijski dobiveni uzorci. **c**, **d**, **g**, **h**, **k**, **l**, referentni uzorci.



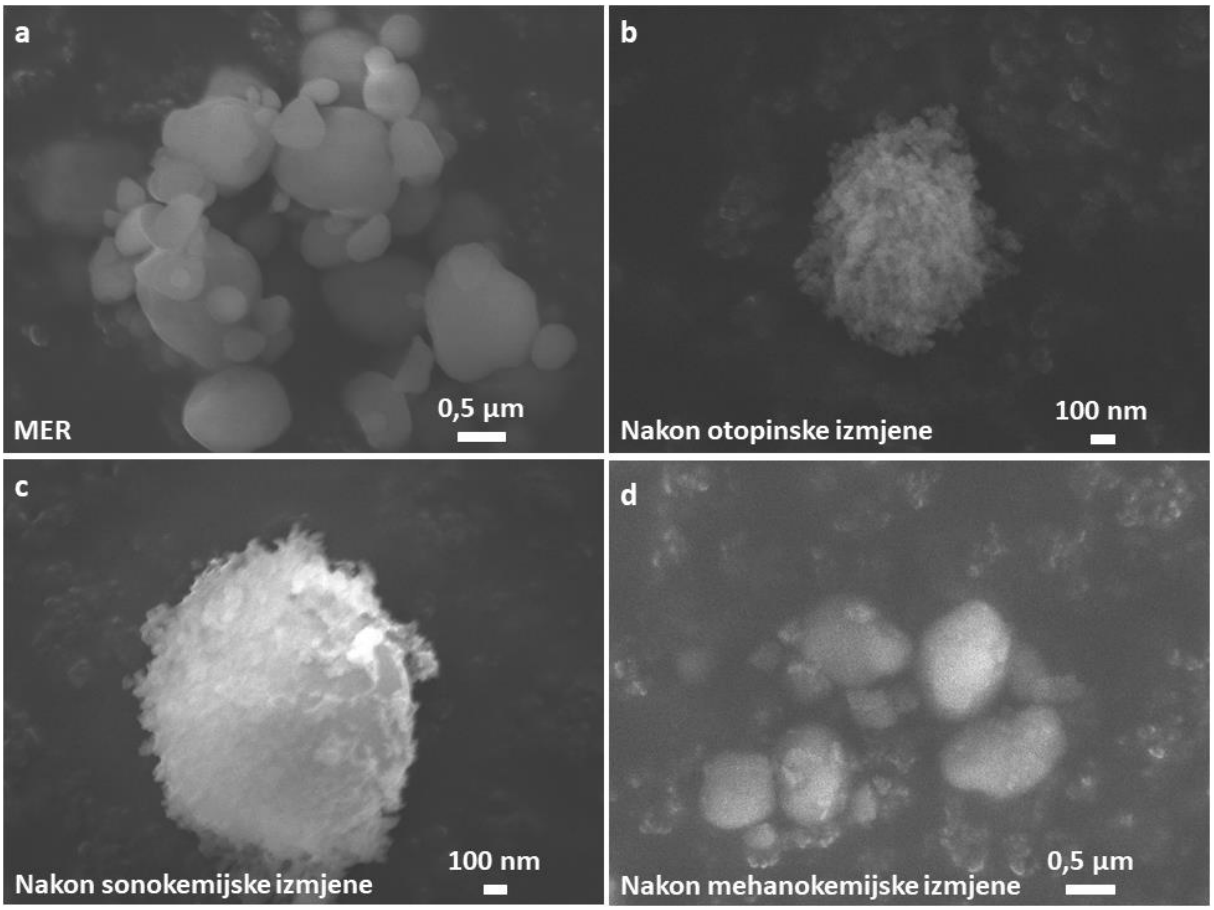
Slika D14. Detalj vodopadnog dijagrama mehanokemijske reakcije bez dodanih kristalnih klica (120 minuta, 110 °C).



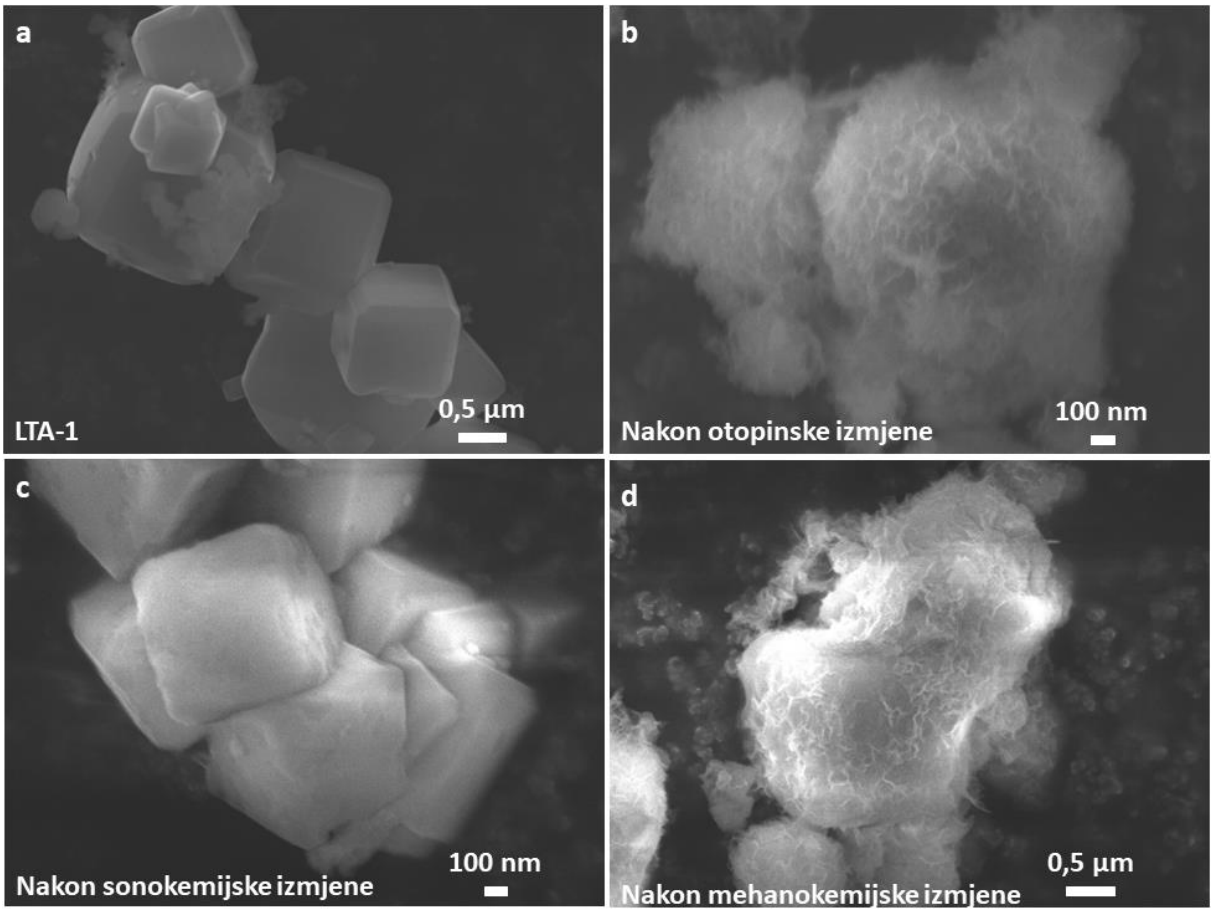
Slika D15. Vodopadni dijagrami mehanokemijskih reakcija; **a**, reakcija bez dodanih kristalnih klica. **b**, reakcija s klicama zeolita CHA.


a
90-60
CHAS-90-60
LTAS-90-60
Zeolite Y
CHA
LTA
b
90-120
CHAS-90-120
LTAS-90-120
Zeolite Y
CHA
LTA
c
1W-90-60
1W-CHAS-90-60
1W-LTAS-90-60
Zeolite Y
CHA
LTA
d
1W-90-120
1W-CHAS-90-120
1W-LTAS-90-120
Zeolite Y
CHA
LTA
e
REF-90-60
REF-CHAS-90-60
REF-LTAS-90-60
Zeolite Y
CHA
LTA
f
REF-90-120
REF-CHAS-90-120
REF-LTAS-90-120
Zeolite Y
CHA
LTA
g
REF-1W-90-60
REF-1W-CHAS-90-60
REF-1W-LTAS-90-60
Zeolite Y
CHA
LTA
h
REF-1W-90-120
REF-1W-CHAS-90-120
REF-1W-LTAS-90-120
Zeolite Y
CHA
LTA
i
110-60
CHAS-110-60
LTAS-110-60
Zeolite Y
CHA
LTA
j
110-120
CHAS-110-120
LTAS-110-120
Zeolite Y
CHA
LTA
k
1W-110-60
1W-CHAS-110-60
1W-LTAS-110-60
Zeolite Y
CHA
LTA
l
1W-110-120
1W-CHAS-110-120
1W-LTAS-110-120
Zeolite Y
CHA
LTA
m
REF-110-60
REF-CHAS-110-60
REF-LTAS-110-60
Zeolite Y
CHA
LTA
n
REF-110-120
REF-CHAS-110-120
REF-LTAS-110-120
Zeolite Y
CHA
LTA
o
REF-1W-110-60
REF-1W-CHAS-110-60
REF-1W-LTAS-110-60
Zeolite Y
CHA
LTA
p
REF-1W-110-120
REF-1W-CHAS-110-120
REF-1W-LTAS-110-120
Zeolite Y
CHA
LTA
q
130-60
CHAS-130-60
LTAS-130-60
Zeolite Y
CHA
LTA
r
1W-130-60
1W-CHAS-130-60
1W-LTAS-130-60
Zeolite Y
CHA
LTA
s
REF-130-60
REF-CHAS-130-60
REF-LTAS-130-60
Zeolite Y
CHA
LTA
t
REF-1W-130-60
REF-1W-CHAS-130-60
REF-1W-LTAS-130-60
Zeolite Y
CHA
LTA
Intenzitet
Ramanov pomak (cm-1)
100 200 300 400 500 600 700

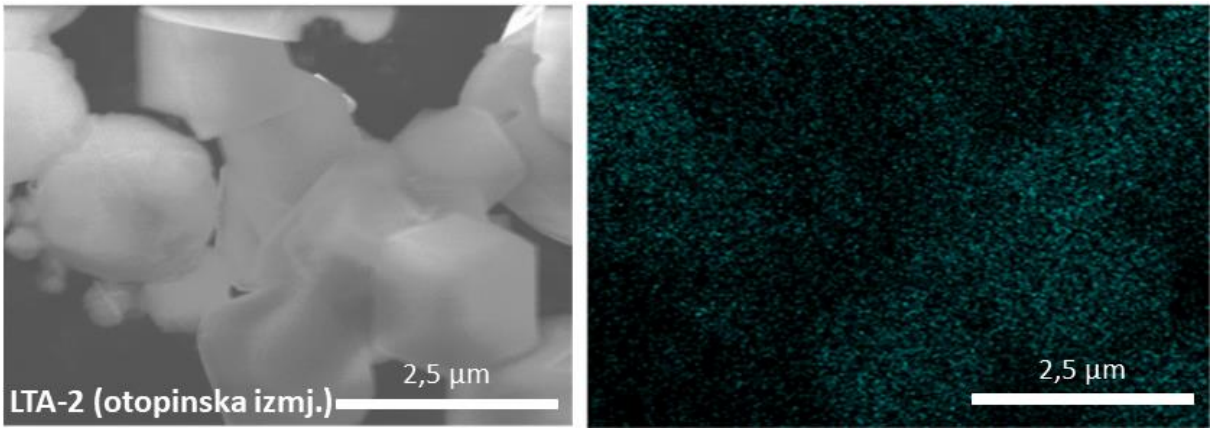
Slika D16. Raman spektri uzoraka dobivenih u poglavlju 4.2. **a**−**d**, **i**−**l**, **r**, **s**, mehanokemijski dobiveni uzorci. **e**−**h**, **m**−**o**, **s**, **t**, referentni uzorci.



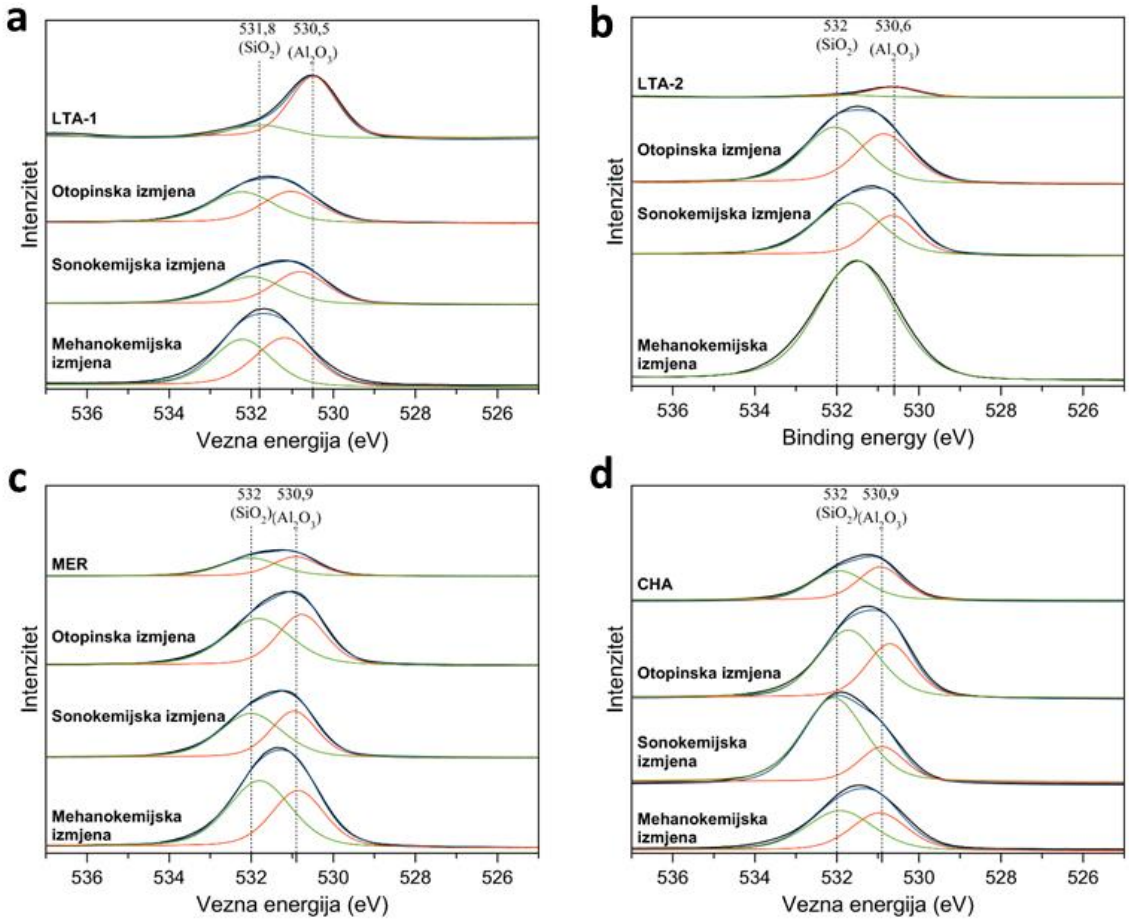
Slika D17. SEM slike zeolita tipa MER prije i nakon ionske izmjene. **a**, početni MER; **b**, uzorak nakon otopinske ionske izmjene (kristalan); **c**, uzorak nakon sonokemijske ionske izmjene (kristalan); **d**, uzorak nakon mehanokemijske ionske izmjene (amorfiziran).



Slika D18. SEM slike zeolita tipa LTA (**LTA−1**) prije i nakon ionske izmjene. **a**, početni **LTA−1**; **b**, uzorak nakon otopinske ionske izmjene (amorfiziran); **c**, uzorak nakon sonokemijske ionske izmjene (amorfiziran); **d**, uzorak nakon mehanokemijske ionske izmjene (amorfiziran).



Slika D19. Mapiranje EDS podataka na SEM sliku. **a**, amorfizirani **LTA−2** nakon otopinskog tretiranja.



Slika D20. XPS spektri kisika promatranih uzoraka; **a**, **LTA−1**; **b**, **LTA−2**; **c**, MER; **d**, CHA.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Nikola Jakupec

Datum rođenja: 30. kolovoza 1997.

Mjesto rođenja: Virovitica

Obrazovanje

2004.–2012.	Osnovna škola Petra Preradovića, Pitomača
2012.–2016.	Graditeljska, prirodoslovna i rudarska škola, Varaždin
2016.–2019.	Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
2019.–2021.	Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb
2021.−2025.	Poslijediplomski studij kemije, Prirodolslovno-matematički fakultet Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2017., 2018.	Otvoreni dan Kemijskog odsjeka
2019.	Dan i noć na PMF-u

Mentorstvo

1. *Mehanokemijska sinteza kompleksa prijelaznih metala u zeolitima*, Damjan Šinjori, završni rad, 2022., neposredni voditelj

2. *Sinteza i karakterizacija jodidnih kompleksa prijelaznih metala pripravljenih mehanokemijskom sintezom u šupljinama zeolita strukturnog tipa FAU*, Emilija Petrović Hađar, diplomski rad, 2024., neposredni voditelj

Vođeni projekti

2022.−2023. *Nove metode sinteze cijanidnih kompleksa prijelaznih metala*, Zaklada HAZU, predlagatelj i suvoditelj

2024. *Identification of Cu species formed during mechanochemical ion−exchange of CHA, LTA and LEV-type zeolites*, Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD), predlagatelj

Publikacije

1. **N. Jakupec**, L. Fotović, V. Stilinović, *CrystEngComm*, **22** (2020) 8142–8150.
2. **N. Jakupec**, K. J. Ardila-Fierro, V. Martinez, I. Halasz, J. Volavšek, G. Algara-Siller, M. Etter, V. Valtchev, K. Užarević, A. Palčić, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **12** (2024) 5220–5228.

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima (ukupno: 27 sudjelovanja)

Prezentirajući autor (usmeno izlaganje; 8 sudjelovanja)

1. **N. Jakupec**, E. Uran, M. Etter, K. Užarević, A. Palčić, *In Situ PXRD measurements of mechanochemically induced interzeolite conversion − advantages and drawbacks*, 10th Slovenian Serbian Croatian Symposium on Zeolites − Book of Papers, Ljubljana, Slovenija, 2024., str. 119-122.
2. **N. Jakupec**, E. Uran, M. Etter, K. Užarević, A. Palčić, *Mechanochemical interzeolite conversion of FAU to CHA zeolite*, 7th Faculty of Science PhD Student Symposium - Book of Abstracts, Zagreb, Hrvatska, 2023., str 47.

3. **N. Jakupec**, V. Stilinović, K. Molčanov, *Charge density study of a halogen bonded salt of 2-chloropyridine and hexacyanocobaltate(III) acid*, 28th Croatian Slovenian Crystallographic Meeting – Book of Abstracts, Poreč, Hrvatska, 2022., str 63.

4. **N. Jakupec**, L. Posavec, D. Cinčić, A. Palčić, *Effect of [Ni(NCS)$_2$(**L**)$_4$] (**L** = **py**, **4-mepy**, **3,5-lut**) Complexes on the Synthesis of Silicalite-1*, XIV. Susret mladih kemijskih inženjera – Knjiga sažetaka, Zagreb, Hrvatska, 2022., str 13.

5. **N. Jakupec**, V. Stilinović, *Utjecaj halogenske veze na mreže heksacijanoferita(III) u halogenpiridinijevim solima*, 6. Simpozij studenata kemičara – Knjiga sažetaka, Zagreb, Hrvatska, 2019., str 34.

6. **N. Jakupec**, V. Stilinović, *Halogen bonding in cocrystals of hexacyanoferric(III) acid and halogenopyridines*, 27th Slovenian Croatian Crystallographic Meeting – Book of Abstracts, Rogaška Slatina, Slovenija, 2019., str 39.

7. **N. Jakupec**, V. Stilinović, *Utjecaj halogenske veze u kokristalima heksacijanoferata i halogenpiridina* (Eng. *The effect of halogen bonding in cocrystals of hexacyanoferrates and halogenpyridines*), 5. Simpozij studenata kemičara – Knjiga sažetaka, Zagreb, Hrvatska, 2018., str 38.

8. **N. Jakupec**, V. Stilinović, *Halogen bonding in halogenpyridinium hexacyanoferrates*, 26th Croatian-Slovenian Crystallography Meeting – Book of Abstracts, Poreč, Hrvatska, 2018., str 28.

Prezentirajući autor (postersko izlaganje; 9 sudjelovanja)

1. D. Šinjori, **N. Jakupec**, A. Palčić, *Synthesis of polycyanometallate complexes in zeolite cavities*, 9th Conference of the Federation of the European Zeolite Associations – Book of Abstracts, Portotož, Slovenija, 2023., str. 230.

2. **N. Jakupec**, E. Uran, M. Etter, K. Užarenić, A. Palčić, *Synthesis of CHA zeolite via thermally controlled mechanochemistry*, 9th Conference of the Federation of the European Zeolite Associations – Book of Abstracts, Portotož, Slovenija, 2023., str. 207.

3. **N. Jakupec**, E. Uran, D. Cinčić, V. Stilinović, *Mechanochemical synthesis of some transition metal polycyanometallates*, 4th Solid State Science and Research Meeting – Book of Abstacts, Zagreb, Hrvatska, 2023., str. 87.

4. **N. Jakupec**, K. J. Ardilla-Fierro, V. Martinez, I. Halasz, K. Užarević, A. Palčić, *Interzeolite conversion reactions of zeolite Y via thermally controlled mechanochemistry*, 10th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying – Book of Abstracts, Cagliari, Italija, 2022., str. 58.

5. **N. Jakupec**, K. J. Ardilla-Fierro, V. Martinez, I. Halasz, M. Etter, K. Užarević, A. Palčić, *Aplying thermally controlled mechanochemistry for selective interzeolite conversion reactions*, 6th Faculty of Science PhD Student Symposium, Zagreb, Hrvatska, 2022., str 142.

6. **N. Jakupec**, V. Stilinović, *Halogen bonding in salts of ortho-halogenpyridines and hexacyanocobaltate(III) acid*, 3rd Solid State Science and Research Meeting – Book of Abstracts, Online skup, 2021., str 79.

7. **N. Jakupec**, V. Stilinović, *Halogen bonds in halogenopyiridinium hexacyanoferrate(III) salts*, XIII. Susret mladih kemijskih inženjera – Knjiga sažetaka, Zagreb, Hrvatska, 2020., str 132.

8. **N. Jakupec**, E. Uran, V. Stilinović, *Raznovrsnost intermolekulskih interakcija u solima heksacijanoželjezove(III) kiseline i nekih supstituiranih piridina*, Supramolecular Chemistry 2019 – Book of Abstracts, Zagreb, Hrvatska, 2019., str 21.

9. **N. Jakupec**, E. Uran, V. Stilinović, *Hydrogen bonding in cocrystals of organic bases and hexacyanoferric(III) acid,* 2nd Solid State Science and Research Meeting, Zagreb, Hrvatska, 2019., str 94.

Koautor (10 sudjelovanja)

1. D. Šinjori, **N. Jakupec**, A. Palčić, *Gas adsorption of FAU-type zeolite modified with mechanochemically synthesized polycyanometallates,* 8. Simpozij studenata kemičara – Knjiga sažetaka, Zagreb, Hrvatska, 2023., str 40.

2. E. Petrović Hađar, **N. Jakupec**, L. Posavec, A. Palčić, *Characterization and determination of properties of transition metal iodine complexes prepared by mechanochemical modification of FAU zeolite,* 8. Simpozij studenata kemičara – Knjiga sažetaka, Zagreb, Hrvatska, 2023., str 31.

3. E. Uran, **N. Jakupec**, D. Cinčić, V. Stilinović, *Mechanochemical syntheses of several transition metal polycyanometallates,* Cutting Edge 2023: Careers in Science – Book of Abstracts, Ljubljana, Slovenia, 2023., str 15.

4. Palčić, M. Jurin, **N. Jakupec**, N. Pantalon Juraj, M. Etter, K. Užarević, *In situ investigation of zeolite synthesis while milling at elevated temperatures,* 9th Conference of the Federation of the European Zeolite Associations – Book of Abstracts, Portotož, Slovenia, 2023., str. 41.

5. E. Petrović Hađar, **N. Jakupec**, A. Palčić, *Mechanochemical modification of FAU zeolite with transition metal iodides and its gas adsorption properties,* 4th Solid State Science and Research Meeting – Book of Abstacts, Zagreb, Hrvatska, 2023., str. 89.

6. D. Šinjori, **N. Jakupec**, A. Palčić, *Gas adsorption by FAU zeolite modified with mechanochemicaly synthesized polycyanometallates*, 4th Solid State Science and Research Meeting – Book of Abstacts, Zagreb, Hrvatska, 2023., str. 92.

7. D. Šinjori, **N. Jakupec**, A. Palčić, A. Stanković, *Mehanokemijska sinteza policijanometalata u šupljinama zeolita Y*, 7. Simpozij studenata kemičara – Knjiga sažetaka, Zagreb, Hrvatska, 2022., str 39.

8. **N. Jakupec**, K. J. Ardila-Fierro, V. Martinez, I. Halasz, M. Etter, P. Šket, A. Krajnc, V. Valtcher, K. Užarević, A. Palčić, *In situ study of mechanochemical conversion of zeolite Y*, 20th Internation Zeolite Conference – Book of Abstracts, Valencia, Španjolska, 2022., str. 95–98.

9. T. Babić, K. Leko, A. Usenik, M. Modrušan, **N. Jakupec**, E. Uran, V. Tomišić, *Thermodynamic and structural studies of complexation reactions of phenanthridine-based calix[4]arene derivative with alkaline earth metal cations*, 27. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera i 5. Simpozij Vladimir Prelog – Knjiga sažetaka, Veli Lošinj, Hrvatska, 2021., str 276.

10. E. Uran, **N. Jakupec**, V. Stilinović, *Influence on the number and position of methyl groups on the stoichiometry and structure of salts of hexacyanoferric(III) acid with methylpyridines*, Slovenski kemijski dnevi 2021 – Zbornik povzetkov, Portorož, Slovenia, 2021., str 46.