

V-dopirani MIL-53(Al)-EPR istraživanje

LUKA LUKETIN

Fizički odsjek, PMF, Bijenička cesta 32, 10000 Zagreb

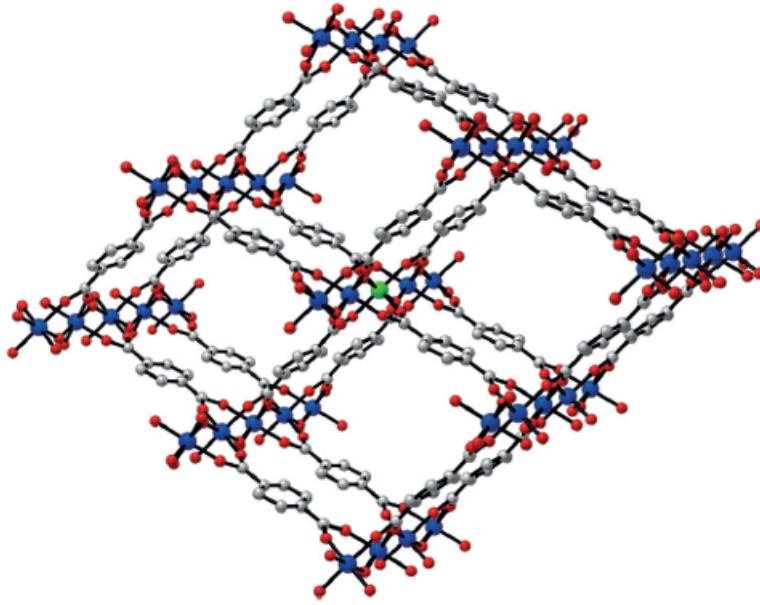
25. siječnja 2016.

Sažetak

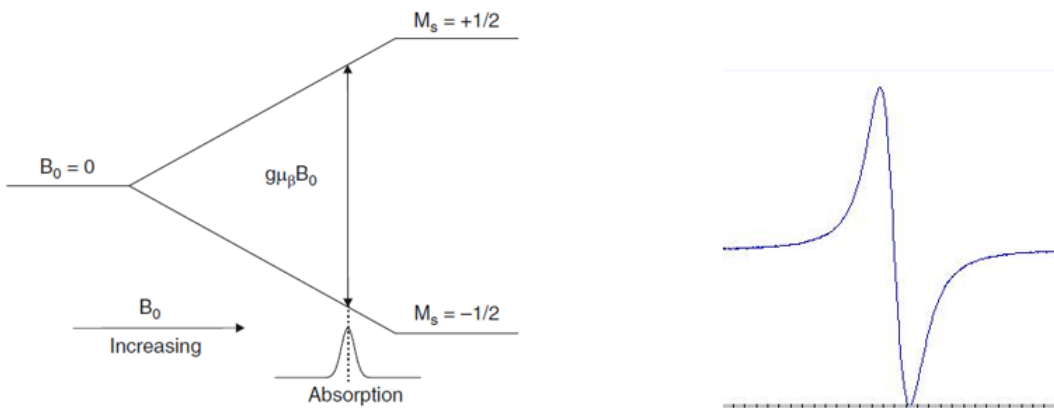
Metodom Elektronske Spinske Rezonancije (EPR) proučavali smo materijal MIL-53(Al) dopiran vanadijem. Proučavali smo ovisnost o koncentraciji vanadija i uspoređivali spektre za materijal u tek sintetiziranom obliku te obliku uske i široke pore. Napravili smo test reproducibilnosti i pratili promjene u EPR spektru koje nastaju izlaganjem materijala različitim temperaturama i tlakovima.

1 TEORIJSKI UVOD

MOF (Metal Organic Framework) je skupina materijala koji se sastoje od metalnih iona povezanih organskim ligandima, koje zovemo linkerima. Na taj način formiraju 1-D, 2-D ili 3-D strukture koje mogu biti porozne.[1] Kombinacija metalnog iona i linkera određuje strukturu i svojstva materijala. Posebno zanimljivo svojstvo nekih od materijala iz ove porodice je tzv. disanje, koje je obilježeno drastičnom promjenom volumena osnovne ćelije u kristalnoj strukturi pod utjecajem određenih vanjskih podražaja, poput temperature, tlaka itd. Ovi materijali se transformiraju od oblika uske pore (np-narrow pore) prema obliku široke pore (lp-large pore) pa sve do nekih specifičnih materijala koji pokazuju čak i oblik zatvorene pore (cp-closed pore). Od približno 20000 dosad poznatih materijala iz porodice MOF-ova, njih manje od 100 pokazuje svojstvo disanja. Tipičan primjer za ovakvu vrstu fleksibilnosti je porodica MIL-53(M)([M(BDC)(OH)]_n, M=Al, Fe, Cr, Sc, Ga, In). Radi se o materijalima koji imaju trodimenzionalnu strukturu izgrađenu od beskonačnih lanaca koji dijele M-O₄(OH)₂ oktaedre. Lanci su povezani organskim linkerima, BDC (benzendikarboksilat) i tvore jednodimenzionalne porozne kanale rompskog oblika pore.[2][3] Članovi ove porodice međusobno se razlikuju po metalnom ionu, poznate su varijacije s aluminijem, željezom, kromom, skandijem, galijem i indijem. Zbog velikog izbora raznih metala i linkera više od 400 publikacija dosad je napravljeno na temu fleksibilnosti u ovisnosti o strukturnim građevnim jedinicima za ove materijale.[3] Materijal kojim smo se bavili u našem istraživanju je MIL-53(Al) dopiran vanadijem u oksidacijskom stanju (IV), koji je izabran kao paramagnetska proba pošto nam je primarni cilj istraživanje pomoću metode Elektronske Paramagnetske Rezonancije (EPR). Naime, V^{IV} ima elektronsku konfiguraciju [Ar]3d¹ pa je spin $S = 1/2$, dok V^{III} i V^V imaju $S = 0$ zbog elektronskih konfiguracija redom 3d⁰ i 3d². [4] Strukturu materijala MIL-53(Al) dopiranog vanadijem možemo vidjeti na slici 1. Za paramagnetske centre s elektronskim spinom ($S = \frac{1}{2}$) cijepanje energetskih levela se postiže apliciranjem vanjskog magnetskog polja (Zeemanov efekt). Prijelazi između ovih energetskih levela se postižu apsorpcijom vanjskog mikrovalnog zračenja fiksirane frekvencije, kao što možemo vidjeti na slici 2.a). Razlika u energiji među levelima jednaka je energiji fotona $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = g\mu_B B_0$, gdje je ν frekvencija fotona i λ odgovarajuća valna duljina, g označava g-vrijednost, koja za slobodni elektron



Slika 1: MIL-53(Al) dopiran vanadijem. Plavo: aluminij, zeleno: vanadij, crveno: kisik, sivo: ugljik



(a) Cijepanje energetskih levela (Zeemanov efekt)

(b) EPR spektar osnovnog prijelaza

Slika 2: Princip EPR spektroskopije

iznosi 2.0023 , μ_B Bohrov magneton, a B_0 vanjsko magnetsko polje.[5] Na slici 2.b) vidimo prvu derivaciju apsorpcijskog spektra za jedan prijelaz. Intenzitet je povezan s brojem paramagnetskih centara, međutim to je bitnije za kvantitativna mjerenja (dozimetrija) nego za kvalitativna, kojima se bavimo u ovom istraživanju. Mjerenja se najčešće vrše s mikrovalnim frekvencijama 9.6 GHz (X-band) i 34 GHz (Q-band). Svaka nova interakcija s nesparenim elektronom uzrokuje dodatno cijepanje energetskih levela. Egzaktno rješavanje Schrodingerove jednadžbe bilo bi presloženo te se uvodi koncept spinskog Hamiltonijana, koji opisuje ponašanje efektivnog spina. Spinski Hamiltonijan sadrži operatore elektronskog spina \vec{S} i nuklearnog spina \vec{I} , koji mogu interagirati, ali također i komponente interakcije s magnetskim poljem \vec{B} . Generalno spinski hamiltonijan ima formu $\vec{B}^i \vec{S}^j \vec{I}^k$, gdje su i, j, k potencije na koje podižemo svaki od operatora. To je generalno razmatranje, ali za veliku većinu slučajeva dovoljno je razmatrati bilinearnu i kvadratičnu formu ovih operatora. Najvažniji članovi koji konstituiraju spinski

Hamiltonijan su

$$H = H_{EZ} + H_{FS} + H_{HF} + H_{NZ} + H_Q \quad (1)$$

gdje je $H_{EZ} = \mu_B \vec{S} g \vec{B}$ elektronska Zeeman interakcija, $H_{FS} = \vec{S} D \vec{S}$ interakcija fine strukture, $H_{HF} = \vec{I} A \vec{B}$ hiperfina interakcija, $H_{NZ} = \mu_n g_n \vec{I} \vec{B}$ nuklearna Zeeman interakcija i $H_Q = \vec{I} Q \vec{I}$ nuklearna kvadrupolna interakcija. g , D i A predstavljaju simetrične tenzore u trodimenzionalnom prostoru. Uvijek ih možemo transformirati u sistem osnovnih osi i tada su dijagonalni. Kod mjerenja praškastih uzoraka takav problem za g tenzor nemamo pošto praškasti uzorak možemo smatrati kolekcijom velikog broja nasumično orijentiranih malih kristala. Izmjereni spektar tada je usrednjena vrijednost mjerenja na svim kutovima između magnetskog polja i kristalnih osi uzorka te je na nama da definiramo tri komponente g tenzora. Prednost uvođenja spinskog Hamiltonijana je što možemo analizirati EPR spektar bez znanja prave valne funkcije sistema nesparenog elektrona. Možemo reći da je to nepoznavanje skriveno u tenzorima interakcije g , A i D . Za naš sistem, MIL-53(Al) dopiran vanadijem nezanemarivi dijelovi u spinskom hamiltonijanu su elektronska Zeeman interakcija i hiperfina interakcija. Za naš sistem interakcija vanjskog magnetskog polja sa spinom nesparg elektrona (Zeeman) opisana je s

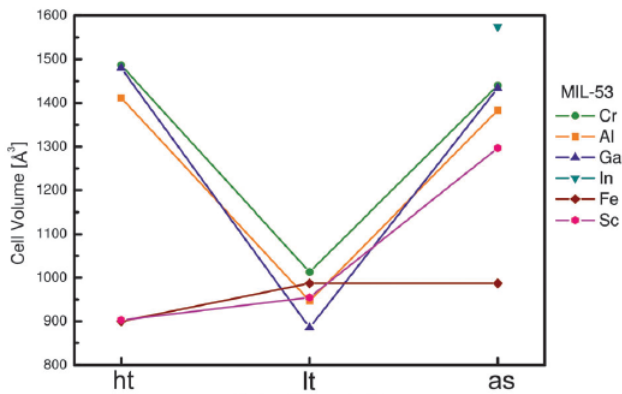
$$H_{EZ} = \mu_B (g_x S_x B_x + g_y S_y B_y + g_z S_z B_z) \quad (2)$$

Dakle, gledajući g anizotropiju, u EPR spektru vanadija možemo prepoznati tri glavna vrha, na tri različita magnetska polja, povezana s različitim g -vrijednostima koje možemo naći iz formule

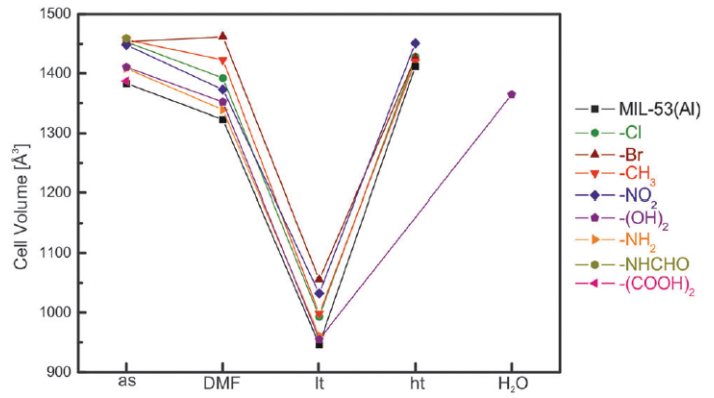
$$g_i = \frac{h\nu}{\mu_B B_i} \quad (3)$$

Međutim postoji i hiperfina interakcija, između nesparenog elektrona i spina jezgre vanadija. Pošto je spin jezgre ^{51}V jednak $I = \frac{7}{2}$, moguće je 8 projekcija ($m_I = -\frac{7}{2}, \dots, \frac{7}{2}$) pa će svaki od tri glavna vrha biti rascijepljen na osam komponenti. Tipičan spektar koji dobivamo je linearna superpozicija svih vrhova dobivenih navedenim cijepanjem. Promjena u geometriji kristalne rešetke uzorka se manifestira u različitim g -vrijednostima, dakle na različitim primijenjenim magnetskim poljima imamo vrhove u spektru i upravo je to metoda koju ćemo koristiti u našem istraživanju. Ponekad se, u potrazi za većom g -rezolucijom, koriste više frekvencije, poput Q-banda (33-50 GHz) ili W-banda (75-110 GHz).[6][7][8] Glavni dio naše studije vezan je uz disanje materijala. Postoje mnogi parametri o kojima ovisi volumen jedinične ćelije u strukturi MIL-53(Al) dopiranog vanadijem. Na slici 3.a) možemo vidjeti ovisnost volumena jedinične ćelije MIL-53 u ovisnosti o različitim metalnim čvorovima, poput aluminija, kroma, galija, indija, željeza i skandija. Analiza je napravljena za tek sintetizirani oblik (nakon sinteze unutar pora ostanu molekule teraftalinske kiseline ili pak nekog drugog organskog otapala), visokotemperaturni oblik ht (široka pora, lp) i niskotemperaturni oblik lt (uska pora, np). Vidimo da ovisnost postoji, a jedino skandij i željezo pokazuju smanjenje volumena jedinične ćelije u visokotemperaturom obliku, bez ikakvih molekula unutar pora, što zovemo zatvorenom porom (cp). Na slici 3.b) možemo vidjeti kako postoji ovisnost volumena osnovne ćelije i o raznim organskim linkerima. Naime, umjesto standardnog BDC linkera imamo razne derivacije istog koje umjesto vodika imaju -Cl, -Br, -CH₃, -NO₂, ili -(OH)₂. Analiza je također za tek sintetizirani oblik, visokotemperaturni i niskotemperaturni oblik, a također i za dva različita otapala, DMF i H₂O. Očito je da je disanje kod materijala MIL-53 potpuno kooperativan efekt različitih metalnih iona i linkera.[3]

Volumen osnovne ćelije može ovisiti i o vanjskim podražajima, poput tlaka i temperature. Na slici 4.a) možemo vidjeti ovisnost adsorbirane količine CO₂ u ovisnosti o tlaku. Točke infleksije koje vidimo označavaju promjenu stanja materijala. Ako dehidriramo MIL-53(Al) pod vakuumom, jako mali tlak CO₂ je potreban za induciranje np forme. Forma np je prisutna sve do 5-6 bara, kad se struktura ponovno otvara u lp formu. U slučaju hidratiziranih pora (np forma) potreban je tlak od 10 bara za



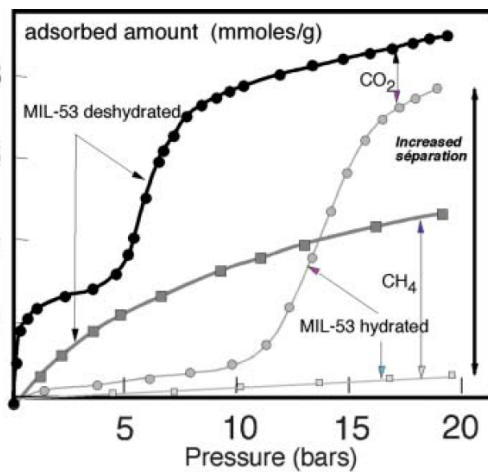
(a) Različiti metalni čvorovi



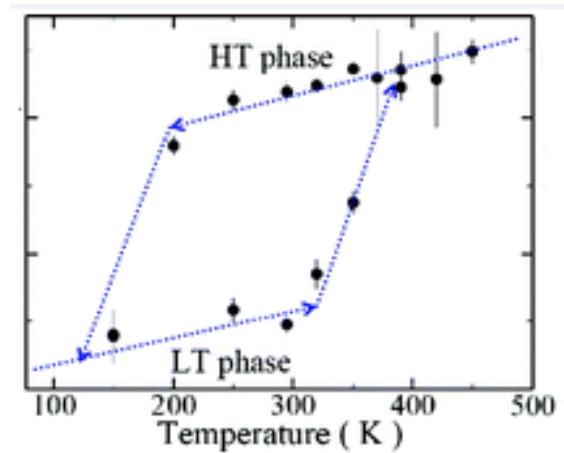
(b) Različiti linkeri

Slika 3: Volumen osnovne ćelije u ovisnosti o formi materijala za MIL-53(Al) dopiran vanadijem

indukciju lp forme. Vidimo također puno manju adsorpciju CH_4 za hidratizirani oblik, u odnosu na dehidratizirani, što bi moglo imati široku aplikaciju u separaciji plinova.[9] Na slici 4.b) možemo vidjeti



(a) Ovisnost adsorpcije CO_2 i CH_4 o tlaku istih



(b) Ovisnost forme materijala o temperaturi

Slika 4: Ponašanje MIL-53(Al) dopiranog vanadijem u ovisnosti o vanjskim podražajima

temperaturnu histerezu-tranzicija iz lp u np formu događa se na 125-150 K, dok se tranzicija iz np u lp formu događa na 325-375 K. Dio temperaturne histereze proučavati ćemo EPR metodom.[16]

Konačno, imamo i efekt kod miješanja različitih metalnih iona. To je jako bitno za MIL-53(Al) dopiran vanadijem pošto unosimo atome vanadija u strukturu, u različitim omjerima. Strukturni analogon MIL-53(Al) je MIL-47, koji sadrži isključivo atome vanadija. On ne pokazuje nikakvu fleksibilnost. Pokazuje se da dopiranje vanadijem materijala MIL-53(Al), uzrokuje promjenu od jako fleksibilne, do strukture koja ne pokazuje nikakvu fleksibilnost. Kritična količina vanadija je 87%, nakon koje nema fleksibilnosti.[3]

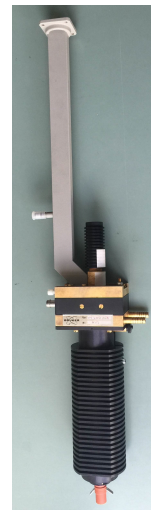
2 EKSPERIMENTALNI UREĐAJ I MJERENJE

EPR mjerenja su izvršena u modu kontinuiranih valova (CW). X-band postav je bio spektrometar ESP300E, opremljen sa ER 4102ST standardnom šupljinom, ili pak sa ER 411HT visokotemperaturnom

nom šupljinom, zatim HP5350B frekvenciomtar i Bruker ER 035M gausmetar. Na slici 5.a) možemo vidjeti cijeli EPR eksperimentalni postav, uključujući magnet, šupljinu, mikrovalni most i računalo, a na slici 5.b) možemo vidjeti visokotemperaturnu (HT) šupljinu koja je instalirana u slučaju mjerenja koja uključuju visoke temperature. Mjerenje temperaturnog ciklusa u zraku je obavljeno na ovom postavu,



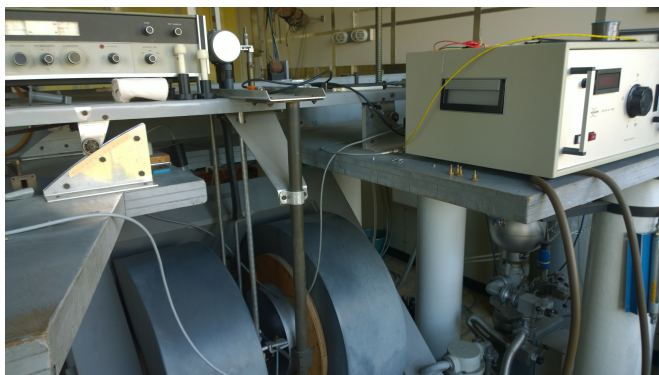
(a) Bruker ESP300E spektrometar



(b) Visokotemperaturna (HT) šupljina

Slika 5: X-band spektrometar (Bruker)

ali nakon kvara klistrona bilo je nužno promijeniti eksperimentalni postav pa su preostala mjerenja u X-bandu napravljena na Varian uređaju. Magnet, šupljinu i mikrovalni most možemo vidjeti na slici 6.a), a pripadajuće računalo na slici 6.b). Kalibracija magnetskog polja je napravljena koristeći spektar



(a) X-band spektrometar (Varian)



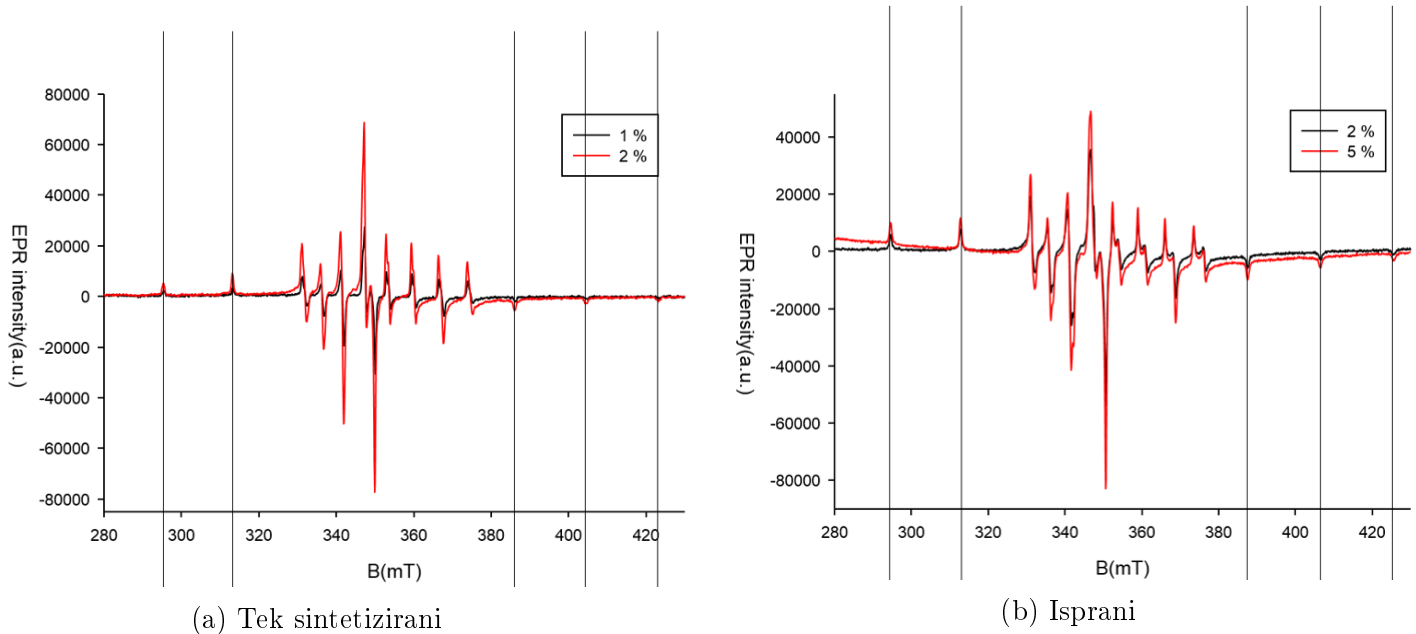
(b) Q-band spektrometar (Bruker)

Slika 6: X-band i Q-band spektrometri

difenilpikrilhidrazila (DPPH: $g = 2.0036$). Q-band spektri su snimljeni koristeći Bruker ElexSys E500 spektrometar, Pendulum CNT-90XL frekvenciomtar i Bruker NMR ER 035M gausmetar. Na slici ?? možemo vidjeti eksperimentalni postav korišten za Q-band mjerenja. Kalibracija magnetskog polja je napravljena koristeći spektar materijala I3 ($g = 2.0004$). X i Q-band spektri su snimljeni s 5 mW mikrovalne snage (da bi izbjegli saturaciju i imali dovoljno intenzivan signal) i 100 kHz modulacijom frekvencije.

3 REZULTATI I DISKUSIJA

Prvo smo proučavali ovisnost oblika spektra o količini dopiranog vanadija. Na raspolaganju smo imali uzorke s 1%, 2% i 5% dopiranog vanadija. Mjerenja smo obavili za tek sintetizirane i isprane uzorke. Na slici 7.a) možemo vidjeti ovisnost oblika spektra o promjeni dopiranog vanadija od 1% do 2%, za tek sintetizirani uzorak. Možemo vidjeti da oblik spektra i pozicije vrhova ostaju iste, ali intenzitet raste s

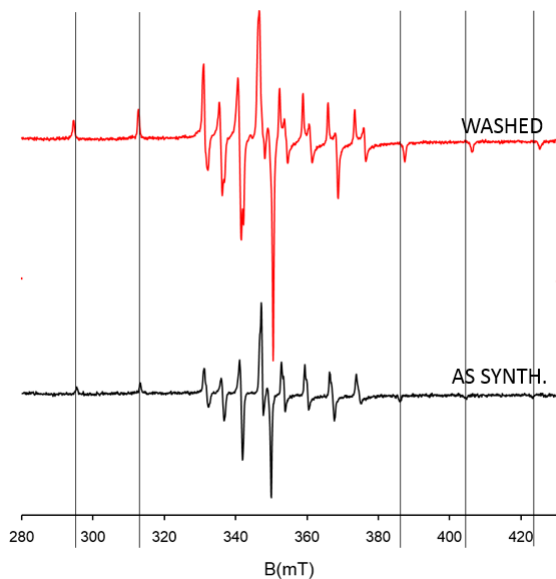


Slika 7: MIL-53(Al) dopiran vanadijem, X-band, RT. Ovisnost oblika spektra o koncentraciji vanadija

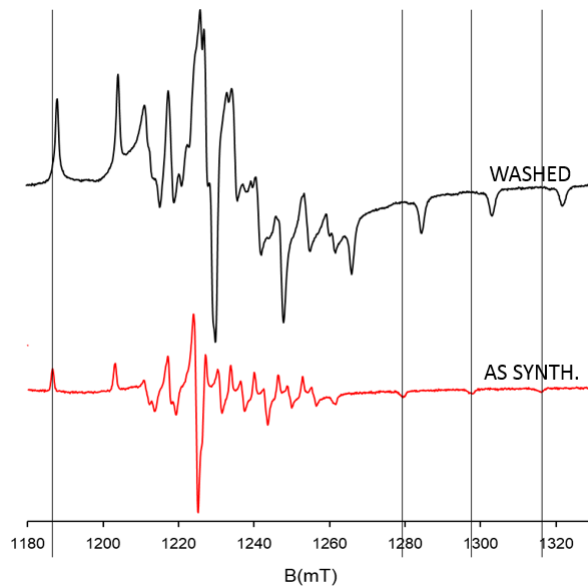
rastom količine dopiranog vanadija. Isti rezultat smo dobili i za isprane uzorke, što možemo vidjeti na slici 7.b), gdje je mjerenje izvršeno s uzorcima od 2% i 5% dopiranog vanadija. Oba mjerenja su izvršena u X-bandu, gdje je moguće normalizirati na masu uzorka, za razliku od Q-banda. Možemo zaključiti da se promjenom količine dopiranog vanadija ne mijenja geometrija kristalne rešetke u uzorku. Ovakvu ovisnost možemo mjeriti dok je količina dopiranog vanadija otprilike 25%, nakon čega spektar postaje širok i bezličan.

Mjerali smo također EPR spektar tek sintetiziranih i ispranih uzoraka. Fiksirali smo koncentraciju vanadija uzevši uzorke s 1% dopiranog vanadija. Na slici 8.a) možemo vidjeti rezultat mjerenja za X-band, a na slici 8.b) za Q-band. Vertikalne linije dodane su radi lakše usporedbe spektara. Možemo vidjeti da su pozicije vrhova u spektru različite, kao i oblik spektra. Pošto je nakon ispiranja uzorak ostavljen na zraku možemo reći da je np forma dobivena hidratacijom ispranog uzorka različite kristalne rešetke od tek sintetiziranog oblika. Tek sintetizirani oblik ima EPR spektar vrlo sličan lp formi, uz neke suptilne razlike, što je i očekivano pošto su oblik i volumen pore u tim formama materijala gotovo identični. Također, u Q-bandu vidimo veću udaljenost među vrhovima tek sintetiziranog i ispranog i hidratiziranog uzorka, zbog veće rezolucije na višim frekvencijama.

Da bismo imali znanstveno relevantne rezultate moramo biti sigurni da je metoda koju koristimo reproducibilna. Reproducibilnost smo odlučili testirati uzevši šest različitih uzoraka koji su pripremljeni na isti način, nalaze se u stanju np ili lp te usporedbom vidjeti da li su dobiveni spektri identični. Četiri uzorka su dopirana s 1% vanadija, jedan s 2% vanadija, a jedan s 5% vanadija. Mjerenja smo izvršili u Q-bandu. Na slici 9.a) možemo vidjeti rezultat mjerenja za np oblik (uzorci ostavljeni na zraku dovoljno dugo vremena), dok na slici 9.b) možemo vidjeti spektre istih uzoraka, ali sada u obliku lp (dobiveni



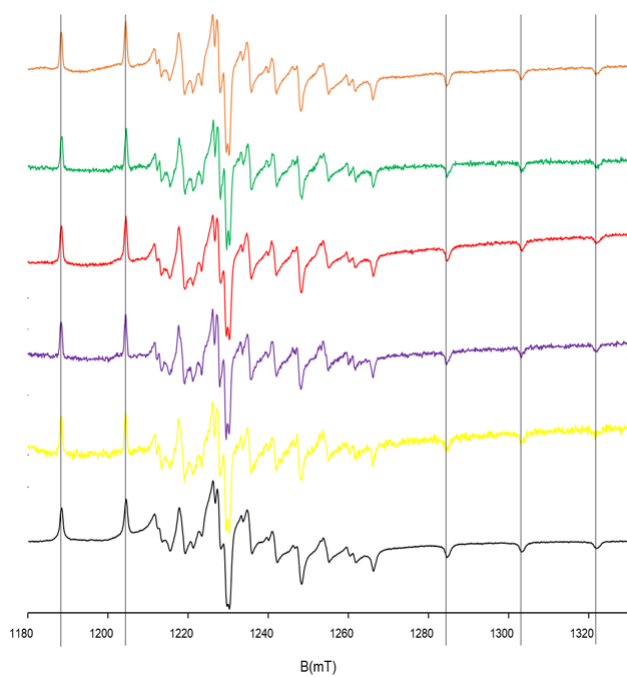
(a) X-band



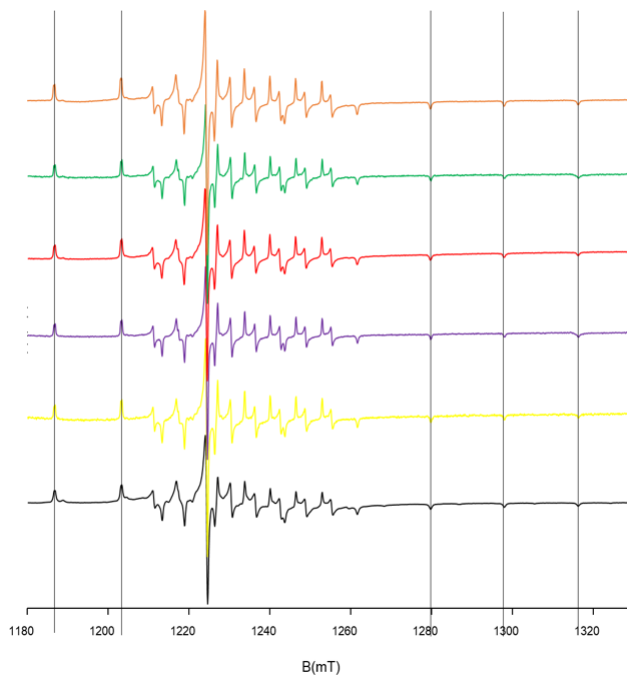
(b) Q-band

Slika 8: EPR spektar MIL-53(Al) dopiranog s 1% vanadija, RT

zagrijavanjem i zatvaranjem epruveta, tako da zrak ne može ući i uzrokovati zatvaranje pora). Možemo



(a) Uska pora (np)

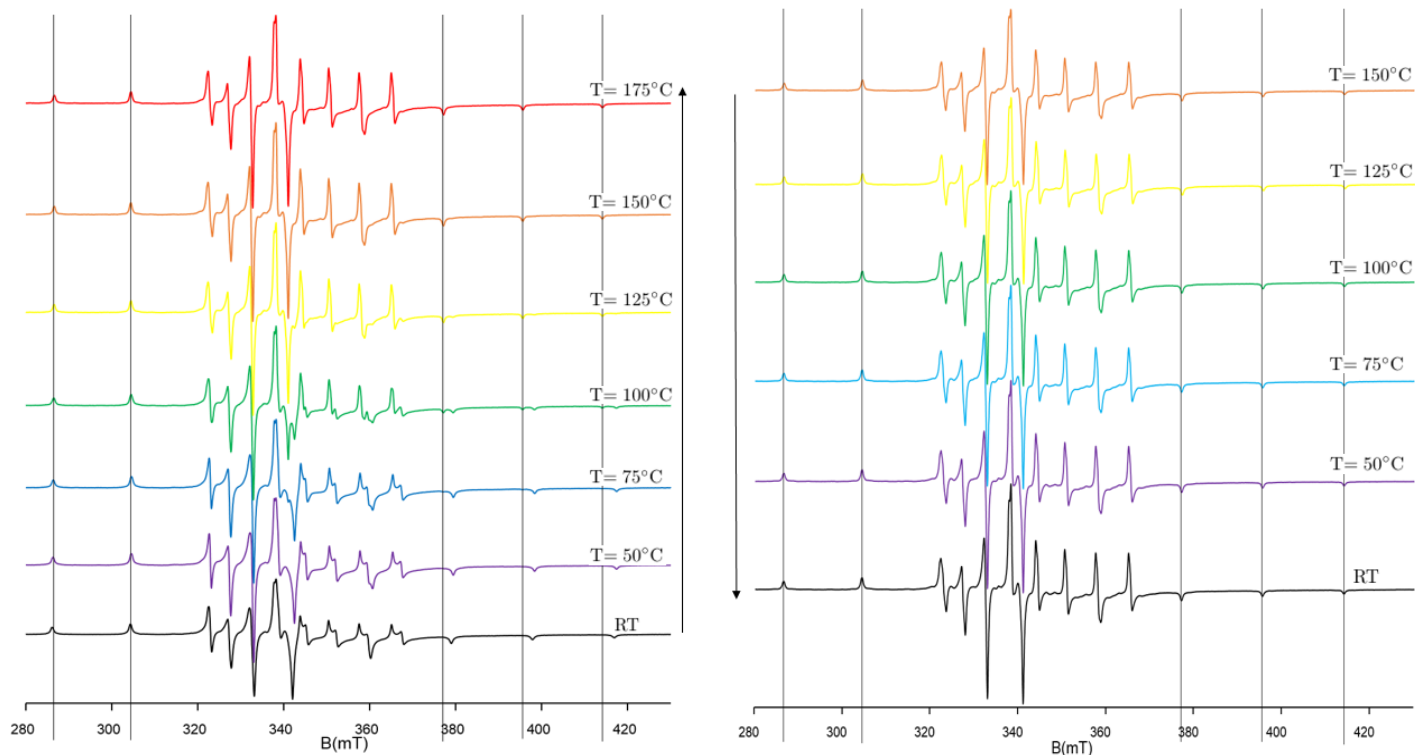


(b) Široka pora (lp)

Slika 9: MIL-53(Al) dopiran s 1% vanadija, Q-band, RT. Test reproducibilnosti mjerenja koristeći šest različitih uzoraka, redom označenih različitim bojama

vidjeti da je oblik spektara potpuno isti i pozicije vrhova su iste, za np i lp formu. Možemo iz ovih mjerenja u Q-bandu zaključiti da je EPR reproducibilna metoda mjerenja te možemo sintetizirati koliko god želimo uzoraka i dobiti isti spektar pa ih možemo analizirati i donijeti neke zaključke.

Dolazimo do glavnog dijela naših mjerenja, a to je disanje mateijala. Krenuli smo s temperaturnim ciklusom, u kojem tlak držimo konstantnim. Mjerenja temperaturnih ciklusa i ciklusa tlaka su obavljena u X-bandu na uzorcima dopiranim s 1% vanadija. Temperaturu smo podizali u koracima od 25°C , od sobne temperature (RT) do 175°C pa nazad do sobne temperature. Kod svake promjene temperature čekali smo po 20 minuta za dobivanje stabilnog stanja. Grijanje je izvršeno polako povećavajući napon na grijaču da bi se izbjegle nagle promjene u sustavu koje bi mogle oštetiti materijal. Na slici 10 možemo vidjeti rezultat mjerenja temperaturnog ciklusa u vakuumu. Možemo vidjeti da u početku ciklusa, na



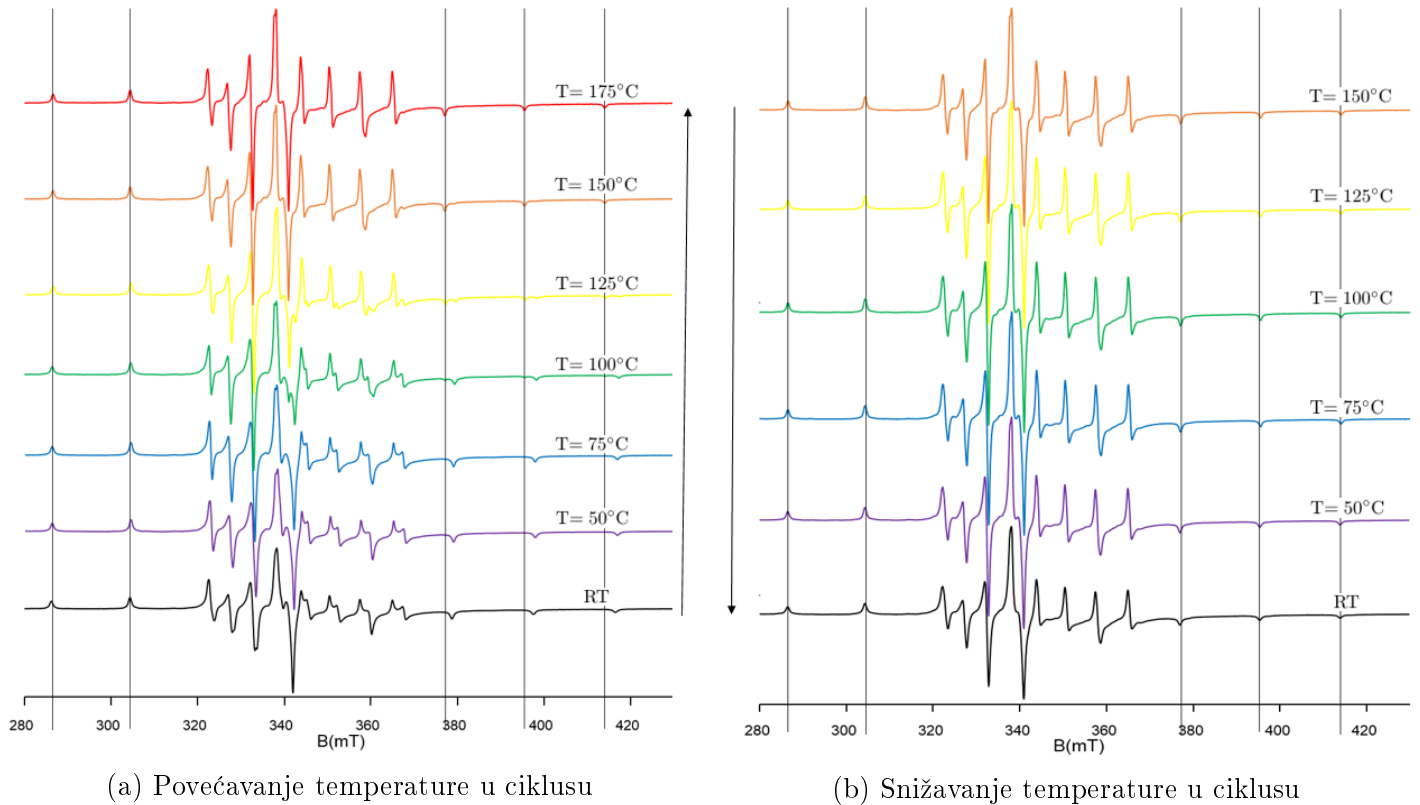
(a) Povećavanje temperature u ciklusu

(b) Snižavanje temperature u ciklusu

Slika 10: MIL-53(Al) dopiran s 1% vanadija, X-band. Temperaturni ciklus u vakuumu

sobnoj temperaturi, imamo np formu, što je očekivano jer krećemo s hidratiziranim uzorkom. Oblik spektra počinje pokazivati promjene na 75°C , ali materijal je i dalje pretežno u np formi. Na 100°C možemo vidjeti, ponajviše u g_z kompleksu, vrhove koji odgovaraju lp formi materijala. Imamo, dakle, miješano stanje uske i široke pore. Možemo vidjeti da rastom temperature do 175°C imamo kompletan fazni prijelaz u lp formu. Smanjenjem temperature u ciklusu nema promjene u obliku spektra. Tlak je konstantan u ovom mjerenju pa možemo zaključiti da je promjena temperature odgovorna za fazni prijelaz u materijalu između np i lp forme, a u vakuumu temperatura prijelaza izosi otprilike 100°C . Finija temperaturna skala je potrebna za egzaktno određivanje temperature prijelaza. Da bi materijal prešao u lp formu nužno je ukloniti molekule vode koje se nalaze u porama pa možemo zaključiti da podizanjem temperature ujedno postizemo i uklanjanje vode iz pora. Proces je kontinuiran i teško je govoriti o egzaktnoj temperaturi na kojoj se to izbacivanje događa. Treba uočiti da po povratku na sobnu temperaturu imamo i dalje lp formu. Pošto smo kod smanjivanja temperature stali na sobnoj temperaturi nismo mogli primijetiti novi prijelaz u np oblik, to bi očekivali na nekih 125-150 K, kako je opisano u teorijskom uvodu. Možemo reći da smo potvrdili očekivano ponašanje za dio temperaturne histereze EPR metodom za MIL-53(Al) dopiran vanadijem.

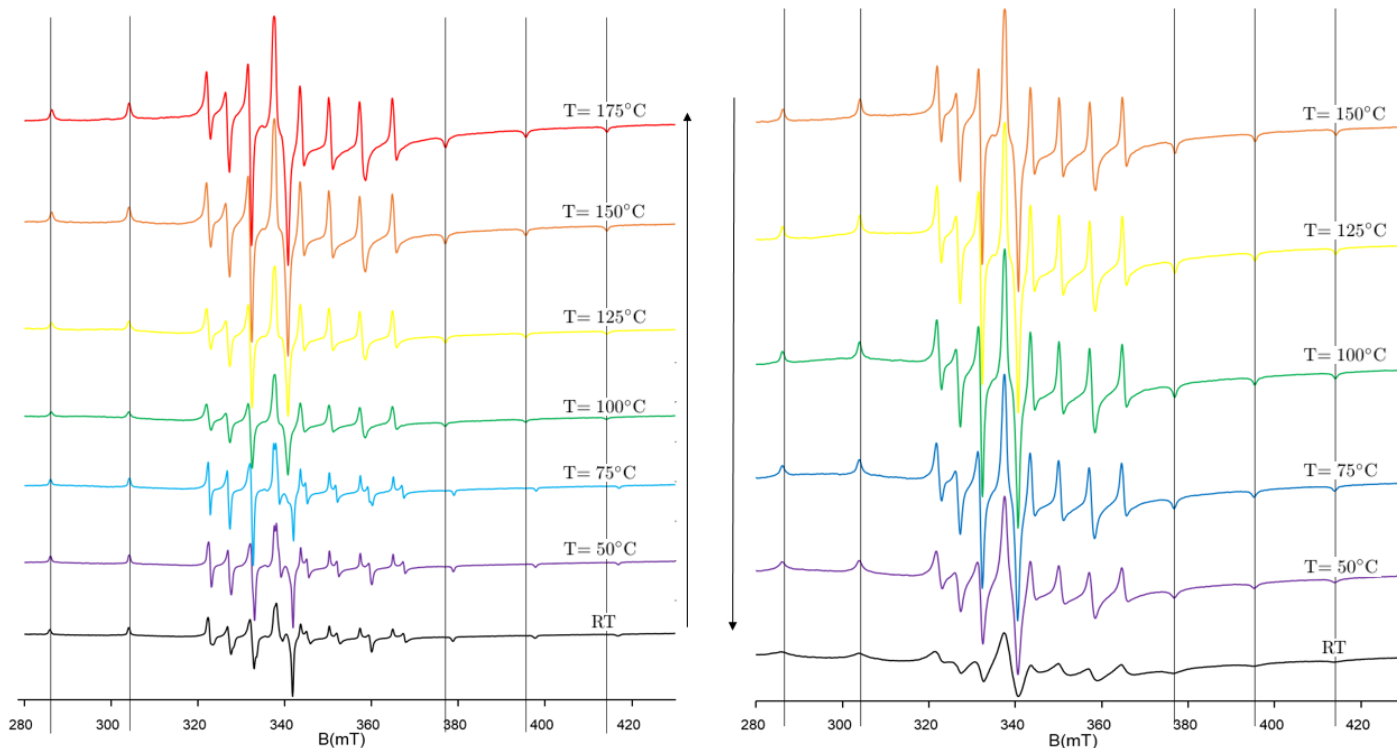
Na slici 11 možemo vidjeti temperaturni ciklus u heliju. Imali smo konstantan nadtlak od +0.2 bara. Možemo vidjeti jako slično ponašanje kao i kod ciklusa u vakuumu. Razlika je što kod helija imamo



Slika 11: MIL-53(Al) dopiran s 1% vanadija, X-band, $p = +0.2$ bara. Temperaturni ciklus u heliju

pojavljivanje lp oblika na 100°C , a potpuno miješano stanje imamo na 125°C . Spektri na ostalim temperaturama su isti kao i u vakuumu. Možemo, dakle, biti sigurni da helij, koji se nalazi u porama nakon dobivanja lp oblika, ne uzrokuje tranziciju iz lp prema np obliku, za raspon temperatura od 175°C i nazad do sobne temperature, za nadtlak +0.2 bar. Za takav zaključak bilo bi dobro ostaviti uzorak u heliju neko vrijeme, (po analogiji sa zrakom, koji sadrži vodu i znamo da treba neko vrijeme vodi da hidratizira uzorak), međutim bilo bi vrlo neočekivano da helij uzrokuje zatvaranje pora pošto se radi o inertnoj molekuli i ne očekujemo nikakve interakcije s bilo kojim dijelom pore. Također, ne možemo iz ovog eksperimenta zaključiti da li se helij nalazi u porama na atmosferskom tlaku, na RT, ili pak voda koja se nalazi u porama blokira ulaz molekulama helija-za to bi bilo potrebno napraviti eksperiment s adsorpcijom helija. Generalno, nekakva adsorpcija uvijek postoji i nema idealne slike potpunog blokiranja ulaza u pore molekulama plina od strane vode koja se nalazi unutra.

Sada možemo nastaviti s temperaturnim ciklusima s drugim plinovima. Na slici 12 možemo vidjeti temperaturni ciklus u zraku. Mjerenje je izvršeno s otvorenom epruvetom, dakle na atmosferskom tlaku. Nećemo, stoga, moći usporediti temperature prijelaza u lp oblik s mjerenjem ciklusa u heliju pošto imamo jedan novi parametar u sustavu promijenjen. Ponovno možemo vidjeti disanje materijala. Spektri su jako slični rezultatima prije, međutim kod dijela ciklusa sa snižavanjem temperature vidimo bitnu razliku-došlo je do širenja spektra (broadening). Već na 75°C vidimo početno širenje, ono postaje izraženije na 50°C dok je na sobnoj temperaturi vrlo izraženo. Znamo iz teorije EPR da do širenja može doći u slučaju smanjenja relaksacijskog vremena, zbog nekih vanjskih faktora, ili pak zbog neke nove interakcije koja uzrokuje novo cijepanja energetskih levela, ali nije dovoljno jaka da u EPR spektru



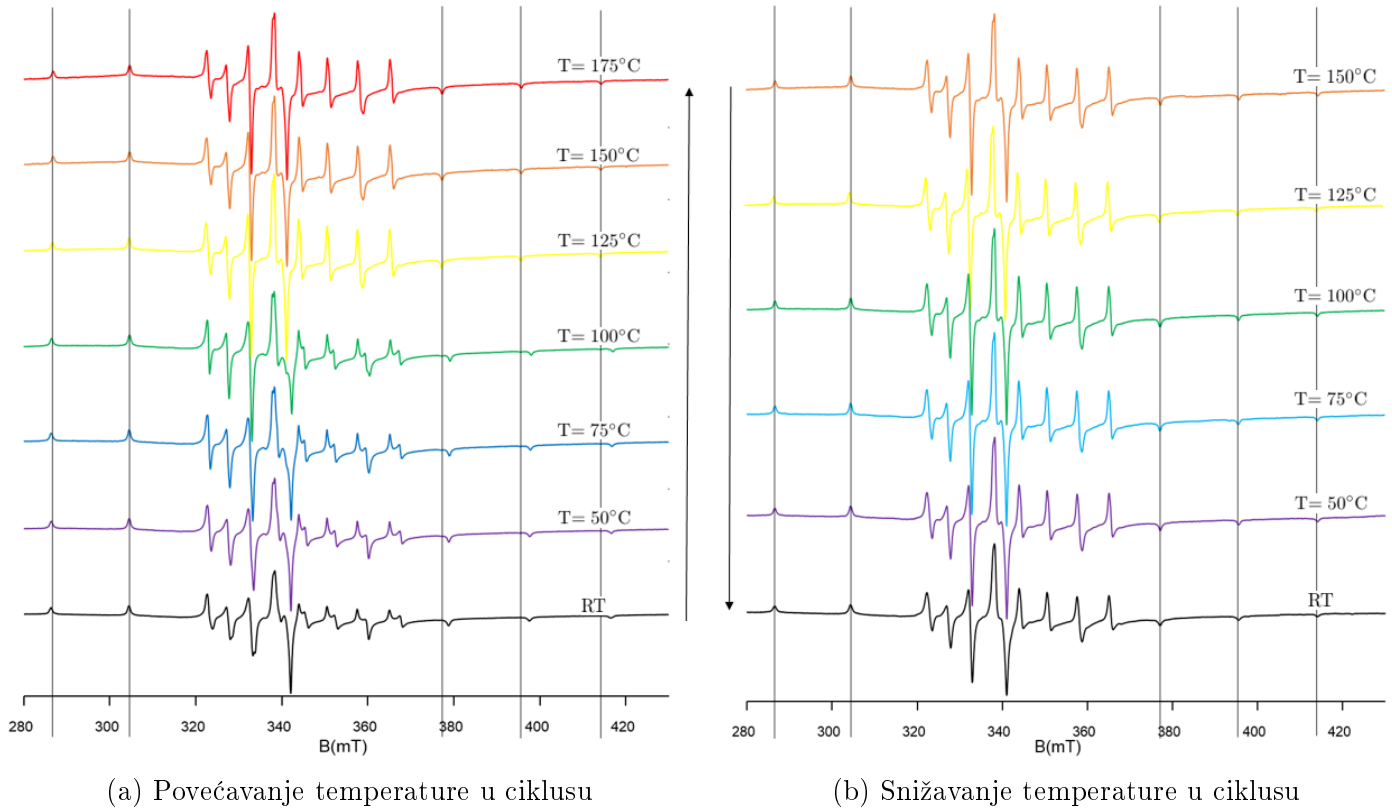
(a) Povećavanje temperature u ciklusu

(b) Snižavanje temperature u ciklusu

Slika 12: MIL-53(Al) dopiran s 1% vanadija, X-band, $p = atm$. Temperaturni ciklus u zraku

dobijemo sasvim nove vrhove, već ostaju skriveni te bi ih mogli uočiti povećavanjem frekvencije. Pošto nismo imali širenje u vakuumu i heliju očito nešto u zraku interagira s nesparenim elektronom vanadija i uzrokuje širenje spektra. Ne očekujemo da je to CO_2 pošto nije paramagnetska molekula, kao ni dušik, koji je vrlo inertan i također nije paramagnetski, međutim trebamo to još i eksperimentalno potvrditi. Također, možemo ustvrditi da nijedan od plinova koji se nalaze u zraku ne uzrokuje sažimanje strukture u np formu, barem ne na ovom rasponu temperatura i tlakova-naime, unatoč tome što imamo širenje spektra pozicije vrhova ostaju iste, iz čega zaključujemo da nema promjene u kristalnoj strukturi uzorka. Treba primijetiti da iako CO_2 može uzrokovati prijelaz u np formu njegov parcijalni tlak u zraku je približno $3.9 \cdot 10^{-4}$ bara, što je premalo da bi uzrokovalo prijelaz. Drugim riječima, cijelo vrijeme smo na donjem dijelu histereze u tlaku, opisane u teorijskom uvodu. Nakon nekog vremena uzorak bi se vratio u np formu zbog hidratacije vodom iz zraka.

Na slici 13 možemo vidjeti temperaturni ciklus u dušiku. Mjerenje je izvršeno na nadtlaku od +0.2 bara, kao u slučaju ciklusa s helijem. Možemo vidjeti ponovno tranziciju iz np u lp formu povećanjem temperature. Također, vidimo da nema širenja spektra, dakle možemo definitivno isključiti dušik kao uzrok širenja. Također, ni dušik ne uzrokuje prijelaz iz lp u np formu na ovom tlaku i rasponu temperatura. Mjerali smo također i ovisnost stanja materijala o tlaku. Hidratizirani uzorak smo zagrijali na $150^\circ C$ u vakuumu, zatim ohladili i krenuli u ciklus tlaka, od vakuuma do nadtlaka od +0.5 bara i natrag, u koracima od po 0.5 bara. Na slici 14.a) možemo vidjeti ciklus tlaka u dušiku. Možemo uočiti da spektar u početku ima mali udio uske pore, iako smo uzorak prethodno zagrijali. Razlog je u starosti uzorka, koji je korišten za brojna mjerenja i ovakva pojava je uobičajena. Vidimo da spektar ne pokazuje nikakve promjene promjenom tlaka. Možemo zaključiti da stanje materijala nije ovisno o tlaku dušika u ovom rasponu tlakova. Također, možemo utvrditi da nije bitan samo tlak, već koji plin uzrokuje tlak, za određivanje stanja materijala. Naime, na ovim tlakovima čisti CO_2 uzrokuje prijelaz u np formu.

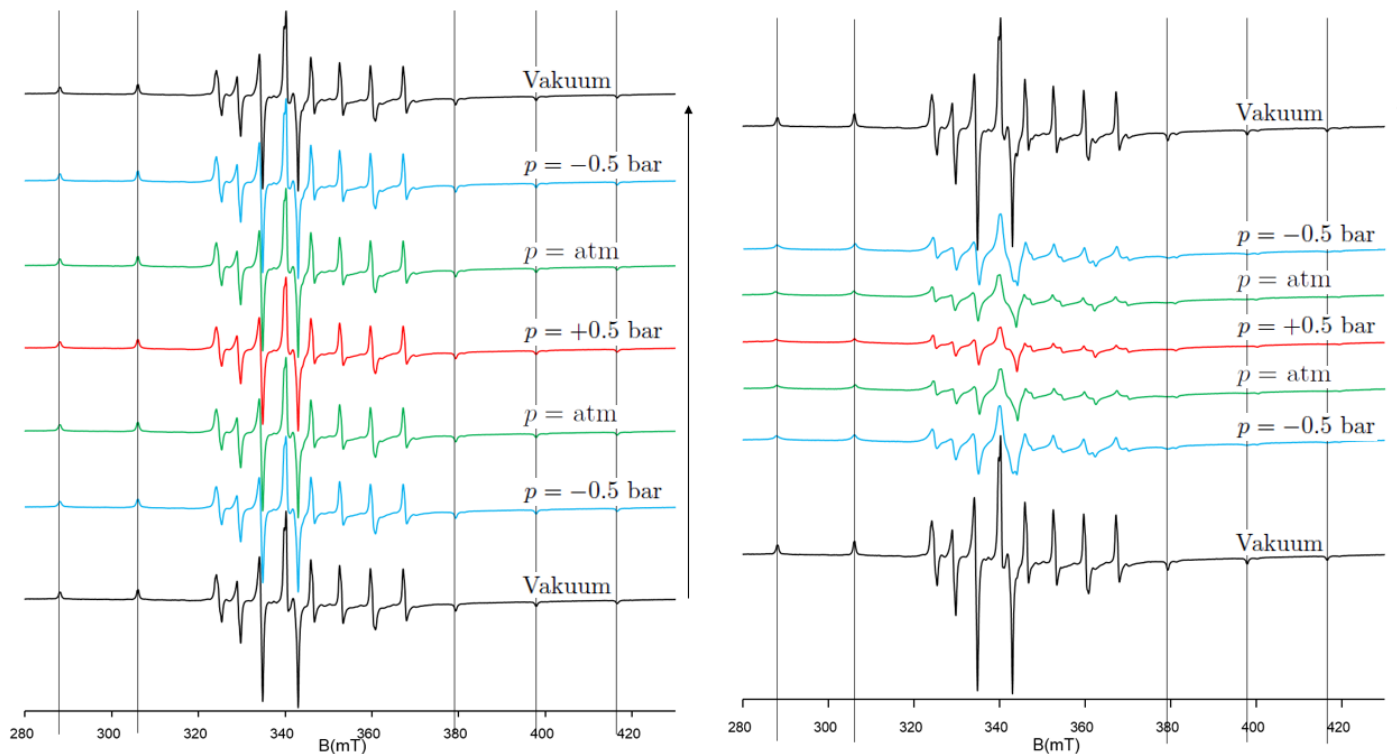


Slika 13: MIL-53(Al) dopiran s 1% vanadija, X-band, $p = +0.2$ bara. Temeperaturni ciklus u dušiku

Na slici 14.b) možemo vidjeti ciklus tlaka u suhom zraku (zrak bez H_2O), mjeren s ciljem utvrđivanja uzrokuje li zaista kisik iz zraka širenje spektra. Možemo vidjeti da rastom tlaka intenzitet spektra pada i imamo vrlo izraženo širenje, koje raste s rastućim tlakom. Pošto smo dušik isključili možemo zaključiti da je definitivno kisik zaslužan za širenje spektra. Radi se o paramagnetskoj molekuli koja interakcijom s nesparenim elektronom vanadija uzrokuje širenje spektra. Također, ovo je još jedan dokaz poroznosti materijala u obliku široke pore. Promatrajući vrhove u g_z kompleksu ne možemo jasno utvrditi koju formu materijala imamo, a razlog je širenje spektra, koje utječe na vrhove koji odgovaraju lp formi pa ne možemo uspoređivati intenzitete vrhova mijenjajući pritisak. Smatramo da omjer np i lp u materijalu ostaje isti na ovom rasponu tlakova, postojanje np forme je uzrokovano poviješću uzorka, a ne mijenjanjem tlaka, a jedina promjena u spektru je širenje zbog kisika. Slična situacija je bila s temperaturnim ciklusom u zraku-zbog vode u zraku sigurno je postojao mali, ali rastući, udio np forme, međutim zbog širenja vrhova koji pripadaju lp formi nismo mogli jasno vidjeti one koji pripadaju np formi.

4 ZAKLJUČAK

Intenzitet spektra raste s rastućom koncentracijom dopiranog vanadija, kako za tek sintetizirane uzorke, tako i za isprane uzorke. Također, mjerenjem u X i Q-bandu pokazali smo da su spektri tek sintetiziranih i ispranih uzoraka uistinu različiti. Uska (np) i široka pora (lp) su reproducibilno izmjerene u Q-bandu koristeći šest različitih uzoraka. Disanje materijala inducirano temperaturom smo potvrdili koristeći EPR spektroskopiju s dva različita uzorka. Nijedan od korištenih plinova u mjerenjima ne uzrokuje prijelaz iz lp u np stanje materijala. Pokazali smo da je interakcija s kisikom odgovorna za širenje spektra kad je kisik prisutan u sustavu. Također, potvrdili smo da stanje materijala ostaje nepromijenjeno na



(a) Ciklus tlaka u dušiku

(b) Ciklus tlaka u suhom zraku

Slika 14: MIL-53(Al) dopiran s 1% vanadija, X-band, RT. Ciklusi tlaka

mjerenom rasponu tlakova, uzrokovanih isključivo dušikom ili pak kombinacijom kisika i dušika.

Literatura

- [1] https://en.wikipedia.org/wiki/Metal-organic_framework
- [2] I. Nevjestić, H. Depauw, K. Leus, V. Kalendra, I. Caretti, G. Jeschke, S. Van Doorslaer, F. Callens, P. Van Der Voort and H. Vrielinck, ChemPhysChem 0000, 00, 0 – 0
- [3] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel and R. A. Fischer, Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 6062
- [4] EMR-COMOC2012, Project proposal
- [5] E. Bešić: Spektroskopija elektronske paramagnetske rezonancije (EPR), Zagreb, 2010
- [6] G.R. Eaton, S.S. Eaton, D.P. Barr, R.T. Weber, Quantitative EPR (Springer, 2010)
- [7] R.H. Bartram, J.M. Spaeth, J.R. Niklas, Structural analysis of point defects in solids (Springer-Verlag, 1992)
- [8] J.W. Orton, EPR: An introduction to transition group ions in crystals (Ilifee books, 1968)
- [9] M. Alhamami, H. Doan and C.H. Cheng, Materials 2014, 7, 3198-3250

- [10] G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 191–214 | 191
- [11] F. Millange, C. Serre, N. Guillou, G. Ferey and R. I. Walton, *Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 4100 –4105
- [12] J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Telsler, D. C. Crans, *Coordination Chemistry Reviews* 301–302 (2015) 123–133
- [13] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Ferey, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 1373 - 1382
- [14] K. Leus, M. Vandichel, Y.Y. Liu, I. Muylaert, J. Musschoot, S. Pyl, H. Vrielinck, F. Callens, G. B. Marin, C. Detavernier, P. V. Wiper, Y. Z. Khimyak, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, P. Van Der Voort, *Journal of Catalysis* 285 (2012) 196–207
- [15] K. Leus, G. Vanhaelewyn, T. Bogaerts, Y.Y. Liua, D. Esquivel, F. Callens, G. B. Marin, V. Van Speybroeck, H. Vrielinck, P. Van Der Voort, *Catalysis Today* 208 (2013) 97– 105
- [16] Y. Liu et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130 (35), pp 11813–11818