ŠTUDIJ NANOPOROZNIH MATERIALOV ZA SHRANJEVANJE TOPLOTE Z JEDRSKO MAGNETNO RESONANCO V TRDNEM

Andraž Krajnc

Doktorska disertacija
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana
Ljubljana, Slovenija

Mentor: prof. dr. Gregor Mali, Kemijski inštitut, Ljubljana, Slovenija

Komisija za oceno doktorske disertacije:
prof. dr. Tomaž Apih, predsednik, Inštitut »Jožef Stefan«, Ljubljana, Slovenija
prof. dr. Nataša Zabukovec Logar, članica, Kemijski inštitut, Ljubljana, Slovenija
prof. dr. Boštjan Zalar, član, Inštitut »Jožef Stefan«, Ljubljana, Slovenija

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL



Andraž Krajnc

ŠTUDIJ NANOPOROZNIH MATERIALOV ZA SHRANJEVANJE TOPLOTE Z JEDRSKO MAGNETNO RESONANCO V TRDNEM

Doktorska disertacija

SOLID-STATE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE STUDY OF NANOPOROUS MATERIALS FOR HEAT STORAGE

Doctoral Dissertation

Mentor: prof. dr. Gregor Mali

Ljubljana, Slovenija, maj 2017

Zahvala

Najprej bi se iskreno rad zahvalil prof. dr. Gregorju Maliju, ki me je sprejel pod svoje mentorstvo, delil z mano mnogo koristnih nasvetov in komentarjev, me uvedel v svet visokoločljive jedrske magnetne resonance v trdnem in potrpežljivo spodbujal tekom doktorskega študija.

Posebej se zahvaljujem vodji Odseka za anorgansko kemijo in tehnologijo na Kemijskem inštitutu v Ljubljani prof. dr. Nataši Zabukovec Logar, ki je poleg koristnih razprav in idej poskrbela za sproščeno vzdušje v skupini in omogočila izmenjavo znanja z vrhunskimi tujimi znanstveniki na različnih konferencah.

Za pripravo materialov, ki terja predanost in veliko časa, gre zahvala dr. Alenki Ristić, dr. Tomažu Kosu in Niki Osterman.

Lepo se zahvaljujem dr. Matjažu Mazaju za vse diskusije, meritve vodnih sorpcijskih izoterm in XRD analize, kot tudi Juretu Varlecu za zahtevne strukturne optimizacije in ostale izračune. Najlepša hvala Ediju Kranjcu za posnete uklonske slike rentgenskih žarkov in njegovo hitro odzivnost.

Zahvaljujem se tudi vsem sodelavcem odseka, s katerimi smo skupaj ustvarili zelo prijetno in prijazno okolje in s katerimi sem preživel mnogo lepih trenutkov.

Zahvala gre Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije za finančno podporo podiplomskemu študiju mladih raziskovalcev.

Na koncu bi se iskreno rad zahvalil svojima staršema in Anji, ki so mi potrpežljivo stali ob strani, verjeli vame in me obenem razumeli ter podpirali.

Povzetek

Osrednja tema doktorske disertacije so nanoporozni materiali za dolgoročno shranjevanje toplote. Med najprimernejše za tovrstno uporabo štejemo mikroporozne aluminofosfate, saj absorbirajo veliko količino vode v zelo ozkem območju relativnih tlakov vodne pare. Kot prvega sem obravnaval $AlPO_4$-34, ki se je v preteklih primerjalnih študijah izkazal z najvišjo kapaciteto za shranjevanje toplote (472 kWh/m^3). S kombinacijo metod jedrske magnetne resonance, uklona rentgenskih žarkov in kvantno-mehanskih izračunov sem pojasnil mehanizem desorpcije na atomskem nivoju. Izkazalo se je, da deformacija ogrodja ob prvih adsorbiranih molekulah odigra ključno vlogo pri stopničasti obliki vodne sorpcijske izoterme, velikost kletk pa pomembno vpliva na celotno kapaciteto shranjevanja toplote. S pridobljenim znanjem sem se lotil raziskav naslednjega aluminofosfata, ki bi po predvidevanjih utegnil imeti še boljše karakteristike za shranjevanje toplote. S sodelavci z Odseka za anorgansko kemijo in tehnologijo sem pripravil mikroporozni aluminofosfat $AlPO_4$-LTA. Doslej je veljalo prepričanje, da postane $AlPO_4$-LTA nestabilen, ko iz kletk odstranimo molekule, ki usmerjajo nastanek strukture pri sintezi. Pokazal sem, da temu ni tako, in pojasnil, od kod izvira zmota. Z jedrsko magnetno resonanco sem podrobno preučil sintetizirani material in ugotovil, da ima ogrodje veliko težnjo po deformacijah. Prazno ogrodje je zelo hidrofilno in se hitro zapolni z vodo, pri tem pa se tudi močno deformira. Ker deformacija nima reda dolgega dosega, se rentgenski uklonski vrhovi močno razširijo. Razširitev uklonskih vrhov je običajno posledica ireverzibilne amorfizacije oz. sesedanja strukture materiala, kar pa ne velja za $AlPO_4$-LTA. Pokazal sem, da je proces hidratacije in dehidratacije v tem primeru reverzibilen in da material tudi ob večkratnem ciklanju ne izgubi svojih lastnosti. V primerjalni študiji sem ugotovil, da je $AlPO_4$-LTA po zmogljivostih za shranjevanje toplote trenutno najboljši med vsemi doslej testiranimi materiali za tovrstno uporabo, saj ima veliko kapaciteto za shranjevanje toplote (527 kWh/m^3) in se regenerira pri 10–15 °C nižji temperaturi od ostalih materialov. Kot perspektivno skupino materialov se vse bolj omenja tudi kovinsko-organske porozne materiale. Njihove prednosti pred anorganskimi ogrodji so velik nabor gradnikov (organskih linkerjev in kovinskih centrov), raznolikost struktur in enostavnost sinteze. So pa ti materiali pogosto manj hidrotermalno stabilni, njihove vodne sorpcijske izoterme pa premalo strme in/ali pri neprimernih relativnih tlakih. Težav kovinsko-organskih poroznih materialov bi se lahko znebili z mešanjem različnih linkerjev v ogrodju, s čimer bi lahko pripravili stabilnejše materiale. Pri takih materialih je potrebno vselej preveriti uspešno vgradnjo linkerjev, še pomembneje pa je poznati njihovo razporeditev po kristalu. Ker doslej ni bilo ustreznih pristopov za določanje razporeditve različnih linkerjev po ogrodju, sem predlagal novega, ki temelji na meritvah hitrosti prenosa polarizacije med protoni različnih linkerjev. Delovanje pristopa sem preveril na primeru ML-DUT-5, v katerem sta bila različna linkerja homogeno razporejena po kristalu. Analiza s predlagano metodo je bila hitra in enostavna.

Abstract

The main topic of the doctoral thesis are nanoporous materials for long-term heat storage. Microporous aluminophosphates are very appropriate for such an application, because their frameworks are able to absorb large amounts of water in a very narrow relative pressure range. Firstly, I focused on $AlPO_4$-34 that was previously characterized with a very high heat-storage capacity (472 kWh/m^3). With the combination of nuclear magnetic resonance, X-ray diffraction and first-principles calculations, I was able to describe the mechanism of dehydration in $AlPO_4$-34 at an atomic level. Water molecules that were adsorbed first played an important role for the formation of the steep water sorption isotherm, whereas heat-storage capacity was dictated by the cage dimensions. Equipped with novel insights, I started a study of another aluminophosphate that was expected to have even better characteristics for the heat-storage applications. With the help of co-workers from the Department of Inorganic Chemistry and Technology at the National Institute of Chemistry I managed to prepare microporous aluminophosphate $AlPO_4$-LTA. It was long believed that $AlPO_4$-LTA framework becomes unstable after the removal of the structure-directing molecules, which are trapped inside the cages after the synthesis. I realized that this was not the case and revealed the reason that misled other researchers. I thoroughly studied the material by applying nuclear magnetic resonance and discovered that the framework has a great tendency to deform. Once calcined, the framework becomes extremely hydrophilic. It quickly absorbs water and deforms. The deformations are not ordered on the long range and therefore X-ray diffraction peaks are broadened. Such broadening of diffraction peaks is more common for materials with collapsed frameworks and with a partially amorphous nature. With $AlPO_4$-LTA this is not the case. Its framework appears hydrothermally very stable and hydration-dehydration processes are completely reversible with almost no heat-storage capacity loss after 40 cycles. Furthermore, in a comparative study I concluded that $AlPO_4$-LTA is possibly the most promising candidate for heat-storage applications among all the tested materials so far. It has a high heat-storage capacity (527 kWh/m^3) and requires a 10–15 °C lower temperature for regeneration. Metal-organic frameworks are another promising group of nanoporous materials that could be utilized in different applications. Their main advantages over other porous materials are a wide selection of building units (organic linkers and metal centers), a large variety of framework structures and a relatively simple synthesis procedure. Unfortunately, these materials often lack hydrothermal stability, have less steep water sorption isotherms and/or start to absorb water at unsuitable relative pressure. We can overcome these issues by mixing different linkers in the same framework. Confirmation of a successful incorporation of different linkers as well as determination of their distribution along the crystal is very important. And since there was no appropriate method for inspection of the linker distribution, I developed one that is based on the measurement of the rate of polarization transfer between protons of different linkers. The performance of the approach was demonstrated on ML-DUT-5, in which the two linkers were shown to be homogeneously dispersed. Distribution analysis with this new method was fast and simple.

Kazalo

Slike **xiii**

Tabele **xv**

Kratice **xvii**

Simboli **xix**

1 Uvod **1**
1.1 Nanoporozni materiali ... 1
1.1.1 Zeoliti ... 2
1.1.2 Porozni aluminofosfati ... 3
1.1.3 Kovinsko-organski porozni materiali ... 5
1.2 Adsorpcija v nanoporoznih materialih ... 6
1.3 Uporaba nanoporoznih materialov ... 8
1.3.1 Adsorpcijska toplotna črpalka ... 8
1.3.2 Shranjevanje toplote ... 14

2 Namen dela **17**

3 Eksperimentalne tehnike **19**
3.1 Jedrska magnetna resonanca ... 19
3.1.1 Teoretično ozadje ... 19
3.1.2 NMR eksperimenti ... 28
3.1.2.1 Direktno vzbujanje ... 29
3.1.2.2 REDOR ... 30
3.1.2.3 Prenos polarizacije ... 31
3.1.2.4 2D NMR eksperimenti ... 32
3.2 Ostale uporabljene metode ... 33
3.2.1 Uklon rentgenskih žarkov ... 33
3.2.2 Termogravimetrična analiza ... 34
3.2.3 Diferenčna dinamična kalorimetrija ... 34
3.2.4 Meritev vodnih sorpcijskih izoterm ... 34

4 Eksperimentalno delo **35**
4.1 Dehidratacija $AlPO_4$-34 ... 35
4.1.1 Kratek uvod ... 35
4.1.2 Struktura ogrodja ... 36
4.1.3 Eksperimentalne podrobnosti ... 36
4.1.3.1 Priprava materialov ... 36
4.1.3.2 NMR spektroskopija ... 37
4.1.3.3 Uklon rentgenskih žarkov ... 37

4.1.3.4 Kvantno-mehanski izračuni ... 37
4.1.4 Rezultati in diskusija ... 38
4.1.5 Zaključki ... 44
4.2 Shranjevanje toplote v $AlPO_4$-LTA ... 45
4.2.1 Kratek uvod ... 45
4.2.2 Struktura ... 46
4.2.3 Eksperimentalne podrobnosti ... 46
4.2.3.1 Priprava materialov ... 46
4.2.3.2 NMR spektroskopija ... 47
4.2.3.3 Uklon rentgenskih žarkov ... 48
4.2.3.4 Termična in sorpcijska analiza ... 48
4.2.3.5 Izračuni učinkovitosti in kvantno-mehanski izračuni ... 48
4.2.4 Rezultati in diskusija ... 49
4.2.4.1 Karakterizacija sintetiziranega $AlPO_4$-LTA ... 49
4.2.4.2 Kalcinacija $AlPO_4$-LTA ... 55
4.2.4.3 Sorpcijske lastnosti $AlPO_4$-LTA ... 56
4.2.4.4 Razumevanje hidratacije $AlPO_4$-LTA ... 61
4.2.5 Zaključki ... 64
4.3 Razporeditev linkerjev v ML-DUT-5 ... 65
4.3.1 Kratek uvod ... 65
4.3.2 Struktura ogrodja ... 66
4.3.3 Eksperimentalne podrobnosti ... 67
4.3.3.1 Priprava materialov ... 67
4.3.3.2 NMR spektroskopija ... 67
4.3.3.3 Uklon rentgenskih žarkov ... 67
4.3.3.4 Elementna analiza ... 67
4.3.3.5 Sorpcijska analiza ... 68
4.3.3.6 Kvantno-mehanski izračuni ... 68
4.3.4 Rezultati in diskusija ... 68
4.3.5 Zaključki ... 75

5 Zaključek **77**

Literatura **79**

Bibliografija **91**

Biografija **93**

Slike

Slika 1.1: Razvrstitev nanoporoznih materialov glede na velikost njihovih por 1
Slika 1.2: (a) Sekundarne strukturne enote (SBU) in (b) 16 največjih kompozitnih strukturnih enot (CBU), ki jih zasledimo v zeolitih 2
Slika 1.3: Gradniki kovinsko-organskih poroznih materialov so najrazličnejši kovinski centri (skupkov ionov) in organski ligandi oz. linkerji 5
Slika 1.4: Klasifikacija sorpcijskih izoterm po nomenklaturi IUPAC 7
Slika 1.5: (a) Shematski prikaz dveh delov delovanja AdHP (regeneracija in hlajenje) in (b) termodinamski opis delovanja AdHP s cikličnim diagramom 9
Slika 1.6: Diagram termodinamskega cikla TG-DSC meritve 12
Slika 1.7: Princip sezonskega shranjevanja toplote z uporabo nanoporoznih materialov .. 15
Slika 3.1: Zeemanov razcep energijskih nivojev za jedra s spinom $I = 1$ 20
Slika 3.2: (a) Orientacija lastnega koordinatnega sistema (PAF) tenzorja senčenja glede na smer zunanjega magnetnega polja in (b) oblike spektrov praškastih vzorcev z različnimi vrednostmi anizotropije Δ in asimetrije η 23
Slika 3.3: Vpliv vrtenja vzorca na obliko NMR spektra (levo) in položaj tenzorja kemijskega senčenja v zunanjem magnetnem polju (desno) 27
Slika 3.4: Sestavni deli opreme za NMR eksperimente 29
Slika 3.5: Pulzni sekvenci za meritve spektrov z direktnim vzbujanjem (levo) in spinskim odmevom (desno) 29
Slika 3.6: (a) Pulzna sekvenca za $\{^{19}\mathrm{F}\}^{31}\mathrm{P}$ REDOR meritev pri različnih τ in (b) opis REDOR krivulje za spinski par ($S = 1/2, I = 1/2$) z Besselovo funkcijo 30
Slika 3.7: Pulzni sekvenci za običajen prenos polarizacije (levo) in Lee-Goldburgov prenos polarizacije med protoni in ogljikovimi jedri (desno) 31
Slika 3.8: Pulzna sekvenca za meritve homonuklearnih sklopitev (a) SQ-SQ in (b) DQ-SQ; (c) energijski diagram spinskih stanj sklopljenega sistema para spinov *I-S* 33
Slika 4.1: Kletke in kanali v CHA strukturi 36
Slika 4.2: Dekonvolucija (a) ^{31}P in (b) ^{27}Al MAS NMR spektrov popolnoma hidratiranega $AlPO_4$-34 38
Slika 4.3: (a) ^{31}P in (b) ^{27}Al MAS NMR spektri $AlPO_4$-34, pomerjeni pri različnih temperaturah 39
Slika 4.4: (a) Potek efektivnega relaksacijskega časa T_2^* jeder ^{1}H in (b) integral ^{1}H MAS NMR signala v odvisnosti od temperature 40
Slika 4.5: Rentgenske uklonske slike $AlPO_4$-34, posnete pri različnih temperaturah 41
Slika 4.6: Grafična predstavitev faz, prek katerih gre $AlPO_4$-34 med dehidratacijo 43
Slika 4.7: Energije osnovnega stanja za posamezne faze $AlPO_4$-34 43
Slika 4.8: Primerjava izračunanih in izmerjenih vrednosti (a) ^{31}P in (b) ^{27}Al izotropnih kemijskih premikov ter (c) ^{27}Al kvadrupolnih sklopitvenih konstant 44
Slika 4.9: Struktura $AlPO_4$-LTA 46
Slika 4.10: SEM posnetki kristalov sintetiziranega $AlPO_4$-LTA 49

Slika 4.11: Asignacija ^{13}C, ^{1}H in ^{19}F NMR signalov, ki pripadajo usmerjevalcem strukture (kriptofiksu in F^- ionom) sintetiziranega vzorca $AlPO_4$-LTA 50
Slika 4.12: (a) ^{1}H-^{13}C LG-HETCOR in (b) ^{1}H-^{1}H DQ-SQ BABA NMR spektra 51
Slika 4.13: (a) ^{27}Al-^{1}H CP-HETCOR NMR spekter in (b) magnetizacijske krivulje meritev ^{1}H spin-mrežnega (T_1) in spin-spinskega (T_2) relaksacijskega časa 52
Slika 4.14: (a) ^{31}P MAS NMR spektra pred (črna) in po hidrataciji (rdeča) sintetiziranega $AlPO_4$-LTA ter (b) $\{^{19}F\}^{31}P$ REDOR NMR krivulje za posamezne vrhove 52
Slika 4.15: (a) ^{19}F-^{31}P CP-HETCOR in (b) ^{31}P-^{31}P DQ-SQ BABA NMR spektra 53
Slika 4.16: (a) ^{27}Al MAS NMR spekter pred (črna) in po hidrataciji (rdeča) ter (b) ^{19}F-^{27}Al CP-HETCOR NMR spekter po hidrataciji $AlPO_4$-LTA 54
Slika 4.17: ^{27}Al-^{31}P CP-HETCOR NMR spektra (a) posušenega in (b) hidratiranega vzorca sintetiziranega $AlPO_4$-LTA 55
Slika 4.18: (a) Rentgenske uklonske slike in (b) temperaturni potek mrežnega parametra, izračunanega iz uklonov, ter termogravimetrična analiza sintetiziranega (rdeča) in navlaženega kalciniranega (modra) vzorca $AlPO_4$-LTA 56
Slika 4.19: (a) Vodne sorpcijske izoterme za izbrane materiale (izmerjene pri 30 °C), (b) preizkus hidrotermalne stabilnosti $AlPO_4$-LTA s ciklanjem ter (c) ^{27}Al in ^{31}P MAS NMR spektra suhega $AlPO_4$-LTA pred (črna) in po 40 ciklih (rdeča) ... 57
Slika 4.20: (a) Kalorimetrične in termogravimetrične meritve predhodno hidratiranih (polne črte) in posušenih (prekinjene črte) vzorcev $AlPO_4$-LTA (zelena), $AlPO_4$-34 (rdeča) in MOF-801 (modra) 57
Slika 4.21: Slikovni izrezki video posnetka hidratacije $AlPO_4$-LTA s termo kamero 59
Slika 4.22: (a) Prečrpana toplota iz uparjalnika kot funkcija temperaturne razlike med kondenzatorjem in uparjalnikom ter (b) kapaciteta shranjevanja toplote za izbrane materiale 60
Slika 4.23: (a) Karakteristične krivulje, izračunane iz vodnih sorpcijskih izoterm pri 30 °C in (b) adsorpcijske entalpije 60
Slika 4.24: Izkoristek AdHP za primer (a) hlajenja ($T_{ev} = 5$ °C, $T_{ads} = 30$ °C) in (b) ogrevanja ($T_{ev} = 15$ °C, $T_{ads} = 45$ °C) 61
Slika 4.25: Rentgenska uklonska slika delno hidratiranega $AlPO_4$-LTA 61
Slika 4.26: (a) ^{1}H in ^{27}Al MAS NMR spektri suhega (zelena), delno hidratiranega (črna) in popolnoma hidratiranega (modra) $AlPO_4$-LTA. (b) Delež hidratirane faze v odvisnosti od časa izpostavljenosti vzorca 98 % vlažnosti 62
Slika 4.27: Shematski prikaz poteka hidratacije v kristalu $AlPO_4$-LTA 63
Slika 4.28: Struktura ogrodja ML-DUT-5 66
Slika 4.29: Izmerjena (črna) in izračunana (rdeča) rentgenska uklonska slika ML-DUT-569
Slika 4.30: (a) ^{1}H-^{13}C CPMAS, (b) ^{1}H MAS in (c) ^{1}H-^{13}C LG-HETCOR NMR spektri ML-DUT-5 69
Slika 4.31: ^{1}H-^{13}C CP-HETCOR NMR spekter ML-DUT-5 70
Slika 4.32: (a) ^{1}H-^{27}Al CP-HETCOR in (b) ^{1}H-^{1}H DQ-SQ BABA NMR spektra ML-DUT-5 71
Slika 4.33: Posamezni prispevki v ^{1}H MAS NMR spektru ML-DUT-5 71
Slika 4.34: 2D NMR spektri, ki kažejo prenos polarizacije med različnimi H mesti v ML-DUT-5 s spinsko difuzijo 73
Slika 4.35: Izračunane (rdeče črte) in izmerjene (modri krogci) ^{1}H spinsko-difuzijske krivulje ML-DUT-5 74
Slika 4.36: Primerjava izračunanih ^{1}H spinsko-difuzijskih krivulj na podlagi treh različnih modelov ML-DUT-5 75

Tabele

Tabela 1.1: Seznam znanih mikroporoznih aluminofosfatnih materialov z značilnostmi njihovih ogrodij....4
Tabela 4.1: Parametri dekonvolucije ^{31}P in ^{27}Al vrhov v popolnoma hidratiranem $AlPO_4$-34....39
Tabela 4.2: Strukturni parametri $AlPO_4$-34, dobljeni z Rietveldovo analizo....42
Tabela 4.3: Seznam dvodimenzionalnih NMR korelacijskih eksperimentov za študijo sintetiziranega $AlPO_4$-LTA....47
Tabela 4.4: Primerjava rezultatov kalorimetričnih meritev za izbrane materiale....58
Tabela 4.5: Asignacija, izotropni kemijski premiki in intenzitete ločenih vrhov ^{1}H MAS NMR spektra....72

Kratice

AdHP ... adsorpcijska toplotna črpalka / Adsorption-driven Heat Pump
BABA ... BAck-to-BAck
BET ... Brunauer-Emmet-Teller
BPDC ... bifenil-dikarboksilni linker
BPyDC ... bipiridil-dikarboksilni linker
CBU ... kompozitna strukturna enota / Composite Building Unit
CHA ... kabazit / Chabazite
CLO ... kloverit
COP ... koeficient učinkovitosti / Coefficient of Performance
CP ... prenos polarizacije / Cross Polarization
CSD ... Cambridge Structure Database
D4R ... dvojni štiričlenski obroč
D6R ... dvojni šestčlenski obroč
DFT ... teorija gostotnega funkcionala / Density Functional Theory
DMF ... dimetilformamid
DQ ... dvojna kvantna koherenca / Double Quantum
DSC ... diferenčna dinamična kalorimetrija / Differential Scanning Calorimetry
DUT ... Dresden University of Technology
EFG ... gradient električnega polja / Electric Field Gradient
EXAFS ... Extended X-ray Absorption Fine Structure
FID ... signal proste precesije / Free Induction Decay
GIPAW ... Gauge Including Projected Augmented Wave
HETCOR ... heteronuklearne korelacije / HETeronuclear CORrelations
IUPAC ... International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA ... International Zeolite Association
K222 ... kriptofiks
LCD ... premer največje praznine / Largest Cavity Diameter
LG-CP ... Lee-Goldburgov prenos polarizacije / Lee-Goldburg Cross Polarization
LTA ... Linde Type A
MAS ... vrtenje pod magičnim kotom / Magic-Angle Spinning
MIL ... Materials of Institute Lavoisier
ML-MOF ... kovinsko-organski porozni material z različnimi linkerji
MOF ... kovinsko-organski porozni material / Metal-Organic-Framework
NMR ... jedrska magnetna resonanca / Nuclear Magnetic Resonance
PAF ... lasten koordinatni sistem / Principal Axis Frame
PLD ... premer mejne odprtine v poro / Pore Limiting Diameter
PSD ... protonska spinska difuzija
REDOR ... Rotational Echo DOuble Resonance
RF ... radiofrekvenčno (polje)
RFDR ... Radio-Frequency-Driven Recoupling
SAPO ... silikoaluminofosfat

SBU ... sekundarna strukturna enota / Secondary Building Unit
SOD ... sodalit
SQ ... enojna kvantna koherenca / Single Quantum
SSA ... specifična površina / Specific Surface Area
TGA ... termogravimetrična analiza / Thermogravimetric Analysis
XRD ... rentgenska difrakcija / X-Ray Diffraction

Simboli

Φ ... poroznost
p_m ... mejni tlak kapilarne kondenzacije
p ... tlak
p_0 ... nasičen parni tlak
c ... BET konstanta
v_m ... adsorbirana količina prve plasti
E_1 ... adsorpcijska entalpija prve plasti
E_L ... adsorpcijska entalpija vseh nadaljnjih plasti
R ... splošna plinska konstanta
T ... temperatura
S_{BET} ... specifična površina
N_A ... Avogadrovo število delcev
σ ... presek adsorbata
m ... masa
V ... prostornina
R_m ... povprečna ukrivljenost meniskusa
γ_m ... površinska napetost adsorbata
V_l ... molarna prostornina tekočine
Q ... toplota
p_{con} ... kondenzacijski tlak
p_{ev} ... izparilni tlak
T_{con} ... kondenzacijska temperatura
T_{ev} ... izparilna temperatura
T_{des} ... desorpcijska temperatura
Q_{con} ... kondenzacijska toplota
Q_{ev} ... izparilna toplota
Q_{ads} ... adsorpcijska toplota
Q_{reg} ... regeneracijska toplota
$\mathrm{COP_C}$ ... koeficient učinkovitosti za hlajenje
$\mathrm{COP_H}$ ... koeficient učinkovitosti za ogrevanje
c_p^a ... specifična toplota adsorbenta
c_p^w ... specifična toplota vode
H ... entalpija
$\Delta_{\mathrm{ads}}H$ ... adsorpcijska entalpija
A ... adsorpcijski potencial
w ... masa adsorbirane snovi
ρ ... gostota
E ... skupna energija
h_{vap} ... specifična entalpija vodne pare
m_v ... masa vodne pare
U_a ... notranja energija adsorbenta

u_v ... specifična notranja energija vode
$\hat{\mu}$ ... operator magnetnega momenta
$\hat{I}$ ... operator spina
$\hbar$ ... reducirana Planckova konstanta
γ ... giromagnetno razmerje
$\widehat{\mathcal{H}}_Z$ ... Hamiltonov operator za Zeemanovo interakcijo
$\vec{B}_0$ ... zunanje magnetno polje
$\vec{B}_1$ ... pravokotno magnetno polje glede na smer zunanjega
$\vec{\omega}$ ... frekvenca vrtenja
$\vec{M}$ ... magnetizacija
k_B ... Boltzmannova konstanta
n_j ... zastopanost energijskega nivoja j
ω_{ref} ... referenčna frekvenca
$\widehat{\mathcal{H}}_C$ ... Hamiltonov operator za kemijsko senčenje
$\underline{\underline{\sigma}}$ ... tenzor kemijskega senčenja
σ_{iso} ... izotropni kemijski premik
Δ ... anizotropija
η ... asimetrija
μ_0 ... permeabilnost
r ... razdalja med spinoma
$\widehat{\mathcal{H}}_D$ ... Hamiltonov operator za direktno dipolno interakcijo
$\underline{\underline{D}}$ ... tenzor direktne dipolne sklopitve
$\widehat{\mathcal{H}}_J$ ... Hamiltonov operator za indirektno dipolno interakcijo
$\underline{\underline{J}}$ ... tenzor indirektne dipolne sklopitve
$\widehat{\mathcal{H}}_Q$ ... Hamiltonov operator za kvadrupolno interakcijo
e ... osnovni naboj elektrona
Q ... električni kvadrupolni moment
$\underline{\underline{V}}$ ... tenzor gradienta električnega polja
T_1 ... spin-mrežni relaksacijski čas
T_2 ... spin-spinski relaksacijski čas
T_2^* ... efektivni spin-spinski relaksacijski čas
$T_{1\rho}$ ... spin-mrežni relaksacijski čas v rotirajočem koordinatnem sistemu
ν_{MAS} ... frekvenca vrtenja vzorca pod magičnim kotom
$\underline{\underline{R}}$ ... spin-mrežna relaksacijska matrika
$\underline{\underline{K}}$ ... matrika kinetičnih konstant
P_{ij} ... intenziteta korelacijskega vrha med jedroma i in j

Poglavje 1

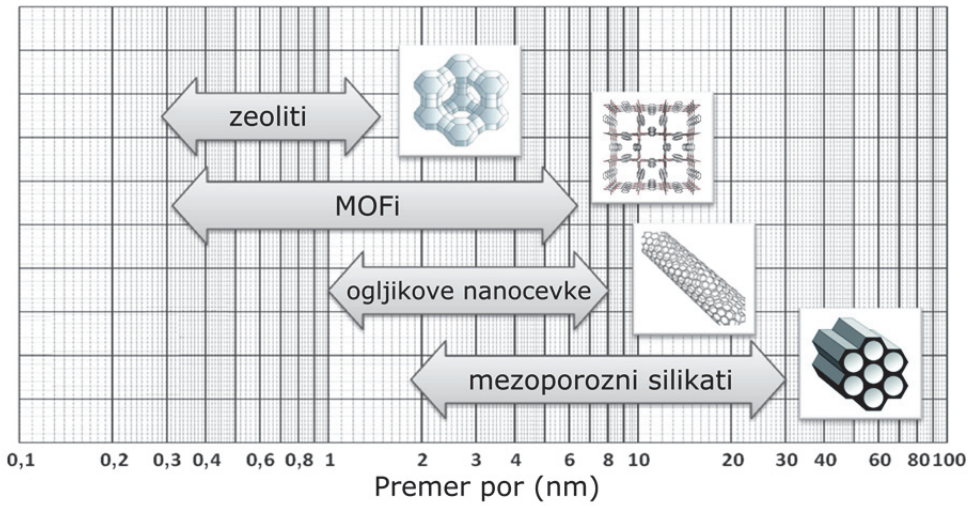
Uvod

1.1 Nanoporozni materiali

Med porozne materiale uvrščamo vse materiale, ki vsebujejo pore kakršnih koli velikosti in oblik. Pore so lahko odprte (dostopne) ali zaprte (nedostopne). Materiali z nedostopnimi porami se uporabljajo večinoma kot toplotni in zvočni izolatorji ali pa kot lahki konstrukcijski materiali za gradnjo objektov. S kemijskega vidika so bolj zanimivi materiali z dostopnimi porami, njihova uporaba pa pokriva področja aplikacij, pri katerih je pomembna velika dostopna površina (kataliza, shranjevanje plinov, shranjevanje toplote) ali selektivnost (molekulska sita, molekularni detektorji). Poroznost je definirana kot razmerje med prostornino vseh praznin v notranjosti materiala in skupno prostornino, ki jo material zasede; vrednosti se tipično gibljejo med 0,2 in 0,95. Velike poroznosti si sicer najbolj želimo pri nestacionarnih aplikacijah, kjer masa materiala odigra pomembno vlogo.

Nanoporozni materiali so podskupina poroznih materialov, katerih velikosti por se gibljejo med 0,2 in 100 nm. Njihove značilnosti so velika površina glede na prostornino, velika poroznost ($> 0{,}4$) in uniformna porazdelitev velikosti por. Nanoporozne materiale glede na premer por delimo v tri skupine:

- makroporozni materiali (> 50 nm),
- mezoporozni materiali (2–50 nm),
- mikroporozni materiali (0,3–2 nm).

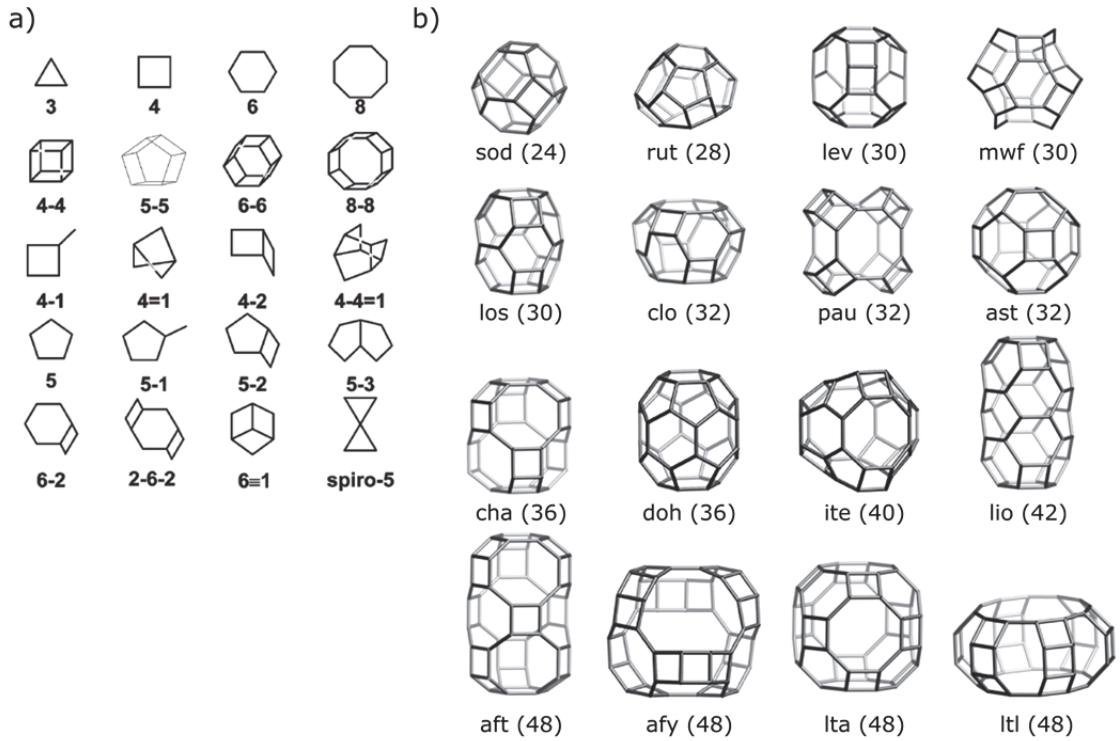


Slika 1.1: Razvrstitev nanoporoznih materialov glede na velikost njihovih por.[1]

Materiali se razlikujejo tudi po kemijski sestavi ogrodij. Glavne tri skupine so anorganski porozni materiali, ki vključujejo zeolite in zeolitom podobne materiale (npr. aluminofosfate), kovinsko-organski porozni materiali (ang. Metal-Organic Frameworks – MOFs) in organski porozni materiali (porozni polimeri in organski karbonati). Slika 1.1 prikazuje velikostni razpon por različnih predstavnikov posameznih skupin nanoporoznih materialov. Pogosto izraz pora nadomestimo z izrazoma kletka in kanal, saj je s tem predstava o obliki pore bolj nazorna. Poseben poudarek bomo namenili tistim skupinam materialov, ki imajo kletke velikostnega reda dolžine nekaj molekul vode (zeoliti, aluminofosfati, MOFi), saj pri študiji sorpcijskih lastnosti pričakujemo večjo vlogo površine ogrodja in geometrije kletk.

1.1.1 Zeoliti

Termin zeolit izvira iz grških besed *zeō* in *lithos*, ki pomenita »vretje« in »kamen«. To besedo je prvi uporabil švedski mineralog Alex Fredrik Cronstedt leta 1756 za mineral stilbit, iz katerega ob hitrem segrevanju izpari velika količina vodne pare. Čeprav je ime zeolit dodeljeno poroznim aluminosilikatom, se danes pogosto uporablja za različne silikate in fosfate. Zeolitna ogrodja so sestavljena iz tetraedrov AlO_4 in SiO_4, ki so med sabo povezani prek kisikov s kovalentnimi vezmi. Molsko razmerje Si/Al je vselej večje od 1 zaradi Lowensteinovega pravila[2,3], ki v zeolitnih strukturah prepoveduje pojav Al-O-Al povezav. Ker je oksidacijsko število aluminija 3+, je ogrodje zeolita negativno nabito, zato se v kletkah ali kanalih nahajajo ioni, ki ta naboj izničijo (npr. Li^+, Na^+, K^+). Tetraedri se med sabo povezujejo v t. i. sekundarne strukturne enote (ang.



Slika 1.2: (a) Sekundarne strukturne enote (SBU) in (b) 16 največjih kompozitnih strukturnih enot (CBU), ki jih zasledimo v zeolitih. Oglišča predstavljajo središča tetraedrov SiO_4 ali AlO_4, ravne črte pa vezi Si-O-Si ali Si-O-Al. V oklepajih je navedeno število tetraedričnih atomov, ki sestavljajo posamezno enoto.[4,5]

Secondary Building Unit – SBU), kot so denimo štiri-, šest- ali osemčlenski obroči, le-ti pa tvorijo kompozitne strukturne enote (ang. Composite Building Unit – CBU) najrazličnejših oblik in velikosti (Slika 1.2). Prek kanalov se kletke povezujejo in tvorijo eno-, dvo- ali tridimenzionalne sisteme medsebojno povezanih kletk. Trenutno je znanih več kot 200 različnih struktur zeolitov, ki so s strani mednarodnega zeolitnega združenja (ang. International Zeolite Association – IZA) označene s tričrkovno kodo.[4] Nekatere izmed njih lahko najdemo tudi v naravi, vendar le redko v čisti obliki, brez primesi. Zeoliti so metastabilne faze gostih neporoznih silikatov.

Sinteza zeolitov v laboratoriju je relativno enostavna, potrebna sta vir aluminija in silicija, primeren usmerjevalec strukture (templat) ter voda kot topilo. Reakcija poteka v kovinskih avtoklavih s teflonskimi nastavki, običajno pri temperaturah nad 100 °C. Zelo pomembna sta molarno razmerje reaktantov in pH zmesi. Templati so običajno organske molekule, okrog katerih zraste ogrodje, zato je velikostni red kletk definiran z velikostjo templatnega kationa. Brez uporabe usmerjevalnih molekul nastanejo neporozni aluminosilikati (npr. tridimit). S kalcinacijo, tj. segrevanjem do visokih temperatur, organske molekule odstranimo iz anorganskih ogrodij. Ogrodje zeolitov je zelo hidrofilno, kar je lahko problem pri njihovi uporabi – za sušenje zeolitov so običajno potrebne visoke temperature ($T > 150$ °C).

1.1.2 Porozni aluminofosfati

Iskanje poroznih materialov za katalitske namene je v poznih 70. letih prejšnjega stoletja privedlo do odkritja nove veje poroznih materialov – aluminofosfatov. Različne mikroporozne aluminofosfate označujemo z $AlPO_4$-n, pri čemer n označuje posamezen tip strukture. Sestavljeni so iz striktno izmenjujočih AlO_4 in PO_4 tetraedrov, njihova ogrodja pa so električno nevtralna. Za razliko od zeolitov so lahko aluminijevi atomi v ogrodju tudi 5-števno ali 6-števno koordinirani zaradi vezi s strukturno-usmerjevalnimi ioni (Al-F) ali -OH skupinami.[6–8] Do povišane koordinacije lahko pride tudi zaradi adsorpcije vode.[9] Prvi uspešno sintetizirani aluminofosfat je bil $AlPO_4$-5.[10] Nadaljnje raziskave so pokazale, da je v aluminofosfatna ogrodja mogoče vgraditi več različnih elementov, ki jih do tedaj niso zasledili v zeolitih (Li, Be, B, Mg, Ti, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, As, V, Cr, Ni, Cu)[11]. Očitno pomembno vlogo pri vgradnji kovin odigrajo fosforjeve d orbitale, ki vplivajo na naravo vezi v ogrodju tako, da je le-to bolj kovalentno, kar je ugodnejše za nadaljnjo modifikacijo strukture.[12] Danes je znanih 53 aluminofosfatnih struktur, od tega jih je 18 analognih zeolitnim. V Tabeli 1.1 je seznam vseh objavljenih mikroporoznih aluminofosfatnih ogrodij, ki ne vsebujejo dodatnih kovin. Tudi v primeru aluminofosfatov so topologije označene s tričrkovno kodo.

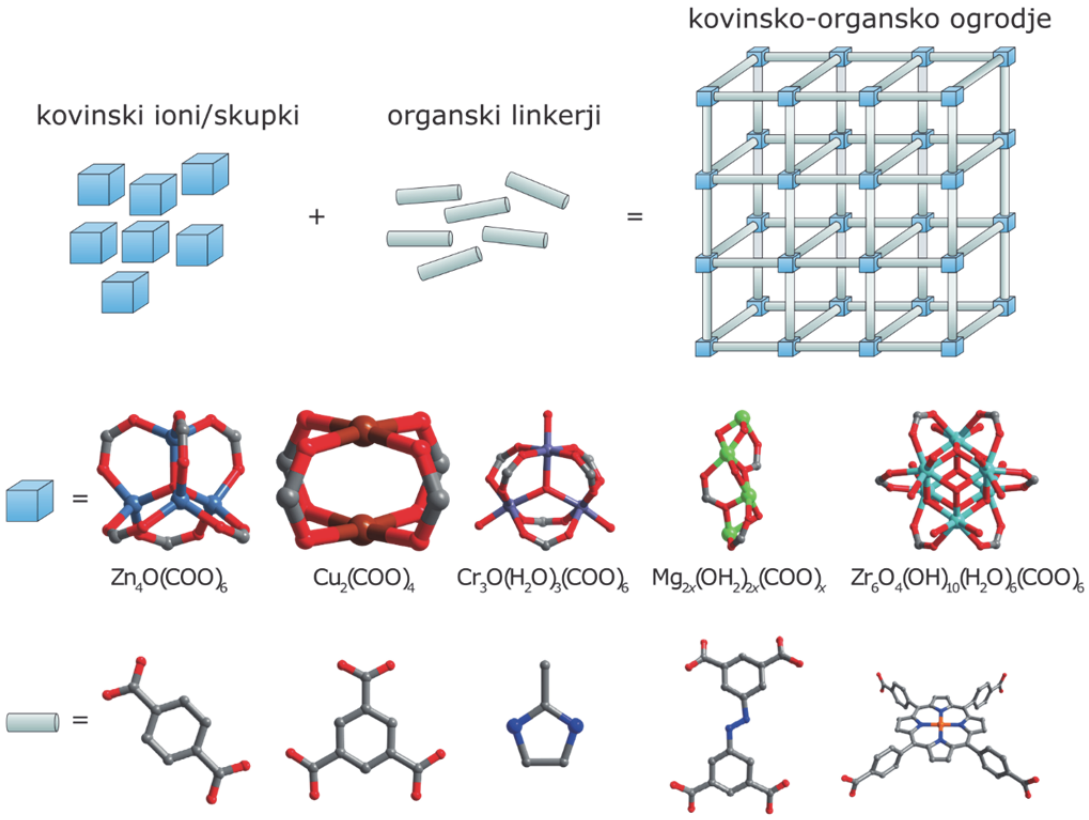
Največ študij je bilo v preteklosti namenjenih silikoaluminofosfatom (SAPO), kjer je del fosforjevih atomov v ogrodju zamenjan s silicijevimi. Pri tem nastanejo Brønstedova kisla mesta, ki so primerna za katalitske reakcije (npr. za konverzijo metanola v olefine[13,14], oksidativno dehidrogenacijo alkanov[15] in različne kreking procese[16–18]). Žal pa modifikacija s silicijem zmanjša hidrotermalno stabilnost materialov, kar je težava predvsem pri aplikacijah, ki zahtevajo večkratno uporabo.[19–21] Aluminofosfati so prav tako kot zeoliti zelo hidrofilni, a jih je precej enostavneje posušiti ($T < 100$ °C). Zaradi nevtralnosti ogrodja tudi ne vsebujejo kationov v porah, ki bi zaprli odprtine v kletke in efektivno zmanjševali poroznost. Njihova največja pomanjkljivost v primerjavi z zeoliti pa je draga in okoljsko-obremenjujoča sinteza. Nevtralnost ogrodja med sintezo namreč običajno zahteva dodatne ione, ki nevtralizirajo naboj templatne molekule, zato večina sintez poteka v fluoridnem mediju[11,22,23].

Tabela 1.1: Seznam znanih mikroporoznih aluminofosfatnih materialov z značilnostmi njihovih ogrodij, kot so topologija, gostota ogrodja (T – število tetraedrov), dimenzije sistemov kletk in parametri, izračunani s pomočjo programske opreme ZEOMICS[24]: poroznost Φ, specifična površina SSA (ang. Specific Surface Area), ki je numerično izmerjena s premikanjem krogle s premerom 2 Å, največji premer kletke ali kanala LCD (ang. Largest Cavity Diameter) in mejna odprtina v kristal PLD (ang. Pore Limiting Diameter).

Ime	Topologija	Gostota (T/nm^3)	Sistem por	Φ	SSA (m^2/g)	LCD (Å)	PLD (Å)
$AlPO_4$-LTA	LTA	14,2	3D	0,72	3244	11,7	4,9
$AlPO_4$-CLO	-CLO	11,1	3D	0,71	3063	16,4	7,0
$AlPO_4$-16	AST	15,8	0D	0,69	3682	8,6	2,5
$AlPO_4$-20	SOD	16,7	0D	0.69	3642	7,0	3,2
$AlPO_4$-54	VFI	14,5	1D	0,67	5137	12,0	12,0
$AlPO_4$-18	AEI	15,1	3D	0,65	1064	8,0	4,3
$AlPO_4$-34	CHA	15,1	3D	0,65	1914	8,0	4,2
$AlPO_4$-52	AFT	15,1	3D	0,64	3996	8,0	4,1
$AlPO_4$-36	ATS	16,1	1D	0,64	3700	7,3	7,3
$AlPO_4$-17	ERI	16,1	3D	0,62	1443	7,7	3,3
$AlPO_4$-43	GIS	16,4	3D	0,62	1255	5,6	3,9
$AlPO_4$-35	LEV	15,9	2D	0,62	2066	7,7	3,4
$AlPO_4$-22	AWW	16,9	1D	0,61	1740	8,1	4,8
$AlPO_4$-14	AFN	17,4	3D	0,59	1649	5,9	3,7
$AlPO_4$-5	AFI	16,9	1D	0,56	1373	8,1	8,1
$AlPO_4$-40	AFR	15,2	2D	0,56	2464	7,6	7,6
$AlPO_4$-33	ATT	17,1	2D	0,56	1394	6,1	4,3
$AlPO_4$-LTL	LTL	16,7	1D	0,56	1682	10,7	8,1
$AlPO_4$-C	APC	17,7	2D	0,55	2367	4,9	3,8
$AlPO_4$-8	AET	18,2	1D	0,53	3738	8,2	8,2
$AlPO_4$-H2	AHT	19,2	1D	0,52	1120	4,6	3,4
$AlPO_4$-D	APD	18,0	2D	0,52	932	5,6	3,8
$AlPO_4$-24	ANA	19,2	3D	0,51	1690	4,9	3,0
$AlPO_4$-25	ATV	18,9	1D	0,50	1714	5,4	4,1
$AlPO_4$-11	AEL	19,2	1D	0,48	5562	5,3	5,3
$AlPO_4$-41	AFO	19,2	1D	0,48	4788	5,6	5,6
$AlPO_4$-21	AWO	18,2	1D	0,46	1739	5,8	4,3
$AlPO_4$-31	ATO	18,8	1D	0,44	3250	6,1	6,1
$AlPO_4$-53	AEN	20,1	2D	0,32	545	5,1	3,7

1.1.3 Kovinsko-organski porozni materiali

Koordinacijski polimeri so spojine, kjer so kovinski ioni ali skupki ionov med sabo povezani prek organskih ligandov oz. linkerjev. Kovinsko-organski porozni materiali oz. MOFi so podskupina koordinacijskih polimerov, ki se razlikujejo od ostalih po tem, da so kristalinični in porozni. Vse dokler niso leta 1999 v skupini prof. Yaghija prvič pripravili kristalov MOF-5[25], zanimanja za kovinsko-organske porozne materiale praktično ni bilo. Danes se temu področju namenja veliko pozornosti, MOFi pa obetajo predvsem zaradi možnosti poljubnega oblikovanja njihovih struktur (Slika 1.3) ter enostavnosti sinteze. Njihova priprava poteka pri blagih pogojih v raztopini, v kateri raztopimo kovinski prekurzor (sol ali kovinski oksid) in organski ligand (kislina). Temperature pri večini sintez MOFov se gibljejo med 25 °C in 250 °C, tlaki pa so enaki sobnemu. Nekatere sinteze potekajo tudi pod avtogenimi pogoji v avtoklavih.[26–28] Zaradi velike raznolikosti struktur (po nekaterih ocenah je vseh hipotetičnih MOFov prek 137.000)[29] ni presenetljivo, da med njimi najdemo obetavne kandidate za mnogo različnih aplikacij. Obdržimo lahko enako topologijo ogrodja, zamenjamo le kovinske centre, in pripravimo nov material, ki ima povsem spremenjene lastnosti. Velikosti kanalov in kletk lahko uravnavamo z izbiro dolžine linkerjev. V bazi CSD (ang. Cambridge Structural Database) je objavljenih že več kot 6000 različnih struktur MOFov, ki so običajno poimenovane s kraticami ustanov, kjer so material prvič pripravili (npr. MIL – Materials of the Insitute Lavoisier, UiO – University of Oslo, DUT – Dresden University of Technology), in zaporedno številko. Nekateri MOFi imajo zelo veliko specifično površino



Slika 1.3: Gradniki kovinsko-organskih poroznih materialov so najrazličnejši kovinski centri (skupkov ionov) in organski ligandi oz. linkerji. Slika prikazuje le nekaj napogostejših gradnikov.[31]

(NU-110 dosega 7140 m^2/g).[30] Delno je to tudi posledica majhne kristalne gostote teh materialov (0,2-1 g/cm^3), česar pa avtorji navadno ne poudarjajo.

1.2 Adsorpcija v nanoporoznih materialih

Pri preučevanju materiala za namen shranjevanja toplote nas v prvi vrsti zanimajo tri osnovne lastnosti materialov: specifična površina, kemijska narava površine in porazdelitev velikosti por. V principu je adsorpcija lepljenje molekul (adsorbat) na površino (adsorbent) in je posledica težnje k nižji energiji površine. Ker atomi, ki sestavljajo površino/ogrodje, niso z vseh strani obdani s preostalimi atomi, lahko pride do privlaka med njimi in gostujočimi molekulami. Glede na velikost vezavne energije delimo adsorpcijo na kemisorpcijo in fizisorpcijo. Pri slednji se običajno tvorijo privlačne van der Waalsove sile, ki jih pri sobni temperaturi stežka opazimo, saj je interakcija med površino in molekulami zelo šibka (< 100 meV). V primeru kemisorpcije pa se kemijska sestava površine spremeni, med absorbatom in adsorbentom pa se tvorijo kovalentne vezi. Vezavna energija je precej večja ($> 0{,}5$ eV), zato je pogosto pojav kemisorpcije ireverzibilen.

O načinu sorpcije in nekaterih lastnostih materiala (specifična površina, velikost por) nam veliko pove oblika sorpcijske izoterme, tj. masa adsorbiranega plina kot funkcija tlaka plina pri konstantni temperaturi. Za lažjo primerjavo med materiali se adsorbirana količina normira na maso adsorbenta, tlak pa na nasičeni parni tlak pri izbrani temperaturi. Pri adsorpciji ni pomembna le interakcija med gostujočimi molekulami in površino, ampak tudi velikost por in njihova oblika.[32] Po klasifikaciji združenja IUPAC (ang. International Union of Pure and Applied Chemistry) razvrstimo oblike izoterm v šest skupin (Slika 1.4). Med adsorpcijo na površini neporoznega materiala in adsorpcijo znotraj velikih makropor ne moremo razlikovati zgolj na podlagi oblike sorpcijske izoterme. V obeh primerih dobimo obliko izoterme tipa II, III ali VI. Vsem trem je skupno to, da pri visokih tlakih adsorbirana količina eksponentno zavije proti višjim vrednostim.

Mehanizem adsorpcije poenostavljeno opišemo z Brunauer-Emmet-Teller (BET) relacijo[33]

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c}\left(\frac{p}{p_0}\right), \tag{1.1}$$

kjer je p tlak plina v ravnotežnem stanju sistema, p_0 nasičeni parni tlak, v skupna količina adsorbiranega plina in v_m količina adsorbiranega plina prve plasti. Konstanta BET je podana kot

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right), \tag{1.2}$$

kjer je E_1 adsorpcijska entalpija prve plasti, E_L pa vseh nadaljnjih. V območju relativnih tlakov $0{,}05 < p/p_0 < 0{,}35$ so oblike izoterm tipov II, III in VI približno linearne, zato se lahko parametra c in v_m določita z analizo podatkov v tem območju. V prvem približku lahko namreč privzamemo, da je E_L kar izparilna toplota. Metoda BET se uporablja za določanje površine poroznih materialov s fizisorpcijo molekul različnih plinov (N_2, Ar ali He). Če poznamo v_m, lahko izračunamo specifično površino po formuli

$$S = \frac{N_A v_m \sigma}{mV}, \tag{1.3}$$

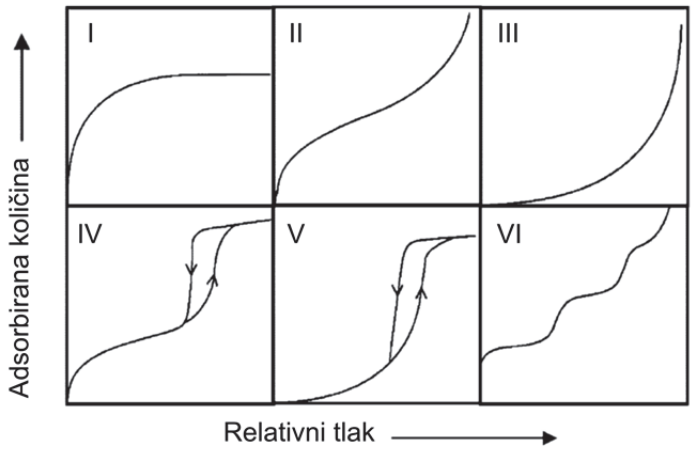
kjer je N_A Avogadrovo število, σ presek adsorbata, m masa adsorbenta in V prostornina, ki jo zaseda 1 mol plina.

Za mezoporozne materiale je značilna oblika izoterme tipa IV ali V. Zaradi kapilarne kondenzacije se adsorbirana količina strmo poveča v območju srednjih relativnih tlakov. Kapilarna kondenzacija je posledica povečanega števila van der Waalsovih vezi med molekulami plina znotraj utesnjenega prostora. Na meji med tekočino in plinom se tvori meniskus, ki omogoči nastanek ravnovesnega stanja ter prepreči obraten proces (izparevanje). Nastanek meniskusa je odvisen od površinske napetosti tekočinske faze in od oblike kapilare (v našem primeru posameznih por). Fenomen kapilarne kondenzacije kot posledice tvorjenja meniskusa opišemo s Kelvinovo enačbo,[34]

$$\ln\left(\frac{p_m}{p_0}\right) = -\frac{2R_m\gamma_m V_l}{RT}, \tag{1.4}$$

kjer je p_m mejni tlak, pri katerem pride do kapilarne kondenzacije, R_m povprečna ukrivljenost meniskusa, γ_m površinska napetost adsorbata, V_l molarna prostornina tekočine in R plinska konstanta. Na podlagi izmerjene izoterme lahko določimo tudi porazdelitev velikosti por v mezoporoznih materialih.[35,36] Poleg skokovite adsorpcije smo pogosto priča tudi različnim oblikam adsorpcijske in desorpcijske izoterme (pojav histereze). Tudi ta pojav lahko razložimo preprosto s tvorbo meniskusa. Razlog tiči v neuniformni geometriji sistema por. Adsorpcija namreč poteka, vse dokler tlak plina ne doseže pogoja, ki zadošča tvorbi meniskusa v večjih porah. Obratno, pri desorpciji ostanejo pore zapolnjene, vse dokler tlak ne pade pod vrednost, ki zadošča tvorbi meniskusa v manjših porah. Ker je mejni tlak obratno odvisen od temperature, je histereza pri višjih temperaturah manjša.

Iz ukrivljenosti izoterm pri nizkih relativnih tlakih lahko sklepamo o interakcijah med ogrodjem in kondenzirano plastjo. V kolikor prevladujejo interakcije med gostujočimi molekulami, bomo dobili konveksno obliko, če pa so močnejše interakcije med adsorbentom in adsorbatom, bo oblika konkavna. V mikroporah je zaradi (velike) ukrivljenosti površine gostujoči molekuli blizu veliko atomov iz ogrodja, zato je interakcija med molekulo in steno zelo močna. Poleg tega lahko mikropora sprejme zelo majhno število molekul, zato postane pomembna tudi njihova razporeditev v pori. Čeprav naj bi mikroporozni aluminofosfati torej izkazovali izoterme tipa I, je dobro poznati značilnosti preostalih tipov izoterm. Pri realnih vzorcih se namreč pogosto srečamo s kombinacijo različnih velikostnih redov kanalov ali por (npr. pri naluknjanih mikroporoznih kristalih)[37,38].



Slika 1.4: Klasifikacija sorpcijskih izoterm po nomenklaturi IUPAC.[39]

1.3 Uporaba nanoporoznih materialov

Nanoporozni materiali so uporabni na mnogih področjih, med katerimi prednjači kataliza, še posebej v naftno-predelovalni industriji.[40] Zaradi uniformne porazdelitve velikosti por, velike specifične površine in poroznosti ter možnosti funkcionalizacije njihovih struktur mnogi nanoporozni materiali obetajo na področju ločevanja in shranjevanja različnih molekul (molekulska sita).[41,42] Spreminjajoče se lastnosti ob prisotnosti oziroma odsotnosti gostujočih molekul omogočajo njihovo uporabo v senzoriki.[43–45] Z razvojem netoksičnih nanoporoznih materialov pa si le-ti utirajo pot tudi kot dostavni sistemi za zdravila in zdravilne učinkovine.[46–48] Za nas najbolj zanimiva raba nanoporoznih materialov, ki je tudi glavna motivacija doktorskega dela, je shranjevanje toplote in uporaba v toplotnih črpalkah.

1.3.1 Adsorpcijska toplotna črpalka

Čeprav je ideja o adsorpcijski toplotni črpalki (ang. Adsorption-driven Heat Pump – AdHP) že dolgo poznana,[49] je šele v zadnjem času prišlo do razvoja prvih komercialnih hladilnih naprav, ki pojav adsorpcije izkoriščajo.[50] Običajna toplotna črpalka vsebuje kompresorsko enoto, ki opravlja mehansko delo (kompresija plina) in je ključni člen v termodinamski verigi črpanja toplote od hladnejšega medija proti toplejšemu. Proces poteka v štirih korakih:

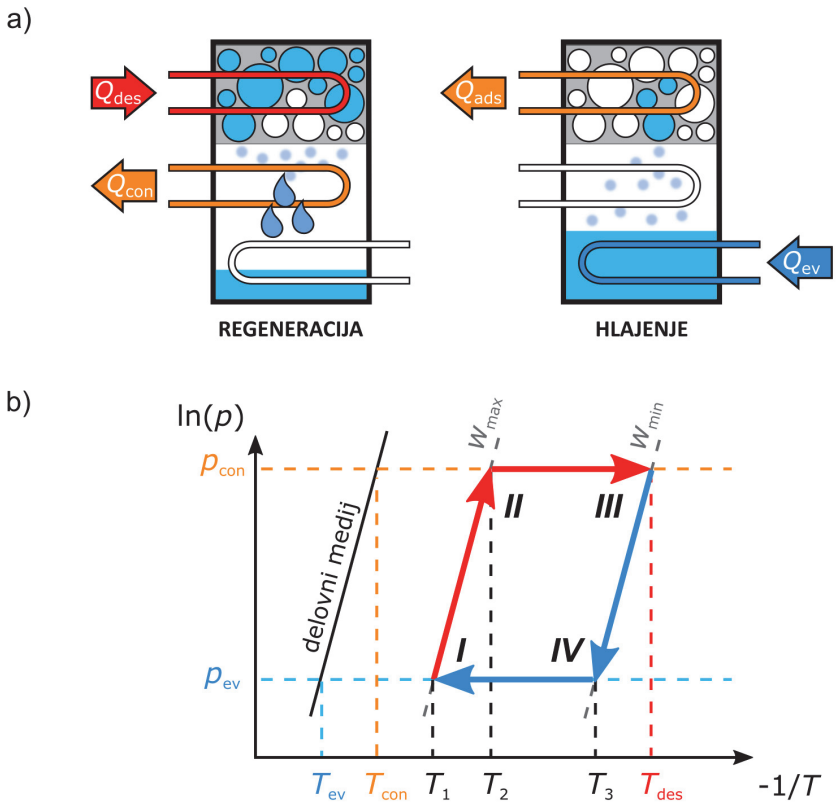
1. sprememba agregatnega stanja delovnega medija iz kapljevinastega v plinasto ob prejemu izparilne toplote hladilnega medija v uparjalniku;
2. črpanje plina v kondenzator, kjer poteka mehanska kompresija, rezultat je pregret plin pri visokem tlaku in dvig temperature kondenzatorja;
3. prenos toplote s plina na ogrevalni medij, pri čemer plin kondenzira;
4. izpust tekočine prek ekspanzijskega ventila iz kondenzatorja nazaj v uparjalnik; po tem koraku se proces lahko ponovi.

Pri adsorpcijski toplotni črpalki mehanski kompresor nadomestimo s poroznim materialom (adsorbentom), za delovni medij pa uporabimo vodo. Kondenzacija vodne pare (točka 2) poteče samodejno, brez potrebe po mehanski kompresiji, pri tem pa se ob adsorpciji vodne pare v adsorbentu sprosti energija v obliki uporabne toplote. AdHP se od običajne toplotne črpalke razlikuje v točki 4, kjer je namesto preproste ekspanzije potrebno z vlago nasičeni adsorbent regenerirati (posušiti). Podobno kot v primeru običajne toplotne črpalke, kjer potrebujemo elektriko za delovanje kompresorja, potrebujemo pri AdHP energijo za regeneracijo. Prednost uporabe adsorbenta je, da lahko pri procesu regeneracije izkoristimo kar sončno energijo oz. katero koli drugo odvečno toploto brez potrebe po predhodni pretvorbi. Celoten potek delovanja AdHP torej sestoji iz dveh delov – hlajenja in regeneracije (Slika 1.5a).

Delovanje AdHP za posamezen adsorbent najenostavneje razložimo s pomočjo diagrama termodinamskega cikla (Slika 1.5b). Za preprostejši prikaz imamo na abscisi $-1/T$, na ordinati pa $\ln(p)$. To dvoje nam zagotavlja, da so poti konstantne mase adsorbata (izosterične poti) v prikazanem ciklu ravne ($\ln(p) \propto 1/T$) in da temperatura narašča po abscisi desno proč od koordinatnega izhodišča. Cikel začnemo v točki *I*, kjer je adsorbent nasičen z vodo (mase $w_{\max}$), in ga moramo najprej **regenerirati**. To naredimo v dveh korakih, najprej dvignemo temperaturo $T_1 \to T_2$ in s tem povečamo tlak $p_{\text{ev}} \to p_{\text{con}}$. Posoda z adsorbentom ni povezana s kondenzatorjem in uparjalnikom. Na poti $I \to II$ desorpcija vode ni zaželjena, ali bo do nje prišlo, pa lahko predvidimo na podlagi pomerjene sorpcijske izoterme. Nato nadaljujemo s segrevanjem do desorpcijske temperature T_{des} ($II \to III$), pri čemer povežemo posodo s kondenzatorjem in omogočimo vzdrževanje konstantnega tlaka p_{con}. Voda se pri tem desorbira iz por materiala (masa

adsorbirane vode pade na w_{min}) in utekočini v kondenzatorju. Adsorbent je pripravljen za **hlajenje** (adsorpcijo). Najprej prekinemo povezavo s kondenzatorjem in posodo z adsorbentom izosterično ohladimo $T_{\mathrm{des}} \rightarrow T_3$, da znižamo tlak $p_{\mathrm{con}} \rightarrow p_{\mathrm{ev}}$ ($III \rightarrow IV$). Posodo povežemo z uparjalnikom in nadaljujemo z ohlajanjem ($IV \rightarrow I$) pri konstantnem tlaku (p_{ev}), saj se vsa uparjena voda iz uparjalnika nemudoma adsorbira v pore materiala. Cikel se zaključi pri temperaturi T_1, ko je adsorbent zasičen z vlago (w_{max}). Vir toplote za uparjanje vode v uparjalniku (Q_{ev}) mase $w_{\mathrm{max}} - w_{\mathrm{min}}$ je odvzeta toplota klimatiziranemu prostoru (pri nizki temperaturi). Na drugi strani adsorbent pri procesu adsorpcije odda toploto zunanjemu zraku (pri vmesni temperaturi).

Opisani termodinamski cikel je popolnoma enak za ogrevanje in hlajenje, le temperature in viri toplote se razlikujejo. Razložimo pomen posameznih temperatur in njihovo izbiro. Iz praktičnih razlogov izberemo $T_1 = T_{\mathrm{con}}$, pri čemer je T_{con} kar temperatura zunanjega zraka. Z izbiro delovnega medija (tj. vode) in adsorbenta sta znani njuni izosteri, prav tako pa je s T_{con} določen p_{con} (podobno kot je s T_{ev} določen p_{ev}). T_2 je ravno tako neposredno povezan s T_1 (v našem primeru T_{con}) prek izostere adsorbenta z največjo maso adsorbirane vode (w_{max}). Torej smo z izbiro T_{con}, delovnega medija in adsorbenta že določili T_2. Podobno sta povezani tudi desorpcijska temperatura,



Slika 1.5: (a) Shematski prikaz dveh delov delovanja AdHP (regeneracija in hlajenje) in (b) termodinamski opis delovanja AdHP s cikličnim diagramom. Pri regeneraciji je potrebno materialu dovesti toploto pri visoki temperaturi (segrevanje s sončnimi kolektorji) in odvesti toploto, ki se sprosti zaradi kondenzacije pare v kondenzatorju, pri srednji temperaturi (ohlajanje z zunanjim zrakom). Pri procesu hlajenja dovajamo toploto uparjalniku pri nizki temperaturi iz notranjih prostorov, hkrati pa je potrebno odvajati toploto, ki se sprosti pri adsorpciji vodne pare v pore adsorbenta, pri srednji temperaturi.

T_{des}, in T_3 prek izostere adsorbenta z najmanjšo maso adsorbirane vode (w_{min}). Za določitev termodinamskega cikla torej zadošča izbira temperatur T_{con}, T_{ev} in T_{des}; za primer hlajenja so to zunanja temperatura, temperatura hladilnega medija in temperatura, ki jo dosežejo sončni kolektorji. Pri uporabi AdHP za ogrevanje je uporabna tista toplota, ki se sprosti v kondenzatorju. Izparilna temperatura je enaka temperaturi zemeljskega kolektorja, T_{con} pa je temperatura grelnega medija. Namesto sončne energije, ki je je v zimskem času zelo malo na voljo, se za regeneracijo adsorbenta (segrevanje do T_{des}) lahko uporabi odpadna toplota (npr. iz industrijskega obrata).

Pomembna parametra AdHP naprav sta kapaciteta črpanja toplote (normirana na maso adsorbenta in en termodinamski cikel) in izkoristek naprave (ang. Coefficient of Performance – COP)[51,52]. Definicija omenjenih parametrov je odvisna od načina uporabe adsorpcijske toplotne črpalke. Izkoristek ($\mathrm{COP_H}$ za ogrevanje in $\mathrm{COP_C}$ za hlajenje) je definiran kot razmerje med prečrpano toploto in toploto, potrebno za regeneracijo materiala,

$$\mathrm{COP_H} = -\frac{Q_{\mathrm{con}} + Q_{\mathrm{ads}}}{Q_{\mathrm{reg}}} \quad \text{in} \quad \mathrm{COP_C} = \frac{Q_{\mathrm{ev}}}{Q_{\mathrm{reg}}}. \tag{1.5}$$

Q_{con} in Q_{ev} sta toploti, ki se sprostita med kondenzacijo in uparjanjem vode v kondenzatorju in uparjalniku, Q_{ads} je toplota, ki se sprosti pri adsorpciji vodne pare v adsorbentu, Q_{reg} pa toplota, potrebna za regeneracijo materiala. Ker je razlika med temperaturama T_{con} in T_{ev} majhna, sta izparilni entalpiji pri eni in drugi temperaturi približno enaki, s tem pa tudi kondenzacijska in izparilna toplota, ki se razlikujeta le v predznaku. Regeneracijska toplota je sestavljena iz vsote toplote izosteričnega segrevanja (Q_{I-II}) in izobarne desorpcije (Q_{II-III})[53]

$$\begin{aligned}
\mathrm{Q}_{\mathrm{reg}} &= \mathrm{Q}_{I-II} + Q_{II-III}, \\
\mathrm{Q}_{I-II} &= \int_{T_{\mathrm{con}}}^{T_2} (m_a c_p^a + w_{\mathrm{max}} c_p^w) \mathrm{d}T\,, \\
Q_{II-III} &= \int_{T_2}^{T_{\mathrm{des}}} \left(m_a c_p^a + \frac{w_{\mathrm{max}} + w_{\mathrm{min}}}{2} c_p^w \right) \mathrm{d}T - \int_{w_{\mathrm{min}}}^{w_{\mathrm{max}}} \Delta_{\mathrm{ads}} H(w) \mathrm{d}w.
\end{aligned} \tag{1.6}$$

Tu sta c_p^a in c_p^w specifični toploti adsorbenta in vode, m_a masa adsorbenta, $\Delta_{\mathrm{ads}} H(w)$ pa adsorpcijska entalpija kot funkcija mase adsorbirane vode w. Njeno odvisnost za izbrani adsorbent lahko izračunamo na podlagi izmerjenih izoterm pri različnih temperaturah (o tem podrobneje v naslednjem odstavku). Podobno postopamo pri izračunu Q_{ads},

$$\begin{aligned}
\mathrm{Q}_{\mathrm{ads}} &= \mathrm{Q}_{III-IV} + Q_{IV-I}, \\
\mathrm{Q}_{III-IV} &= -\int_{T_3}^{T_{\mathrm{des}}} (m_a c_p^a + w_{\mathrm{min}} c_p^w) \mathrm{d}T\,, \\
Q_{IV-I} &= -\int_{T_{\mathrm{con}}}^{T_3} \left(m_a c_p^a + \frac{w_{\mathrm{max}} + w_{\mathrm{min}}}{2} c_p^w \right) \mathrm{d}T + \int_{w_{\mathrm{min}}}^{w_{\mathrm{max}}} \Delta H_{\mathrm{ads}}(w) \mathrm{d}w.
\end{aligned} \tag{1.7}$$

Q_{reg} in Q_{ads} imata torej zelo podobni magnitudi, z različnima predznakoma. Ker pa je običajno adsorpcijska entalpija malce večja od izparilne entalpije za vodo (zaradi interakcij med molekulami vode in ogrodjem), Q_{con} nikoli ne presega vrednosti Q_{ads}. S

podobnim sklepom ugotovimo, da je $Q_{\mathrm{ev}} \leq Q_{\mathrm{reg}}$. S tem razmislekom lahko iz izrazov (1.5) izračunamo območji, v katerih se gibljejo izkoristki za ogrevanje in hlajenje,

$$1 \leq \mathrm{COP_H} \leq 2 \quad \text{in} \quad \mathrm{COP_C} \leq 1. \tag{1.8}$$

Torej lahko s primernim adsorbentom in uporabo zemeljskega kolektorja z AdHP izkoristek vsake ogrevalne naprave izboljšamo največ za faktor 2. Razumljiva je tudi omejitev največjega $\mathrm{COP_C}$ – pri hlajenju lahko prečrpamo največ toliko toplote, kot je porabimo za regeneracijo sorbenta.

Za dejanski izračun izkoristkov potrebujemo podatke o specifični toploti adsorbenta za izračun toplotne kapacitete, poznati moramo odvisnost adsorbirane količine adsorbenta od tlaka in temperature ter odvisnost adsorpcijske entalpije od adsorbirane količine. Specifične toplote različnih poroznih materialov se gibljejo med 0,6 in 1,4 J/gK v temperaturnem razponu od 0 °C do 200 °C.[54] Ker specifične toplote za vsak porozni material ne poznamo, je dovolj privzeti $c_p^s \approx 1$ J/gK. Ob odstopanju prave vrednosti za 0,4 J/gK smo v izračunih toplote pridelali za največ 5 % napake.[55] Ker običajno razpolagamo z vodnimi izotermami, pomerjenimi le pri nekaj različnih temperaturah, moramo za določitev $W(p,T)$ uvesti koncept karakteristične krivulje.[56–58] Ta teorija temelji na uporabi adsorpcijskega potenciala A, ki ga je Polanyi vpeljal kot

$$A = RT \ln\left(\frac{p_0(T)}{p}\right). \tag{1.9}$$

Tu je p_0 temperaturno odvisen nasičen parni tlak vode. Teorija adsorpcijskega potenciala je osnovana na predpostavki, da je gibanje molekul v bližini površine skladno s privlačnim potencialom, ki ga ustvarijo atomi na površini. Pri meritvah izoterm merimo maso vzorca v odvisnosti od tlaka pri konstantni temperaturi. Ker adsorbirano količino običajno izrazimo s prostornino, ki jo zaseda adsorbirana faza, in ker gostote adsorbirane faze načeloma ne poznamo, uporabimo pri pretvorbi iz absorbirane mase (w) v adsorbirano prostornino (W) v približku kar gostoto tekoče faze delovnega medija ρ_{liq},

$$W(p,T) = \frac{w(p,T)}{\rho_{\mathrm{liq}}(T)}. \tag{1.10}$$

Z združitvijo izrazov (1.9) in (1.10) dobimo t. i. karakteristično krivuljo $W(A)$, iz katere lahko nato izračunamo adsorpcijsko izotermo, pri kateri koli temperaturi. Veljavnost teorije adsorpcijskega potenciala lahko za vsak material posebej preverimo z izračunom $W(A)$ iz več izmerjenih izoterm pri različnih temperaturah; krivulje $W(A)$ bi se morale pokrivati.

Ovrednotenje adsorpcijske entalpije in njene odvisnosti od adsorbirane količine vode je ključnega pomena pri izračunu izkoristkov in moči črpanja toplote, ki jo uspemo doseči z izbranim adsorbentom. Povprečna adsorpcijska entalpija je večja za materiale, katerih vodna izoterma ustreza tipu I po IUPAC klasifikaciji. Interakcija molekul vode z ogrodjem je zelo močna, zato potrebujemo pri regeneraciji takšnih materialov zelo visoke temperature, kar je za izrabo sončne energije (doseg kolektorjev ~100 °C) neugodno. V literaturi se za določanje izosterične adsorpcijske entalpije najpogosteje uporablja Clausius-Clapeyronovo relacijo, pri kateri uporabimo meritve izoterm pri dveh ali več različnih temperaturah,

$$\Delta_{\mathrm{ads}} H(W) = R \left(\frac{\partial \ln(p)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right)_W . \tag{1.11}$$

Z uporabo izraza (1.11) predpostavimo, da je adsorpcija popolnoma reverzibilna (ni kemisorpcije) in da ne pride do sprememb na površini oz. v strukturi ogrodja.

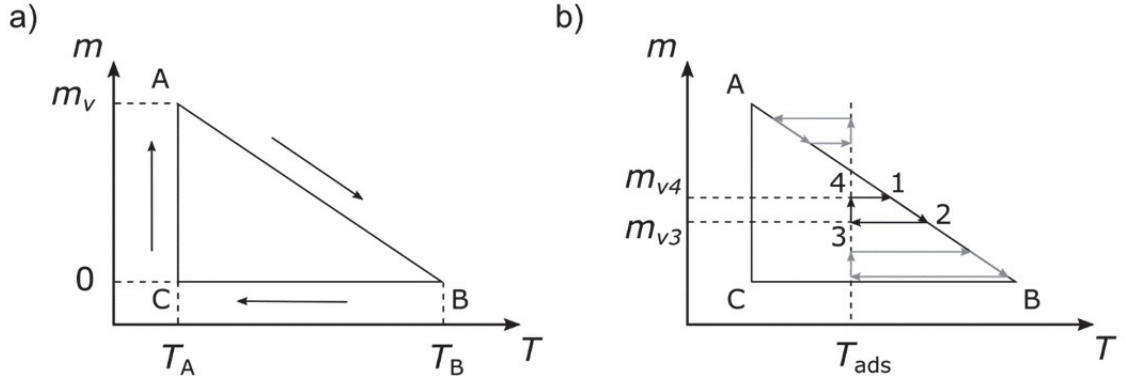
Alternativni način, morda celo primernejši (izognemo se gornjim predpostavkam), je neposredna meritev spremembe entalpije z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom, sklopljenim s termogravimetrom (TG-DSC).[32,59] Podrobnosti posameznih metod so opisane v poglavjih 3.2.2 in 3.2.3. Pri TG-DSC merimo razliko med toplotama, ki ju prejmeta ali oddata kontrolna posoda in posoda z vzorcem ($\mathrm{d}Q$), in spremembo mase vzorca na račun izgube vode ($\mathrm{d}m$). Meritev poteka z enakomernim segrevanjem nasičenega vzorca do temperature, pri kateri se vsa voda desorbira, nato pa z enakimi parametri ponovimo meritev še s suhim vzorcem. Spremembo skupne energije v merilni komori (odprt sistem, $p = 1$ bar) lahko opišemo s prvim zakonom termodinamike,[59]

$$\mathrm{d}E \approx \mathrm{d}Q + h_{\mathrm{vap}}(T)\ \mathrm{d}m, \tag{1.12}$$

kjer je $h_{\mathrm{vap}}(T)$ specifična entalpija vodne pare, ki zapusti oz. vstopi v komoro pri temperaturi T. Izkaže se, da lahko ostale prispevke (entropijski del, reverzibilno delo zaradi spremembe mase, pretok zraka zaradi prepihovanja) zanemarimo.[59] Termodinamski cikel meritve TG-DSC je predstavljen na Sliki 1.6a. Za izračun toplote (Q_{ads}), ki se sprosti pri adsorpciji celotne količine vodne pare (m_v), moramo izračunati integral energijske spremembe na poti C $\rightarrow$ A, ki je po analogiji z (1.12) enak

$$\int_{\mathrm{C}}^{\mathrm{A}} \mathrm{d}E = \int_{\mathrm{C}}^{\mathrm{A}} \mathrm{d}Q + \int_{\mathrm{C}}^{\mathrm{A}} h_{\mathrm{vap}}\ \mathrm{d}m = -Q_{\mathrm{ads}} + h_{\mathrm{vap}}(T_{\mathrm{A}})\ m_v. \tag{1.13}$$

Te poti meritev TG-DSC ne zajema, a ustrezne spremembe energij lahko izračunamo posredno iz energijske bilance preostalih dveh poti (A $\rightarrow$ B in B $\rightarrow$ C),



Slika 1.6: Diagram termodinamskega cikla TG-DSC meritve. (a) Zaključeni cikel, v katerem se spreminjata masa adsorbata in temperatura, opisujejo tri poti: desorpcija (A $\rightarrow$ B), ohlajanje (B $\rightarrow$ C) ter adsorpcija (C $\rightarrow$ A). (b) Cikel lahko razčlenimo na več podciklov in za izbrano adsorpcijsko temperaturo (T_{ads}) izračunamo odvisnost adsorpcijske entalpije od adsorbirane količine iz rezultatov sklopljene meritve TG-DSC.

$$\begin{aligned}\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \mathrm{d}E &= \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \mathrm{d}Q + \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} h_{\mathrm{vap}}(T)\ \mathrm{d}m\,,\\ \int_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}} \mathrm{d}E &= \int_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}} \mathrm{d}Q\,,\end{aligned} \tag{1.14}$$

saj je krožni integral zaključenega cikla enak nič,

$$\oint \mathrm{d}E = \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \mathrm{d}E + \int_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}} \mathrm{d}E + \int_{\mathrm{C}}^{\mathrm{A}} \mathrm{d}E = 0. \tag{1.15}$$

Toplota, ki se sprosti pri adsorpciji, je torej

$$\begin{aligned}Q_{\mathrm{ads}} &= -\int_{\mathrm{C}}^{\mathrm{A}} \mathrm{d}E + h_{\mathrm{vap}}(T_{\mathrm{A}})\ m_v = \left(\int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \mathrm{d}E + \int_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}} \mathrm{d}E\right) + h_{\mathrm{vap}}(T_{\mathrm{A}})\ m_v\\ &= (Q_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}} - Q_{\mathrm{C}\to\mathrm{B}}) + h_{\mathrm{vap}}(T_{\mathrm{A}})\ m_v - \int_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}} h_{\mathrm{vap}}(T)\ \mathrm{d}m.\end{aligned} \tag{1.16}$$

Temperaturno odvisnost specifične entalpije vodne pare pri zanemarljivih spremembah tlaka in temperature lahko izrazimo kot $h_{\mathrm{vap}} = h_{\mathrm{ref}} + c_v^{\mathrm{vap}} T$, kjer je h_{ref} neka referenčna vrednost, c_v^{vap} pa specifična toplotna kapaciteta vodne pare pri konstantni prostornini. Izraz (1.16) lahko torej poenostavimo, če izračunamo težišče (T_m) funkcije prvega odvoda mase po temperaturi; dobimo

$$\begin{aligned}\frac{1}{m_v}\int_{B}^{A} h_{\mathrm{vap}}(T)\ \mathrm{d}m &\approx h_{\mathrm{vap}}(T_m),\\ Q_{\mathrm{ads}} &\approx (Q_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}} - Q_{\mathrm{C}\to\mathrm{B}}) + \Big(h_{\mathrm{vap}}(T_{\mathrm{A}}) - h_{\mathrm{vap}}(T_m)\Big)\, m_v.\end{aligned} \tag{1.17}$$

Za materiale z nizko desorpcijsko temperaturo je $h_{\mathrm{vap}}(T_{\mathrm{A}}) \approx h_{\mathrm{vap}}(T_m)$, zato ne napravimo pretirane napake, če drugega člena v izrazu (1.17) ne upoštevamo. V tem primeru je torej dovolj samo meritev DSC, kjer za določitev Q_{ads} preprosto odštejemo integrala dveh zaporednih meritev na istem vzorcu ($Q_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}}$ in $Q_{\mathrm{C}\to\mathrm{B}}$).

Sklopljena meritev TG-DSC pa nam ponuja možnost izračuna $\Delta_{\mathrm{ads}}H(W)$ pri kateri koli adsorpcijski temperaturi. To lahko storimo tako, da izračunamo sproščeno energijo na poti zaključenega podcikla (Slika 1.6b). Podobno kot zgoraj zapišemo spremembo energije na poti $1 \to 2$,

$$\int_{1}^{2} \mathrm{d}E = \int_{1}^{2} \mathrm{d}Q + \int_{1}^{2} h_{\mathrm{vap}}(T)\ \mathrm{d}m \approx Q_{1\to 2} - h_{\mathrm{vap}}(\overline{T}_{1,2})(m_{v4} - m_{v3}), \tag{1.18}$$

kjer je $\overline{T}_{1,2} = (T_1 + T_2)/2$. Poenostavitev drugega integrala v izrazu (1.18) je smiselna le za dovolj majhne cikle. Spremembi energije na poti $2 \to 3$ in $4 \to 1$ izrazimo z notranjo energijo adsorbenta (U_a) in specifično notranjo energijo vode (u_v),

$$\begin{aligned} \int_2^3 \mathrm{d}E &= (U_{a3} - U_{a2}) + m_{v3}(u_{v3} - u_{v2}), \\ \int_4^1 \mathrm{d}E &= (U_{a1} - U_{a4}) + m_{v4}(u_{v1} - u_{v4}), \end{aligned} \tag{1.19}$$

pri čemer spremembo notranje energije adsorbenta dobimo z integracijo DSC meritve ustreznega temperaturnega intervala poti B $\to$ C. Če predpostavimo, da je notranja energija adsorbirane pare približno enaka tisti za vodo[60,61] in da torej velja $\Delta u_v = c_v^{\mathrm{liq}} \Delta T$, lahko izračunamo toploto, ki se sprosti na poti $3 \to 4$,

$$\begin{aligned} Q_{\mathrm{ads}(3\to4)} &= -\int_3^4 \mathrm{d}E + \int_3^4 h_{\mathrm{vap}}(T)\ \mathrm{d}m \\ &= \left(\int_1^2 \mathrm{d}E + \int_2^3 \mathrm{d}E + \int_4^1 \mathrm{d}E \right) + h_{\mathrm{vap}}(T_{\mathrm{ads}})(m_{v4} - m_{v3}) \\ &= Q_{1\to2} + (U_{a3} - U_{a2}) + (U_{a1} - U_{a4}) + m_{v3}(u_{v3} - u_{v2}) \\ &\quad + m_{v4}(u_{v1} - u_{v4}) - \left(h_{\mathrm{vap}}(\overline{T}_{1,2}) - h_{\mathrm{vap}}(T_{\mathrm{ads}}) \right)(m_{v4} - m_{v3}) \\ &= Q_{1\to2} + (U_{a1} - U_{a2}) + m_{v3} c_v^{\mathrm{liq}}(T_{\mathrm{ads}} - T_2) + m_{v4} c_v^{\mathrm{liq}}(T_1 - T_{\mathrm{ads}}) \\ &\quad - c_v^{\mathrm{vap}}(\overline{T}_{1,2} - T_{\mathrm{ads}})(m_{v4} - m_{v3}). \end{aligned} \tag{1.20}$$

Sedaj lahko izračunamo adsorpcijsko entalpijo za katero koli $\overline{m}_{34} = (m_{v4} + m_{v3})/2$,

$$\Delta_{\mathrm{ads}} H(\overline{m}_{34}) = \frac{Q_{\mathrm{ads}(3\to4)}}{m_{v4} - m_{v3}}, \tag{1.21}$$

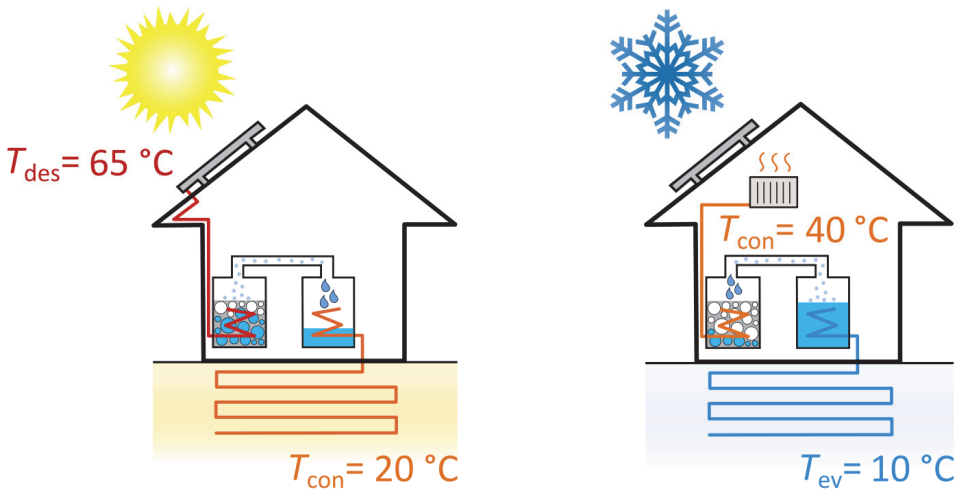
s tem pa tudi dejanske izkoristke $\mathrm{COP_H}$ in $\mathrm{COP_C}$ ter moči črpanja adsorpcijske toplotne črpalke.

1.3.2 Shranjevanje toplote

Zaradi vse večje okoljske ozaveščenosti že dalj časa stremimo k izrabi alternativnih energijskih virov, ki bi nadomestili prekomerno rabo fosilnih goriv. Toda nekateri alternativni viri niso na voljo skozi vse leto, kar je spodbudilo idejo o shranjevanju toplote. V poletnih mesecih imamo namreč na voljo ogromno sončne energije, ki bi nam, če bi jo lahko dolgoročno shranili, v zimskem času koristila za ogrevanje. V razvitem svetu se porabi kar ~70 % vse potrebne energije v gospodinjstvih za ogrevanje in hlajenje stavb.[62] Že dalj časa so v rabi različni hranilniki toplote (senzibilni, latentni),[63–66] ki premostijo časovne zamike med presežki razpoložljive energije in potrebo po toploti, vendar z nobenim ni mogoče zadržati toplote za daljše obdobje. Poleg tega imajo obstoječi hranilniki majhne kapacitete shranjevanja (~50 $\mathrm{kWh/m^3}$).[67] Koncept shranjevanja toplote s poroznimi materiali ima velik potencial, saj je toplota shranjena pri nizki temperaturi, s čimer se izognemo toplotnim izgubam ob prenosu toplote med

hranilnikom in okolico. V principu lahko sezonsko shranjevanje toplote, ki temelji na adsorpciji vode, enačimo z enim ciklom, ki ga opravimo z AdHP. Poleti ob sončnih dneh material regeneriramo, pozimi pa ga uporabimo za ogrevanje (Slika 1.7). Pri ogrevanju je potrebno zagotoviti nizkotemperaturno toploto (npr. zemeljski kolektor) za uparjanje vode v uparjalniku. Vodno paro nato spustimo v hranilnik z adsorbentom, ki se ob adsorpciji vode v porah močno segreje. Temu načinu uporabe pravimo zaprt sistem. V kolikor bi lahko zagotovili dovolj vlage kar iz okoliškega zraka, nizkotemperaturnega hranilnika toplote ne bi potrebovali (t. i. odprt sistem[68]). Takšni sistemi so bolj primerni za ogrevanje sanitarne vode in premagovanje dnevno-nočnih časovnih zamikov pri potrebi in porabi toplote v poletnem času, ko je absolutna vlažnost precej večja (do 23 g/m^3 pri 1 atm in 25 °C). Pozimi je namreč absolutna vlažnost zelo nizka (do 5 g/m^3 pri 1 atm in 0 °C), zato je izvedba odprtega sistema praktično nemogoča.

Z uporabo najpreprostejšega delovnega medija – vode – smo navzdol temperaturno omejeni pri izbiri T_{ev} – torej pri temperaturi nizkotemperaturne toplote (za ogrevanje) oz. pri najnižji temperaturi, do katere lahko hladimo. V želji, da bi AdHP lahko izkoristili za globoko zamrzovanje oz. izdelovanje snega, se v literaturi pojavlja vse več sorpcijskih študij alternativnih adsorbatov (npr. amonijaka, metanola, etanola)[69–73]. Fokus raziskav doktorskega dela je sicer na uporabi vode kot delovnega medija, a imajo preučevani materiali zaradi velikih dimenzij kletk potencial tudi za uporabo z alternativnimi adsorbati.



Slika 1.7: Princip sezonskega shranjevanja toplote z uporabo nanoporoznih materialov. Poleti z visoko temperaturo (T_{des}) regeneriramo adsorbent, pri čemer višek energije, ki je posledica kondenzacije desorbirane vodne pare (T_{con}), shranjujemo v nizkotemperaturni hranilnik toplote. Pozimi vodo najprej uparimo z dovajanjem toplote iz nizkotemperaturnega hranilnika (T_{ev}), nato se vodna para adsorbira v pore nanoporoznega materiala in pri tem odda toploto za ogrevanje stavbe pri T_{con}.

Poglavje 2

Namen dela

Glavni namen doktorskega dela je razložiti mehanizem sorpcije vode v najobetavnejših aluminofosfatih za shranjevanje toplote. Prvi tak material je mikroporozni aluminofosfat $AlPO_4$-34. S sodobnimi NMR pristopi bomo spremljali strukturne spremembe, ki se zgodijo med dehidratacijo $AlPO_4$-34. Poskusili bomo razložiti, zakaj je sorpcijska izoterma v tem primeru zelo strma. Predvidevamo, da molekule vode, ki so pripete na ogrodje, z vodikovimi vezmi zadržujejo skupek preostalih molekul v kletkah. Ko se vez z ogrodjem pretrga, vse vode zelo hitro zapustijo material. Za študijo dehidratacije bomo uporabili tudi rentgensko praškovno difrakcijo. S pridobljenim znanjem bomo predlagali mikroporozen aluminofosfat, ki bi utegnil imeti še večjo kapaciteto za shranjevanje toplote.

Pogosta težava aluminofosfatov je njihova kalcinacija (tj. praznjenje por takoj po sintezi). V aluminofosfatu $AlPO_4$-LTA, ki ima nekoliko večje pore, pričakujemo večjo količino absorbirane vode, kar lahko pomeni tudi višjo energijsko kapaciteto za shranjevanje toplote. Sintetizirani $AlPO_4$-LTA je poznan že dalj časa, a ga doslej še nikomur ni uspelo popolnoma kalcinirati. Najverjetneje težave pri kalcinaciji $AlPO_4$-LTA izvirajo v nepopolnem izgorevanju molekul, ki usmerjajo nastanek ogrodja. Po sintezi ostanejo v najmanjših kletkah (dvojnih štiričlenskih obročih) ujeti fluoridni anioni, medtem ko se v večje (LTA in sodalitne) ujamejo molekule s pozitivnim nabojem na dušiku (TMA+, BenzMIM+, K222+). Razlog za nepopolno izgorevanje so lahko ozki kanali, ki vodijo do zapolnjenih kletk in ki onemogočajo dotok zadostne količine kisika za oksidacijo. Ujete molekule tako ne izgorijo v hlapne ogljikove spojine, ampak v amorfen ogljik (saje), ki po koncu kalcinacije ostane ujet v porah. S sodobnimi metodami za strukturno karakterizacijo (NMR, XRD) bomo poskusili raziskati probleme pri kalcinaciji $AlPO_4$-LTA in jih rešiti. Ko bomo uspešno kalcinirali $AlPO_4$-LTA, bomo podrobno preučili njegove lastnosti za shranjevanje toplote, jih primerjali s preostalimi obetavnimi materiali tega področja ter poskusili pojasniti morebitne razlike med njimi.

Kot primerni materiali za shranjevanje toplote se v literaturi pojavljajo tudi kovinsko-organski porozni materiali. Njihova največja težava je nestabilnost ogrodja, ki lahko pri višjih temperaturah postane amorfno in neporozno. Izguba poroznosti materiala vodi do spremembe preostalih makroskopskih lastnosti. Stabilnost, ki je zelo pomembna pri uporabi materialov za shranjevanje toplote, lahko izboljšamo z vgradnjo različnih organskih linkerjev v isto ogrodje. Ključno vprašanje pri tem pa je, kako se ti linkerji vgradijo v material. Domnevamo, da lahko z modeliranjem in NMR meritvami ugotovimo, kakšna je razporeditev različnih linkerjev v kovinsko-organskem ogrodju. Razvili bomo metodo, s katero je mogoče na enostaven in hiter način določiti način vgradnje različnih linkerjev (tvorba ločenih kristalov, tvorba velikih/majhnih domen, homogena razpršenost po kristalu).

Poglavje 3

Eksperimentalne tehnike

3.1 Jedrska magnetna resonanca

NMR spektroskopija je nedvomno ena izmed najzmogljivejših tehnik za določanje strukture in dinamike snovi na lokalnem nivoju. Uporabimo jo lahko pri raziskavah večine snovi, saj za skoraj vsak element periodnega sistema obstaja izotop z NMR-aktivnim jedrom, ki je pogoj za njeno delovanje. Z jedrsko magnetno resonanco lahko detektiramo majhne spremembe lokalnih električnih in magnetnih polj na mestu opazovanih jeder.

Začetki razvoja NMR tehnike segajo v leto 1945, ko sta skupini iz Harvarda in Stanforda neodvisno izvedli prve NMR eksperimente tako v tekočini kot tudi v trdni snovi[74,75]. Kmalu za tem je bilo jasno, da je ločljivost tekočinskih spektrov mnogo boljša od spektrov, posnetih v trdni snovi, in da lahko ponudi izvrstno podporo kemikom. Sledila so leta razvoja opreme za tekočinski NMR, kjer so si prizadevali doseči čim višja in čim bolj homogena magnetna polja ter hitrejše in natančnejše spektrometre. Uporaba in razvoj NMR v trdnem sta ostala predvsem v domeni fizikov in fizikalnih kemikov. V nadaljevanju bodo predstavljene osnove jedrske magnetne resonance s poudarkom na njeni uporabi v trdnih snoveh.

3.1.1 Teoretično ozadje

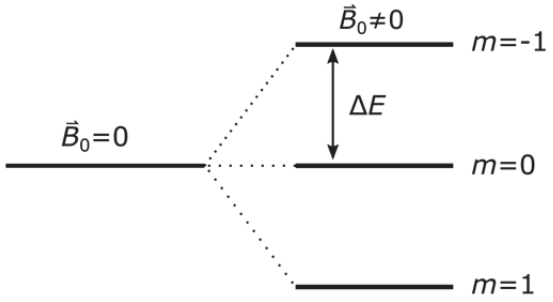
Pri razlagi jedrske magnetne resonance ima ključno vlogo spin jedra. Čeprav je spin neke vrste vrtilna količina, je njegova predstava z vrtečim delcem napačna. Spin je povsem intrinzična lastnost določenega delca – v našem primeru atomskega jedra. Ker gre za kvantnomehansko količino, lahko zasede le določene vrednosti ($I = 0,\ 1/2,\ 1,\ 3/2,\ ...$). Jedra z neničelnim spinom imajo od nič različen tudi magnetni moment. Velja

$$\hat{\vec{\mu}} = \gamma\hbar\hat{\vec{I}}, \tag{3.1}$$

kjer je $\vec{\mu}$ magnetni moment, $\vec{I}$ spin in γ giromagnetno razmerje, ki je lastnost vrste atomskega jedra. Interakcijo med jedrskim magnetnim momentom in zunanjim magnetnim poljem $\vec{B}_0$, ki je poznana pod imenom Zeemanova interakcija, opišemo s Hamiltonovo funkcijo

$$\widehat{\mathcal{H}}_Z = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}_0. \tag{3.2}$$

Če si izberemo smer zunanjega polja vzdolž osi z, torej $\vec{B}_0 = (0,0,B_0)$, se gornja enačba poenostavi v



Slika 3.1: Zeemanov razcep energijskih nivojev za jedra s spinom $I = 1$ v prisotnosti zunanjega magnetnega polja.

$$\widehat{\mathcal{H}}_Z = -\gamma\hbar B_0 \hat{I}_z, \tag{3.3}$$

kjer je $\hat{I}_z$ operator komponente spinske vrtilne količine v smeri osi z. Lastne vrednosti operatorja $\hat{I}_z$ lahko zavzemajo le diskretne vrednosti $m = I, I-1, ..., -I$ (Slika 3.1). To pomeni, da so energijska stanja v prisotnosti zunanjega magnetnega polja razcepljena na vrednosti med $-\gamma\hbar B_0 I$ in $\gamma\hbar B_0 I$, razlika med njihovimi energijami pa znaša

$$\Delta E = \gamma\hbar B_0 = \hbar\omega_0, \tag{3.4}$$

kjer je $\omega_0 = \gamma B_0$ Larmorjeva frekvenca. Prehode med različnimi Zeemanovimi stanji lahko sprožimo z radiofrekvenčnim (RF) magnetnim poljem $\vec{B}_1$, ki je pravokotno na zunanje magnetno polje in niha z Larmorjevo frekvenco.

NMR eksperiment lahko opišemo tudi s klasičnim pristopom. Jedra z magnetnim momentom $\vec{\mu}$ precedirajo okrog smeri zunanjega magnetnega polja $\vec{B}_0$, ki kaže v smeri osi z. Enačbo gibanja v laboratorijskem koordinatnem sistemu zapišemo kot

$$\frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t} = \vec{\mu} \times \gamma\vec{B}_0. \tag{3.5}$$

Če se preselimo v rotirajoč koordinatni sistem, ki se vrti s kotno hitrostjo $\vec{\omega}$, precesijo magnetnega momenta opišemo z

$$\frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rot}} + \vec{\omega} \times \vec{\mu}. \tag{3.6}$$

S kombinacijo enačb (3.5) in (3.6) dobimo

$$\left(\frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{rot}} = \vec{\mu} \times \left(\gamma\vec{B}_0 + \vec{\omega}\right) = \vec{\mu} \times \vec{B}_{ef}, \tag{3.7}$$

kjer je $\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0 + \vec{\omega}/\gamma$ efektivno magnetno polje na mestu jeder. Če je kotna hitrost sinhronizirana z Larmorjevo frekvenco in kaže v nasprotni smeri kot zunanje magnetno polje ($\vec{\omega} = -\gamma\vec{B}_0$), je efektivno polje enako nič, zato je magnetni moment v rotirajočem sistemu stacionaren. Na magnetni moment lahko vplivamo z vklopom polja, ki je pravokotno na zunanje polje, $\vec{B}_1(t) = (2B_1 \cos(\omega t), 0, 0)$. Polje $\vec{B}_1(t)$ lahko zapišemo kot vsoto dveh krožno polariziranih komponent

$$\vec{B}_1(t) = B_1(\cos(\omega t)\,, \sin(\omega t)\,, 0) + B_1(\cos(\omega t)\,, -\sin(\omega t)\,, 0), \tag{3.8}$$

kjer je prva komponenta v rotirajočem sistemu stacionarna in kaže v smeri x, druga pa se vrti z dvakratno frekvenco okrog osi z in jo lahko zanemarimo. V tem sistemu torej velja enačba gibanja

$$\frac{\mathrm{d}\vec{\mu}}{\mathrm{d}t} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B}_1, \tag{3.9}$$

kar pomeni, da $\vec{\mu}$ v rotirajočem sistemu precedira okrog osi x. Torej v tem sistemu z vključenim radiofrekvenčnim poljem vrtimo magnetni moment okrog osi x s kotno hitrostjo $-\gamma B_1$.

Ves čas govorimo o magnetnem momentu jedra, v resnici pa imamo v realni snovi vselej opravka z mnogo jedri, zato je potrebno uvesti magnetizacijo kot vsoto vseh magnetnih momentov opazovanih jeder,

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i. \tag{3.10}$$

Tu je V prostornina snovi. Boltzmannova statistika predvideva neenakomerno zastopanost Zeemanovih energijskih nivojev,

$$n_j = \frac{N}{Z} e^{-\frac{E_j}{k_B T}}, \qquad N = \sum_i n_i\,, \qquad Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}, \tag{3.11}$$

zato se ob prisotnosti zunanjega magnetnega polja vselej pojavi nekaj več jeder z magnetnim momentom usmerjenim v smer polja kot pa v nasprotno smer. Posledično je magnetizacija različna od nič. Njena velikost je odvisna od gostote zunanjega magnetnega polja B_0, od giromagnetnega razmerja opazovanih jeder γ in od temperature T. Odvisnost za primer jeder s spinom $I = 1/2$ je sledeča:

$$M_0 = \mu(n_1 - n_2) = N \frac{\gamma\hbar}{2} \frac{\left(e^{\frac{\gamma\hbar B_0}{2k_B T}} - e^{-\frac{\gamma\hbar B_0}{2k_B T}}\right)}{\left(e^{\frac{\gamma\hbar B_0}{2k_B T}} + e^{-\frac{\gamma\hbar B_0}{2k_B T}}\right)} = \mathrm{N}\frac{\gamma\hbar}{2} \tanh\left(\frac{\gamma\hbar B_0}{2k_B T}\right) \approx \frac{N\gamma^2\hbar^2 B_0}{4k_B T}. \tag{3.12}$$

V zelo dobrem približku je jakost NMR signala obratno sorazmerna z absolutno temperaturo.

Pri NMR eksperimentu generiramo radiofrekvenčne sunke z majhno tuljavo, ki obdaja vzorec in je pravokotna na smer zunanjega polja superprevodnega magneta. Najpreprostejši eksperiment sestavljata kratek sunek, tipično dolžine nekaj mikrosekund, ki magnetizacijo obrne v ravnino xy. Takemu sunku pravimo sunek $\pi/2$. Sunku sledi zajem signala proste precesije (ang. Free Induction Decay – FID), ki se inducira v isti tuljavi. FID nato s Fourierovo transformacijo pretvorimo iz časovne v frekvenčno domeno in dobimo NMR spekter. Za lažjo primerjavo med spektri, pomerjenimi na različnih napravah in v različnih magnetnih poljih, rezultate podajamo v relativni skali glede na referenčno frekvenco ω_{ref} za posamezno jedro ter v enotah ppm (milijoninke),

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{\mathrm{ref}}}{\omega_{\mathrm{ref}}}. \tag{3.13}$$

Do sedaj smo govorili le o izoliranih jedrih. V realnih snoveh pa se lokalno magnetno polje na mestu jedra razlikuje od zunanjega magnetnega polja. Nanj vplivajo vezni elektroni, prosti elektroni in sosednja jedra. Te prispevke opišemo s Hamiltonovo funkcijo

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_Z + (\widehat{\mathcal{H}}_C + \widehat{\mathcal{H}}_D + \widehat{\mathcal{H}}_J + \widehat{\mathcal{H}}_Q) \ , \tag{3.14}$$

pri čemer ima interakcija kemijskega senčenja $\widehat{\mathcal{H}}_C$ neposreden vpliv na energijski razcep, ostale tri (direktna dipolna, indirektna dipolna in kvadrupolna interakcija) pa opisujejo sklopitve s sosednjimi spini in v večini primerov povzročijo razširitve in/ali razcepitve vrhov. Ker so preostale interakcije nekaj velikostnih redov šibkejše od $\widehat{\mathcal{H}}_Z$, jih lahko obravnavamo kot motnje Zeemanove interakcije.[76] Lastne energije $\widehat{\mathcal{H}}$ so tako

$$E_m = E_m^{(0)} + \left\langle m|\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{int}}|m\right\rangle + \sum_n \frac{\left|\left\langle m|\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{int}}|n\right\rangle\right|^2}{E_m - E_n} + \cdots, \tag{3.15}$$

kjer so $|m\rangle$ lastna stanja Zeemanovega operatorja oziroma operatorja $\hat{I}_z$ in $E_m^{(0)}$ lastne energije, izračunane z izrazom (3.4). Skoraj v vseh primerih je dovolj upoštevati samo popravek prvega reda, izjema je le kvadrupolna interakcija, pri kateri je tudi popravek drugega reda nezanemarljiv.

Med najpomembnejše interakcije v kemiji sodi kemijsko senčenje oz. **kemijski premik**. Zunanje magnetno polje inducira krožne tokove v oblaku elektronov, ki obdajajo jedro. Zaradi teh tokov se na mestu jedra inducira magnetno polje, usmerjeno v nasprotno smer glede na zunanje magnetno polje (od tod izraz kemijsko senčenje). Ker je jakost induciranega polja odvisna od kemijske narave skupine, v kateri je opazovano jedro, lahko razlikujemo med kemijskimi okolicami. Na primer, v molekuli etanola bodo vodikova jedra v skupinah -CH_3, -CH_2 in -OH imela resonančne vrhove pri različnih frekvencah. V splošnem elektroni niso krogličnо simetrično razporejeni okrog jeder, zato je inducirano lokalno polje anizotropno, prav tako pa je pomembna orientacija molekule glede na zunanje magnetno polje. Interakcijo za kemijski premik v splošnem izrazimo s tenzorjem senčenja $\underline{\underline{\sigma}}$,

$$\widehat{\mathcal{H}}_C = \gamma\hbar\hat{\vec{I}} \cdot \underline{\underline{\sigma}} \cdot \vec{B}_0, \tag{3.16}$$

ki je tenzor drugega reda. Ker je zunanje magnetno polje usmerjeno vzdolž osi z, se gornji izraz lahko prepiše v

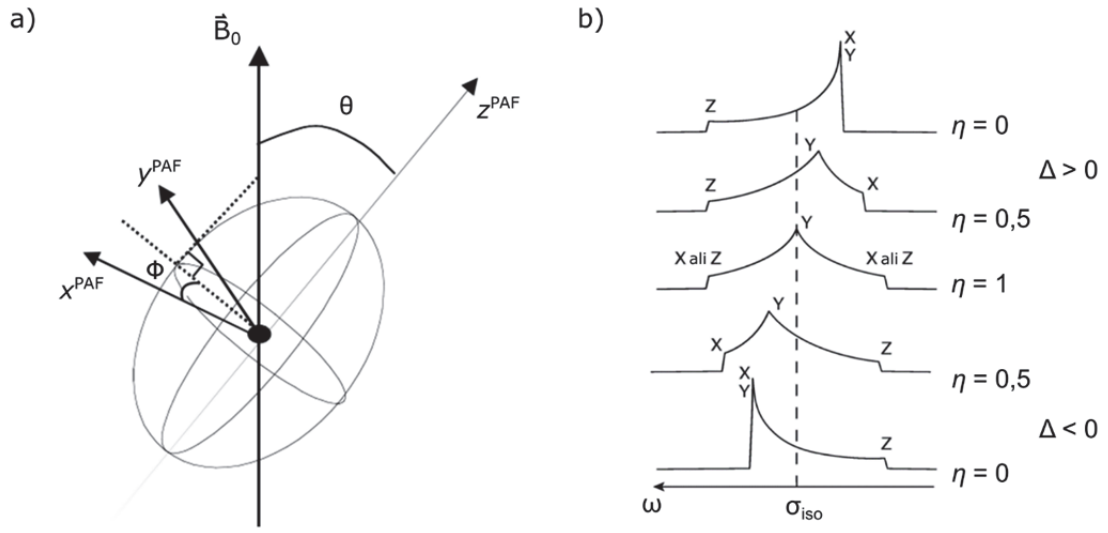
$$\widehat{\mathcal{H}}_C = \gamma\hbar(\sigma_{xz}\hat{I}_x + \sigma_{yz}\hat{I}_y + \sigma_{zz}\hat{I}_z)B_0. \tag{3.17}$$

Na tem mestu si privoščimo še približek velikega magnetnega polja oz. t. i. sekularno aproksimacijo[77], pri kateri za popravek motnje v prvem redu zadošča obravnava le tistih lokalnih polj, ki kažejo vzdolž $\vec{B}_0$. Dobimo

$$E_C = \gamma\hbar\sigma_{zz}B_0\left\langle m|\hat{I}_z|m\right\rangle = \gamma\hbar\sigma_{zz}B_0 m. \tag{3.18}$$

Iz zveze (3.18) enostavno izrazimo premik resonančne frekvence zaradi kemijskega senčenja,

$$\omega_C = \gamma\sigma_{zz}B_0 = \omega_0\sigma_{zz}. \tag{3.19}$$



Slika 3.2: (a) Orientacija lastnega koordinatnega sistema (PAF) tenzorja senčenja glede na smer zunanjega magnetnega polja in (b) oblike spektrov praškastih vzorcev z različnimi vrednostmi anizotropije Δ in asimetrije η.[77,78]

Za nadaljnjo razlago kemijskega senčenja se moramo preseliti iz laboratorijskega v lasten koordinatni sistem (ang. Principal Axis Frame – PAF) tenzorja $\underline{\underline{\sigma}}$ (Slika 3.2a), kar pomeni, da moramo

$$\sigma_{zz} = (0 \quad 0 \quad 1)\, \underline{\underline{\sigma}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{3.20}$$

zapisati z novimi koordinatami,

$$\sigma_{zz} = (\sin\theta\cos\phi \quad \sin\theta\sin\phi \quad \cos\theta)\, \underline{\underline{\sigma}}^{\mathrm{PAF}} \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\phi \\ \sin\theta\sin\phi \\ \cos\theta \end{pmatrix}, \tag{3.21}$$

kjer je θ kot, ki ga os z^{PAF} oklepa z $\vec{B}_0$, in ϕ kot, za katerega sta osi x^{PAF} in y^{PAF} zarotirani glede na osi x in y. Z nekaj računske spretnosti lahko izraz (3.19) preoblikujemo v

$$\omega_C(\theta,\phi) = \omega_0\sigma_{\mathrm{iso}} + \frac{1}{2}\omega_0\Delta(3\cos^2\theta - 1 + \eta\,\sin^2\theta\cos 2\phi), \tag{3.22}$$

pri čemer smo namesto $\sigma_{ii}^{\mathrm{PAF}}$ uvedli tri nove parametre – izotropni kemijski premik σ_{iso} ter anizotropijo Δ in asimetrijo η kemijskega premika:

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathrm{iso}} &= \frac{1}{3}(\sigma_{xx}^{\mathrm{PAF}} + \sigma_{yy}^{\mathrm{PAF}} + \sigma_{zz}^{\mathrm{PAF}}), \\ \Delta &= \sigma_{zz}^{\mathrm{PAF}} - \sigma_{\mathrm{iso}}, \\ \eta &= (\sigma_{xx}^{\mathrm{PAF}} - \sigma_{yy}^{\mathrm{PAF}})/\Delta. \end{aligned} \tag{3.23}$$

Ker je sled tenzorja invariantna na rotacijo koordinatnega sistema, je vrednost σ_{iso} enaka v katerem koli sistemu. V izrazu (3.22) nastopa kotna odvisnost $(3\cos^2\theta - 1)$, ki pa se je lahko, kot bomo videli kasneje, znebimo. Kadar imamo opravka s praškastimi vzorci, so

zastopane vse različne orientacije molekul, to pomeni vsi možni koti θ in ϕ. V tem primeru se prispevki jeder v različno orientiranih molekulah raztezajo preko več različnih frekvenc, zato ima spekter prepoznavno obliko (Slika 3.2b).

Jedra z neničelnim magnetnim momentom ne interagirajo le z zunanjim in lokalnim magnetnim poljem, pač pa tudi med sabo. Tej interakciji pravimo **direktna dipolna sklopitev**, zapišemo pa jo po analogiji s klasično interakcijo med dvema magnetnima dipolnima momentoma kot[79]

$$\widehat{\mathcal{H}}_D = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)\gamma_I\gamma_S\hbar^2\left(\frac{\hat{\vec{I}}\cdot\hat{\vec{S}}}{r^3} - \frac{3\left(\hat{\vec{I}}\cdot\vec{r}\right)\left(\hat{\vec{S}}\cdot\vec{r}\right)}{r^5}\right). \tag{3.24}$$

Tu je $\vec{r}$ vektor, ki povezuje jedri, $\hat{\vec{I}}$ in $\hat{\vec{S}}$ sta spinska operatorja, γ_I in γ_S pa giromagnetni razmerji obeh jeder. Dipolna interakcija ni odvisna od kemijskih vezi in deluje prek prostora. Lahko jo izrazimo v podobni obliki kot kemijsko senčenje, torej s tenzorjem dipolne sklopitve $\underline{\underline{D}}$

$$\begin{aligned}\widehat{\mathcal{H}}_D &= \gamma_I\hbar\hat{\vec{I}}\cdot\underline{\underline{D}}\cdot\hat{\vec{S}},\\ D_{ij} &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)\frac{\hbar\gamma_S}{r^3}\left(\delta_{ij} - \frac{3r_ir_j}{r^2}\right).\end{aligned} \tag{3.25}$$

Tenzor $\underline{\underline{D}}$ je aksialno simetričen, poleg tega pa je njegova sled enaka nič, zato ne vsebuje izotropnega dela in ne prispeva k premiku frekvence. Pri dipolni sklopitvi pride do razširitve spektralnih vrhov. S pretvorbo izraza (3.25) v sferične koordinate in nekaj računanja lahko izpeljemo zapis za dipolno sklopitev za dva različna primera; homonuklearno sklopitev, kjer sodelujejo le jedra iste vrste, ter heteronuklearno sklopitev, kjer nastopata dve različni vrsti sklopljenih jeder:[77]

$$\begin{aligned}\widehat{\mathcal{H}}_D^{\text{hom.}} &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)\frac{\hbar^2\gamma_I\gamma_S}{r^3}\left(1-3\cos^2\theta\right)\left(3\hat{I}_z\hat{S}_z - \hat{\vec{I}}\cdot\hat{\vec{S}}\right),\\ \widehat{\mathcal{H}}_D^{\text{het.}} &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)\frac{\hbar^2\gamma_I\gamma_S}{r^3}\left(1-3\cos^2\theta\right)\hat{I}_z\hat{S}_z.\end{aligned} \tag{3.26}$$

Zaradi hitre dinamike molekul direktna dipolna sklopitev v tekočinah ni tako pomembna kot v trdni snovi, kjer povzroča precejšnjo razširitev vrhov. Kljub vsemu je ena bolj uporabnih interakcij v NMR kristalografiji, saj lahko z njeno pomočjo in uporabo ustreznih eksperimentov »merimo« razdalje med jedri. Poleg tega ima pomemben vpliv tudi pri relaksaciji jeder. Ker pa vsebuje kotno odvisen člen $(1-3\cos^2\theta)$, se je lahko, prav tako kot anizotropije kemijskega premika, znebimo.

Poleg direktne obstaja tudi **indirektna dipolna sklopitev** (sklopitev J). Vsak od sklopljenih spinov polarizira elektrone v kemijski vezi, zato na mestu drugega jedra ustvarijo lokalno magnetno polje. Interakcija je zelo šibka (10–150 Hz), njen učinek pa je opazen predvsem v tekočinskih spektrih, kjer so spektralne črte dovolj ozke. Signal jeder, ki čutijo te vrste sklopitev s sosednjimi jedri, se namreč razcepi v t. i. multiplete; ^{13}C spekter CH skupine sestavljata dva vrhova enakih intenzitet (dublet), medtem ko se spekter CH_2 razcepi v tri z razmerjem 1:2:1 (triplet). S korelacijskimi eksperimenti, ki izkoriščajo sklopitev J, je mogoče določiti dolžine in kote kemijskih vezi ter povezave med posameznimi jedri v molekuli. Hamiltonovo funkcijo sklopitve J zapišemo podobno kot za direktno dipolno sklopitev,

$$\widehat{\mathcal{H}}_J = \gamma_I \hbar \hat{\vec{I}} \cdot \underline{\underline{J}} \cdot \hat{\vec{S}}, \tag{3.27}$$

pri čemer je $\underline{\underline{J}}$ tenzor indirektne sklopitve med spinoma I in S. Asimetrija tenzorja je običajno zanemarljiva, anizotropijo pa je potrebno v nekaterih redkih primerih v trdnih snoveh upoštevati, zato bomo zapisali prispevek še v sferičnih koordinatah:

$$\widehat{\mathcal{H}}_J = \left(J_{\text{iso}} + \frac{1}{3}(1 - 3\cos^2\theta)\Delta_J \right) \hat{I}_z \hat{S}_z. \tag{3.28}$$

Zaradi hitrega gibanja molekul v tekočinah je tam anizotropni del enak nič, tenzor $\underline{\underline{J}}$ pa se poenostavi v skalar; od tod izvira tudi drugo poimenovanje interakcije – skalarna sklopitev. Anizotropni del sicer vsebuje podoben kotno-odvisni člen kot kemijski premik in direktna dipolna sklopitev, zato se ga lahko s posebnimi prijemi, opisanimi v kasnejšem razdelku, preprosto znebimo.

Skoraj 3/4 jeder periodnega sistema ima spin večji od 1/2. Porazdelitev električnega naboja znotraj takšnih jeder ni sferično simetrična, zato imajo neničelni električni kvadrupolni moment Q, ki interagira z gradientom električnega polja (ang. Electric Field Gradient – EFG) na mestu jedra. Gradient električnega polja opišemo s tenzorjem $\underline{\underline{V}}$. Izvor le-tega so električni naboji v bližnji okolici jedra, njegova vrednost pa je lahko tudi nič, če se jedro nahaja na mestu s kubično simetrijo. Ker je tenzor brezsleden (podobno kot pri dipolni sklopitvi), na izotropni premik frekvence ne vpliva, lahko pa ima precejšen vpliv na hitrost relaksacije magnetizacije, kar se pogosto odraža z razširitvijo vrhov. **Jedrska kvadrupolna sklopitev** velja za eno izmed močnejših, sklopitvena konstanta lahko presega celo 100 MHz, zato je včasih meritev spektra pravi izziv. Hamiltonovo funkcijo zapišemo kot

$$\widehat{\mathcal{H}}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{\vec{I}} \cdot \underline{\underline{V}} \cdot \hat{\vec{I}}, \tag{3.29}$$

kjer je e osnovni naboj elektrona. Izraz lahko naprej razpišemo s kartezičnimi komponentami operatorja $\hat{I}$ in tenzorja $\underline{\underline{V}}$ in dobimo[77]

$$\widehat{\mathcal{H}}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)\hbar} \sum_{a,b=x,y,z} V_{ab} \left(\frac{3}{2}\left(\hat{I}_a\hat{I}_b + \hat{I}_b\hat{I}_a\right) - \delta_{ab}\hat{\vec{I}}^2 \right). \tag{3.30}$$

Sedaj pa se preselimo v lastni koordinatni sistem (PAF), v katerem je tenzor $\underline{\underline{V}}$ diagonalen, $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ pa so lastne vrednosti v tem sistemu. Podobno kot smo naredili pri kemijskem senčenju, tudi tukaj vpeljemo parametra anizotropije eq in asimetrije gradienta električnega polja η_Q,

$$eq = V_{zz}^{\text{PAF}}, \qquad \eta_Q = \frac{V_{xx}^{\text{PAF}} - V_{yy}^{\text{PAF}}}{V_{zz}^{\text{PAF}}}. \tag{3.31}$$

V literaturi se namesto anizotropije pogosto podaja kvadrupolna sklopitvena konstanta, ki je definirana kot $C_Q = e^2qQ/h$ in ima enoto Hz. Hamiltonova funkcija za kvadrupolno sklopitveno interakcijo se v lastnem koordinatnem sistemu poenostavi v

$$\widehat{\mathcal{H}}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)\hbar} \left(3\hat{I}_{z^{\text{PAF}}}^2 - \hat{I}^2 + \eta_Q\left(\hat{I}_{x^{\text{PAF}}}^2 - \hat{I}_{y^{\text{PAF}}}^2\right) \right), \tag{3.32}$$

s pomočjo rotacije $\left(\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z\right) = R(\theta,\phi)(\hat{I}_{x^{\mathrm{PAF}}}, \hat{I}_{y^{\mathrm{PAF}}}, \hat{I}_{z^{\mathrm{PAF}}})$ pa ga lahko zapišemo s koordinatami laboratorijskega koordinatnega sistema. Rezultat te transformacije je zelo kompleksen, vendar je v približku velikih polj dovolj obravnavati le sekularni del Hamiltonove funkcije,

$$\begin{gathered}\widehat{\mathcal{H}}_Q = \frac{\omega_Q}{6}\left(3\cos^2\theta - 1 + \eta_Q \sin^2\theta\cos 2\phi\right)\left(3\hat{I}_z^2 - \hat{\bar{I}}^2\right), \\ \omega_Q = \frac{3e^2qQ}{4I(2I-1)\hbar}.\end{gathered} \tag{3.33}$$

Prvi popravek lastne energije zaradi kvadrupolne interakcije je torej

$$E_m^{(1)} = \left\langle m\middle|\widehat{\mathcal{H}}_Q\middle|m\right\rangle = \frac{\omega_Q}{6}\left(3\cos^2\theta - 1 + \eta_Q \sin^2\theta\cos 2\phi\right)(3m^2 - I(I+1)), \tag{3.34}$$

zato je resonančna frekvenca prehoda med stanjema $|m\rangle$ in $|m+1\rangle$ premaknjena za

$$\omega_{m,m+1}^{(1)} = \frac{E_m^{(1)} - E_{m+1}^{(1)}}{\hbar} = \frac{\omega_Q}{2}(2m+1)\left(3\cos^2\theta - 1 + \eta_Q \sin^2\theta\cos 2\phi\right). \tag{3.35}$$

Iz izraza (3.35) je razvidno, da popravek prvega reda nima vpliva na frekvenco prehoda med stanjema $|-1/2\rangle$ in $|1/2\rangle$ in je v tem smislu zelo poseben, imenujemo ga centralni prehod. Frekvence preostalih (satelitskih) prehodov so rahlo spremenjene, zaradi kotne odvisnosti pa so za praškaste vzorce njihovi vrhovi mnogo širši od vrha centralnega prehoda. Če je kvadrupolna konstanta zelo majhna, se satelitski prehodi prekrivajo s centralnim, oblika spektra pa spominja na spektre jeder s spinom 1/2. Na začetku poglavja smo omenili, da je pri kvadrupolni interakciji potrebno upoštevati vsaj še popravek drugega reda, ki privede do precej zapletenega izraza:[80]

$$\begin{aligned}E_m^{(2)} &= \sum_n \frac{\left|\left\langle m|\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{int}}|n\right\rangle\right|^2}{E_m - E_n} = -\frac{m(\hbar\omega_Q)^2}{9\omega_0}\Big\{-\frac{1}{5}(I(I+1) - 3m^2)(3+\eta_Q^2) \\ &+ \frac{1}{28}(8I(I+1) - 12m^2 - 3)\left((\eta_Q^2 - 3)(3\cos^2\theta - 1) + 6\eta_Q \sin^2\theta\cos 2\phi\right) \\ &+ \frac{1}{8}(18I(I+1) - 34m^2 - 5)\Big[\frac{1}{140}(18+\eta_Q^2)(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \\ &+ \frac{3}{7}\eta_Q \sin^2\theta\,(7\cos^2\theta - 1)\cos 2\phi + \frac{1}{4}\eta_Q^2 \sin^4\theta\cos 4\phi\Big]\Big\}.\end{aligned} \tag{3.36}$$

Kot lahko vidimo, je energijski popravek drugega reda obratno sorazmeren z Larmorjevo frekvenco, kar pomeni, da se z večanjem zunanjega magnetnega polja njegov prispevek manjša. Prvi člen ne vsebuje kotne odvisnosti, ta vselej doprinese nek izotropni premik k resonančni frekvenci. Podobno kot kemijski premik, ki ga ne moremo odpraviti. To tudi pomeni, da ne obstajajo posebni prijemi, s katerimi bi interakcijo povsem izničili.

Kot smo lahko videli, so v realnih snoveh magnetni momenti jeder sklopljeni s sosednjimi magnetnimi momenti ali elektrostatskimi polji, zato se magnetizacija po sunku slej ko prej vrne v ravnovesno stanje. Čas, v katerem se to zgodi, imenujemo spin-mrežni relaksacijski čas in ga označujemo s T_1. Med vračanjem magnetizacije magnetni momenti jeder prek interakcij oddajajo energijo kristalni mreži, ki je sestavljena iz okoliških jeder in elektronov. Proces opišemo z enačbo

$$\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \tag{3.37}$$

kjer je M_z komponenta magnetizacije v z smeri, M_0 pa ravnovesna vrednost magnetizacije. Spreminjanje magnetizacije v ravnini xy pa je posledica rahlo različnih lokalnih magnetnih polj na mestih jeder, zato magnetni momenti ne precedirajo s povsem enakimi frekvencami in se po določenem času njihove prečne komponente med sabo izničijo. Ta pojav imenujemo spin-spinska relaksacija T_2, njen proces pa zapišemo kot

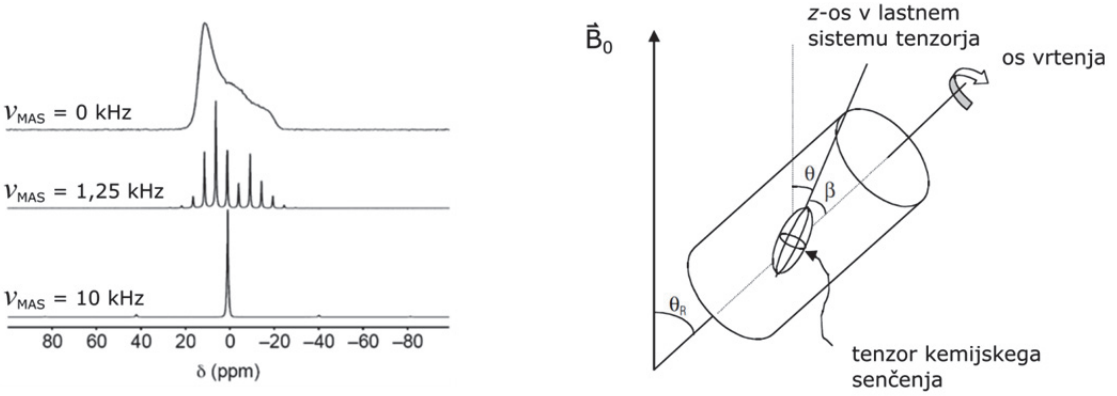
$$\frac{\mathrm{d}M_{x,y}}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_{x,y}}{T_2}. \tag{3.38}$$

Če vključimo izraza (3.37) in (3.38) v enačbo gibanja (3.7), dobimo t. i. Blochove enačbe,

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} &= \gamma\big(\vec{M} \times \vec{B}\big)_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \\ \frac{\mathrm{d}M_{x,y}}{\mathrm{d}t} &= \gamma\big(\vec{M} \times \vec{B}\big)_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2}, \end{aligned} \tag{3.39}$$

ki fenomenološko opišejo relaksacijo in precesijo magnetizacije pri jedrski magnetni resonanci. Pri samem eksperimentu nam relaksacija T_1 omejuje hitrost ponavljanja meritve. Časovni razmik med zaporednima ponovitvama meritve mora biti namreč daljši od T_1, če želimo ob začetku meritve razpolagati z znatno magnetizacijo $M_z(t = 0)$.

Na začetku podpoglavja smo že omenili, da se pri NMR v trdnem pogosto srečujemo s praškastimi vzorci. To v praksi pomeni, da so glede na zunanje magnetno polje zastopane vse različne orientacije molekul/kristalov. Izrazi za interakcije kemijskega premika, dipolne in kvadrupolne sklopitve vsebujejo kotno odvisne člene, kar posledično privede do razširitve vrhov in slabše ločljivosti spektrov. V tekočinah hitra dinamika molekul izniči anizotropne prispevke interakcij, zato so vrhovi tam precej ožji. Podoben efekt lahko dosežemo v trdnih vzorcih, če praškasti vzorec vrtimo okrog osi, ki oklepa magični kot z zunanjim magnetnim poljem. Anizotropija kemijskega premika, dipolna sklopitev in prispevek prvega reda kvadrupolne interakcije, vsi ti našteti deli interakcij vsebujejo



Slika 3.3: Vpliv vrtenja vzorca na obliko NMR spektra (levo) in položaj tenzorja kemijskega senčenja v zunanjem magnetnem polju (desno). Kot θ_R mora biti enak 54,74° (magični kot), frekvenca vrtenja (ν_{MAS}) pa veliko večja od jakosti interakcije, če želimo, da se kotno-odvisni členi interakcij izpovprečijo.[77]

geometrični člen $(1 - 3\cos^2\theta)$. Ko vrtimo vzorec zelo hitro okrog osi, nagnjene za kot θ_R glede na os z (smer zunanjega magnetnega polja), je ta člen efektivno enak

$$\langle 3\cos^2\theta - 1\rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta_R - 1)(3\cos^2\beta - 1), \tag{3.40}$$

kjer je β kot med z-osjo tenzorja v lastnem sistemu in osjo vrtenja (Slika 3.3). Izberemo si takšen kot θ_R, da je člen (3.40) enak nič,

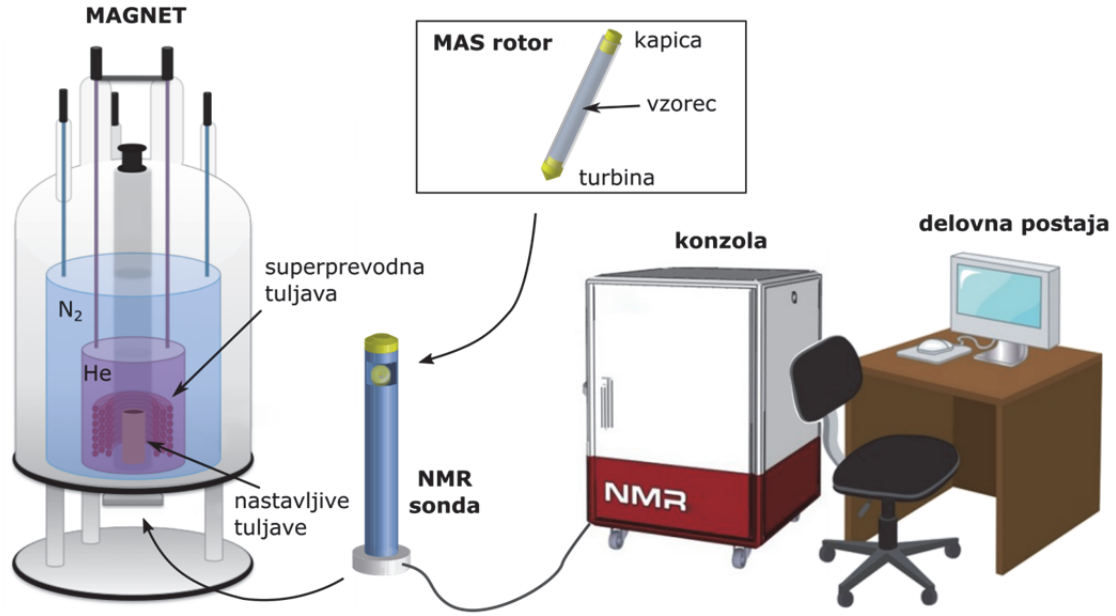
$$\theta_R = \operatorname{acos}\left(\frac{1}{3}\right) = 54{,}74°. \tag{3.41}$$

Pravimo, da vzorec vrtimo pod magičnim kotom (ang. Magic Angle Spinning – MAS). Če je frekvenca vrtenja veliko večja od magnitude interakcije, njeni geometrijsko-odvisni členi odpadejo. V principu lahko na ta način odstranimo vse interakcije, ostaneta pa nam le kemijski premik in (pri jedrih z $I > 1/2$) kvadrupolni premik (prispevki drugega in višjih redov v teoriji motenj). V kolikor frekvenca vrtenja ni dovolj velika, se vrh razcepi v stranske vrhove, katerih položaji so glede na glavni vrh razmaknjeni za natanko večkratnik frekvence vrtenja. Iz ovojnice stranskih vrhov lahko izluščimo podatke o anizotropiji kemijskega premika, dipolni sklopitvi in kvadrupolni sklopitvi (Slika 3.3).

Dipolna sklopitev med sosednjimi spini je lahko tako izrazita, da je ni mogoče odstraniti le z vrtenjem vzorca. NMR spekter je v tem primeru močno razširjen. Takrat si pomagamo tako, da sklopljena jedra med zajemom signala vzbujamo z močnimi RF sunki (heteronuklearno **razklapljanje**)[77]. Ti sunki povzročijo hitro obračanje spinov sklopljenih jeder, zato bodo opazovana jedra precedirala pri časovno izpovprečeni frekvenci namesto pri dveh diskretnih vrednostih, ki sta odvisni od spinskega stanja sklopljenih jeder. Homonuklearno razklapljanje je malce bolj zapleteno. ^{1}H NMR spektri pogosto igrajo pomembno vlogo pri študijah materialov, saj je naravni delež izotopa ^{1}H s spinom 1/2 kar 99,985 %, protonsko giromagnetno razmerje pa je največje med vsemi jedri. Posledica tega je močna dipolna sklopitev med protoni, zato samo vrtenje vzorca interakcije pogosto ne izpovpreči. Tudi selektivno vzbujanje je zelo oteženo. Ko protonu obrnemo spin, se motnja hitro razširi po celi mreži jeder. Kljub temu obstaja nekaj posebnih metod, ki precej dobro odpravijo homonuklearno sklopitev (npr. DUMBO, TREV8, PMLG, SAM).[81–84]

3.1.2 NMR eksperimenti

Za izvajanje NMR eksperimentov je potrebna oprema, ki sestoji iz treh ključnih sestavnih delov – magneta, sonde in konzole (Slika 3.4). Nekoč so bili v uporabi elektromagneti, ki so lahko ustvarjali magnetna polja z gostotami do ~2,5 T, zato so njihovo vlogo kmalu prevzeli superprevodni magneti. Prednost slednjih je ta, da ni potreben tokovni izvor, saj tok teče (skoraj) brez upora po superprevodni tuljavi. Magnetno polje, ki se pri tem inducira, je zelo homogeno in lahko dosega magnitude do 23,5 T. Običajno je tuljava grajena iz klasičnega nizkotemperaturnega superprevodnega materiala in jo je zato potrebno vzdrževati pri zelo nizki temperaturi. Potopljena je v valjasto komoro s tekočim helijem, ki je dodatno izolirana še s komoro, v kateri je tekoči dušik. Velik strošek torej predstavlja vzdrževanje magneta, saj je potrebno z dolivanjem tekočega dušika in helija nadomeščati izgube zaradi njunega izparevanja. Zmogljivost magneta se pogosto podaja z Larmorjevo frekvenco ^{1}H jeder (npr. 600 MHz za 14,1 T magnet). Za boljšo homogenost polja v notranji odprtini poskrbi sistem nastavljivih tuljav. Konzola je gonilni del eksperimentov; sestavlja jo več elektronskih komponent za generiranje in kontrolo sunkov ter zajem signala, upravljamo pa jo z ustreznim računalniškim programom. Kot nekakšen



Slika 3.4: Sestavni deli opreme za NMR eksperimente. Rotor napolnimo z vzorcem, ga vstavimo v sondo in vse skupaj potisnemo v odprtino superprevodnega magneta. Konzola skrbi za generiranje sunkov in zajemanje signala, ki ga obdelamo z računalnikom.

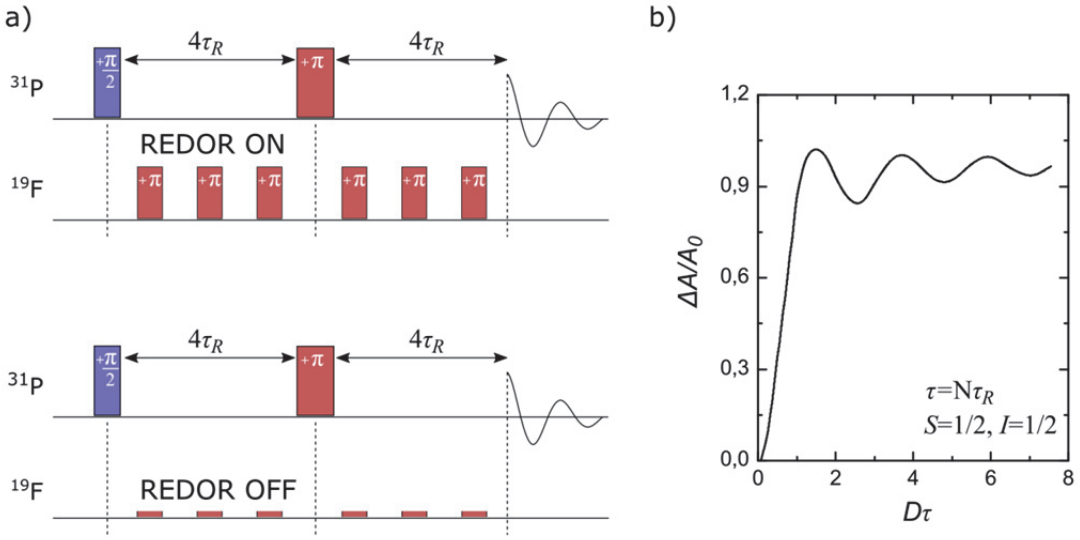
vmesnik med vzorcem in konzolo nam služi NMR sonda, ki je v principu sestavljena iz majhne tuljavice in kondenzatorjev za uglaševanje resonančnega kroga. V omenjeno tuljavico, ki je v primeru NMR v trdnem glede na zunanje magnetno polje nagnjena za magični kot, vstavimo vzorec za meritve. Visokoločljiva NMR sonda vključuje še sistem za vrtenje rotorjev. Rotor je preprosta valjasta posodica, ki jo napolnimo z vzorcem. Z ene strani je zaprt s kapico, z druge pa s turbino. Vrtenje poteka z vpihovanjem plina na turbino.

3.1.2.1 Direktno vzbujanje

Najpreprostejši eksperiment za meritev MAS NMR spektrov je eksperiment, pri katerem izbrana jedra direktno vzbudimo s sunkom $\pi/2$, ki magnetizacijo teh jeder zvrne v ravnino xy. Zatem sledi zajem signala, ki se zaradi precedirajoče magnetizacije inducira v tuljavici (Slika 3.5). A preklop med sunkom in zajemom signala se ne zgodi v trenutku, temveč je potreben krajši čas, zaradi katerega ne uspemo pomeriti začetnega dela signala. Teh težav se lahko rešimo z merjenjem spinskega odmeva. Po kratkem času τ za začetnim $\pi/2$ sunkom magnetizacijo vnovič obrnemo, tokrat s π sunkom. Kot smo že



Slika 3.5: Pulzni sekvenci za meritve spektrov z direktnim vzbujanjem (levo) in spinskim odmevom (desno).



Slika 3.6: (a) Pulzna sekvenca za $\{^{19}\mathrm{F}\}^{31}\mathrm{P}$ REDOR meritev pri različnih τ in (b) opis REDOR krivulje za spinski par $(S = 1/2, I = 1/2)$ z Besselovo funkcijo, kjer je dipolna konstanta prost parameter. Iz dipolne konstante nato izračunamo razdaljo med jedri.

omenili v prejšnjem podpoglavju, se zaradi rahlo različnih magnetnih polj na mestih jeder koherenca med posameznimi magnetnimi momenti s časom manjša. Sunek π pa obrne magnetizacijo ter s tem smer precesije jeder za 180°, zato so spini po času 2τ po $\pi/2$ sunku znova v koherenci. Pravimo, da se pojavi odmev. Ker je vrh odmeva za τ odmaknjen od sunka π, FID tokrat lahko zajamemo v celoti, s tem pa je oblika spektra pravilnejša. Zaporedje sunkov (pulzno sekvenco) spinskega odmeva lahko uporabimo tudi za meritve spin-spinskega relaksacijskega časa, kjer zajamemo serijo spektrov pri različnih vmesnih intervalih τ. Potrebno je paziti, da so časi τ sinhronizirani s frekvenco vrtenja vzorca.

3.1.2.2 REDOR

Kvantitativno merjenje razdalj med atomi v MAS NMR nam omogoča dipolna sklopitev med jedri. Zvezo med dipolno sklopitvijo in razdaljami med izbranima vrstama NMR-aktivnih jeder I in S opisuje zveza (3.26). Najpreprostejši in zelo učinkovit eksperiment za določanje razdalj je REDOR (ang. Rotational Echo DOuble Resonance), ki sestoji iz serije meritev spinskega odmeva enega izmed obeh jeder, denimo S (Slika 3.6). Zaradi MAS je heteronuklearna dipolna sklopitev časovno odvisna in se v vsaki periodi vrtenja izpovpreči, zato jedra I na amplitudo opazovanega spektra (A_0) nimajo vpliva. Lahko pa meritev ponovimo z nekoliko spremenjeno sekvenco, ki omogoči dipolno sklopitev med jedri navkljub vrtenju; tokrat v vmesnem času τ s π-sunki obračamo magnetizacijo jeder I točno na polovici vsake periode vrtenja. S tem spreminjamo predznak v Hamiltonovi funkciji, zato se dipolna sklopitev z vrtenjem ne izpovpreči in zniža amplitudo izmerjenega spektra (A). Če postopek ponovimo pri različnih časih τ, lahko izrišemo REDOR krivulje za posamezne vrhove v spektru kot $(A_0 - A)/A_0$. Za spinski par $I = 1/2$ in $S = 1/2$ je odvisnost pričakovane krivulje enaka[85,86]

$$\frac{A_0 - A}{A_0} = 1 - \frac{\sqrt{2}\pi}{4} J_{1/4}(\sqrt{2}D\tau) J_{-1/4}(\sqrt{2}D\tau), \tag{3.42}$$

kjer sta $J_{1/4}(x)$ in $J_{-1/4}(x)$ Besselovi funkciji prvega reda, D pa je dipolna sklopitvena konstanta, iz katere lahko izračunamo razdaljo med I in S

$$\langle D \rangle = \frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar}{8\pi^2 r^3}. \tag{3.43}$$

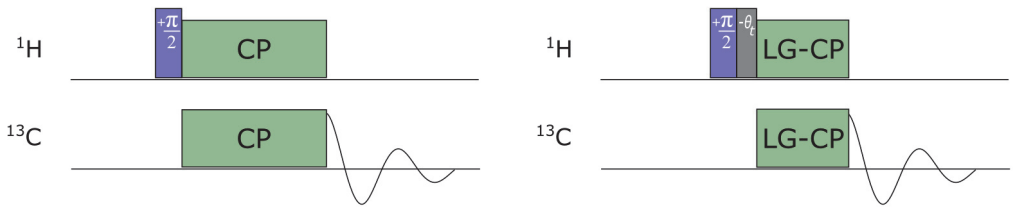
3.1.2.3 Prenos polarizacije

Meritev s prenosom polarizacije (ang. Cross Polarization – CP) predstavlja enega izmed najpomembnejših eksperimentov v visokoločljivem NMR v trdnem. Težave z občutljivostjo določenih jeder lahko rešimo s prenosom polarizacije iz okoliških jeder druge vrste. Naravni delež izotopa ^{13}C je ~1 %, poleg tega imajo jedra majhno giromagnetno razmerje. Toda v bližnji okolici ogljikov se pogosto nahajajo protoni, ki jih lahko izkoristimo pri meritvi ^{13}C spektrov, tako da polarizacijo prenesemo s protonov na ogljike. Eksperiment poteka v dveh delih, najprej vzbudimo protone s $\pi/2$ sunkom, nato pa hkrati obsevamo obe vrsti jeder (vklenemo njuni magnetizaciji v smeri RF polja) za izbran kontaktni čas (Slika 3.7), pri čemer morata za uspešen prenos polarizacije amplitudi obeh vzbujajočih RF polj zadostiti Hartman-Hahnovemu pogoju[87]

$$\gamma_H B_H = \gamma_C B_C. \tag{3.44}$$

Na ta način močno ojačamo signal ^{13}C (največ za faktor $\gamma_H/\gamma_C \approx 4$), prav tako pa pridobimo na času meritve, saj je hitrost ponavljanja odvisna od relaksacije protonov in ne ogljikovih jeder, ki običajno počasneje relaksirajo. Daljši čas kot obsevamo jedri, preko daljše razdalje se bo lahko prenesla polarizacija. Pri zelo dolgih kontaktnih časih je sicer prenos lahko otežen zaradi kratkega spin-mrežnega relaksacijskega časa v rotirajočem koordinatnem sistemu ($T_{1\rho}$). Ker je osnova prenosa polarizacije dipolna sklopitev med različnimi jedri, kjer igrajo ključno vlogo razdalje med njimi in njihova gibljivost, se eksperiment prenosa polarizacije pogosto uporablja za študij molekularne dinamike in strukture.

Pri asignaciji visokoločljivega spektra nas običajno zanima, kateri pari jeder so v kemijskih vezeh. Ker je sklopitev J prešibka, si tudi v tem primeru pomagamo s prenosom polarizacije. Z izbiro dovolj kratkega kontaktnega časa se polarizacija prenese le med bližnjimi jedri. Na ta način pa izgubimo precej intenzitete ^{13}C signala, dodatno pa nas ovira še spinska difuzija med močno sklopljenimi protoni, ki poteče med sicer kratkim obsevanjem obeh jeder. V izogib temu namesto navadne CP sekvence uporabimo Lee-Goldburgov (LG) prenos polarizacije. Pri tej sekvenci je frekvenca obsevanja protonov



Slika 3.7: Pulzni sekvenci za običajen prenos polarizacije (levo) in Lee-Goldburgov prenos polarizacije med protoni in ogljikovimi jedri (desno), kjer magnetizacijo protonov z dodatnim sunkom θ_t nagnemo pod magični kot in jo nato vklenemo. Na ta način preprečimo potek spinske difuzije med samim prenosom polarizacije. Če smo izbrali dovolj kratek kontaktni čas, se bo polarizacija prenesla le med bližnjimi jedri ^{1}H in ^{13}C.

med LG-CP blokom ustrezno premaknjena iz resonance, da magnetizacijo vklenemo v smeri pod magičnim kotom. To efektivno odpravi spinsko difuzijo med protoni. Za vklenitev celotne magnetizacije je pred LG-CP blokom še 35,3-stopinjski sunek, ki protonsko magnetizacijo nagne nazaj iz ravnine xy proti osi vrtenja vzorca.

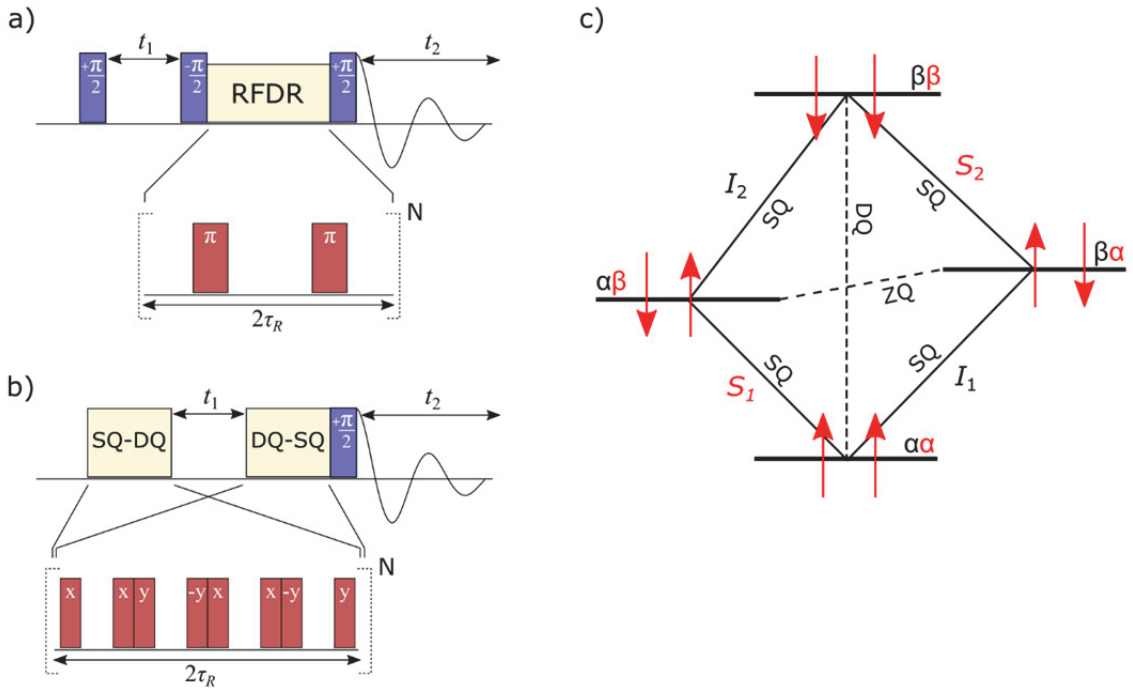
3.1.2.4 2D NMR eksperimenti

Dvodimenzionalni NMR eksperiment sestoji iz serije enodimenzionalnih meritev, kjer spreminjamo enega izmed parametrov. Na začetku pulzne sekvence je pripravljalni del (set RF sunkov), kjer se ustvari želeno koherentno spinsko stanje, nato sledi del brez sunkov, v katerem jedra prosto precedirajo (evolucijski del). Običajno spreminjamo dolžino tega dela, ki definira frekvenčno os v drugi (indirektni) dimenziji. Pred končnim zajemom signala (FID) ponovno sledijo RF sunki, ki pripravijo ustrezno koherentno stanje. Izhodne podatke obdelamo z dvodimenzionalno Fourierovo transformacijo, rezultat pa je 2D NMR spekter, ki ga običajno prikažemo z izrisom kontur. Obstaja veliko različnih 2D NMR eksperimentov, s katerimi lahko opazujemo najrazličnejše pojave v materialih; v doktorskem delu smo opazovali bližine med različnimi kristalografsko-neekvivalentnimi mesti v kristalih, spektri pa so nam pomagali pri asignaciji posameznih vrhov in strukturnih interpretacijah.

Heteronuklearni korelacijski (ang. HETeronuclear Correlation – HETCOR) NMR eksperimenti v trdni snovi temeljijo na prenosu polarizacije. Najosnovnejši med njimi je CP-HETCOR, ki se od enodimenzionalnega CP eksperimenta razlikuje le po tem, da je med $\pi/2$ sunek in CP blok vrinjen evolucijski del. Korelacijski vrhovi v 2D spektru nam povedo, katera kristalografsko neekvivalentna mesta enega in drugega tipa jeder, ki prispevajo k ločenim vrhovom v eni in drugi dimenziji spektra, so si blizu v prostoru. Velikokrat nas zanimajo samo najbližji (vezani) atomi, za kar je primernejši LG-HETCOR z zelo kratkimi kontaktnimi časi.

Med najpreprostejše homonuklearne korelacijske eksperimente visokoločljivega NMR v trdnem sodi meritev, pri kateri se polarizacija med istovrstnimi jedri prenese s pomočjo spinske difuzije (flip-flop preskoki). Eksperiment sestoji iz začetne vzbuditve jeder s sunkom $\pi/2$ in evolucijskega dela, ki definira indirektno frekvenčno skalo, nato magnetizacijo obrnemo nazaj v smer z z drugim $\pi/2$ sunkom. Temu sledijo mešalni del, kjer se lahko magnetizacija izmenja med spini (poteče spinska difuzija), ter pripravljalni sunek $\pi/2$ in zajem signala (Slika 3.8a). Z dvodimenzionalno Fourierovo transformacijo dobimo 2D spekter, kjer frekvence izvendiagonalnih korelacijskih vrhov povedo, med katerimi jedri je potekla spinska difuzija. Diagonalni vrhovi so vselej prisotni in niso informativni. Ker MAS (delno) izpovpreči dipolno sklopitev tudi med jedri iste vrste, v mešalni del uvedemo (podobno kot pri REDOR eksperimentu) serijo π sunkov, sinhroniziranih s frekvenco vrtenja (ang. Radio-Frequency-Driven Recoupling – RFDR). Z daljšim časom mešanja omogočimo prenos polarizacije s spinsko difuzijo med bolj oddaljenimi jedri.

Z zgoraj opisano meritvijo, ki izkorišča spinsko difuzijo, ne moremo sklepati na oddaljenost med ekvivalentnimi jedri, ki imajo enak kemijski premik. To informacijo pa lahko dobimo s t. i. DQ-SQ (ang. Double Quantum - Single Quantum) meritvami, pri katerih izmerimo le prispevke tistih jeder, ki lahko tvorijo koherentna stanja z dvojno kvantno koherenco (Slika 3.8c). V uporabi je več DQ-SQ pulznih sekvenc, ki se razlikujejo po učinkovitosti in robustnosti (BABA, POST-C7, R12, ...).[88–91] V doktorskem delu smo uporabili sekvenco BABA (ang. BAck-to-BAck) (Slika 3.8b).



Slika 3.8: Pulzna sekvenca za meritve homonuklearnih sklopitev (a) SQ-SQ in (b) DQ-SQ; (c) energijski diagram spinskih stanj sklopljenega sistema para spinov *I*-*S*. Daljši kot je mešalni čas, v katerem s serijo π sunkov ponovno omogočimo spinsko difuzijo (RFDR), med bolj oddaljenimi protoni se bo prenesla polarizacija. DQ-SQ meritve omogočajo študijo bližin med kristalografsko ekvivalentnimi protoni.

3.2 Ostale uporabljene metode

V doktorskem delu smo poleg jedrske magnetne resonance uporabili tudi druge eksperimentalne metode, s katerimi smo pridobili vpogled v strukturo in lastnosti materialov. Ker se za mikroporozne aluminofosfate pričakuje, da imajo zelo urejena ogrodja, smo po vsaki pripravi materiala posneli uklonsko sliko rentgenskih žarkov in potrdili uspešnost sinteze ter določili topologijo ogrodja kar na podlagi ujemanja z uklonskimi slikami struktur iz kristalografske baze. Običajno je sintezi sledila kalcinacija materiala, še pred tem pa smo s termogravimetrično analizo določili temperaturo, nad katero ujete molekule razpadejo v pline in zapustijo pore. Za določanje kapacitete shranjevanja toplote smo uporabili diferenčno dinamično kalorimetrijo in meritev vodne izoterme.

3.2.1 Uklon rentgenskih žarkov

Z rentgensko difrakcijo (ang. X-Ray Diffraction – XRD) opazujemo elastične odboje rentgenskih žarkov, ki se sipljejo na enakomerno razmaknjenih ravninah v kristalu. Odbiti žarki se v nekaterih primerih konstruktivno seštejejo; ojačitve dobimo le pri kotih, ki izpolnjujejo Braggov pogoj,

$$2d \sin\theta = n\lambda. \tag{3.45}$$

Tu je n red odboja, λ valovna dolžina vpadnega žarka, d razmik med ravninami in θ kot med vpadnim žarkom in ravnino v kristalu. Na podlagi izmerjenih kotov, pri katerih se pojavijo uklonski vrhovi, lahko določimo Millerjeve indekse in mrežne parametre. Določitev strukture praškastega vzorca je zahtevnejša, kot če imamo monokristal, najpogosteje pa se uporablja Rietveldova analiza uklonskih vrhov. Ta temelji na prilagajanju modela, na podlagi katerega izračunamo uklonsko sliko ter jo primerjamo z izmerjeno. V model je potrebno vključiti strukture vseh hipotetičnih faz v vzorcu ter morebitno ozadje (npr. zaradi nosilca vzorca ali amorfnega dela snovi).

3.2.2 Termogravimetrična analiza

S termogravimetrično analizo (ang. Thermogravimetric Analysis – TGA) merimo spremembe fizikalnih in kemijskih lastnosti snovi v odvisnosti od temperature (s konstantno hitrostjo segrevanja) oz. časa (pri konstantni temperaturi). Osnovna komponenta TGA naprave je zelo natančna tehtnica. Pojave opazujemo na podlagi spremenjene mase snovi; denimo zaradi uparjanja, sublimacije, adsorpcije ali desorpcije molekul. Na področju študije poroznih materialov TGA uporabljamo za preverjanje termične stabilnosti, določanje temperatur, pri katerih posamezni organski templati razpadejo in zapustijo pore, ter za določanje skupne količine absorbirane vode (oz. drugih gostujočih molekul). Napravo je mogoče sklopiti z masnim spektrometrom na izhodu ali vodnim uparjalnikom na vhodu prepihovalnega sistema.

3.2.3 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Pri diferenčni dinamični kalorimetriji (ang. Differential Scanning Calorimetry – DSC) merimo razliko med dovedeno toploto za povišanje temperature posodice z vzorcem in toploto, ki jo za dvig temperature dovedemo referenčni posodici. Naprava vseskozi zagotavlja skoraj identično temperaturo obeh posodic. Običajno za meritev nastavimo linearno hitrost segrevanja do izbrane najvišje temperature. Z DSC napravo je mogoče opazovati fazne/strukturne prehode snovi in izračunati spremembe entalpij v materialu pri teh prehodih.

3.2.4 Meritev vodnih sorpcijskih izoterm

Naprava za merjenje vodnih sorpcijskih izoterm vsebuje zelo natančno tehtnico, ki je zaprta v zračno-tesni komori, kamor kontrolirano spuščamo vodno paro. Celoten sistem je termostatiran na izbrano temperaturo, da ne pride do kondenzacije vode v ceveh in prekinitve dotoka/odtoka plinov. Izoterme lahko merimo pri sobnem tlaku (helij in vodna para) ali še raje pri parcialnem tlaku vodne pare, saj je s tem dinamika bistveno hitrejša. V komori je nameščen grelec, s katerim lahko vzorec posušimo. Meritve potekajo samodejno, zajem posamezne točke pa se zaključi, ko je doseženo ravnovesno stanje. Goli podatki vsebujejo zapis vseh parametrov, vključno s časovnim potekom mase vzorca pri doseganju ravnovesja za vsako točko posebej.

Poglavje 4

Eksperimentalno delo

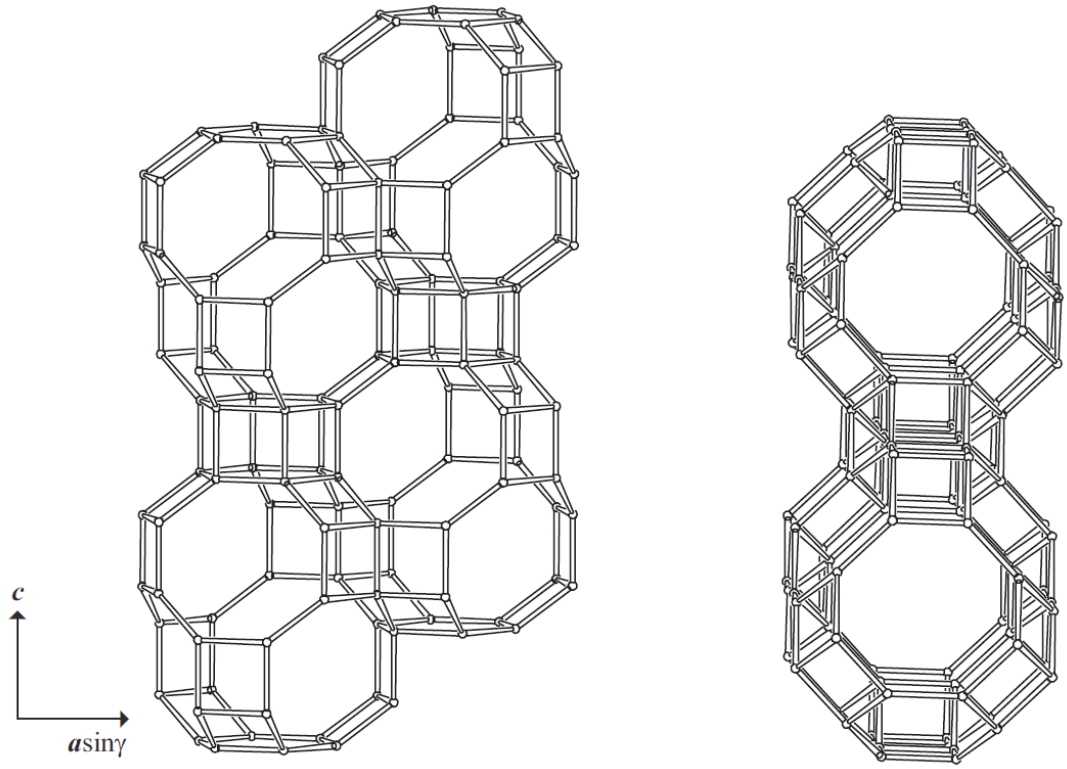
4.1 Dehidratacija $AlPO_4$-34[1]

4.1.1 Kratek uvod

Da bi bolje razumeli mehanizem shranjevanja toplote v mikroporoznih materialih, smo se lotili študije dehidratacije aluminofosfata $AlPO_4$-34, ki je do nedavno veljal za enega izmed najbolj obetavnih materialov na tem področju. Ristić in sodelavci so ugotovili, da je gostota shranjene energije[2] 240 kWh/m^3 v temperaturnem območju delovanja naprave med 40 °C (adsorpcija) in 140 °C (desorpcija).[67] Meritev vodne sorpcijske izoterme je razkrila, da material vpije vodo v zelo ozkem območju relativnih tlakov in je hidrotermalno stabilen, kar omogoča večkratno uporabo brez bistvenega zmanjšanja energijske kapacitete shranjevanja. Prve raziskave $AlPO_4$-34 sicer segajo v leto 2000, ko so Tuel in sodelavci določili strukturo hidratirane faze pri 20 °C.[92] Ugotovili so, da osnovna celica vsebuje 12 molekul vode; od tega so štiri koordinirane na dveh 6-števno koordiniranih aluminijevih atomih, ena molekula je koordinirana na aluminij s koordinacijskim številom pet, ena pa na aluminij s koordinacijo '4+1'. Preostalih šest molekul vode je pomaknjenih v notranjost kletke, kjer med sabo tvorijo močne vodikove vezi. Z analizo uklonskih slik rentgenskih žarkov pri različnih temperaturah so določili strukturni fazni prehod pri približno 25 °C, kjer se po njihovih predvidevanjih (na podlagi TGA) iz materiala odcepi ena od dvanajstih molekul vode na osnovno celico. Druge faze jim eksperimentalno ni uspelo izolirati, zato je njena struktura ostala nerešena. Pri približno 50 °C se zgodi drugi prehod – ogrodje zapustijo še ostale molekule vode. Nadaljnje računske raziskave so pokazale, da ogrodje najverjetneje prva zapusti molekula vode, ki se v hidratirani fazi nahaja v dvojnem šestčlenskem obroču in je razlog za '4+1'-števno koordinirani aluminij.[93] Ta molekula je precej oddaljena od omenjenega aluminija (~2,5 Å) in ne tvori vodikovih vezi s preostalimi molekulami vode, zato naj tudi ne bi bistveno vplivala na strukturne spremembe ogrodja pri dehidrataciji. V zgoraj omenjeni študiji je jedrska magnetna resonanca nudila pomembno oporo pri reševanju struktur hidratirane in posušene faze $AlPO_4$-34. Naše raziskave prav tako temeljijo na tej metodi. Pravzaprav kombinacija *in situ* temperaturnih NMR in XRD meritev ter

[1] Povzeto po Varlec J, Krajnc A, Mazaj M, Ristić A, Vanatalu K, Oss A, Samoson A, Kaučič V in Mali G. Dehydration of $AlPO_4$-34 studied by variable-temperature NMR, XRD and first-principles calculations. New J Chem. 2016;40(5):4178-4186.[162]

[2] Avtorji so pri izračunu energijske kapacitete shranjevanja uporabili nasipno gostoto materiala.



Slika 4.1: Kletke in kanali v CHA strukturi. Pogled vzdolž <010> (levo) in vzdolž <111> osi (desno).[4]

računskih prijemov omogoča nova odkritja, ki vodijo k boljšemu razumevanju hidratacije na atomskem nivoju.

4.1.2 Struktura ogrodja

$AlPO_4$-34 ima kabazitno topologijo ogrodja (ang. Chabazite – CHA), po kateri je poimenovana tudi njena največja kletka. Kabazitna kletka je sestavljena iz 36 tetraedričnih atomov, ki so med sabo povezani in skupaj tvorijo šest osemčlenskih, šest štiričlenskih in dva šestčlenska obroča. Struktura je zelo odprta, saj kanali med kletkami potekajo v vseh treh smereh in sicer skozi dvojne šestčlenske obroče ter skozi enojne osemčlenske obroče (Slika 4.1). Poleg CHA obstajata le še dve topologiji, ki vsebujeta kabazitno strukturno enoto (AFT in AFV)[94] in imata nekoliko manj porozno ogrodje.

4.1.3 Eksperimentalne podrobnosti

4.1.3.1 Priprava materialov

$AlPO_4$-34 smo pripravili po hidrotermalnem postopku v fluoridnem mediju z uporabo pipiridina kot usmerjevalca strukture. Molarno razmerje reaktantov v reakcijski zmesi je bilo $Al_2O_3 : P_2O_5 : HF : 100\ H_2O : 2$ pipiridin. Kristalizacija je potekala dva dni v nerjavečih jeklenih avtoklavih s teflonsko prevleko pri temperaturi 200 °C. Tako pripravljene materiale smo kalcinirali pri 650 °C preko noči s konstantnim pretokom zraka. Hidratacija kalciniranih materialov je potekala 7 dni v posodi z nasičeno raztopino amonijevega klorida pri sobni temperaturi (75 % relativna vlažnost).

4.1.3.2 NMR spektroskopija

Meritve jedrske magnetne resonance v trdnem smo izvedli na Varianovem 600 MHz NMR spektrometru z uporabo unikatne 4 mm dvokanalne MAS sonde z laserskim gretjem. Larmorjeve frekvence za ^{31}P, ^{27}Al in ^{1}H jedra so bile 242,70, 156,22 in 599,54 MHz. Frekvenca vrtenja vzorca je bila pri vseh eksperimentih 8 kHz. Temperatura vzorca v rotorju je bila določena posredno na podlagi predhodne umeritve moči laserjev na vzorcu $Pb(NO_3)_2$, pri katerem smo temperaturo določili iz premika ^{207}Pb resonančne črte po uveljavljenem postopku[95,96]. Spektri so bili pomerjeni pri različnih temperaturah med 40 °C in 280 °C. Za ^{31}P spektre smo uporabili $\pi/2$ sunek dolžine 3,35 µs brez ponovitev, za ^{27}Al $\pi/9$ sunek dolžine 1 µs in 128 ponovitev ter za ^{1}H $\pi/2$ sunek dolžine 3,8 µs in 8 ponovitev. Premor med ponovitvami je bil 0,5 s pri meritvah ^{27}Al in 5 s pri meritvah ^{1}H spektrov. Dinamiko gibanja vodnih molekul smo ocenili iz meritev efektivnega spin-spinskega relaksacijskega časa (T_2^*) vodikovih jeder. Pomerili smo serijo Hahnovih odmevov z različnimi zakasnitvami med $\pi/2$ sunkom dolžine 3,8 µs in π sunkom dolžine 7,6 µs. Zakasnitve so bile sinhronizirane s frekvenco vrtenja vzorca, njihove vrednosti pa so se gibale med 125 µs in 20 ms.

4.1.3.3 Uklon rentgenskih žarkov

Uklonske slike rentgenskih žarkov praškastih vzorcev smo pomerili pri različnih temperaturah na PANalytical X'Pert PRO visokoločljivem difraktometru z Cu Kα1 sevanjem (λ = 1,5406 Å) v območju kotov $8{,}5° \leq 2\theta \leq 90°$ in korakom 0,013°. Med 25 °C in 40 °C smo posneli uklonsko sliko vsakih 5 °C, v območju med 40 °C in 80 °C pa vsaki 2 °C. Meritve so potekale na zraku. Uspeli smo izolirati dve ločeni fazi delno dehidratiranega $AlPO_4$-34, ki jih doslej eksperimentalno ni uspelo še nikomur (faza I pri 50 °C in faza II pri 56 °C).

Pri Rietveldovih analizah smo uporabili programski paket Topas-Academic v.4[97]. Najprej smo določili ozadje in profil uklonskih vrhov z Le Bailovo metodo[98]. Za začetni model smo vzeli že objavljene parametre popolnoma hidratirane faze[93]. Rietveldova analiza je vključevala prilagajanje parametrov osnovne celice, temperaturnih faktorjev in položajev atomov. Uporabili smo vezi za vse Al-O in P-O razdalje ter AlO_4 in PO_4 tetraedre. Odstranitev ene molekule vode je bistveno izboljšala ujemanje izračunane uklonske slike z izmerjeno. Parametri dobljene strukture so služili kot začetni parametri pri Rietveldovi analizi strukture faze II. Tokrat sta odstranitev molekule vode iz kabazitne kletke in vključitev centra inverzije (povečanje simetrije) najbolj izboljšala ujemanje.

4.1.3.4 Kvantno-mehanski izračuni

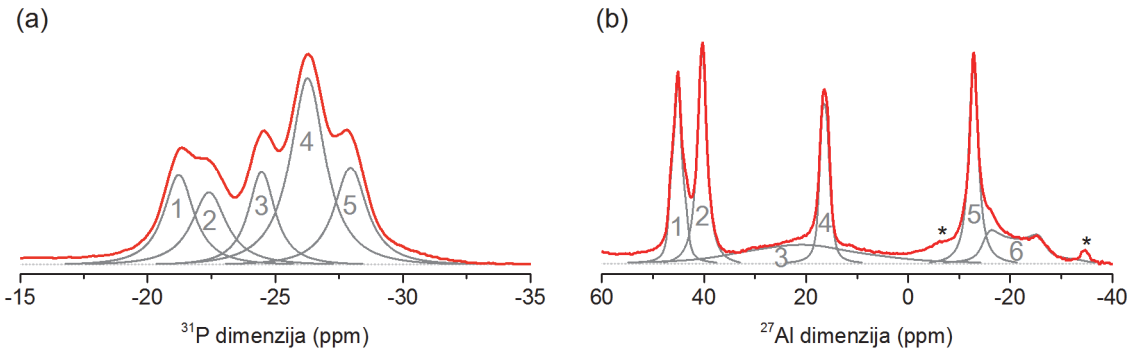
Račune iz prvih principov smo izvedli na podlagi teorije gostotnega funkcionala (ang. Density Functional Theory – DFT) s programskim paketom Quantum ESPRESSO[99]. Uporabili smo generalizirani gradientni približek (GGA PBEsol[100]) s psevdopotenciali iz knjižnice PSLibrary[101]. NMR kemijske premike in kvadrupolne sklopitvene konstante smo izračunali s pristopom GIPAW (ang. Gauge-Including Projector Augmented Wave), ki je implementiran v QE-GIPAW modulu paketa Quantum ESPRESSO[102]. Pri računih smo se omejili na valovne funkcije z 80 Ry kinetične energije. Gostote elektronov smo razvili v bazi ravnih valov s kinetično energijo do 560 Ry. Za geometrijsko optimizacijo smo uporabili mrežo 3×3×3 točk v k-prostoru, da bi zagotovili zadovoljivo konvergenco sil in napetosti. Omejitve pri energijah, silah in napetostih so bile 10^{-3} a.e., 10^{-2} a.e. in 2 kbar. Energije in sile so za približno dva velikostna reda bolje konvergirale, tako da je bila tlačna omejitev odločilna. Tu je potrebno omeniti, da boljše tlačne konvergence ni

bilo mogoče zagotoviti; poskusili smo z uporabo različnih psevdopotencialov in z ostrejšimi omejitvami. Kvaliteto konvergence smo preverili tudi s primerjavo naših izračunov s tistimi iz literature za popolnoma hidratirano fazo $AlPO_4$-34[92] in odstopanje je bilo zanemarljivo. Izhodni podatek metode GIPAW so vrednosti σ^{iso}_{calc}. Izotropne kemijske premike izračunamo z zvezo $\delta^{iso}_{calc} = \sigma^{iso}_{ref} - \sigma^{iso}_{calc}$, kjer je σ^{iso}_{ref} referenčna vrednost kemijskega senčenja. To določimo na podlagi najboljšega ujemanja med serijo izračunanih in izmerjenih izotropnih kemijskih premikov. V našem primeru smo za izračun ^{31}P in ^{27}Al premikov uporabili referenčni vrednosti 279,4 ppm in 571,3 ppm.

4.1.4 Rezultati in diskusija

Najprej smo se lotili študije popolnoma hidratirane faze $AlPO_4$-34 pri sobni temperaturi, za katero je struktura že poznana[92]. V ^{31}P MAS NMR spektru lahko razločimo 5 vrhov (Slika 4.2a), ki pripadajo šestim kristalografsko neekvivalentnim fosforjem v ogrodju (vrh pri −26 ppm ima dvakrat večjo intenziteto od ostalih, saj pripada dvema kristalografsko različnima fosforjema v ogrodju). Enak spekter lahko zasledimo v literaturi[92], kar je potrditev, da smo pripravili čist in homogen vzorec. Dodatno informacijo dobimo iz ^{27}Al spektrov. Na podlagi kemijskega premika aluminijevih vrhov lahko določimo koordinacijo njihovih jeder (frekvenčno območje za Al^{IV} je nad 30 ppm, za Al^{V} med 0 in 30 ppm ter za Al^{VI} pod 0 ppm). ^{27}Al spekter hidratiranega $AlPO_4$-34 vsebuje šest vrhov s približno enakimi intenzitetami (Tabela 4.1), od tega pripadata dva 4- in dva 6-koordiniranim Al jedrom, eden 5-koordiniranim ter eden aluminijem s koordinacijo '4+1' (Slika 4.2b). Vrh slednjega je širši in slabše definiran od preostalih vrhov, kar je najverjetneje posledica gibljivosti molekule vode v njegovi bližini, ki ne tvori močnih vodikovih vezi s preostalimi molekulami vode v ogrodju. Iz prejšnjih *ab initio* študij molekularne dinamike[93] je znano, da je omenjena molekula ujeta v močno anharmonični potencial v dvojnem šestčlenskem obroču, kar se odraža v veliki amplitudi oscilacij okrog povprečne lege.

Raziskave smo razširili z *in situ* segrevanjem vzorca in meritvami NMR spektrov pri različnih temperaturah v korakih po 20 °C, od sobne temperature pa vse do 280 °C (Slika 4.3). Najprej so se ^{31}P vrhovi rahlo razširili, a se njihovi kemijski premiki niso bistveno spremenili. Tudi v aluminijevem spektru smo lahko še vedno razločili vseh šest vrhov. Prvo izrazitejšo strukturno spremembo smo opazili pri ~70 °C, kjer je prišlo do prekrivanja vrhov v ^{31}P spektru, medtem ko je vrh '4+1'-števno koordiniranega aluminija povsem izginil (faza I). O prerazporeditvi molekul vode pričajo tudi spremenjene oblike

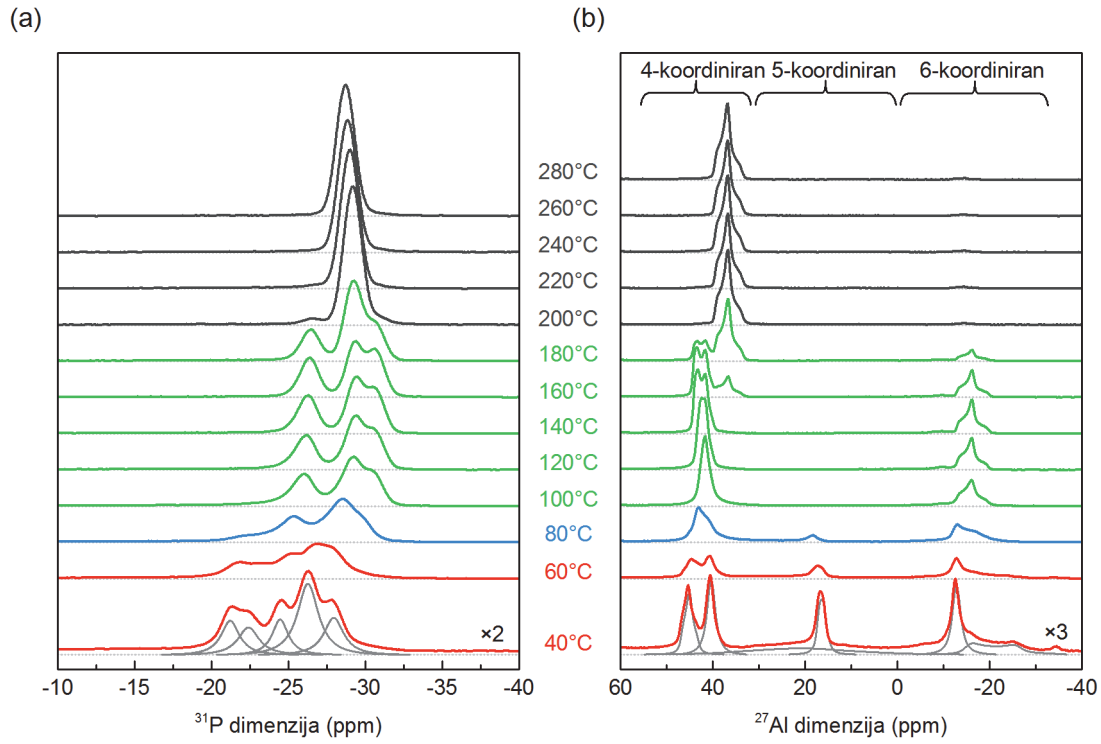


Slika 4.2: Dekonvolucija (a) ^{31}P in (b) ^{27}Al MAS NMR spektrov popolnoma hidratiranega $AlPO_4$-34. Zvezdice označujejo stranske vrhove, ki so posledica vrtenja vzorca. Parametri dekonvolucije so zbrani v Tabeli 4.1.

Tabela 4.1: Parametri dekonvolucije ^{31}P in ^{27}Al vrhov v popolnoma hidratiranem $AlPO_4$-34. Zvezdica označuje vrh v ^{27}Al spektru s koordinacijo '4+1'. Ta vrh je razmazan prek širokega območja kemijskih premikov, njegovi kvadrupolni parametri pa so manj natančno določeni kot za ostale vrhove.

^{31}P	δ_{iso} (ppm) ±0,1	Intenziteta ±1	^{27}Al	δ_{iso} (ppm) ±0,1	C_Q (kHz) ±10	η_Q ±0,01	Intenziteta ±1
1	−21,2	17	1	46,9	2390	0,83	16
2	−22,5	14	2	40,9	1470	0,01	19
3	−24,5	16	3*	33,8	6940	0,80	19
4	−26,3	34	4	17,6	2220	0,42	14
5	−28,0	19	5	−12,1	1670	0,03	18
			6	−12,1	6030	0,12	14

vrhov, saj so kvadrupolne sklopitvene konstante zelo občutljive na spremembe položajev bližnjih atomov oz. na njihovo dinamiko (tudi zaradi višje temperature). Pri ~100 °C so se spektri še dodatno poenostavili; opazili smo samo še tri vrhove v fosforjevem in tri vrhove v aluminijevem spektru – izginil je Al^V vrh, zaradi povečanja simetrije pa sta se Al^{VI} vrhova združila v enega z lepo definirano kvadrupolno črto (faza II). Z nadaljnjim gretjem se oblika Al^{VI} ni več spremenila, medtem ko spremembo oblike Al^{IV} vrhov razložimo s povečanjem mobilnosti vodnih molekul v mikroporah, kar lahko vpliva na

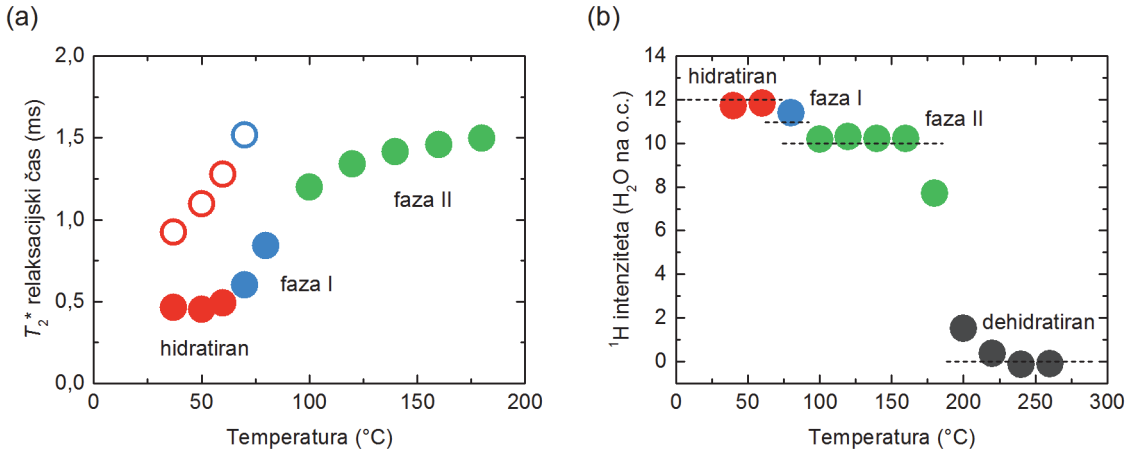


Slika 4.3: (a) ^{31}P in (b) ^{27}Al MAS NMR spektri $AlPO_4$-34, pomerjeni pri različnih temperaturah. Z barvami smo označili različne faze (rdeča – popolnoma hidratirana, modra – faza I, zelena – faza II in črna – dehidratirana faza).

samo ogrodje. Kot vemo, je le-to zelo fleksibilno, kar je razvidno tudi iz precejšnje spremembe simetrije in velikosti osnovne celice med samo dehidratacijo[92]. Nad 180 °C so postopoma izginili vsi vrhovi faze II, namesto njih pa sta se pojavila en fosforjev vrh pri −29 ppm in en aluminijev vrh pri 39 ppm, kar ustreza že znani fazi dehidratiranega $AlPO_4$-34.

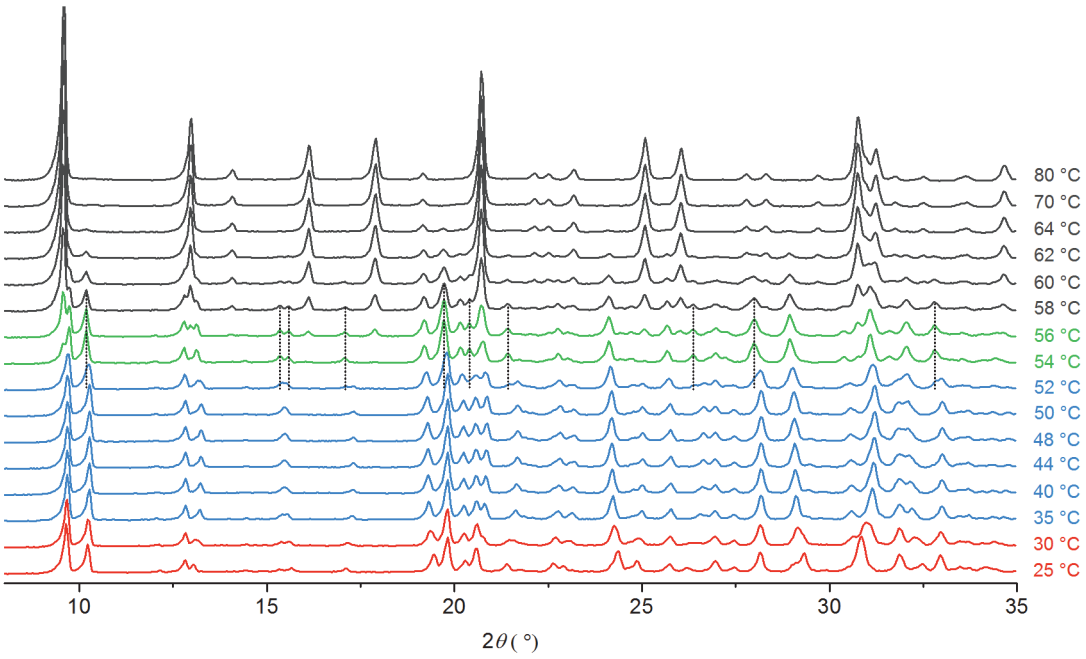
V ^{1}H MAS NMR spektru ni mogoče razločiti med molekulami vode na različnih kristalografskih mestih. Kljub temu lahko z meritvijo efektivnega spin-spinskega relaksacijskega časa (T_2^*) povemo nekaj več o dinamiki gibanja molekul (Slika 4.4a). Pri temperaturah, nižjih od 100 °C, je bilo potrebno relaksacijsko krivuljo obravnavati kot dvokomponentno; sestavljena je namreč iz šibke komponente z dolgim relaksacijskim časom ter močnejše s kratkim relaksacijskim časom. Pri ~100 °C šibkejša komponenta povsem izgine. Na podlagi prejšnjih ugotovitev bi lahko sklepali, da pripada šibkejša komponenta gibljivim molekulam vode, ki niso niti močno koordinirane na ogrodje niti ne tvorijo vodikovih vezi s preostalimi molekulami. Hitra dinamika molekul namreč delno izpovpreči dipolno sklopitev med protoni in posledično zmanjša njen vpliv na relaksacijski čas. Šibkejšo komponento lahko torej pripišemo vodi, ki je pripeta na '4+1' aluminij ali celo na 5-števno koordiniran aluminij v ogrodju. Ta dva aluminijeva signala namreč tudi izgineta pri ~100 °C. Podobno kot se zgodi s šibkejšo komponento, se tudi T_2^* preostale komponente z višanjem temperature podaljša, saj so molekule v kabazitnih kletkah ravno tako vse bolj gibljive.

Iz protonskega spektra lahko izluščimo še eno pomembno informacijo – število molekul vode, ki se pri določeni temperaturi nahajajo v ogrodju. Kvantitativna analiza intenzitete ni ravno preprosta; potrebno se je namreč zavedati, da se s spreminjajočim T_2^* spreminja tudi oblika same črte, vključno s stranskimi vrhovi. Previdno smo odšteli ^{1}H ozadje praznega rotorja (tj. signal, ki ga izmerimo po dehidrataciji) in upoštevali korekcijo intenzitet z Boltzmannovim faktorjem zaradi različnih temperatur skladno z zvezo (3.12) ter normirali vse spektre na število molekul vode popolnoma hidratirane faze (tj. 12 na osnovno celico). Z integracijo spektrov po celotnem frekvenčnem območju smo določili število molekul vode v materialu za vsako izmed temperatur (Slika 4.4b). Kot lahko opazimo, se pri ~70 °C integral zmanjša za približno 1/12, kar ustreza izgubi ene molekule vode na osnovno celico. Naslednja stopnica je pri ~100 °C in ustreza izgubi



Slika 4.4: (a) Potek efektivnega relaksacijskega časa T_2^* jeder ^{1}H in (b) integral ^{1}H MAS NMR signala v odvisnosti od temperature. Pri temperaturah, nižjih od 100 °C, so relaksacijske krivulje dvo-eksponentne; sestavljene so iz šibkejše komponente z dolgim T_2^* (prazni krogci) in močnejše s kratkim T_2^* (polni krogci).

druge molekule vode. V zadnjem koraku pri temperaturah med 160 °C in 220 °C pade intenziteta protonskega spektra na nič. Ogrodje hkrati zapusti še 10 molekul vode na osnovno celico. Ti rezultati se lepo skladajo z rezultati ^{31}P in ^{27}Al meritev in potrjujejo predvidevanja o treh stopnjah dehidratacije $AlPO_4$-34 (faza I z 11 molekulami vode pri 70 °C, faza II z 10 molekulami vode pri 100 °C in dehidratirana faza pri 180 °C). Povedo nam tudi, da je prehod med fazo II in dehidratirano fazo stopničast, brez vmesnih stopenj. Vmesni spektri so namreč sestavljeni iz faze II in dehidratirane faze, na podlagi razmerja intenzitet pripadajočih vrhov v ^{31}P in ^{27}Al pa je mogoče izračunati povprečno število molekul vode na osnovno celico, ki ustreza izmerjeni vrednosti iz ^{1}H spektra. Kot kaže, bodisi odcepitev molekul od aluminijev bodisi hitrejše gibanje skupka molekul vode v notranjosti kletk destabilizira vodikove vezi in privede do hipne dehidratacije materiala. Iz NMR eksperimentov ni mogoče ugotoviti, v kakšnem zaporedju si sledijo dogodki; ali se prej pretrgajo vezi med vodo in ogrodjem ali je prekinitev vezi zgolj posledica tega, da ogrodje zapusti skupek molekul iz notranjosti kletke. V nasprotju s pričakovanji in rezultati prejšnjih raziskav so izmerjene temperature strukturnih faznih prehodov bistveno višje od objavljenih, kjer je bil vzorec dehidratiran že pri 50 °C[67,92,93]. Razloge za različne temperature faznih prehodov, določene z metodama NMR in XRD, gre iskati (i) v uporabi različnih termometrov pri eksperimentih (posredna umeritev moči laserjev s $Pb(NO_3)_2$ pri NMR napram vgrajenemu termometru v XRD difraktometru), (ii) v različnih hitrostih segrevanja ali (iii) zaradi različno pakiranih vzorcev (raztresen vzorec v XRD nosilcu in tesno natlačen v NMR rotorju). Različne temperature ne opravičujejo dejstva, da so v prejšnjih raziskavah zgrešili dodatno fazo, zato smo se odločili tudi za ponovitev visokotemperaturnih XRD meritev. Temperaturni korak med meritvami je bil 2 °C, fazne prehode pa smo tokrat izmerili pri temperaturah 35, 54 in 58 °C (Slika 4.5). Razlog za to, da faze II doslej še niso opazili, je najverjetneje ta, da se pojavi v zelo ozkem temperaturnem območju (med 54 in 56 °C). Zanimivo je, da je interval mnogo ožji kot pri NMR meritvah, kjer je faza II prisotna v precej širšem temperaturnem intervalu



Slika 4.5: Rentgenske uklonske slike $AlPO_4$-34, posnete pri različnih temperaturah. Majhne razlike med različnimi fazami so označene z vertikalnimi prekinjenimi črtami.

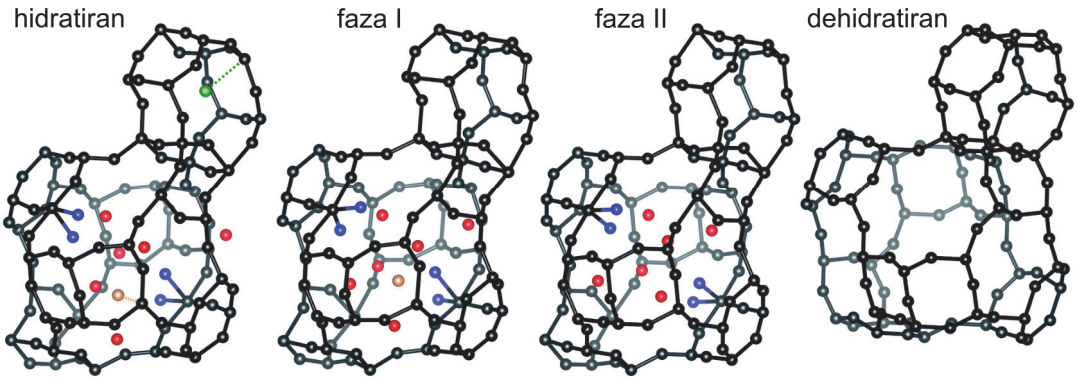
Tabela 4.2: Strukturni parametri $AlPO_4$-34, dobljeni z Rietveldovo analizo hidratirane faze,[92] delno dehidratiranih faz I in II ter dehidratirane faze.

	Hidratirana faza	Faza I	Faza II	Dehidratirana faza
singonija	triklinska	triklinska	triklinska	romboedrična
grupa	P1	P1	$P\bar{1}$	$R\bar{3}$
a, b, c (Å)	9,026 9,338 9,508	9,020 9,274 9,600	9,083 9,252 9,668	9,41 9,41 9,41
α, β, γ (°)	95,1 104,1 96,6	95,2 104,9 95,3	95,1 104,2 95,9	94,7 94,7 94,7
V (Å^3)	766,38	767,20	777,92	824,2
T (°C)	25	50	56	80

(med 100 in 180 °C). Te razlike lahko pripišemo različnemu pakiranju vzorcev. Pri prehodu iz faze II v dehidratirano fazo namreč ogrodje zapusti večina vode. Zračni žepki v rotorju se nemudoma zasičijo z vodno paro in onemogočijo desorpcijo vode iz preostalega dela materiala. Šele ko desorbirana voda rotor zapusti skozi majhno odprtino v turbini (premera 0,2 mm), se proces lahko nadaljuje. Temperatura ima pomembno vlogo, saj vpliva na dinamiko molekul. Tako bi bile pri nižji hitrosti segrevanja temperature prehodov nižje. Razlike med uklonskimi vrhovi faze I in faze II so zelo majhne in bi jih lahko hitro spregledali, medtem ko se NMR spektri precej spremenijo, kar gre pripisati višji simetriji faze II in posledično zmanjšanju števila vrhov v ^{31}P in ^{27}Al spektrih.

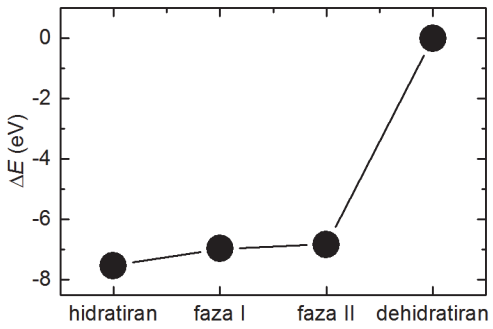
Štiri uklonske slike, ki pripadajo različnim fazam, smo pomerili z višjo ločljivostjo in jih podrobneje preučili. Izbrali smo uklonski sliki pri temperaturah 25 °C in 80 °C, ki ustrezata že znanima fazama popolnoma hidratiranega in dehidratiranega $AlPO_4$-34, ter uklonski sliki pri 50 °C in 56 °C (faza I in II). Za Rietveldovo analizo struktur slednjih dveh smo uporabili začetni strukturni model popolnoma hidratirane faze, pri čemer smo uporabili vezi na podlagi informacij, dobljenih iz NMR analize: (i) število molekul vode je nižje (med 10 in 12 na osnovno celico), (ii) faza I ima enako kristalno simetrijo kot popolnoma hidratirana faza in (iii) faza II ima višjo simetrijo – vključuje center inverzije. Strukturni modeli so bili uspešno optimizirani, rezultati Rietveldove analize pa so zbrani v Tabeli 4.2. Dobljene strukture so nazorneje predstavljene na Sliki 4.6. Faza I po predvidevanjih vsebuje 11 molekul vode v osnovni celici, od tega je šest molekul v notranjosti kletke (rdeča), ena malce premaknjena v notranjost, a še vedno koordinirana na Al^{V} (rumena), in štiri koordinirane na dveh Al^{VI} (modra). Molekula, ki je bila pred tem osamljena v D6R in rahlo koordinirana na '4+1' aluminij, je prva zapustila ogrodje. Iz analize je razvidno, da so odmiki molekul vode od njihovih povprečnih leg precej večji kot v primeru popolnoma hidratirane faze. Rietveldova analiza razkrije, da faza II vsebuje le še 10 molekul vode. V ogrodju ni več 5-števno koordiniranih aluminijev, Al^{VI} mesti pa sta ekvivalentni, kar se sklada z ^{27}Al NMR rezultati. Strukturni model ima center inverzije v sredini kabazitne kletke. Po pričakovanjih so izotropni odmiki od povprečnih leg še nekoliko večji kot v fazi I. To potrjuje naša predvidevanja o hitrejši dinamiki molekul, do katerih smo prišli na podlagi analize ^{1}H spin-spinske relaksacije.

Navkljub očitni povezavi smo zaradi različnih temperatur želeli pokazati, da gre v primeru XRD in NMR meritev za iste strukturne faze. To so nam omogočili izračuni NMR opazljivk na podlagi dobljenih struktur iz Rietveldove analize uklonskih vrhov. Pri tem smo potrebovali tudi položaje vodikovih atomov, ki jih ne moremo določiti preprosto iz uklonskih slik, zato smo vodike postavili kar na poljubna mesta okrog položajev pripadajočih kisikov. Molekule vode so bile posledično naključno orientirane. Za vsako izmed faz smo generirali med 10 in 20 struktur z različnimi položaji vodikov in izvedli

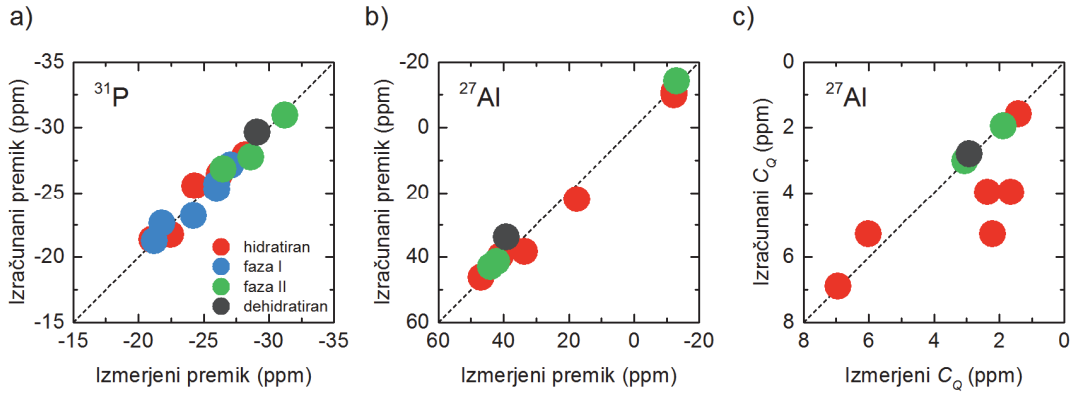


Slika 4.6: Grafična predstavitev faz, prek katerih gre $AlPO_4$-34 med dehidratacijo. Zaradi preglednosti je prikaz omejen na D6R in CHA strukturni enoti. Črni krogci označujejo Al, P in O atome ogrodja; modri, oranžni in zeleni predstavljajo kisike molekul H_2O, vezanih na 6-, 5- in '4+1'-števno koordinirana Al jedra; rdeči pa kisike molekul vode, ki so pomaknjene v notranjost kletke.

DFT geometrijsko optimizacijo položajev atomov. Pri optimizaciji faze II smo privzeli simetrijo $P\bar{1}$, pri ostalih dveh pa $P1$. Zaradi različnih začetnih leg atomov smo dobili rahlo različne relaksirane strukture. Tiste z najnižjimi energijami (vsake izmed treh hidratiranih faz) smo nato primerjali z vsoto energije, izračunane za dehidratirano fazo $AlPO_4$-34, in energije enakega števila izoliranih molekul vode (tj. ločen sistem). V vseh treh primerih je bila energija ločenega sistema višja od energije, izračunane na podlagi relaksiranih faz. Z drugimi besedami, računi potrjujejo, da so vse omenjene faze vsaj delno stabilne, pri čemer gre razlika med lokalnim energijskim minimumom posamezne faze in energijo ločenega sistema na račun vezavne energije vode v ogrodju (Slika 4.7). Ta primerjava je precej pomembna in daje določeno mero zaupanja v nadaljnje rezultate. Optimizirane strukturne modele smo uporabili pri GIPAW izračunih ^{31}P in ^{27}Al kemijskih premikov in ^{27}Al kvadrupolnih sklopitvenih konstant. Čeprav računi predpostavljajo temperaturo pri absolutni ničli, eksperimenti pa so potekali vse do 280 °C, je ujemanje izračunanih in izmerjenih kemijskih premikov razmeroma dobro (Slika 4.8). To je potrditev, da imamo pri obeh eksperimentalnih tehnikah opravka z istimi oz. zelo podobnimi fazami $AlPO_4$-34. Nekoliko slabše je le ujemanje ^{27}Al kvadrupolnih konstant.



Slika 4.7: Energije osnovnega stanja za posamezne faze $AlPO_4$-34. $\Delta E = E - E_d - NE_w$, kjer sta E in E_d energijska minimuma izbrane faze in dehidratirane faze, N število molekul vode v osnovni celici in E_w energija izolirane molekule vode.



Slika 4.8: Primerjava izračunanih in izmerjenih vrednosti (a) ^{31}P in (b) ^{27}Al izotropnih kemijskih premikov ter (c) ^{27}Al kvadrupolnih sklopitvenih konstant za posamezna kristalografska mesta v različnih fazah $AlPO_4$-34.

Kot so opazili že drugi,[103,104] ima lahko na obliko kvadrupolno-razširjenih črt velik vpliv stopnja hidratacije in gibljivost molekul vode, zato izračunani kvadrupolni parametri niso najprimernejše merilo za ovrednotenje ujemanja dobljene strukture z NMR eksperimentom.

Z metodama NMR in XRD smo torej opazovali enake strukturne spremembe, le v različnih temperaturnih območjih. Spremembe spektrov in uklonskih slik znotraj območja posameznih faz morda niti ne smemo jemati kot termično stabilne, temveč bolj kot trenutne posnetke med dehidratacijo materiala. Kot se lepo vidi iz ^{31}P spektrov, so spremembe med segrevanjem materiala zvezne, brez ostrejših prehodov. Lahko smo izluščili dve različni vmesni fazi, ki izstopata tudi zaradi nižjega števila molekul vode. Sedaj vemo, da so molekule v D6R enotah dovolj šibko vezane, da prve zapustijo ogrodje. Glede na zapolnjenost kabazitnih kletk bi pričakovali, da pot teh molekul proti površju poteka predvsem skozi sosednje D6R. V vsaki kabazitni kletki je skupek šestih molekul, ki med sabo in s štirimi molekulami pripetimi na ogrodje tvorijo močne vodikove vezi. Kot kaže, so 6-števno koordinirana aluminijeva mesta bolj stabilna od 5-števno koordiniranih. Voda, ki je na slednjih, se namreč pri nekoliko višji temperaturi odmakne proti notranjosti kletke. Ker pa višje temperature povečajo dinamiko molekul vode, je energijsko ugodneje, da te molekule zapustijo ogrodje in omogočijo, da struktura preide v stanje z višjo simetrijo. Pri še nekoliko višji temperaturi se koordinacijske vezi med Al in vodo pretrgajo, kar destabilizira vodikove vezi v skupku, zato vse molekule naenkrat zapustijo ogrodje. Nekatere ugotovitve so napovedali že računi iz prvih principov[93], a smo v tej študiji kot prvi napovedi tudi eksperimentalno dokazali.

4.1.5 Zaključki

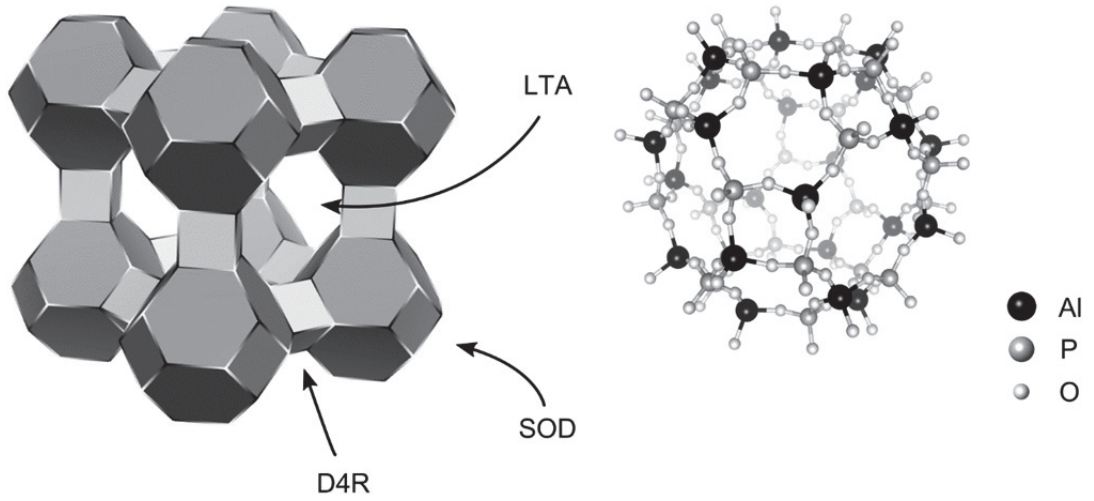
Eksperimentalni metodi NMR in XRD sta omogočili natančen vpogled v dehidratacijo aluminofosfata $AlPO_4$-34. Kot smo lahko videli, gre pri dehidrataciji za zelo kompleksen proces, odvisen od več parametrov. Izkazalo se je, da je zelo pomembno, v kakšni obliki je vzorec med samo meritvijo – lahko je razpršen na nosilcu (XRD) ali tesno zaprt v rotorju (NMR). Posledično smo opazovali iste faze pri povsem drugačnih temperaturah. S pomočjo računov nam je uspelo povezati temperaturna območja različnih metod in ugotovitve združiti v celoto. Tudi pri sami uporabi materiala za shranjevanje toplote bo pomembno vlogo odigralo oblikovanje in pakiranje materialov.

4.2 Shranjevanje toplote v $AlPO_4$-LTA[3]

4.2.1 Kratek uvod

Sedaj ko dobro razumemo mehanizem sorpcije v zelo obetavnem aluminofosfatu $AlPO_4$-34, verjamemo, da v tej skupini materialov lahko poiščemo še boljšega za namen shranjevanja toplote. Ponovno ne moremo mimo že splošno sprejetih zahtev: (i) material mora biti sposoben absorbirati čim večjo količino vode v zelo ozkem območju relativnih tlakov, (ii) imeti mora nizko desorpcijsko temperaturo in (iii) mora biti hidrotermalno stabilen, kar vključuje možnost ponovljive uporabe (sezonsko ciklanje). Zelo pomembno je razumevanje dogajanja na atomskem nivoju, saj znotraj por niso vse molekule vode enakovredne. Kot smo ugotovili v poglavju 4.1, je v osnovni celici $AlPO_4$-34 ena izmed dvanajstih molekul vode šibkeje vezana, saj ne tvori močnih vodikovih vezi s preostalimi molekulami vode v ogrodju. To pomembno vpliva na skupno kapaciteto za shranjevanje energije v tem materialu. Morda bi se morali pri iskanju boljšega kandidata za shranjevanje toplote izogniti topologijam mikroporoznih aluminofosfatov, ki vsebujejo D6R strukturne enote, saj je v njih prostora le za izolirano molekulo vode. Dobra stvar šibkejše vezave je sicer posledično nižja desorpcijska temperatura (ki je ugodna za regeneracijo materiala), a kot bomo videli v nadaljevanju, je pri $AlPO_4$-34 ta dovolj nizka tudi za desorpcijo ostalih, precej močneje vezanih molekul vode. Zelo pomemben parameter pri izbiri optimalne topologije za namene shranjevanja toplote je poroznost, saj je z njo povezana tudi skupna količina absorbirane vode. $AlPO_4$-34 ima zelo porozno ogrodje, predvidena poroznost pa presega 0,65.[24] S tem se po poroznosti uvršča na 7. mesto med uspešno sintetiziranimi poroznimi aluminofosfatnimi ogrodji (Tabela 1.1). Torej imamo šest kandidatov, med katerimi bi lahko našli bolj primernega za vodno-sorpcijske aplikacije. Mi smo se v tej raziskavi usmerili na sam vrh in izbrali $AlPO_4$-LTA. Vseeno bi radi na tem mestu poudarili, da so tudi ostali materiali zanimivi, in z dodatnimi dejstvi podprli našo izbiro. Krog primernih kandidatov se hitro zoži, ko zaradi slabše dostopnosti por izločimo tiste strukture, v katerih se kletke ne povezujejo v vseh treh dimenzijah (AST, SOD, VFI). Takšni materiali so lahko problematični predvsem zaradi počasnejše difuzije molekul vode skozi ogrodje. Znano je, da aluminofosfat s sodalitno strukturo potrebuje kar leto dni za popolno hidratacijo.[105–107] Aluminofosfat z AEI topologijo je precej podoben $AlPO_4$-34; poleg enake gostote in poroznosti ima skoraj identičen PLD, vsebuje pa tudi enako strukturno enoto – D6R, zato smo ga ravno tako črtali s seznama. Ostali sta nam le še LTA in -CLO topologiji. Slednja velja za zelo zanimivo, saj gre za strukturo z najnižjo gostoto izmed vseh znanih zeolitov in aluminofosfatov. Pravzaprav je njena gostota nižja od teoretično določene mejne vrednosti 12 tetraedričnih enot na nm^3, pod katero naj sploh ne bi več obstajali zeoliti oz. zeolitom podobni materiali.[108] Razlog za najnižjo gostoto tiči v tem, da je -CLO ogrodje na točno določenih mestih prekinjeno (zato minus pred tričrkovno kodo), na ta način pa se iz štirih kloveritnih enot sestavi ena velika kletka (od tod tudi ime kloverit). -CLO aluminofosfat so prvič pripravili leta 2010, ga uspešno kalcinirali ter na podlagi zaporednih meritev XRD ugotovili, da se njegovo ogrodje na zraku hitro poruši.[7,109] Najverjetneje je degradacija materiala povezana s sorpcijo vode v območju prekinjenih vezi v ogrodju. $AlPO_4$-LTA, ki nima prekinjenega ogrodja ter kljub temu po poroznosti sodi v sam vrh med aluminofosfati, je torej očitna izbira za študij vodne sorpcije med

[3] Povzeto po Krajnc A, Varlec J, Mazaj M, Ristić A, Zabukovec Logar N in Mali G. Superior performance of microporous aluminophosphate with LTA topology in solar energy storage and heat reallocation. Adv Energy Mater. v tisku. doi: 10.1002/aenm.201601815.[163]



Slika 4.9: Struktura $AlPO_4$-LTA. Ogrodje sestavljajo tri strukturne enote (LTA, SOD in D4R), ki so medsebojno povezane in tvorijo kubično osnovno celico.

vsemi znanimi poroznimi aluminofosfati. Najprej bomo preučili sintetizirani material in poiskali vzroke, zakaj ga doslej še nikomur ni uspelo popolnoma kalcinirati.

4.2.2 Struktura

Posebnost $AlPO_4$-LTA je njegova največja kletka LTA (Linde Type A), po kateri je poimenovana topologija ogrodja in ki sodi med štiri največje kompozitne enote po številu tetraedričnih gradnikov (Slika 1.2). Zaradi visoke simetrije presega preostale tri velike enote po prostornini največje sfere, ki lahko zapolni notranjost kletke[110] (~11 Å). Ne poznamo veliko zeolitnih topologij z večjimi prazninami v ogrodju, vključno s takšnimi, ki niso klasificirane kot strukturne enote (npr. superkletka v FAU). Večinoma so to teoretično napovedane topologije[111] in topologije s prekinjenimi ogrodji[112,113], ki se sesedejo ob prisotnosti vlage. Do nedavnega je veljalo podobno mišljenje tudi za $AlPO_4$-LTA. V LTA kletki je 48 tetraedričnih atomov povezanih med sabo tako, da tvorijo štiri osemčlenske, šest šestčlenskih in dvanajst štiričlenskih obročev (Slika 4.9). Najmanjša strukturna enota ogrodja je dvojni štiričlenski obroč (D4R). Šest D4R omejuje večjo sodalitno kletko (premer ujete sfere ~6,3 Å), osem sodalitnih kletk pa se razporedi v oglišča kocke in tako oklepa večjo LTA kletko. Največja odprtina, skozi katero lahko vstopi gostujoča molekula v LTA kletko, ima premer ~4,2 Å (osemčlenski obroč), medtem ko je odprtina v sodalitno zgolj ~2,5 Å. Osnovna celica ogrodja je kubična ($Pm\bar{3}m$), vključuje eno LTA, eno sodalitno in tri D4R enote. Zaradi striktno izmenjujočega zaporedja Al-O-P je velikost osnovne celice $AlPO_4$-LTA osemkrat večja od osnovne celice čistega silikata z LTA topologijo[114].

4.2.3 Eksperimentalne podrobnosti

4.2.3.1 Priprava materialov

Pri hidrotermalni sintezi $AlPO_4$-LTA smo za templat uporabili kriptofiks (K222) in fluorovodikovo kislino (HF). Pripravili smo reakcijsko zmes s sledečim molskim razmerjem, $P_2O_5 : Al_2O_3 : 0{,}5$ K222 : HF : 200 H_2O. Najprej smo zmes aluminijevega izopropoksida, fosforjeve kisline in destilirane vode mešali 30 min. Nato smo dodali K222

in fluorovodikovo kislino v ustreznem razmerju ter mešali nadaljnjih 20 min, preden smo zmes prestavili v teflonsko zaščitene jeklene avtoklave. Kristalizacija je potekala 4 ure pri 190 °C, nakar smo produkte odfiltrirali, jih sprali z destilirano vodo ter posušili pri temperaturi 105 °C. Popolna kalcinacija je uspela z dveurnim segrevanjem sintetiziranih vzorcev pri 850 °C. Vzorec materiala MOF-801 smo pripravili in uspešno aktivirali po navodilih iz literature,[115] le da smo v reakcijski zmesi namesto $ZrOCl_2$ uporabili $ZrCl_4$, kar pa ni vplivalo na končni produkt.

4.2.3.2 NMR spektroskopija

Vse MAS NMR spektre smo pomerili na 600 MHz Varianovem NMR spektrometru z uporabo 1,6 mm in 3,2 mm Varianovih MAS sond. Larmorjeve frekvence za ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{27}Al in ^{31}P jedra so bile 599,54 MHz, 150,76 MHz, 564,129 MHz, 156,22 MHz in 242,69 MHz. Frekvenčne osi so bile umerjene glede na položaje signalov tetrametilsilana za ^{1}H in ^{13}C, $CFCl_3$ za ^{19}F, 0,1 M raztopine $Al(NO_3)_3$ za ^{27}Al in signala 85 % vodne raztopine H_3PO_4 za ^{31}P. Vzorce smo vrteli bodisi s frekvenco 20 kHz bodisi 40 kHz, odvisno od potrebe po ločljivosti oz. odmiku stranskih vrhov iz območja signalov. ^{1}H spektre smo posneli s $\pi/2$ sunkom dolžine 1,35 µs in 32 ponovitvami. Premor med ponovitvami je bil 5 s. ^{13}C spekter smo zajeli s predhodnim prenosom polarizacije (CP) s protonov na ogljikova jedra, pri čemer smo uporabili kontaktni čas dolžine 5 ms. Ob zajemu signala smo razklapljali protone z močnimi sunki. Število ponovitev je bilo 20.480, med njimi pa 5 s premora. ^{19}F spekter smo posneli s Hahnovim odmevom, pri čemer smo uporabili $\pi/2$ sunek dolžine 2,5 µs in π sunek dolžine 5,2 µs. Čas τ med sunkoma je bil enak periodi vrtenja, premor pred vsako od 32 ponovitev pa 10 s. Za snemanje ^{27}Al spektrov smo uporabili $\pi/4$ sunek z dolžino 0,5 µs in 256 ponovitev s sekundno zakasnitvijo. Zaradi počasne relaksacije smo ^{31}P spektre snemali brez ponovitev. Uporabljeni $\pi/2$ sunek je bil dolg 1,1 µs. Parametri dvodimenzionalnih korelacijskih eksperimentov so zbrani v Tabeli 4.3. Magnetizacijske krivulje za določitev spin-mrežnega relaksacijskega časa ^{1}H jeder (T_1) smo dobili z analizo 26 spektrov, ki smo jih zajeli pri različnih časih τ med sunkoma π dolžine 5,1 µs in $\pi/2$ dolžine 2,5 µs. Število ponovitev je bilo 8, premor med

Tabela 4.3: Seznam dvodimenzionalnih NMR korelacijskih eksperimentov za študijo sintetiziranega $AlPO_4$-LTA in pripadajoči parametri: dolžina sunka za vzbujanje jeder (pw), kontaktni čas (cpt), število ponovitev (nt), število spektrov v indirektni dimenziji (ni), spektralna širina v indirektni dimenziji (sw1), frekvenca vrtenja (ν) in časovni premor med ponovitvami (dt).

Eksperiment	pw (µs)	cpt (ms)	nt	ni	sw1 (kHz)	ν (kHz)	dt (s)
^{1}H-^{13}C LG-HETCOR	1,9[(a)]	0,1	4000	80	4	16	0,5
^{27}Al-^{1}H CP-HETCOR	17	1,2	7200	40	20	20	0,25
^{19}F-^{31}P CP-HETCOR	1,85	1,2	200	32	40	20	5
^{27}Al-^{19}F CP-HETCOR	8	1,2	30000	40	20	20	0,02
^{27}Al-^{31}P CP-HETCOR	17	5	60000	40	20	20	0,1
^{1}H-^{1}H SQ-DQ BABA	2,5	0,1[(b)]	16	400	20	20	1
^{31}P-^{31}P SQ-DQ BABA	1,1	1,2[(b)]	16	32	20	20	60

[(a)]Za vzbuditvenim sunkom je sledil 35° sunek dolžine 0,9 µs; [(b)]BABA sekvenca je sestavljena iz bloka sunkov dolžine cpt, s katerim vzbudimo dvo-kvantna koherentna stanja, nato sledi evolucijski del in ponovno omenjeni blok sunkov, ki pretvori stanja nazaj v M_z. Za zajem signala sledi drugemu bloku sunek dolžine pw.

njimi pa 6 s. Časi τ so logaritemsko naraščali med 50 µs in 12 s. Spin-spinski relaksacijski čas T_2 smo določili iz serije meritev spektrov s Hahnovim odmevom, pri čemer smo τ logaritemsko spreminjali med 50 µs in 40 ms. Zajeli smo 29 spektrov, s π in $\pi/2$ sunkoma dolžin 2,3 in 4,6 µs, 16 ponovitvami in 5-sekundnim premorom. Za meritve $\{^{19}\mathrm{F}\}^{31}\mathrm{P}$ REDOR krivulj smo izbrali višjo frekvenco vrtenja (32 kHz) in s tem krajši čas med cikli. Zajeli smo 63 ^{31}P spektrov s Hahnovim odmevom ($\pi/2$ in π sunka dolžin 1,1 in 2,2 µs) brez π sunkov na ^{19}F kanalu in 63 spektrov s π sunki dolžine 2,35 µs. Čas τ je naraščal od 62,5 µs do 7,8 ms s korakom dolžine 125 µs.

Ex situ hidratacija vzorcev kalciniranega $AlPO_4$-LTA je potekala s predhodnim sušenjem vzorca (zapakiranega v rotorju) v vakuumskem sušilniku 2 uri pri 150 °C. Vzorce smo postopoma hidratirali z odpiranjem rotorja za določen čas v posodi s kontrolirano 98 % relativno vlažnostjo.

4.2.3.3 Uklon rentgenskih žarkov

Strukturne spremembe med kalcinacijo, hidratacijo in dehidratacijo smo spremljali z visokoločljivim XRD difraktometrom tipa PANalytical X'Pert PRO v območju uklonskih kotov $5° \leq 2\theta \leq 50°$ in s korakom 0,026°. Med potekom kalcinacije smo posneli uklonsko sliko vsakih 100 °C, vse do temperature 900 °C. Postopek smo ponovili dvakrat, s čimer smo potrdili reverzibilnost sprememb in stabilnost materiala.

4.2.3.4 Termična in sorpcijska analiza

Termogravimetrično (TG) analizo smo opravili na IR termogravimetru Q5000 (TA instruments). Meritve so potekale pri stalnem pretoku zraka 25 ml/min in s hitrostjo segrevanja 10 °C/min. Pred meritvami smo vzorce izpostavili kontrolirani 75% vlagi za vsaj 3 dni, da bi zagotovili želeno stopnjo hidratacije vseh kristalov. Kalorimetrične meritve smo izvedli na DSC napravi Q2000 (TA instruments) v temperaturnem območju med 25 in 200 °C s hitrostjo segrevanja 1 °C/min. Analize vodne sorpcije smo naredili s sorpcijsko-gravimetričnim analizatorjem IGA-100 (Hiden Isochema). Vodne sorpcijske izoterme so bile posnete pri različnih temperaturah med 25 in 40 °C, v območju relativnih tlakov od 0 do 0,9. Pred meritvami smo sušili vzorce v vakuumu pri 150 °C preko noči. Testiranje hidrotermalne stabilnosti materialov je potekalo s ciklanjem hidratacije (25 °C in relativno vlažnostjo 0,3 toliko časa, da se masa vzorca ni več spreminjala) in dehidratacije (150 °C v vakuumu za 2 uri). Končno število ciklov je bilo 40.

4.2.3.5 Izračuni učinkovitosti in kvantno-mehanski izračuni

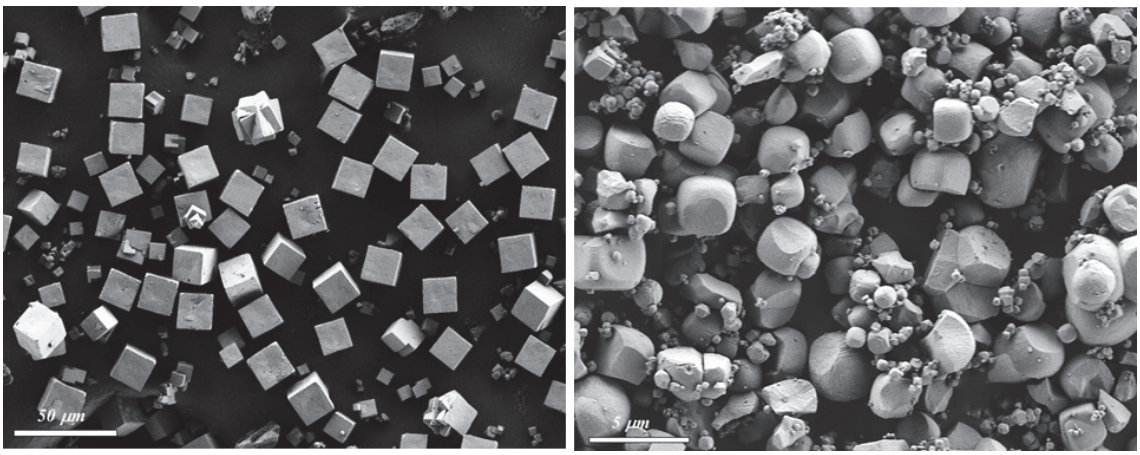
Kapacitete shranjevanja energije, koeficiente učinkovitosti za ogrevanje/hlajenje in desorpcijske temperature smo izračunali na podlagi izmerjenih vodnih sorpcijskih izoterm pri različnih temperaturah. Za lažjo primerjavo parametrov s trenutno najboljšimi materiali smo sledili postopku, opisanem v preglednem članku, ki so ga leta 2015 objavili de Lange in sodelavci[55]. Podrobnosti termodinamskih izračunov so opisane v poglavju 1.3.1. Za računanje iz prvih principov smo uporabili programski paket Quantum ESPRESSO, podrobnosti pa so navedene v poglavju 4.1.3.4. Pri geometrijskih optimizacijah struktur MIL-160 in $AlPO_4$-34 je tokrat zadoščala mreža 2×2×2 točk v k-prostoru, saj nismo računali NMR kemijskih premikov.

4.2.4 Rezultati in diskusija

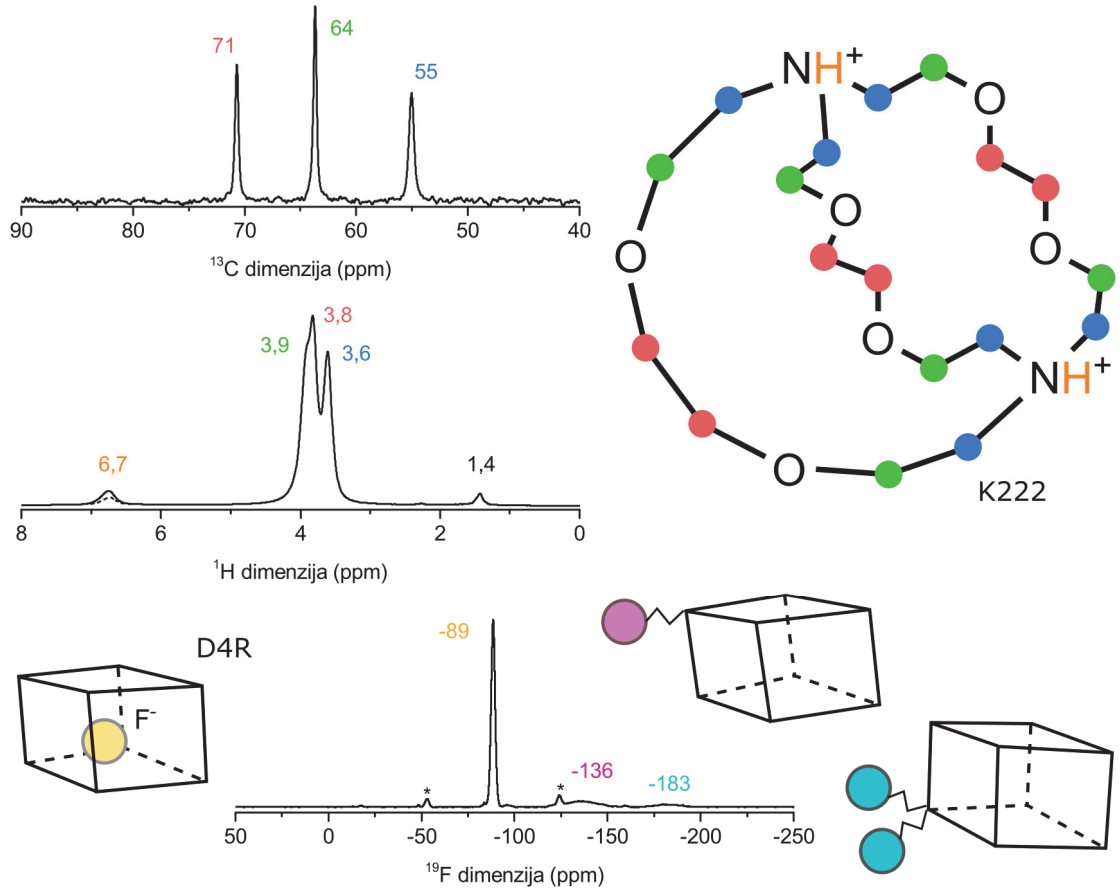
4.2.4.1 Karakterizacija sintetiziranega $AlPO_4$-LTA

Doslej je bilo narejenih že veliko raziskav, ki so temeljile predvsem na optimizaciji sinteze $AlPO_4$-LTA.[116–121] Pri vseh pa se je na koncu pojavila težava, da materiala ni bilo mogoče uspešno kalcinirati. Več skupin je še do nedavnega poročalo o delni izgubi kristaliničnosti oz. porušenju mikroporozne strukture ogrodja po termični obdelavi[117,121,122]. Še najbolj uspešni so bili Huang in sodelavci, ki so pripravili tanke membrane $AlPO_4$-LTA v fluoridnem mediju z uporabo K222, kalcinacija pa je potekala v mešanici zraka in ozona s počasnim segrevanjem do 300 °C.[123] Fayad in sodelavci so postopali po ionotermalni sintetski poti, kjer strukturo usmerjata benzil-3-metilimidazolna ionska kislina (BenzMIM) in tetrametilamin (TMA)[118] in ki prav tako poteka v fluoridnem mediju. Njihov zaključek je bil, da je s segrevanjem sintetiziranega materiala do 400 °C mogoče odstraniti $BenzMIM^+$ katione iz LTA kletk, medtem ko TMA^+ ostanejo v sodalitnih kletkah in pripomorejo k stabilizaciji strukture. V upanju, da bi lažje razumeli, kje so problemi pri sami kalcinaciji, smo se najprej lotili temeljite NMR študije sintetiziranega vzorca. Izbrali smo si sintezo s hidrotermalnim postopkom (uporaba K222 in HF)[117], saj v tem primeru zrastejo precej večji kubični kristali kot pri ionotermalni sintezi (Slika 4.10). Pri slednji namreč pride do aglomeracije nanokristalov v majhne kroglice, kar se opazi v razširitvi uklonskih vrhov, ki je posledica nekoliko manjšega reda dolgega dosega. Študij strukture ogrodja sintetiziranega materiala nam lahko precej pripomore pri predvidevanju deformacije ogrodja ob absorpciji vode. V več primerih se je namreč izkazalo, da je struktura hidratiranega ogrodja bolj podobna strukturi sintetiziranega materiala kot pa denimo strukturi popolnoma dehidratiranega materiala[108].

Najprej smo pokazali, da material (bel prah) vsebuje velike molekule kriptofiksa. V ^{13}C spektru se namreč jasno razločijo trije vrhovi, ki pripadajo trem različnim skupinam CH_2 (Slika 4.11). Njihov kemijski premik je odvisen od oddaljenosti posameznih skupin od elektronegativnejših jeder kisika in dušika. Efektivni premer molekule kriptofiksa je ~11 Å in če je zares ujeta v poroznem ogrodju, je zanjo dovolj prostora le v veliki LTA kletki. Dovolj je torej pokazati, da se prenese polarizacija med jedri kriptofiksa in jedri v ogrodju. Ker je v neobogatenem vzorcu magnetno aktivnih jeder ^{13}C le okoli 1,1 % in so posledično dvodimenzionalni ^{13}C-$^{27}Al/^{31}P$ korelacijski eksperimenti zelo zamudni, smo se v nadaljevanju osredotočili predvsem na ^1H NMR. Običajno se v ^1H NMR zaradi močne



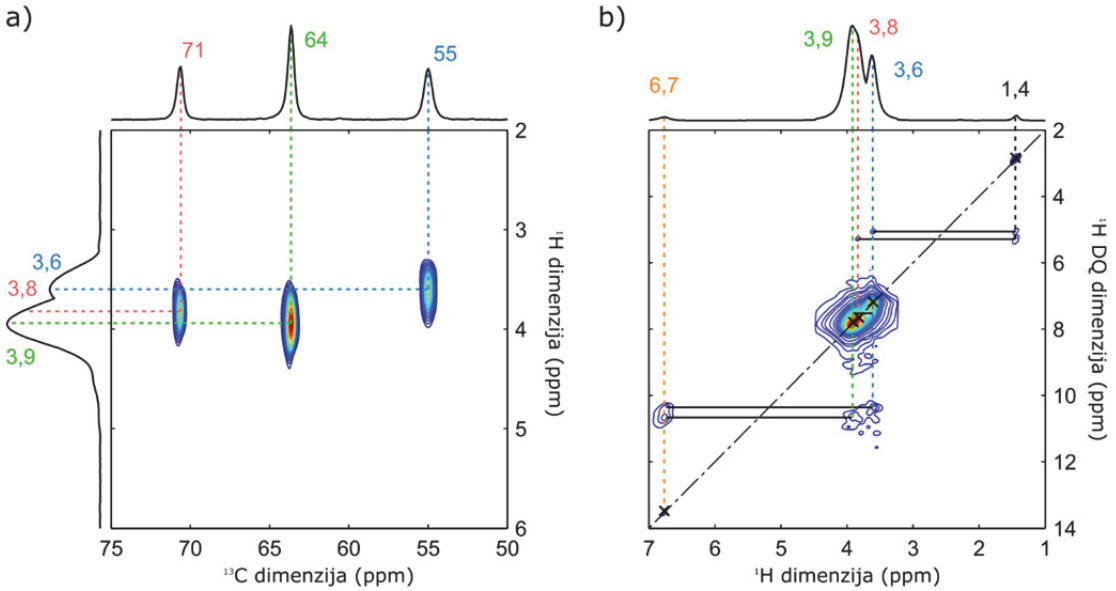
Slika 4.10: SEM posnetki kristalov sintetiziranega $AlPO_4$-LTA po hidrotermalnem (levo) in po ionotermalnem postopku (desno).



Slika 4.11: Asignacija ^{13}C, ^{1}H in ^{19}F NMR signalov, ki pripadajo usmerjevalcem strukture (kriptofiksu in F^- ionom) sintetiziranega vzorca $AlPO_4$-LTA. S prekinjeno črto je prikazan ^{1}H spekter po hidratiranju z D_2O in sušenju vzorca. Barva, s katero so zapisani izotropni kemijski premiki nad posameznimi NMR signali, pove, katerim atomom v K222 ali katerim F^- ionom te signale pripišemo. Z zvezdicama sta označena stranska vrhova.

dipolne sklopitve med protoni soočamo s slabo ločljivostjo spektrov. Tudi v ^{1}H spektru čistega kriptofiksa na primer ni bilo mogoče razločiti vrhov posameznih CH_2 skupin. Presenetljivo pa vsebuje vodikov spekter sintetiziranega $AlPO_4$-LTA tri ozke ločene vrhove pri 3,6, 3,7 in 3,9 ppm. Na podlagi analize ^{1}H-^{13}C LG-HETCOR spektra smo uspešno pripisali vrhove protonom v različnih skupinah CH_2 (Slika 4.12a).

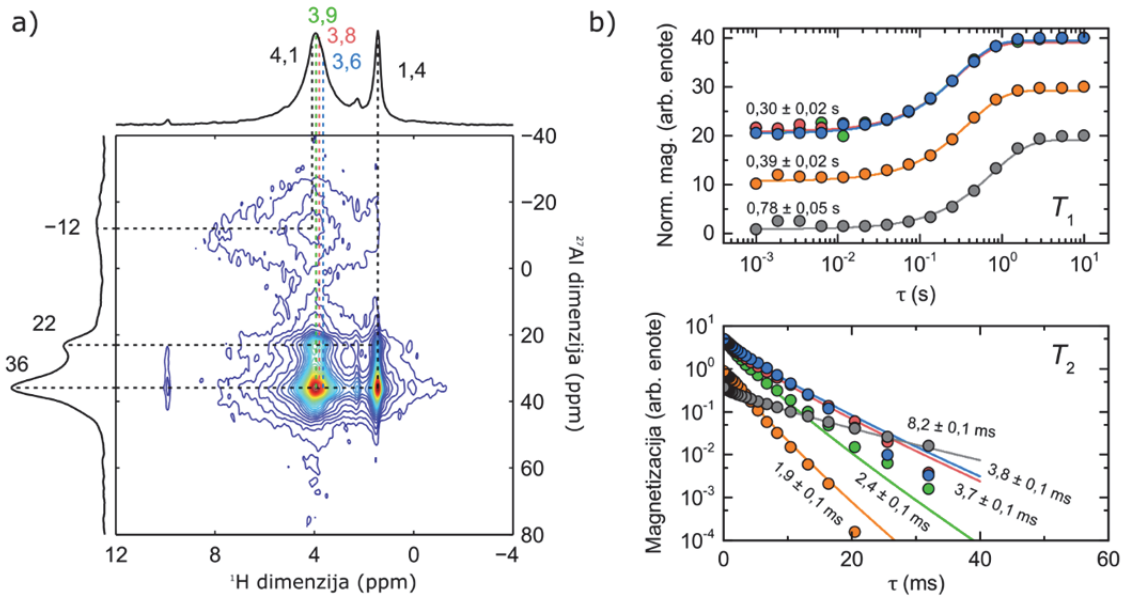
^{1}H-^{1}H SQ-DQ BABA eksperiment je razkril korelacije CH_2 skupin še z dvema šibkejšima vrhoma (6,7 ppm in 1,4 ppm). Prvi od njiju bi lahko pripadal vodikom, pripetim na dušikove atome, ki so posledično pozitivno nabiti. Znano je, da so protoni v NH skupinah zelo mobilni in se lahko izmenjujejo s protoni iz okoliških molekul vode. Ko smo sintetizirani material posušili, hidratirali z D_2O ter ponovno posušili, se je intenziteta vrha pri 6,7 ppm razpolovila, saj so se protoni delno izmenjali z devterijem (Slika 4.11). V prid pravilne asignacije priča tudi razmerje intenzitet, ki je 1:6:6:6 za NH : 3 CH_2 : 3 CH_2 : 3 CH_2. ^{1}H-^{1}H BABA eksperiment pa nam je podal tudi informacijo o orientiranosti molekul v LTA kletkah. Iz diagonalnega korelacijskega vrha pri 6,7 ppm lahko namreč sklepamo o bližini dušikovih protonov (Slika 4.12b). Ker sta dušika v molekuli kriptofiksa daleč narazen, gre v tem primeru za korelacije med protoni v NH^+ skupinah sosednjih molekul kriptofiksa.



Slika 4.12: (a) ^{1}H-^{13}C LG-HETCOR in (b) ^{1}H-^{1}H DQ-SQ BABA NMR spektra. Prvi potrjuje pravilno asignacijo posameznih protonov CH_2 skupin iz kriptofiksa, medtem ko drugi pokaže, da sta v bližini omenjenih skupin še proton iz NH^+ skupine (6,7 ppm) in izolirana molekula vode (1,4 ppm).

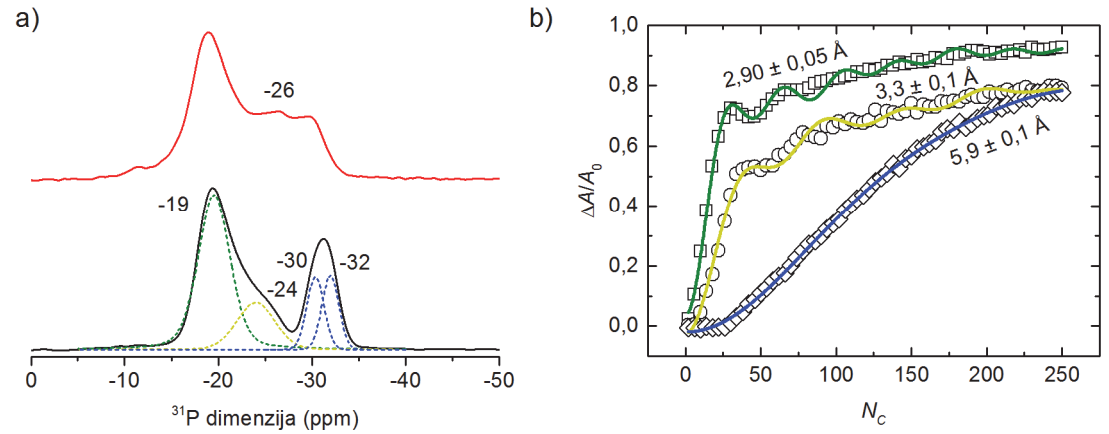
Izvor vodikovega signala pri 1,4 ppm je nekoliko težje razvozlati. Najverjetneje pripada signal izolirani molekuli vode, ki je ujeta med kriptofiksom in površino LTA kletke. Na to namiguje spekter ^{1}H-^{27}Al CP-HETCOR, v katerem se relativno na vrhove ostalih vodikov okrepita korelacijska vrhova med Al^{IV} ter Al^{V} na eni strani (^{27}Al spekter bomo podrobneje razložili nekoliko kasneje) in vodiki pri 1,4 ppm na drugi strani (Slika 4.13a). Atomom iz ogrodja je torej bližje molekula vode kot pa kriptofiks. V ^{1}H-^{1}H BABA spektru se pojavi tudi močan diagonalni vrh pri 1,4 ppm kot posledica sklopitev med obema vodikoma v molekuli H_2O. Predvidevanja, da gre za monomer vode, dodatno podpre majhen ^{1}H kemijski premik[124,125]. Namreč, za vodni dimer oz. trimer bi bil pričakovani premik okrog 2 oz. 4 ppm, vsaka nadaljnja molekula pa že premakne frekvenco do ~5 ppm, kjer pričakujemo resonanco vode v tekočini. Ujeta molekula je očitno tudi precej gibljiva (dolga T_1 in T_2; Slika 4.13b), a na omejenem prostoru, saj pri devteriranju vzorca ni prišlo do njene izmenjave z D_2O.

Z metodo NMR lahko preučujemo tudi vlogo fluora pri usmerjanju strukture[126]. Najmočnejši vrh ^{19}F spektra sintetiziranega $AlPO_4$-LTA se pojavi pri -89 ppm (Slika 4.11). Iz dosedanjih NMR študij sorodnih materialov lahko na podlagi njegovega kemijskega premika sklepamo, da gre za fluoridne ione, ujete v D4R enotah[7,127]. V ^{19}F spektru zasledimo še dva precej nižja in širša signala na mestih -136 ppm (15 % delež) in -183 ppm (5 % delež). Prvega lahko pripišemo terminalnim Al-F skupinam,[7,128] medtem ko bi drugi lahko pripadal terminalnim Al-F_2 skupinam. Razlog za pojav teh skupin tiči v naravi obnašanja aluminijevih jeder v aluminofosfatih (Al jedrom ustreza višja koordinacija) kot tudi v tem, da smo pri sintezi (zaradi zagotavljanja ustreznega pH razmerja in upočasnitve procesa kristalizacije) uporabili fluorovodikovo kislino v prebitku. Zelo verjetno je, da se F^- ioni in molekule H_2O med sintezo pripnejo na razpoložljiva aluminijeva jedra. Vode je pri sintezi precej več, zato je delež Al-F majhen. V kolikor je v D4R ujet fluoridni ion, le-ta prepreči nastanek terminalnih vezi na aluminijevih atomih te enote. To smo ugotovili na podlagi eksperimenta ^{19}F spinske

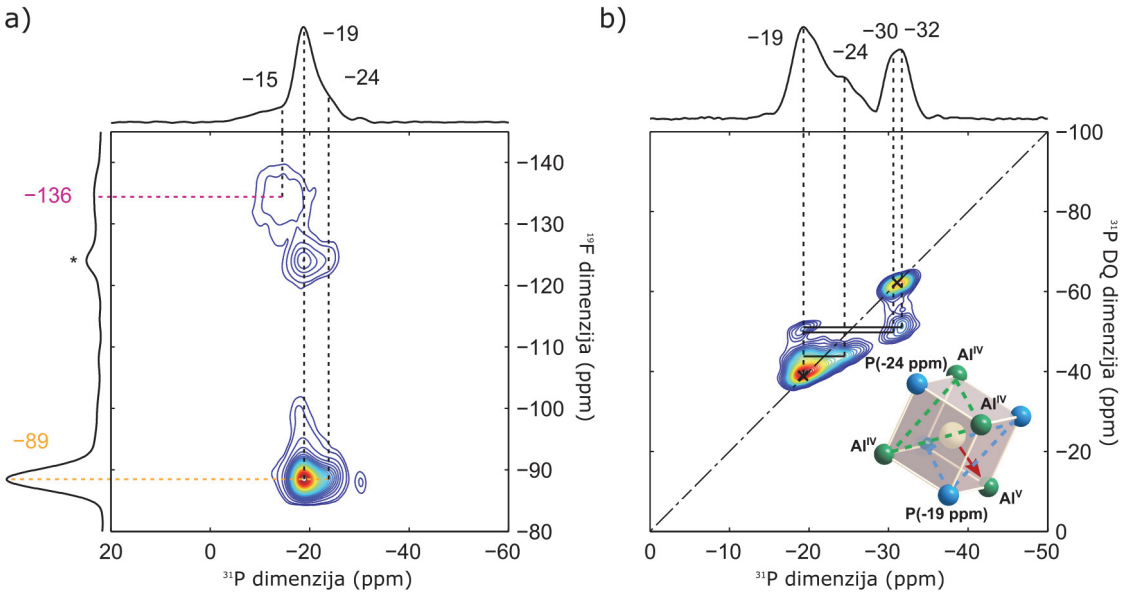


Slika 4.13: (a) ^{27}Al-^{1}H CP-HETCOR NMR spekter in (b) magnetizacijske krivulje meritev ^{1}H spin-mrežnega (T_1) in spin-spinskega (T_2) relaksacijskega časa. Intenzitete korelacijskih vrhov razkrijejo, da je molekula vode (1,4 ppm v ^{1}H spektru) bližje ogrodju kot kriptofiks. Pred meritvijo vzorca nismo posušili, zato se pojavi tudi korelacijski vrh med adsorbirano vodo (4,1 ppm), ki koordinira Al^{VI} (-12 ppm). Z različnimi barvami so označene analize signalov kriptofiksa (oranžna, zelena, rdeča in modra) in izolirane molekule vode (siva).

difuzije, s katerim smo tipali bližine med različnimi jedri fluora. V spektru navkljub dolgim mešalnim časom nismo dobili izvendiagonalnih vrhov. Morda se prav v zaščiti aluminijev pred vodo skriva razlog, da hidrotermalna sinteza $AlPO_4$-LTA brez fluora ni doslej uspela še nikomur.



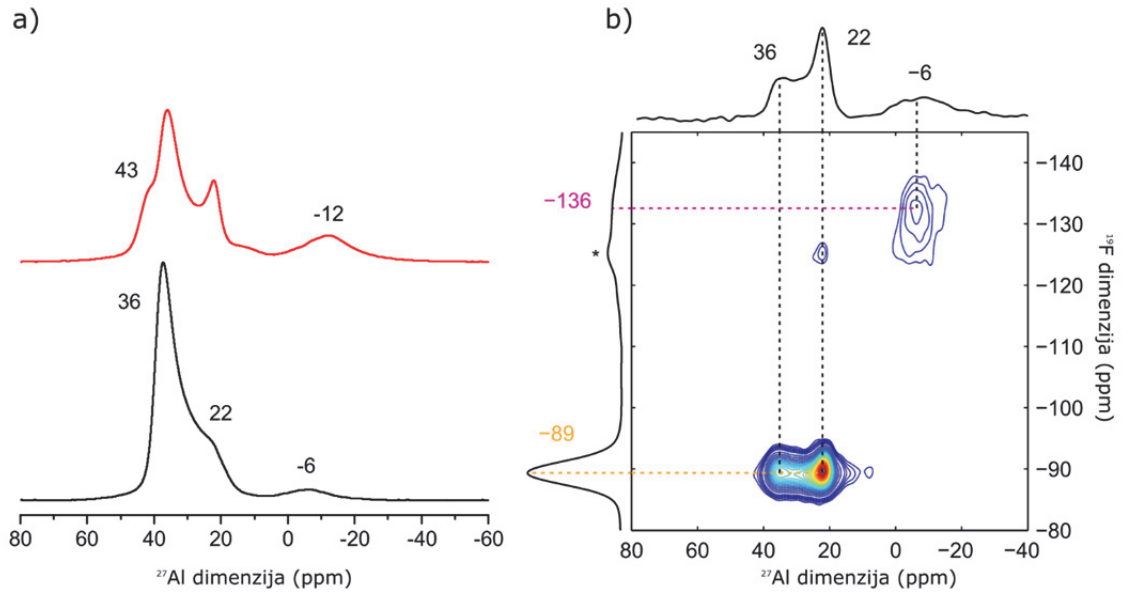
Slika 4.14: (a) ^{31}P MAS NMR spektra pred (črna) in po hidrataciji (rdeča) sintetiziranega $AlPO_4$-LTA ter (b) $\{^{19}F\}^{31}P$ REDOR NMR krivulje za posamezne vrhove, iz katerih smo s pomočjo prileganja Besselovih funkcij izračunali P-F razdalje.



Slika 4.15: (a) ^{19}F-^{31}P CP-HETCOR in (b) ^{31}P-^{31}P DQ-SQ BABA NMR spektra. Fluoridni ioni s premikom proti A^{IV} povzročijo deformacijo D4R, ki se opazi v spremembi ^{31}P kemijskega premika. Namesto signala pri -31 ppm dobimo dva, pri -19 in -24 ppm v razmerju intenzitet 3:1. 1/3 D4R enot je praznih. Tem pripadata ^{31}P signala pri -30 in -32 ppm. Z zvezdico je označen stranski vrh, ki je posledica vrtenja vzorca.

Fluoridni ioni pa pustijo sledi tudi na ogrodju. Kemijski premik ^{31}P je namreč zelo občutljiv na kote, ki jih fosfor oklepa s sosednjimi aluminiji (P-O-Al), s tem pa tudi na kakršno koli deformacijo ogrodja.[129] Zaradi visoke simetrije kubičnega kristala AlPO$_4$-LTA pričakujemo le en prispevek v ^{31}P spektru, a meritev razkrije vsaj štiri (Slika 4.14a). Ogrodje sintetiziranega vzorca je torej nekoliko deformirano, deformacija pa je, sodeč po korelacijskih vrhovih v ^{19}F-^{31}P CP-HETCOR spektru, povezana z ujetim fluoridnim ionom (Slika 4.15a). V spektru namreč vidimo zelo močan korelacijski vrh med ujetimi fluori (-89 ppm) in fosforjem v ogrodju (-19 ppm in -24 ppm).

Razdalje P-F za posamezna fosforjeva kristalografska mesta smo natančneje določili z analizo {^{19}F}^{31}P REDOR krivulj (Slika 4.14b). Očitno vrhova pri -30 in -32 ppm (v razmerju intenzitet 1:1) pripadata P jedrom, ki sestavljajo prazne D4R, saj za ta mesta razdalja P-F (5,9 Å) presega velikost D4R enote (telesna diagonala nedeformirane D4R je ~5,40 Å), ustreza pa povprečni razdalji do središča sosednje D4R (~5,85 Å). Delež ^{31}P signala, ki ga predstavljata ta dva vrhova skupaj, je približno 1/3, kar pomeni, da je 1/3 enot D4R praznih, v 2/3 pa se nahajajo fluoridni ioni. Število D4R je natanko trikrat tolikšno kot število LTA kletk in ker vsaka kletka vsebuje po eno molekulo kriptofiksa z nabojem 2+, sta za nevtralnost materiala potrebna natanko dva F$^-$ iona na molekulo kriptofiksa oz. na LTA kletko. Tu je torej razlog za to, da sta s F$^-$ ioni zasedeni natanko 2/3 vseh D4R enot. ^{31}P NMR pa razkrije še nekaj več o deformaciji D4R in položaju ujetega iona. F$^-$ ion je očitno pomaknjen proč od enega izmed štirih fosforjev v D4R (vrh pri -24 ppm; P-F razdalja 3,3 Å), pri čemer ostanejo ostali trije (-19 ppm; P-F razdalja 2,9 Å) na približno enakih P-F razdaljah, kar pomeni, da se je ion premaknil vzdolž telesne diagonale proti enemu izmed aluminijev. Do podobnih ugotovitev nas pripelje tudi analiza ^{31}P-^{31}P DQ-SQ BABA spektra (Slika 4.15b), saj se v njem pojavi izrazit diagonalni vrh pri -19 ppm (ker so trije ekvivalentni fosforji v D4R), medtem ko ga pri -24 ppm ni (četrti fosfor iste enote). Korelacijski vrh med -19 ppm in -24 ppm potrjuje, da

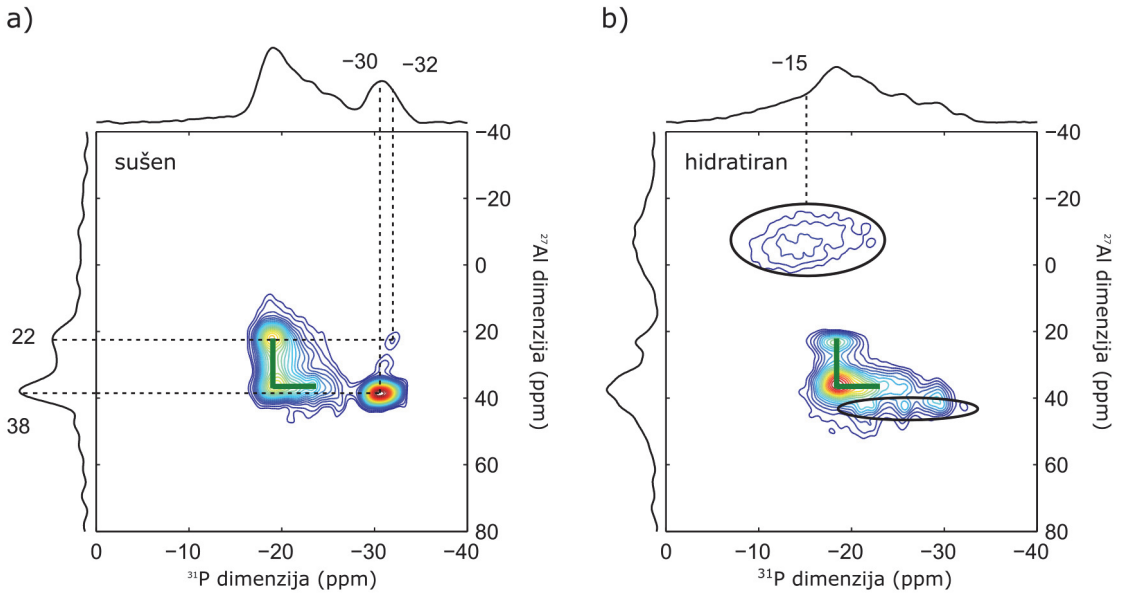


Slika 4.16: (a) ^{27}Al MAS NMR spekter pred (črna) in po hidrataciji (rdeča) ter (b) ^{19}F-^{27}Al CP-HETCOR NMR spekter po hidrataciji $AlPO_4$-LTA. F^- ion se pomakne iz središča D4R proti aluminiju in vstopi v njegovo koordinacijsko sfero. Delež Al^{VI} se poveča ob hidrataciji materiala (signal pri -12 ppm).

omenjeni štirje fosforji zares pripadajo istim D4R enotam. V območju -30 do -32 ppm ravno tako opazimo diagonalni vrh, saj se štirje fosforji v praznih D4R prav tako vidijo med seboj. Poleg omenjenih močnih vrhov opazimo še šibek korelacijski vrh med fosforji v praznih in zasedenih D4R. To ni presenetljivo, saj razdalje med sosednjimi D4R niso velike, verjetnost da sta prazna in polna D4R sosedi pa je precejšnja.

Premik iona vzdolž telesne diagonale D4R ima velik vpliv tudi na ^{27}Al NMR spekter. Poleg pričakovanih 4-števno koordiniranih vrhov (36 ppm) dobimo del signala v območju premikov med 5 in 25 ppm, ki je značilno za 5-števno koordinirani aluminij (Slika 4.16a). Kljub temu, da F^- ni kemijsko vezan na aluminij (kar je razvidno iz ^{19}F kemijskega premika), se mu le-ta zelo približa in praktično vstopi v njegovo koordinacijsko sfero (Slika 4.16b). V spektru sintetiziranega $AlPO_4$-LTA ne ločimo med dvema Al^{IV} prispevkoma (praznih in zasedenih D4R), a razlika v hidrofilnosti enih in drugih aluminijev je precejšnja. Ko smo vzorec hidratirali, se je Al^{IV}, ki je pripadal praznim D4R, razcepil na dva prispevka – rahlo premaknjeni Al^{IV} (43 ppm) in Al^{VI} (-12 ppm), na katerega sta se koordinirali dve molekuli vode. F^- ioni so odigrali svojo vlogo in preprečili koordinacijo vode na jedra v zasedenih D4R, zato je prispevek teh aluminijev ostal nespremenjen. Opazili smo le zožitev Al^V vrha, ki bi lahko bila posledica deformacije sosednjih (praznih) D4R zaradi koordinacije vode na aluminij. Očitno so hidratirane D4R zaradi deformacij zelo podobne tistim D4R z ujetimi ioni.

Do podobnih ugotovitev pridemo z analizo ^{27}Al-^{31}P CP-HETCOR NMR spektrov pred in po sušenju vzorca (Slika 4.17). Pripenjanje vode na aluminij spremeni kemijski premik sosednjih fosforjev – pojavi se ^{31}P vrh pri -15 ppm. Njegova širina je najverjetneje posledica neurejenosti koordiniranih molekul vode in posledično široke porazdelitve P-O-Al kotov. Iz spektra posušenega vzorca lahko odkrijemo tudi razlog za rahlo različen kemijski premik fosforjev v praznih D4R. Na to vpliva koordinacija aluminija v sosednji D4R, na katerega je prek kisika povezan dotični fosfor. Če je aluminij 5-števno koordiniran, bo položaj ^{31}P vrha pri -32 ppm, v nasprotnem primeru pa pri -30 ppm.

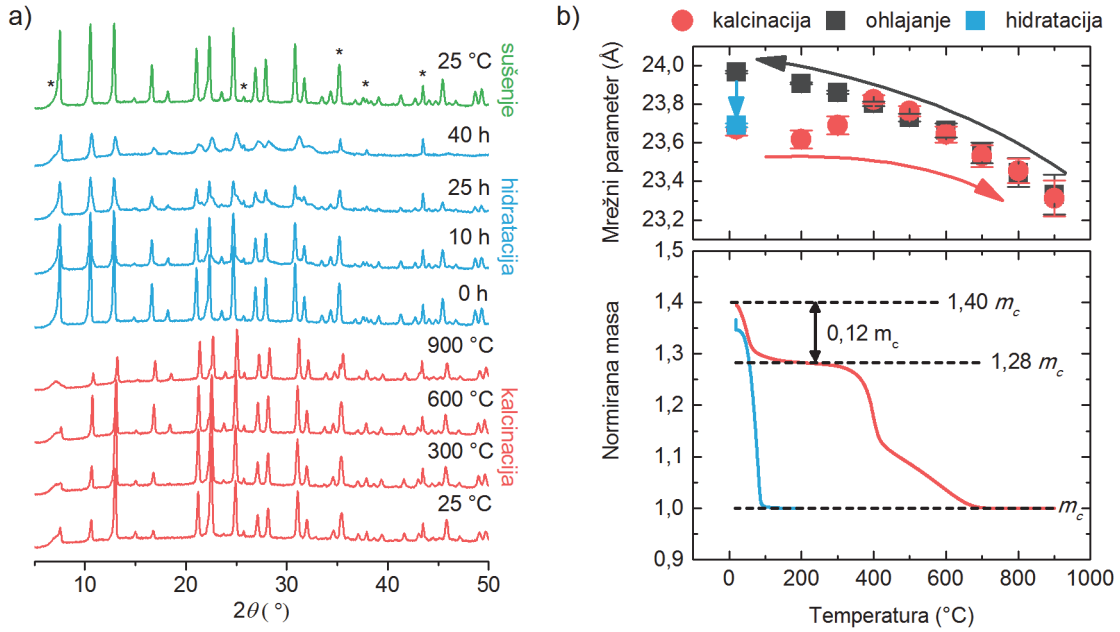


Slika 4.17: ^{27}Al-^{31}P CP-HETCOR NMR spektra (a) posušenega in (b) hidratiranega vzorca sintetiziranega $AlPO_4$-LTA. Primerjava med njima razkrije, da se ob hidrataciji materiala voda koordinira na več kot polovico aluminijev v praznih D4R, kar povzroči določen nered v ogrodju.

Nadalje lahko ugotovimo, da hidratacija ne vpliva na kemijski premik atomov v zasedenih D4R (zelena oznaka na Sliki 4.17); pojav številnih ožjih ^{31}P vrhov med -23 in -29 ppm lahko torej pripišemo fosforjem v praznih D4R, ki so pripeti le na Al^{IV}. Toda teh ne pričakujemo, saj je delež 6-števno koordiniranega aluminija v hidratiranih D4R večji od 0,5. Če sta namreč dva od štirih aluminijev v D4R 6-števno koordinirana, so vsi štirje fosforji obdani z vsaj enim Al^{VI}. Tudi če D4R vsebuje zgolj en Al^{VI}, lahko ustreza gornjemu pogoju le fosfor v nasprotnem oglišču. Vse to kaže na zelo neurejeno razporeditev Al^{VI} v kristalu (D4R z različnimi deleži Al^{VI}) in posledično na veliko deformacijo ogrodja. To pa nadalje namiguje, da bi utegnila biti deformacija še bolj izrazita v kalciniranem vzorcu, kjer pri hidrataciji sodelujejo vse D4R. Uklonska slika deformiranega ogrodja brez reda dolgega dosega bi utegnila imeti zelo razširjene in premaknjene uklonske vrhove, kar bi lahko zavedlo ostale raziskovalce. Trdili so namreč, da $AlPO_4$-LTA ni mogoče popolnoma kalcinirati, ne da bi pri tem (delno) porušili ogrodje. Mi smo se kalcinacije lotili z *in situ* visokotemperaturnim XRD, pri čemer so nam uklonske slike služile kot indikator o trenutnem stanju ogrodja.

4.2.4.2 Kalcinacija $AlPO_4$-LTA

Ključna poteza za uspešno kalcinacijo $AlPO_4$-LTA je bila uporaba visokotemperaturnega XRD difraktometra, s katerim smo *in situ* spremljali potek kalcinacije. Izkazalo se je, da je ogrodje stabilno in kristalinično vse do 900 °C v zraku (Slika 4.18a). Tudi pri najvišjih temperaturah se uklonski vrhovi ne razširijo, spremenijo se le njihove intenzitete in položaji. Vsi vrhovi se z naraščajočo temperaturo premikajo proti večjim kotom, kar pomeni, da ima izpraznjen $AlPO_4$-LTA negativni razteznostni koeficient (Slika 4.18b). To je sicer zelo nenavadno, saj se običajno materiali s segrevanjem raztezajo, a so ta pojav v mikroporoznih materialih opazili tudi ostali[130,131]. V nadaljnjih raziskavah smo uporabili material, kalciniran 2 uri pri 850 °C v zraku. Produkt je bel prah brez zaznavnega deleža

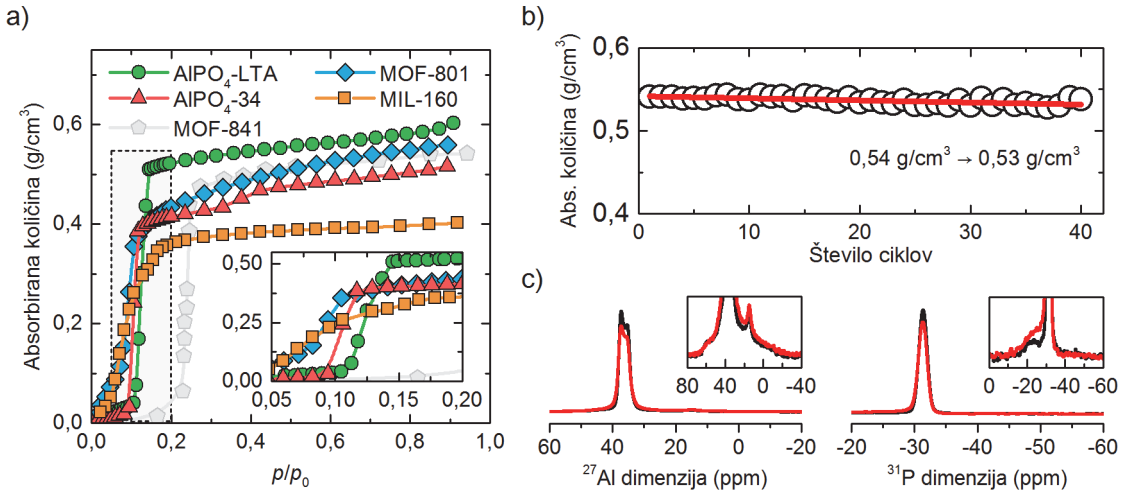


Slika 4.18: (a) Rentgenske uklonske slike in (b) temperaturni potek mrežnega parametra, izračunanega iz uklonov, ter termogravimetrična analiza sintetiziranega (rdeča) in navlaženega kalciniranega (modra) vzorca $AlPO_4$-LTA. Uklonske slike so bile posnete med *in situ* kalcinacijo (rdeča), hidratacijo pri 25 °C in 30 % relativni vlažnosti (modra) ter po enournem sušenju pri 100 °C (zelena). Zvezdice označujejo uklonske vrhove Al_2O_3 nosilca in Kaptonske folije. Masni delež 0,28 kalciniranega $AlPO_4$-LTA natanko ustreza vsoti mase ujetih K222 in F^- v sintetiziranem materialu.

ogljika v ^{13}C NMR spektru. V vsakem od ^{31}P in ^{27}Al spektrov opazimo po dva vrhova; močan, ozek vrh pripada tetraedričnim fosforjevim oz. aluminijevim atomom, širok, komajda opazen vrh pa amorfni aluminofosfatni nečistoči, ki predstavlja manj kot 5 % celotnega signala (Slika 4.19c, črna). Kljub velikim poram je $AlPO_4$-LTA termično izjemno stabilen, zato kalcinacija ne povzroča nobenih težav. Preprosto ga segrejemo na dovolj visoko temperaturo, da ujete molekule zgorijo v manjše produkte in zapustijo ogrodje. Iz TGA je razvidno, da material ob segrevanju do 200 °C zapusti absorbirana voda (~10 H_2O na sodalitno kletko), šele pri 300–400 °C pa pričnejo razpadati molekule K222. Njihov razpad se zgodi v dveh korakih; najprej ogrodje zapustijo F^- ioni skupaj s polovico atomov kriptofiksa, ki zgori v manjše produkte (amorfni ogljik – saje). Razpad povzroči sprostitev ogrodja (mrežni parameter se poveča). Nato je potrebna nekoliko višja temperatura (400–700 °C), da zgori še preostali amorfni ogljik. Želimo namreč preprečiti njegovo usedanje na površine por in kristalov. Pri upoštevanju napotkov iz literature, kjer predlagajo nižje temperature za kalcinacijo (400–500 °C), smo vselej končali z rjavo obarvanim vzorcem. Kalcinirani $AlPO_4$-LTA je zelo higroskopen, kar se pozna na uklonski sliki rentgenskih žarkov (Slika 4.18a). Najverjetneje so v predhodnih raziskavah napačno interpretirali razširjene vrhove kot znak delne degradacije ogrodja. V nadaljevanju bomo videli, da hidratacija praktično nima vpliva na stabilnost ogrodja, procesa hidratacije in dehidratacije pa sta povsem reverzibilna.

4.2.4.3 Sorpcijske lastnosti $AlPO_4$-LTA

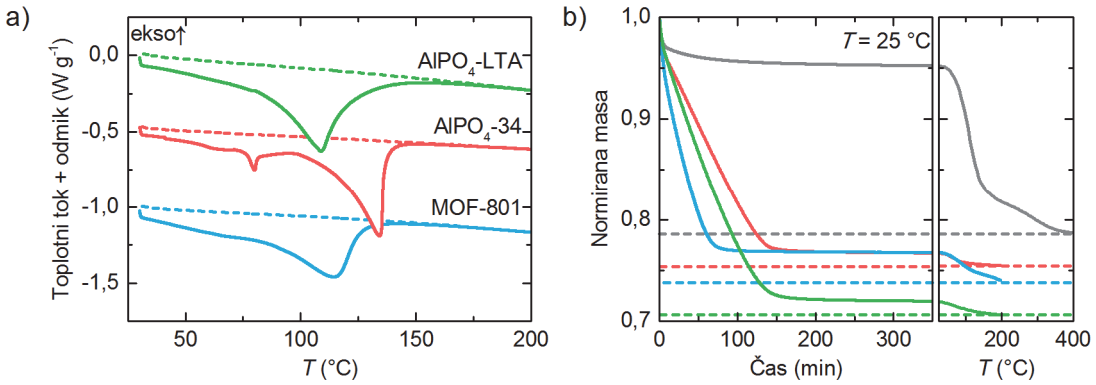
Meritve vodnih sorpcijskih izoterm so razkrile, da $AlPO_4$-LTA absorbira veliko količino vode ($m_v/m_a = 0{,}36$) v zelo ozkem območju relativnih tlakov (0,05–0,20). Izmerjena



Slika 4.19: (a) Vodne sorpcijske izoterme za izbrane materiale (izmerjene pri 30 °C), (b) preizkus hidrotermalne stabilnosti $AlPO_4$-LTA s ciklanjem ter (c) ^{27}Al in ^{31}P MAS NMR spektra suhega $AlPO_4$-LTA pred (črna) in po 40 ciklih (rdeča). Hidratacija je potekala pri 25 °C in 30 % vlažnosti, sušenje pa pri 150 °C v vakuumu.

absorbirana količina je največja med znanimi mikroporoznimi aluminofosfati, precej višja od tiste v $AlPO_4$-34, v označenem območju pa močno presega tudi kapacitete nedavno predstavljenih kovinsko-organskih poroznih materialov MOF-801, MOF-841[115] in MIL-160[132] (Slika 4.19a). Preverili smo tudi hidrotermalno stabilnost materiala; po 40 ciklih hidratacije/dehidratacije se je kapaciteta absorbirane količine zmanjšala za manj kot 2 %. S primerjavo ^{27}Al in ^{31}P NMR spektrov, pomerjenih pred in po ciklanju (Slika 4.19b), smo ugotovili, da gre padec kapacitete na račun rahlo povečanega deleža neurejene aluminofosfatne faze v vzorcu (šibek ^{31}P vrh med -10 in -30 ppm in šibek ^{27}Al vrh med 30 in 0 ppm). Degradacija materiala je torej praktično zanemarljiva.

Energijsko kapaciteto shranjevanja toplote v $AlPO_4$-LTA smo določili s kalorimetrično metodo in dobljeni rezultat primerjali z ostalimi materiali. V izogib napakam meritev zaradi različnih laboratorijev smo pripravili nekatere obetajoče materiale, kot sta denimo



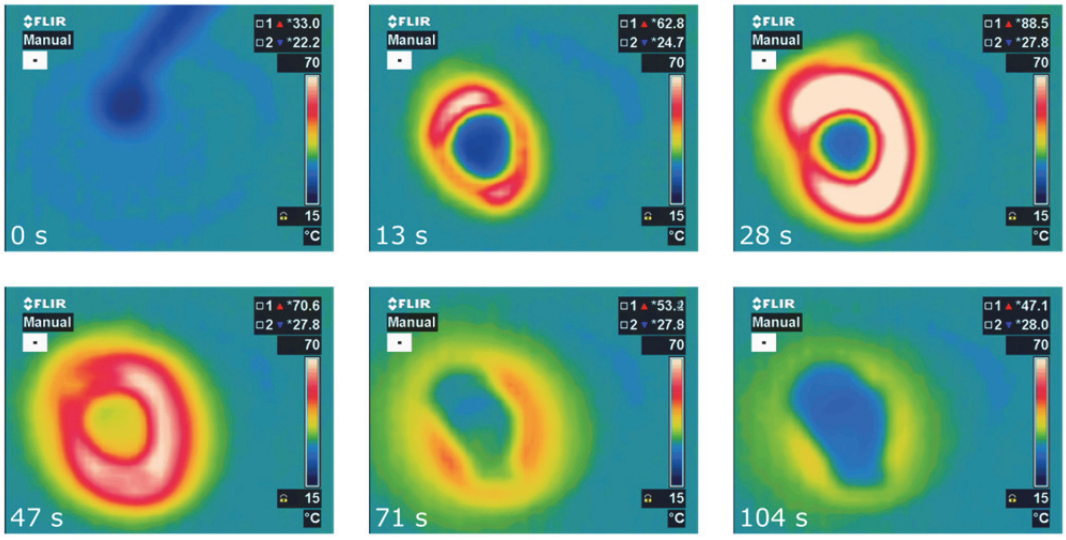
Slika 4.20: (a) Kalorimetrične in termogravimetrične meritve predhodno hidratiranih (polne črte) in posušenih (prekinjene črte) vzorcev $AlPO_4$-LTA (zelena), $AlPO_4$-34 (rdeča) in MOF-801 (modra). Maso hidratiranih vzorcev smo spremljali ob 6-urnem prepihovanju s suhim zrakom pri 25 °C, nato pa ob segrevanju do 400 °C.

Tabela 4.4: Primerjava rezultatov kalorimetričnih meritev za izbrane materiale. Podane so kristalne gostote suhih materialov (ρ_c), adsorbirana količina vode (v navedenih območjih relativnih tlakov) in kapacitete shranjevanja energije na enoto mase in prostornine.

Material	ρ_c	Abs. voda (0,05-0,30)		Abs. voda (0-0,9)		Energ. kapaciteta	
	[g/cm^3]	[g/g]	[g/cm^3]	[g/g]	[g/cm^3]	[Wh/kg]	[kWh/m^3]
$AlPO_4$-LTA	1,412	0,37	0,52	0,42	0,59	373	527
$AlPO_4$-34	1,474	0,29	0,42	0,35	0,49	320	472
MOF-801	1,592	0,24	0,39	0,36	0,57	323	514
MOF-841	1,048	0,45	0,47	0,51	0,54	-	-
MIL-160	1,068	0,30	0,32	0,38	0,41	-	-

MOF-801 in $AlPO_4$-34, ter ponovili sorpcijske in kalorimetrične meritve. Vodna sorpcijska izoterma je poleg uklonske slike služila tudi kot dodaten test, da gre za enako kakovosten vzorec kot v objavljenih raziskavah[67,115]. Sinteza MIL-160 žal ni bila uspešna, zato smo v analizah uporabili izotermo, objavljeno v literaturi[132]. V primerjavo smo vključili tudi manj obetaven MOF-841 za primerjavo karakteristik materiala, ki ima izotermo pri (pre)visokih relativnih tlakih. Slika 4.20a prikazuje meritve diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC), v Tabeli 4.4 pa so zbrani rezultati analiz in izračunane energije shranjevanja za izbrane materiale. Podrobnosti izračunov so opisane v poglavju 1.3.1. Na tem mestu je potrebno poudariti, da je za uporabo v stacionarnih napravah bolj upravičena primerjava kapacitet na enoto prostornine materiala kot pa na njegovo maso. To še posebej velja izpostaviti pri primerjavah z MOFi, saj se pogosto izpostavlja njihove visoke vrednosti parametrov, normiranih na enoto mase (specifična površina, absorbirana količina itd.), pri čemer gostota materiala ne presega niti 0,2 g/cm^3.[133] Poleg tega je znano, da so razni defekti (manjkajoči linkerji) v kovinsko-organskih ogrodjih pogosto prisotni,[134,135] kar v praksi pomeni, da bi morali upoštevati nižjo gostoto od kristalografsko določene. Po drugi strani pa bi primerjava kapacitet, normiranih na maso, imela smisel pri nestacionarnih aplikacijah. Ne glede na način normalizacije med izbranimi materiali prednjači $AlPO_4$-LTA s skupno energijsko kapaciteto, ki presega 520 kWh/m^3. Kot kaže, gre za res zelo obetaven material za shranjevanje toplote, morda celo najboljši med vsemi poroznimi materiali, ki so jih doslej preizkusili za ta namen. V raziskavi smo navkljub visokim kapacitetam shranjevanja toplote izpustili zeolite, saj se v zeolitna ogrodja voda premočno veže, zato regeneracijske temperature presegajo 200 °C. V nasprotju z $AlPO_4$-LTA, $AlPO_4$-34 in MOF-801, ki jih lahko posušimo preprosto s prepihovanjem s suhim zrakom pri 25 °C, zeolit 4A ostane skoraj v celoti hidratiran (Slika 4.20b). Premočna interakcija med ogrodjem in vodo je še posebej nezaželena pri uporabi materialov za hlajenje, saj znižuje koeficient učinkovitosti.

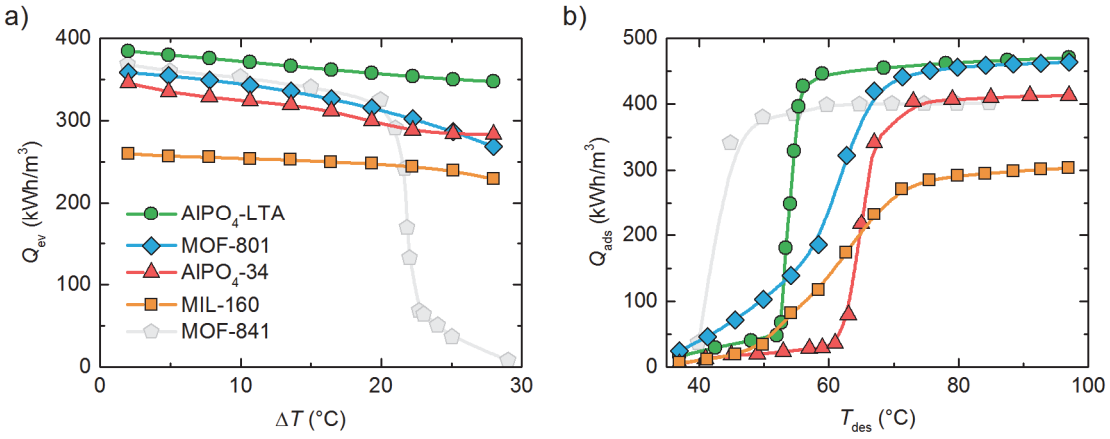
Medtem ko z DSC eksperimentom merimo dovedeno toploto, ki je potrebna za popolno dehidratacijo materiala, lahko s preprostim testom preverimo zmogljivosti tudi v obratni smeri – z vlaženjem suhega vzorca (v obliki kapljic) in spremljanjem površinske temperature s termo kamero. Ta eksperiment je zanimiv vsaj iz treh vidikov: (i) energija, ki se pri tem sprosti, je neposredno povezana z interakcijo med vodo in ogrodjem, saj smo vodo dozirali v tekočem in ne plinastem stanju, (ii) iz radialne hitrost širjenja temperaturne spremembe lahko sklepamo o difuziji molekul med kristali, (iii) najvišja izmerjena temperatura pa priča o toplotni prevodnosti materiala. V doktorskem delu smo izvedli nekaj poskusnih meritev na cilindrični tabletki $AlPO_4$-LTA, ki so pokazale, da je na ta način mogoče doseči temperature, ki presegajo 80 °C (Slika 4.21). Za kvantitativno



Slika 4.21: Slikovni izrezki video posnetka hidratacije $AlPO_4$-LTA s termo kamero v časovnem razmaku nekaj sekund po tem, ko smo spustili kapljico vode na 200 mg tabletko vzorca. Premer in debelina tabletke sta bila 10 mm in 2 mm. Najvišja in najnižja temperatura na zajeti sliki sta zapisani v desnem zgornjem kotu.

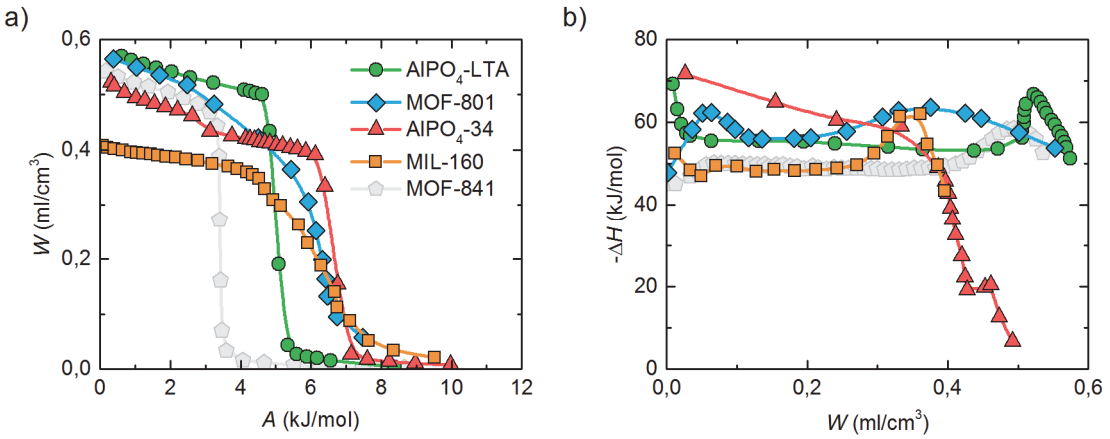
analizo rezultatov bi bilo potrebno ponoviti meritve na vseh izbranih vzorcih, v kontrolirani atmosferi in pri enakih pogojih (debelina tabletke, velikost kapljice itd.).

Celotna shranjena toplota (Q_{ads}) je pomemben parameter, ki vpliva predvsem na velikost toplotnega hranilnika, toda še zdaleč ni edini. Pri uporabi materialov v sorpcijskih toplotnih črpalkah je potrebno vzeti v obzir termodinamski cikel, v okviru katerega naprava deluje. Delovni pogoji termodinamskega cikla so postavljeni z izbiro delovnega medija (vode) in temperatur T_{con} in T_{ev} ter z njima povezanim tlačnim območjem (p_{con} in p_{ev}), ki je precej ozko. Če želimo izkoristiti celotno kapaciteto materiala, je torej ugodno, da je sorpcijska izoterma čim bolj strma. Pomemben je tudi položaj stopnice, ki vpliva na desorpcijsko temperaturo in temperaturno razliko, do katere bo naprava še delovala s polno močjo. Če je stopnica pri visokih relativnih tlakih (kot je denimo pri MOF-841), bo desorpcijska temperatura nizka (lažja regeneracija), a bo najvišja temperaturna razlika črpanja toplote majhna, in obratno. Na Sliki 4.22a so izračunane moči črpanja (Q_{ev}) v odvisnosti od temperaturne razlike, $\Delta T = T_{\mathrm{con}} - T_{\mathrm{ev}}$, ob konstantni temperaturi kondenzatorja ($T_{\mathrm{con}} = 30$ °C). Vsi izbrani materiali, z izjemo MOF-841, absorbirajo vodo pri dovolj nizkih relativnih tlakih, da bi jih poleti lahko uporabili za hlajenje vse do 0 °C (hladilniki, pokrita smučišča ipd.). Najvišjo moč črpanja sicer dosega $AlPO_4$-LTA, ki pri velikih temperaturnih razlikah zmore 24 % višje moči od $AlPO_4$-34 in MOF-801. Zaradi rahlo močnejše vezave vode v MOF-801 je pri sezonskem shranjevanju toplote kapaciteta zelo podobna tisti v $AlPO_4$-LTA, toda za (popolno) regeneracijo slednjega zadošča 10–15 °C nižja desorpcijska temperatura (Slika 4.22b), zato je primernejši za dolgoročno shranjevanje sončne energije tudi v manj obsijanih predelih sveta. Ta primerjava temelji na predpostavki o veljavnosti teorije adsorpcijskega potenciala (glej poglavje 1.3.1). Pri izračunih smo potrebovali tudi odvisnosti adsorpcijskih entalpij od adsorbirane količine, ki smo jih izračunali iz dveh pomerjenih izoterm pri različnih temperaturah (Slika 4.23).

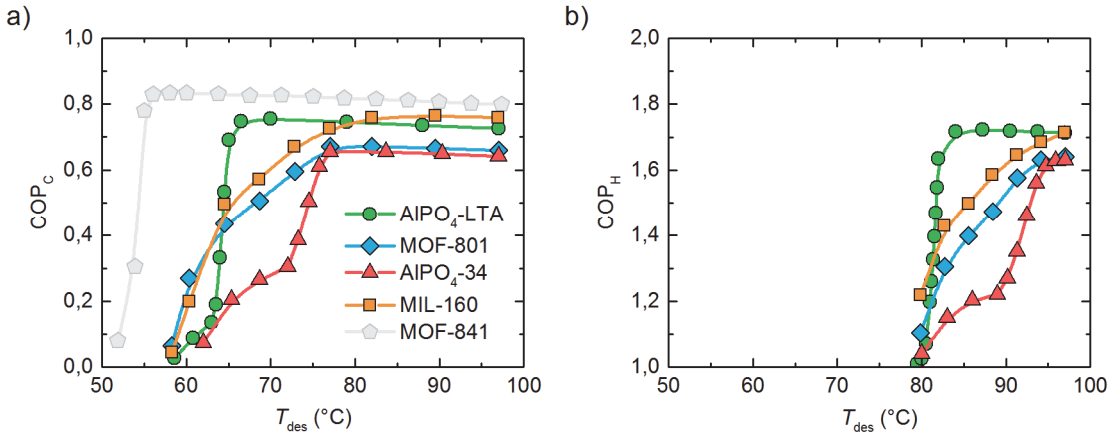


Slika 4.22: (a) Prečrpana toplota iz uparjalnika kot funkcija temperaturne razlike med kondenzatorjem in uparjalnikom ter (b) kapaciteta shranjevanja toplote za izbrane materiale. Oba grafa sta normirana na enoto prostornine suhega materiala in veljata za en termodinamski cikel. Pri črpanju toplote smo spreminjali izparilno temperaturo ob konstantnih $T_{con} = 30$ °C in $T_{\mathrm{des}} = 100$ °C.

Na podlagi vodnih sorpcijskih izoterm lahko izračunamo tudi izkoristke delovanja sorpcijske toplotne črpalke za primer hlajenja ($\mathrm{COP_C}$) in ogrevanja ($\mathrm{COP_H}$). Pri tem za kondenzacijsko in izparilno temperaturo termodinamskega cikla vzamemo vrednosti, ki jih uporabljajo v literaturi (za ogrevanje $T_{\mathrm{ev}} = 15$ °C, $T_{\mathrm{con}} = 45$ °C; za hlajenje $T_{\mathrm{ev}} = 5$ °C, $T_{\mathrm{con}} = 30$ °C),[55,132] in zrišemo odvisnost izkoristka od desorpcijske temperature. Izkoristek za hlajenje nam pove, kakšen bo delež prečrpane toplote glede na toploto, ki jo uporabimo za regeneracijo materiala, in se giblje med 0 in 1. Ta izkoristek ni preveč pomemben, saj lahko primanjkljaj visokotemperaturne toplote nadomestimo z večjo površino sončnih kolektorjev. Pri ogrevanju je uporabna tako adsorpcijska kot tudi kondenzacijska toplota, izkoristek naprave pa nam pove, za kakšen faktor z AdHP napravo povečamo (na račun črpanja nizkotemperaturne toplote iz zemeljskega kolektorja) visokotemperaturno vhodno toploto (npr. odvečno toploto iz industrije). Tipično se vrednosti $\mathrm{COP_H}$ gibljejo med 1 in 2. S količino vhodne toplote smo običajno



Slika 4.23: (a) Karakteristične krivulje, izračunane iz vodnih sorpcijskih izoterm pri 30 °C in (b) adsorpcijske entalpije (na mol vode) v odvisnosti od adsorbirane količine.

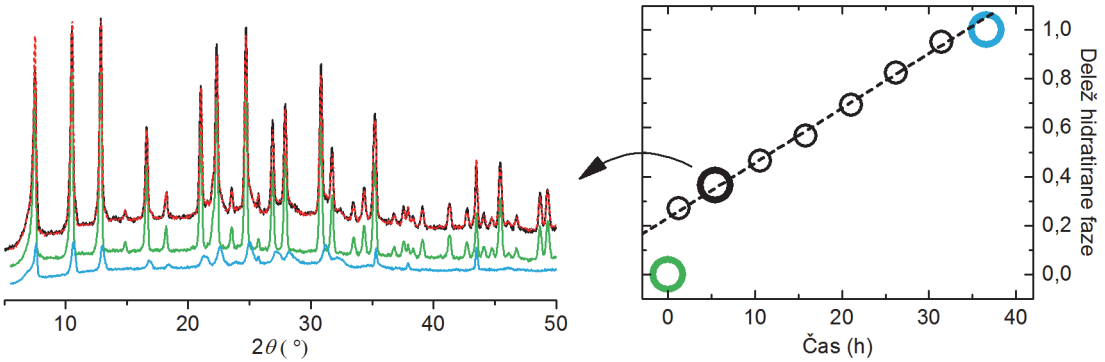


Slika 4.24: Izkoristek AdHP za primer (a) hlajenja ($T_{ev} = 5$ °C, $T_{ads} = 30$ °C) in (b) ogrevanja ($T_{ev} = 15$ °C, $T_{ads} = 45$ °C). Ker MOF-841 deluje zgolj pri temperaturni razliki 20 °C, smo pri izračunu njegovega COP_C vzeli $T_{ev} = 10$ °C. Pri ogrevanju ta korak ni smiselen (temperatura zemljine ne presega 15 °C), zato MOF-841 ni primeren material in smo izračun COP_H izpustili.

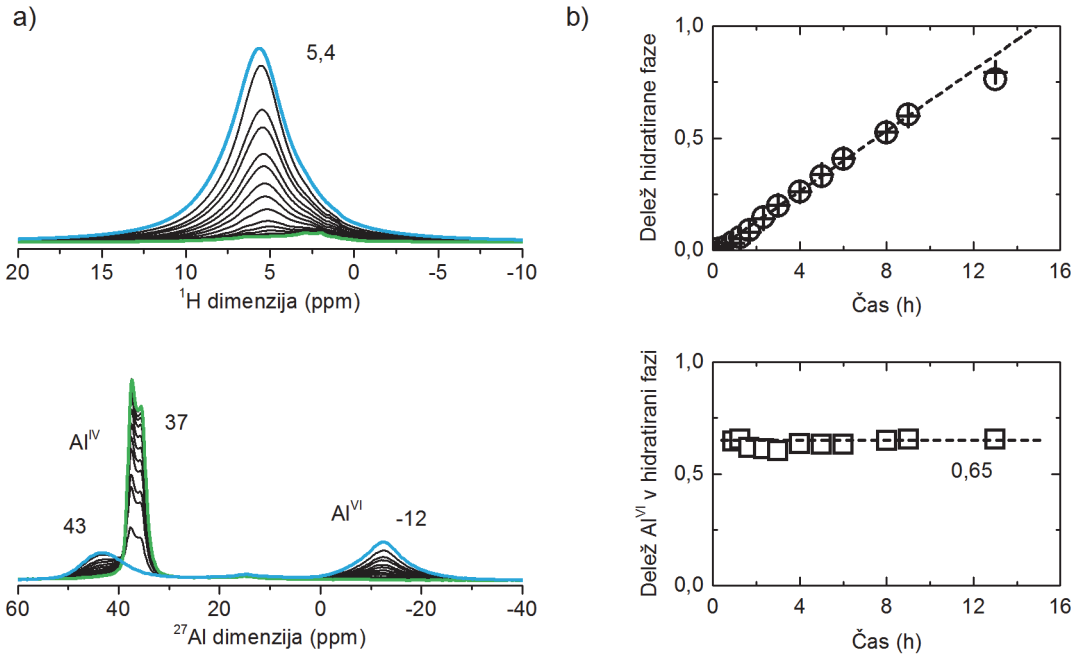
omejeni, zato je pri teh napravah zaželjen čim višji izkoristek. Primerjava izkoristkov najobetavnejših materialov s tega področja razkrije, da se najvišje vrednosti med materiali ne razlikujejo veliko (Slika 4.24). Največja prednost $AlPO_4$-LTA pred ostalimi pa je učinkovito delovanje naprave pri 10–15 °C nižji desorpcijski temperaturi. Za ugoden COP_C mora biti razlika med izparilno entalpijo vode in adsorpcijsko entalpijo čim manjša, medtem ko je pri ogrevanju ravno obratno. Toda potrebno je izbrati kompromis – visoka adsorpcijska entalpija običajno zahteva višjo temperaturo za regeneracijo materiala.

4.2.4.4 Razumevanje hidratacije $AlPO_4$-LTA

Pri iskanju boljših materialov za shranjevanje in črpanje toplote pa ne zadošča zgolj poznavanje strukture in sorpcijskih karakteristik najboljšega med njimi, $AlPO_4$-LTA, ampak bi si želeli visoke zmogljivosti razumeti tudi na mikroskopskem nivoju. To nam

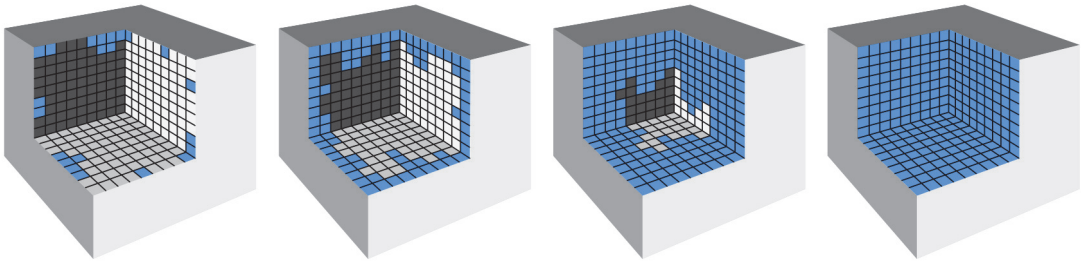


Slika 4.25: Rentgenska uklonska slika delno hidratiranega $AlPO_4$-LTA (črna) je vsota uklonskih slik hidratirane (modra) in dehidratirane (zelena) faze v ustreznem razmerju. Delež hidratirane faze narašča linearno s časom izpostavljenosti zraku s 30 % vlažnostjo.



Slika 4.26: (a) ^{1}H in ^{27}Al MAS NMR spektri suhega (zelena), delno hidratiranega (črna) in popolnoma hidratiranega (modra) $AlPO_4$-LTA. (b) Delež hidratirane faze v odvisnosti od časa izpostavljenosti vzorca 98 % vlažnosti, ki smo ga določili s fitanjem ^{1}H MAS (krogci) in ^{27}Al MAS (križci) spektrov z vsoto spektrov popolnoma hidratiranega in suhega vzorca. Delež 6-štev no koordiniranega aluminija v hidratirani fazi ostane nespremenjen.

lahko uspe s kombinacijo uklonskih in spektroskopskih metod XRD in NMR. Razširitev uklonskih vrhov med hidratacijo, ki je prikazana na Sliki 4.18a, je posledica delne neurejenosti strukture. Široko ozadje, katerega intenziteta se s časom izpostavljenosti vzorca vlagi povečuje, je pokazatelj, da molekule vode v kletkah ne tvorijo reda dolgega dosega, ampak se njihova ureditev od kletke do kletke razlikuje. Interakcija med vodo in aluminijem povzroči majhne spremembe v geometriji ogrodja, ki se opazijo kot razširitve obstoječih uklonskih vrhov. Pri tem je zanimivo, da so uklonski vzorci delno hidratiranega vzorca natanko vsota dveh posameznih faz, nehidratirane in hidratirane, delež slednje pa po začetnem skoku linearno narašča s časom (Slika 4.25). Do enakega sklepa nas privede analiza ^{1}H in ^{27}Al MAS NMR spektrov (Slika 4.26). Položaji in oblike spektrov so namreč med hidratacijo nespremenjeni. V ^{1}H spektru se pri 5,4 ppm pojavi vrh, ki pripada molekulam vode v porah materiala, njegova intenziteta pa se s časom zaradi izpostavljenosti vzorca zunanji vlagi povečuje. Še bolj zgovoren je ^{27}Al MAS NMR, s katerim smo najprej pomerili le 4-štev no koordinirani aluminijev vrh pri 37 ppm, ki ima zaradi urejenosti ogrodja zelo lepo definirano kvadrupolno obliko. Med hidratacijo vzorca sta se pojavila dva dodatna vrhova, eden pripada 4-štev no koordiniranim, drugi pa 6-štev no koordiniranim aluminijem. Njuna položaja sta enaka kot položaji dodatnih vrhov v hidratirani fazi sintetiziranega $AlPO_4$-LTA (43 ppm in -12 ppm), kar potrjuje našo hipotezo o težnji D4R enot k podobni deformaciji ogrodja tudi v kalciniranem materialu. Intenziteta ^{1}H spektra se s časom izpostavljenosti vlažnemu okolju veča enako hitro, kot se povečuje delež aluminija v hidratirani fazi (Slika 4.26b). Ob tem, da je razmerje med 6- in 4-štev no koordiniranim aluminijem v hidratirani fazi vseskozi nespremenjeno (~2:1), pridemo do pomembne ugotovitve, da hidratacija $AlPO_4$-LTA sledi



Slika 4.27: Shematski prikaz poteka hidratacije v kristalu $AlPO_4$-LTA. Hidratacija poteka od delno hidratiranega (levo) do popolnoma hidratiranega (desno) materiala v diskretnih korakih. Vsaka pora se hidratira hipoma in v celoti.

preprostemu eno-stopenjskemu mehanizmu. Vsaka osnovna enota se hipoma in v celoti hidratira, brez predhodnega nalaganja na površino ali večkratnega spreminjanja razporeditve molekul znotraj kletk. Če povzamemo z drugimi besedami: koordinacije molekul vode na aluminije in absorpcijo preostalih molekul v notranjosti kletke ne moremo zaznati kot dva časovno ločena koraka. Takšen način hidratacije materiala lahko povežemo z difuzijo vode med sosednjimi kletkami oz. med posameznimi kristali. Skupki vode se postopoma pomikajo proti središču kristalov, ob površini pa se tvorijo novi. S tem lahko pojasnimo tudi majhen začetni skok deleža hidratirane faze, ki smo ga opazili pri *in situ* hidrataciji z XRD. Vzorec smo namestili v cilindrični nosilec debeline 2 mm in premera 20 mm, zato je bila na začetku hidratacije vlažnemu zraku izpostavljena velika površina (veliko število praznih kletk). Ravno nasprotno je bilo pri hidrataciji vzorca za NMR meritve, kjer smo vlažili vzorec v odprtem rotorju (premera 1,2 mm in debeline 10 mm) z zelo majhno izpostavljeno površino. Delež hidratirane faze je v tem primeru naraščal linearno že od najkrajših časov dalje. Hidratacija enega kristala je nazorneje predstavljena na Sliki 4.27.

S kvantnimi izračuni si lahko pomagamo pri razumevanju razlik med mehanizmi hidratacije v aluminofosfatih in MOFih, ki imajo tako zelo različne oblike vodnih sorpcijskih izoterm. DFT izračune smo izvedli predvsem na dveh predstavnikih obeh skupin, $AlPO_4$-34 in MIL-160, saj se da njune strukture za posamezne faze (dehidratirano, delno hidratirano in popolnoma hidratirano) eksperimentalno dobro ločiti. Kot smo ugotovili v poglavju 4.1, obstajajo tri različne hidratirane faze $AlPO_4$-34. Osredotočili se bomo na prvo izmed njih (faza I), saj mehanizem hidratacije/dehidratacije te faze najbolj spominja na mehanizem v $AlPO_4$-LTA (strma izoterma, hipna adsorpcija, koordinacija vode na aluminij). V tej fazi sta dva od šestih aluminijev 6-števno koordinirana zaradi štirih pripetih molekul vode, v notranjosti kabazitne kletke pa se tvori skupek šestih molekul, ki so med sabo povezane z močnimi vodikovimi vezmi. Pri tem je ogrodje močno deformirano v primerjavi s suhim $AlPO_4$-34. Zanimalo nas je, ali deformacijo povzroči izključno koordinacija vode na aluminij ali pri tem sodeluje tudi skupek molekul vode. Zato smo iz strukture odstranili molekule iz notranjosti kletke ter naredili geometrijsko optimizacijo. Struktura ogrodja je po optimizaciji ostala nespremenjena, zato sklepamo, da je sprememba Al-O-P kotov ob koordinaciji aluminija ($\sim 110° \rightarrow \sim 90°$) posledica izključno vezave dveh molekul vode na vsakega od dveh aluminijev in ne formacije skupkov znotraj kabazitnih kletk. Ko smo odstranili še pripete molekule vode in ponovili geometrijsko optimizacijo, se je struktura po pričakovanju sprostila nazaj v nedeformirano, z visoko simetrijo. Zanimiva je primerjava vezavne energije, normirane na molekulo vode, za vse optimizirane strukture. Ko je v kletki 10 molekul vode (torej tik po skoku v izotermi), je izračunana vezavna energija 67 kJ/mol.

Če deformirano ogrodje vsebuje zgolj štiri vezane molekule, je ta vrednost nižja, 49 kJ/mol, in v primeru le ene vezane molekule (5-števno koordinirani aluminij) 14 kJ/mol. S kratkim razmislekom pridemo do sledečega zaključka: ko je kemijski potencial vodne pare dovolj velik, da se voda veže na aluminije, postane ogrodje bolj hidrofilno, kar je razvidno iz precej višje vezavne energije za molekule vode v notranjosti kletk. Torej takoj, ko se spremeni koordinacija aluminija v kabazitni kletki ($Al^{IV} \rightarrow Al^{VI}$), dodatne molekule vode raje zapolnijo to kletko, kot pa da bi se koordinirale na aluminij v sosednjih kletkah. Zato je tudi smiselno, da se zadnji dve od dvanajstih molekul vode (izvor 5- oz. '4+1'-števno koordiniranih aluminijev) absorbirata šele tedaj, ko so vse celice v kristalu zapolnjene z desetimi molekulami na posamezno kabazitno kletko, saj je njuna vezavna energija najnižja. Ta opis je povsem smiseln tudi za razlago hidratacije $AlPO_4$-LTA, kjer prav tako pride do deformacije ogrodja zaradi vezave vode na 6-števno koordinirane aluminijeve atome. Zaradi zmanjšanega reda dolgega dosega (razširitve uklonskih vrhov) ni kvantitativnih eksperimentalnih podatkov in v tem trenutku ni mogoče natančneje opisati deformacij $AlPO_4$-LTA ogrodja, lahko pa na podlagi NMR meritev z gotovostjo potrdimo njihov pojav.

V kovinsko-organskih poroznih materialih je mehanizem hidratacije drugačen. V MIL-160 se prve molekule pripnejo z dvema vodikovima vezema na hidroksilne skupine v ogrodju in mostovne Al-O-C kisike z vezavno energijo 55 kJ/mol. Pri tem ne pride do spremembe strukture ogrodja. Vezavne energije za naslednje molekule vode so nižje, zato pride do zapolnjenja por le, če rahlo povečamo kemijski potencial vodne pare (tj. tlak). To je tudi glavni razlog, da v MOFih izoterme niso tako strme. Enak mehanizem velja tudi v primeru MOF-801.

4.2.5 Zaključki

Mikroporozni aluminofosfat $AlPO_4$-LTA se je v primerjalni študiji sorpcije vode, kjer smo obravnavali najobetavnejše materiale za črpanje in shranjevanje toplote, odrezal najbolje in velja za najprimernejšega na tem področju uporabe. Material absorbira veliko količino vode v zelo ozkem območju relativnih tlakov. Sprememba koordinacije aluminijev ob adsorpciji vode namreč povzroči deformacijo ogrodja, ki postane bolj hidrofilno, zato se v notranjosti kletk preferenčno tvorijo skupki molekul vode, povezani z vodikovimi vezmi. Kljub temu aluminijevi atomi ne predstavljajo močnih adsorpcijskih mest. Vezavna energija vode je ravno pravšnja, da so desorpcijske temperature zelo nizke in za regeneracijo materiala omogočajo uporabo povsem običajnih sončnih kolektorjev tudi v manj obsijanih regijah. Eden izmed ključnih korakov naše študije je bila uspešna kalcinacija materiala. Neurejenih deformacij ogrodja, ki nastanejo kot posledica adsorpcije vode, očitno v predhodnih študijah niso pričakovali, zato je skoraj dvajset let veljalo prepričanje, da $AlPO_4$-LTA nima stabilnega ogrodja in se le-to ob kalcinaciji poruši. Podroben NMR vpogled v sintetizirani material je razkril veliko težnjo D4R enot k deformacijam, visokotemperaturni XRD pa visoko termično stabilnost ogrodja (do 900 °C). V literaturi se je namreč dolgo ugibalo, da je prava pot do uspešne kalcinacije nizka temperatura (400–500 °C), ki ne poškoduje strukture ogrodja, toda pri tej temperaturi molekule kriptofiksa zgolj razpadejo na manjše komponente (saje), ki po kalcinaciji ostanejo ujete v kletkah. Takšen material z delno zapolnjenimi kletkami je seveda mnogo slabši. Podobnost izoterm med mikroporoznimi aluminofosfati, ki so strme in stopničaste, najverjetneje izvira iz enakega mehanizma sorpcije vode. Mehanizem smo razložili na primeru $AlPO_4$-34. $AlPO_4$-LTA se je izkazal za primernejšega od $AlPO_4$-34 predvsem zaradi večje količine absorbirane vode, ki je posledica večje poroznosti oz. večjih kletk. Sodeč po tem bi se nadaljnje raziskave morale osredotočiti na iskanje novih mikroporoznih aluminofosfatov s še večjimi strukturnimi enotami.

4.3 Razporeditev linkerjev v ML-DUT-5[4]

4.3.1 Kratek uvod

Ključna prednost kovinsko-organskih poroznih materialov pred ostalimi poroznimi materiali je raznolikost njihovih ogrodij. Strukturne gradnike – kovinske centre in organske linkerje – lahko zamenjamo z drugimi in že imamo nov material s spremenjenimi lastnostmi. Linkerji so lahko funkcionalizirani z mnogo različnimi funkcionalnimi skupinami (npr. -OH, -NH_3, -CH_3, ipd.), ki vplivajo na sorpcijske lastnosti in selektivnost. V zadnjem času se vse več pozornosti namenja MOFom, ki vsebujejo po več različnih linkerjev v istem ogrodju (multi-linker MOFi oz. ML-MOFi). Deng in sodelavci so pripravili serijo takšnih z mešanjem različnih tereftalnih kislin, ki so imele na obročih pripete funkcionalne skupine H, NH_2, Br, Cl, NO_2, $(CH_3)_2$, C_4H_4, $(OC_3H_5)_2$ ter $(OC_7H_7)_2$, v različnih medsebojnih razmerjih.[136] Uspelo jim je sintetizirati kar 18 različnih ML-MOFov, ki so bili izostrukturni z MOF-5. Pokazali so, da razporeditev linkerjev v kristalu pomembno vpliva na selektivnost materiala za adsorpcijo plinov. Izmenična razporeditev dveh linkerjev v kristalu je pripomogla k štirikrat boljši selektivnosti materiala za CO_2 proti CO, kot jo je imel material, v katerem sta linkerja tvorila velike domene.

MOFi veliko obetajo tudi na področju shranjevanja energije in uporabe v adsorpcijskih toplotnih črpalkah.[55,115,132,137] Z mešanjem različnih linkerjev bi lahko izboljšali njihovo hidrotermalno stabilnost kot tudi spreminjali moč interakcij med ogrodjem in vodo, kar bi neposredno vplivalo na obliko vodnih izoterm. Na ta način bi torej lahko pripravili material, ki bi bil najprimernejši za določeno uporabo. Razporeditvi linkerjev v ML-MOFih pogosto posvečamo premalo pozornosti. Običajen postsintetski pristop je merjenje ^{13}C in ^{1}H spektrov, na podlagi katerih le potrdimo ali ovržemo uspešno vgradnjo posameznih linkerjev v ogrodje.[138] V prej omenjeni raziskavi so se problema razporeditve lotili tako, da so velike kristale ML-MOF-5 razrezali na manjše segmente, jih raztopili v devterijevem kloridu in pomerili protonske NMR spektre za vsak segment posebej. Ker je bilo razmerje intenzitet v vseh segmentih enako, so sklepali na enakomerno razporeditev linkerjev v kristalu in ovrgli možnost tvorbe večjih domen. Precej bolj dodelana študija je sledila tri leta kasneje, prav tako na kristalih ML-MOF-5. Kong in sodelavci so izotopsko obogatili vzorce z jedri ^{15}N in izvedli $\{^{15}N\}^{13}C$ REDOR NMR meritve, ki so podale informacijo o povprečnih razdaljah med različnimi linkerji.[139] S pomočjo Monte Carlo simulacij so zgradili več modelov z različnimi razporeditvami linkerjev, na podlagi katerih so izračunali REDOR krivulje. Iz ujemanja izmerjenih in izračunanih krivulj so ugotovili, ali je prišlo do tvorbe velikih/malih domen s posameznimi linkerji, do striktno izmenične razporeditve linkerjev ali do naključne razporeditve linkerjev po kristalu. Njihov pristop se je izkazal za zelo zmogljivega, edini pomanjkljivosti sta potreba po predhodni obogatitvi vzorcev ter časovna zahtevnost meritev in simulacij.

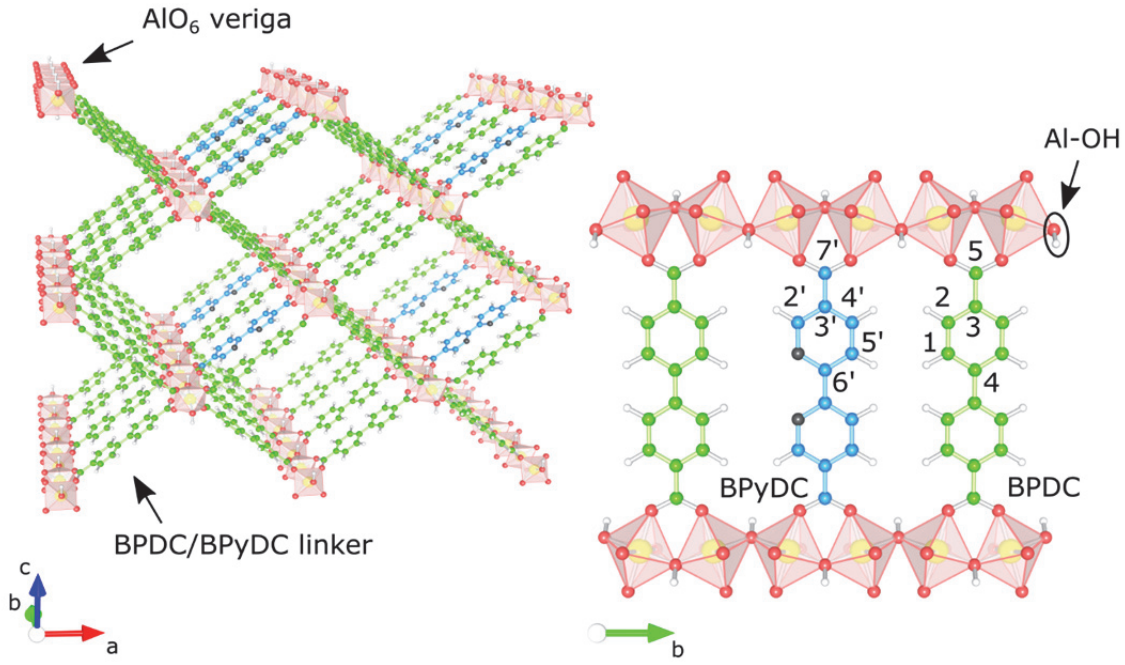
Ker razporeditev vgrajenih linkerjev igra zelo pomembno vlogo pri makroskopskih lastnostih materiala, trenutni pristopi pa so časovno in finančno zelo potratni, smo razvili nov pristop k reševanju tega problema. Razporeditve linkerjev ni mogoče študirati z uklonskimi tehnikami, saj so materiali z različnimi linkerji med sabo izostrukturni, linkerji pa preveč podobni. Primerne pa so metode, s katerimi opazujemo lokalno okolico,

[4] Povzeto po Krajnc A, Kos T, Zabukovec Logar N in Mali G. A Simple NMR-Based Method for Studying the Spatial Distribution of Linkers within Mixed-Linker Metal-Organic Frameworks. Angew. Chemie Int. Ed. 2015;54(36):10535-10538.[164]

kot sta denimo EXAFS (ang. Extended X-ray Absorption Fine Structure) in NMR. Vendar smo pri prvi metodi omejeni na opazovanje okolice težjih elementov (v MOFih so to kovinski centri) in na zelo kratke razdalje okoli njih (prvo in drugo koordinacijsko sfero). Razdalje med sosednjimi linkerji so precej daljše, zato EXAFS ni dobra izbira. Ravno nasprotno lahko z NMR detektiramo sklopitve tudi med bolj oddaljenimi jedri, pri tem pa nismo omejeni z njihovo maso. Naš pristop temelji na meritvah hitrosti prenosa polarizacije med gradniki materiala. Za prenos izkoriščamo protonsko spinsko difuzijo. Meritev spinske difuzije se v znanosti pogosto uporablja za kvalitativno določanje bližin posameznih kristalografsko-neekvivalentnih jeder istega tipa,[140,141] le redki pa so kvantitativni poskusi opisa tega pojava.[142–144] Naš pristop smo preizkusili za določanje razporeditve različnih linkerjev v kovinsko-organskem poroznem materialu ML-DUT-5.

4.3.2 Struktura ogrodja

Kovinsko-organski porozni material DUT-5 so prvič pripravili v skupini Irene Senkovske na dresdenski univerzi za tehnologijo leta 2009.[145] Njegovo ogrodje je sestavljeno iz verig AlO_6 oktaedrov, ki so med sabo povezane prek bifenil-dikarboksilnih (BPDC) linkerjev. Topologija ogrodja je enaka kot v bolj znanem MIL-53 (ortorombska simetrija)[146], le da so v slednjem kovinski centri povezani prek tereftalnih linkerjev. Pri pripravi ML-DUT-5 smo del BPDC linkerjev zamenjali z bipiridil-dikarboksilnimi (BPyDC). Linkerja se med sabo razlikujeta le v prvem mestu aromatskega obroča; C1-H1 par iz BPDC je zamenjan z N v BPyDC (Slika 4.28). Z uklonom rentgenskih žarkov smo potrdili, da sta DUT-5 in ML-DUT-5 zares izostrukturna, iz dušikove adsorpcijske izoterme pa, da v porah ML-DUT-5 ni ujetih sinteznih reaktantov. Morebitne ostanke BPDC in BPyDC kislin bi opazili tudi na podlagi analize ^{13}C NMR spektra.



Slika 4.28: Struktura ogrodja ML-DUT-5 ter oznake ogljikovih atomov, ki jih bomo uporabili v nadaljnjem opisu. Vodiki nosijo enako številko kot ogljiki, na katere so pripeti (npr. vodik, pripet na C1, je označen s H1).

4.3.3 Eksperimentalne podrobnosti

4.3.3.1 Priprava materialov

Pri pripravi ML-DUT-5 smo sledili postopkom, opisanim za sintezo eno-linkerskega materiala DUT-5[145]. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (10,4 mmol) smo raztopili v 250 mL DMF (*N*,*N*-dimetilformamid), dodali zmes H_2BPDC (4,4'-bifenildikarboksilna kislina; 6,81 mmol) in H_2BPyDC (2,2'-bipiridin-5,5'-dikarbokislna kislina; 1,23 mmol) ter mešali 10 min pri sobni temperaturi. Kristalizacija je potekala 24 ur pri 120 °C v steklenem reaktorju, nakar smo produkt (bel prah) odfiltrirali, ga sprali s 30 mL DMF in 16 ur sušili na zraku.

4.3.3.2 NMR spektroskopija

Vse spektre smo posneli na 600 MHz Varianovem NMR spektrometru, opremljenem s 3,2 mm Varianovo sondo. V kolikor ni posebej podano, smo vzorce vrteli s frekvenco 20 kHz. Larmorjevi frekvenci jeder ^{1}H in ^{13}C sta bili 599,72 in 150,82 MHz. Pri meritvah spektrov protonov smo uporabili sunek $\pi/2$ dolžine 2,3 µs, časovni premor pred vsako izmed 2000 ponovitev pa je bil 5 s. Ogljikove spektre smo snemali pri vrtenju vzorca s frekvenco 16 kHz. Najprej smo vzbudili protone s sunkom dolžine 2 µs, nato pa prenesli polarizacijo na ogljike s 5 ms dolgim CP blokom.[147] Med zajemom signala smo protone heteronuklearno razklapljali z močnimi sunki.[148–150] Frekvenčni skali ogljikovih in vodikovih spektrov sta podani relativno glede na premik referenčnega signala tetrametilsilana (TMS). Za meritev dvodimenzionalnega ^{1}H-^{13}C CP-HETCOR spektra smo uporabili enake parametre kot pri CPMAS, le da smo pred CP blok vrinili evolucijski čas t_1. Zajeli smo 24 spektrov s spreminjanjem časa t_1, za vsak spekter pa naredili 34.000 ponovitev. Pri meritvi ^{1}H-^{13}C LG-HETCOR[151] smo zajeli 30 spektrov s 50.000 ponovitvami. Spektralna širina v indirektni dimenziji je bila vselej enaka frekvenci vrtenja. Bližnje korelacije med protoni smo preverili z ^{1}H-^{1}H DQ-SQ BABA[88] meritvijo. Za vzbuditev dvojne kvantne koherence smo uporabili en cikel BABA. Premor pred zajemom signala je bil 250 µs. S spreminjanjem evolucijskega časa smo zajeli 160 spektrov, vsakega s 64 ponovitvami. Ključni del te raziskave so bile meritve ^{1}H spinske difuzije. Posneli smo 29 dvodimenzionalnih spektrov z različnimi mešalnimi časi τ_{mix} (od 0 do 6,4 ms), vsak izmed njih pa je bil sestavljen iz 60 spektrov, pomerjenih pri različnih evolucijskih časih t_1, in s 64 ponovitvami. Med mešalnim delom smo uporabili π sunke (RFDR)[152–154] ter s tem preprečili izpovprečenje dipolne sklopitve med protoni zaradi MAS. Pri meritvi ^{27}Al-^{1}H HETCOR spektra smo pred prenosom polarizacije vzbudili aluminijeva jedra s selektivnim $\pi/2$ sunkom dolžine 10 µs. Po preteku evolucijskega časa je sledil 1,2 ms dolg CP blok, kjer smo uporabili šibke moči. Zajeli smo 20 spektrov s 6000 ponovitvami in 0,5 s dolgimi premori. ^{27}Al Larmorjeva frekvenca je bila 156,25 MHz, frekvenčno skalo pa smo umerili relativno na resonančno frekvenco signala 1 M $Al(NO_3)_3$.

4.3.3.3 Uklon rentgenskih žarkov

Praškovno uklonsko sliko rentgenskih žarkov smo pomerili na PANalytical X'Pert PRO visokoločljivem difraktometru z Cu Kα1 sevanjem ($\lambda = 1{,}5406$ Å) v območju kotov $5{,}0° \leq 2\theta \leq 40°$ in korakom 0,016°, za zajem pa smo uporabili 100-kanalni detektor X'Celerator.

4.3.3.4 Elementna analiza

Elementno analizo (C, H, N) aktiviranega vzorca smo naredili z elementnim analizatorjem PerkinElmer (model 2400, serija II). Za natančno določitev razmerja

BPyDC/BPDC je bilo potrebno upoštevati tudi ostanke topila DMF, ujetega v porah po aktivaciji. Rezultati elementne analize so pokazali, da je delež BPyDC linkerja v ogrodju ML-DUT-5 0,12 ± 0,02 (utežni deleži: w(C) = 51,3 %; w(H) = 3,3 %; w(N) = 1,7 %).

4.3.3.5 Sorpcijska analiza

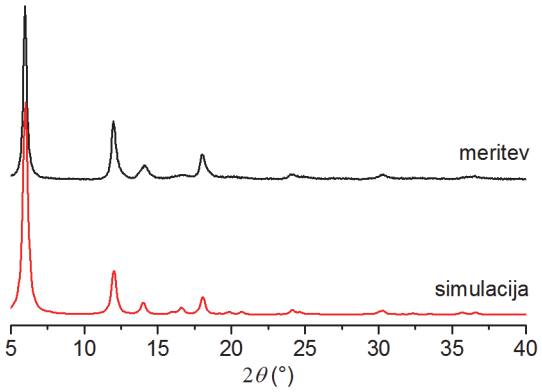
Dušikovo sorpcijsko izotermo smo pomerili z analizatorjem ASAP 2020 (Micromeritics) pri 77 K. Specifično površino ML-DUT-5 smo določili z Brunauer-Emmett-Tellerjevo (BET) metodo[155] in znaša 1746 m^2/g, kar je primerljivo z DUT-5, kjer je specifična površina enaka 1613 m^2/g[145]. V porah materiala je torej količina nečistoč zanemarljivo majhna.

4.3.3.6 Kvantno-mehanski izračuni

^{1}H in ^{13}C kemijske premike smo izračunali za dva izostrukturna modela DUT-5, eden je bil sestavljen samo iz BPDC linkerjev, drugi pa le iz BPyDC linkerjev. Strukturne podatke za DUT-5(BPDC) smo dobili iz literature[145], model za DUT-5(BPyDC) pa smo sestavili tako, da smo C1-H1 par zamenjali z N. Za računanje iz prvih principov smo uporabili teorijo gostotnega funkcionala v generaliziranem gradientnem približku Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE)[100] z bazo ravnih valov in ultramehkimi psevdopotenciali, kakor je implementirano v kodi CASTEP[156]. Omejitev energij ravnih valov je bila 700 eV, za vzorčenje recipročnega prostora pa smo izbrali mrežo 2×6×2 točk v k-prostoru. Izvedli smo DFT geometrijsko optimizacijo parametrov osnovne celice in položajev atomov obeh strukturnih modelov. Konvergenčne vrednosti geometrijske optimizacije so bile $5 \cdot 10^{-6}$ eV/atom za spremembo energije, 0,01 eV/Å za sile, 0,02 GPa za napetosti in $5 \cdot 10^{-4}$ Å za premike atomov. Za izračun NMR opazljivk smo uporabili metodo GIPAW[102,157], ki je implementirana kot NMR modul za CASTEP. Rezultat izračunov so bili parametri kemijskega senčenja, iz katerih smo izračunali izotropne kemijske premike po relaciji $\delta^{\mathrm{iso}}_{\mathrm{calc}} = \sigma^{\mathrm{iso}}_{\mathrm{ref}} - \sigma^{\mathrm{iso}}_{\mathrm{calc}}$, pri čemer smo vrednost referenčnega izotropnega senčenja, $\sigma^{\mathrm{iso}}_{\mathrm{ref}}$, določili na podlagi najboljšega ujemanja med izračunanimi in izmerjenimi kemijskimi premiki. V našem primeru sta to bili vrednosti $\sigma^{\mathrm{iso}}_{\mathrm{ref}}(^{13}\mathrm{C}) = 168{,}0$ ppm in $\sigma^{\mathrm{iso}}_{\mathrm{ref}}(^{1}\mathrm{H}) = 30{,}5$ ppm.

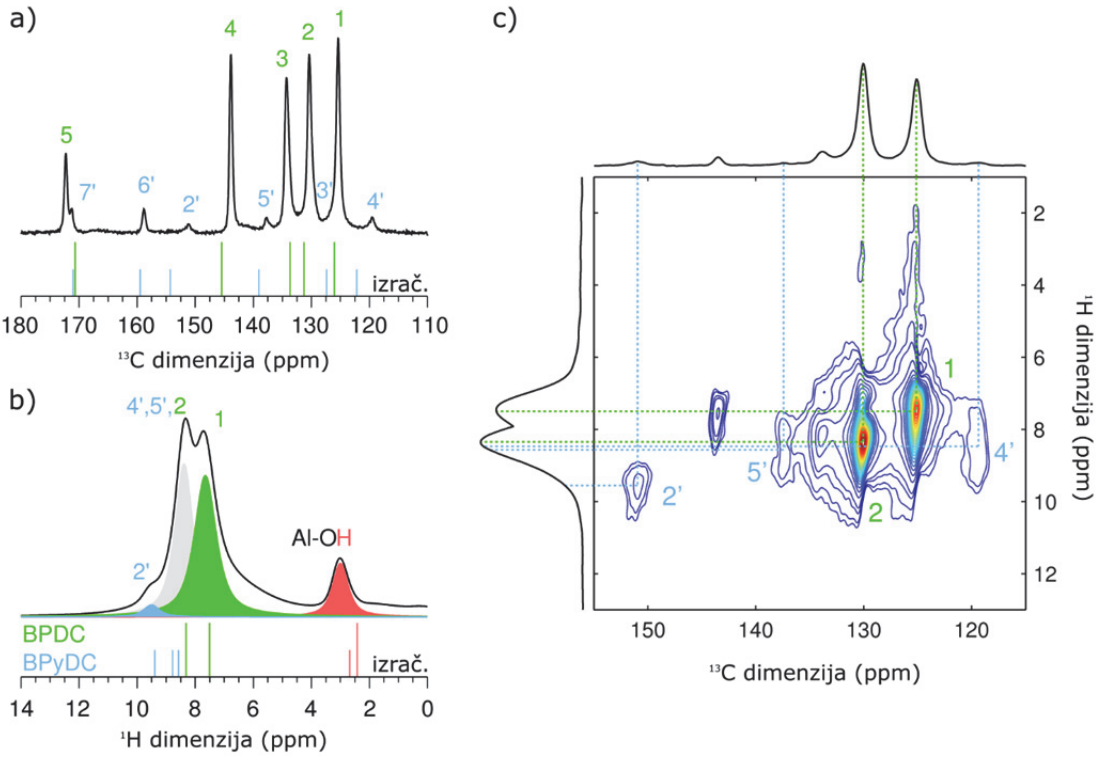
4.3.4 Rezultati in diskusija

Pristop, ki ga predlagamo za hitro in enostavno ugotavljanje razporeditev vgrajenih linkerjev v kovinsko-organskih poroznih materialih, temelji na opazovanju časovnega poteka prenosa polarizacije med protoni s spinsko difuzijo. Zelo pomembna je dobra asignacija ^{1}H spektra, pri čemer si želimo razločiti vsaj dva vrhova – enega, ki pripada le vodikom prvega linkerja, in enega, ki pripada le vodikom drugega linkerja. Gradniki organskih linkerjev pa so poleg protonov še ogljiki, katerih kemijski premiki se raztezajo na precej širši frekvenčni skali. Ker je naravni delež jeder ^{13}C le okrog 1 %, njihovo giromagnetno razmerje pa zelo majhno, je dipolna sklopitev med njimi šibka in ne povzroča razširitve vrhov, zato je ločljivost spektrov običajno dobra. Napoved ^{13}C kemijskega premika je relativno zanesljiva. Na podlagi primerjave položajev vrhov v trdni snovi s položaji črt v tekočinskih spektrih raztopin je mogoče sklepati, za katero kristalografsko mesto gre, še natančnejšo sliko pa nam omogočajo računi kemijskih premikov iz prvih principov.

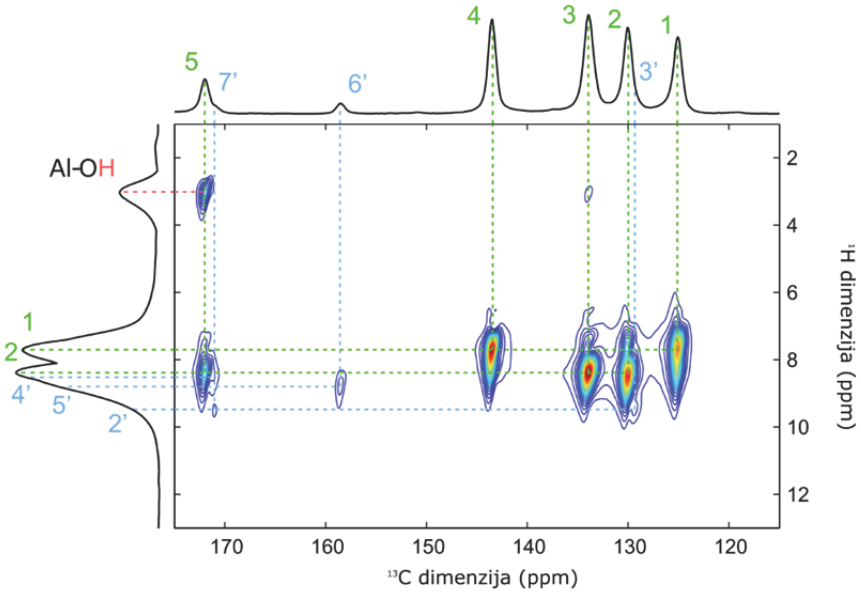


Slika 4.29: Izmerjena (črna) in izračunana (rdeča) rentgenska uklonska slika ML-DUT-5.

Najprej smo preverili uspešnost sinteze poroznega ogrodja ML-DUT-5 z XRD (Slika 4.29) in izpraznjenost por z meritvijo dušikove sorpcijske izoterme, na podlagi katere smo določili specifično površino. Ta ni odstopala od tiste za DUT-5,[145] zato smo se lahko lotili NMR študije, osredotočeni na ogljikov in vodikov spekter ML-DUT-5. V ^{1}H-^{13}C CPMAS spektru razločimo pet močnih in pet šibkih signalov. Prispevki v območju med 120 in 160 ppm pripadajo ogljikovim atomom v aromatskih obročih BPDC in BPyDC linkerjev, dva prekrivajoča se signala pri 172 ppm pa ogljikom v karboksilnih skupinah obeh linkerjev. Ker sta njuni resonanci pri podobnih frekvencah, sta podobni tudi njuni lokalni okolici, iz česar lahko sklepamo, da so se BPyDC molekule zares povezale z verigami AlO_6 oktaedrov v ogrodju na enak način kot BPDC. V ^{1}H MAS spektru ML-DUT-5 razločimo



Slika 4.30: (a) ^{1}H-^{13}C CPMAS, (b) ^{1}H MAS in (c) ^{1}H-^{13}C LG-HETCOR NMR spektri ML-DUT-5. Navpične črte v 1D spektrih označujejo izračunane kemijske premike.

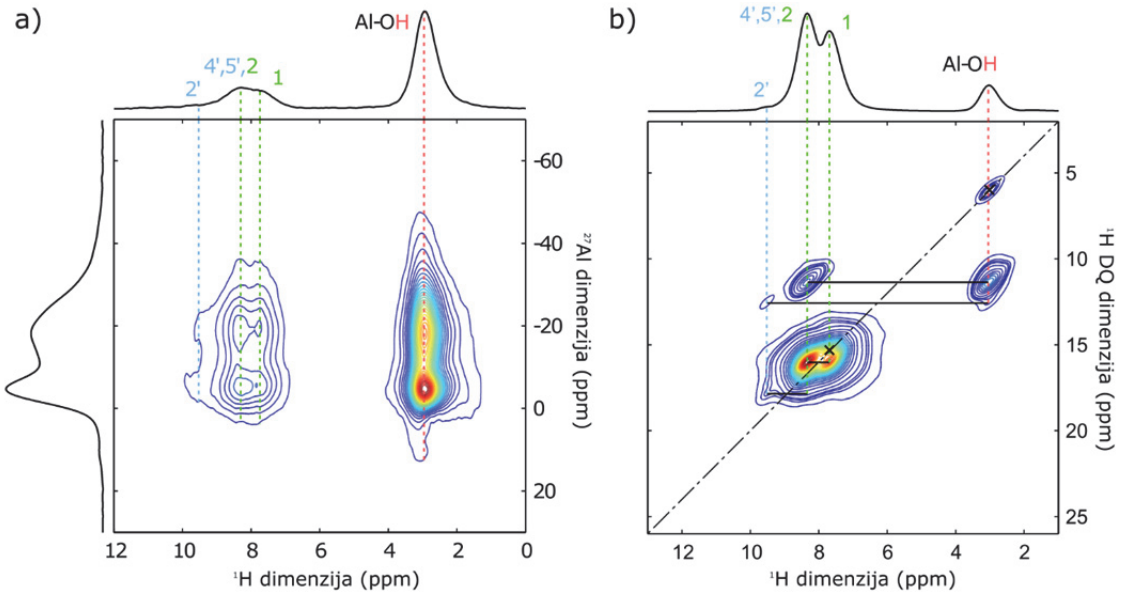


Slika 4.31: ^{1}H-^{13}C CP-HETCOR NMR spekter ML-DUT-5. Polarizacija se prenese tudi med neprotoniranimi ogljiki in protoni v sosednjih CH skupinah. Korelacijski vrhovi potrjujejo pravilno asignacijo ^{13}C in ^{1}H spektrov.

le štiri signale; vrh pri 3,0 ppm pripada mostovnim OH skupinam AlO_6 verig, signala pri 7,7 in 8,4 ppm vodikom v aromatskih obročih BPDC, vrh pri 9,5 ppm pa najverjetneje H2' mestu v BPyDC. Položajev preostalih vodikov iz BPyDC ni mogoče razločiti, lahko le ugibamo, da se nahajajo nekje v območju 8 ± 1 ppm. Točna asignacija ^{1}H spektra je za kasnejše analize spinske difuzije zelo pomembna, zato smo poskusili poiskati položaje preostalih vodikov BPyDC z *ab initio* DFT/GIPAW[102,157] računanjem kemijskih premikov in analizo korelacijskih eksperimentov. Izračunani premiki za ^{13}C so se po pričakovanjih dobro ujemali z izmerjenimi (Slika 4.30a), zanesljivost izračunanih ^{1}H premikov pa je običajno zelo vprašljiva, še posebej kadar število razločenih vrhov močno odstopa od števila kristalografsko različnih mest.[158,159] Dobra asignacija ^{13}C spektra nam je omogočila, da smo lahko z meritvijo korelacij med najbližjimi protoni in ogljiki (LG-HETCOR[151]) zanesljivo določili izotropne kemijske premike vseh protonov v kristalu (Slika 4.30c). Na ta način smo pokazali, da v protonskem spektru ML-DUT-5 razločimo med tremi vrhovi, ki pripadajo le protonom točno določenega kristalografskega mesta v kristalu (Slika 4.30b) – vrh pri 9,5 ppm (modra) pripada H2' iz BPyDC, vrh pri 7,7 ppm (zelena) H1 iz BPDC in vrh pri 3,0 ppm (rdeča) mostovnim OH v AlO_6 verigah.

Asignacijo vrhov podpira tudi razmislek ob ^{1}H-^{13}C CP-HETCOR spektru, kjer dobimo korelacijske vrhove zaradi prenosa polarizacije med protoni in bolj oddaljenimi ogljiki, denimo tistimi na sosednjih, neprotoniranih skupinah (Slika 4.32). Potrdimo lahko, da je ogljiku C6' najbližji proton H5', da sta sosednja protona od karboksilnega ogljika C7' vodika na mestih H2' in H4'. Določili smo lahko tudi kemijski premik za C3', ki ga doslej nismo uspeli razločiti.

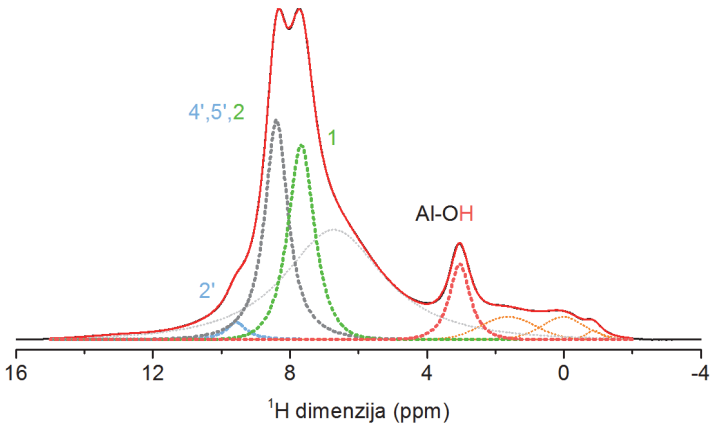
Po uspešni asignaciji protonskega spektra smo s korelacijskim eksperimentom ^{27}Al-^{1}H CP-HETCOR pokazali, da so linkerji zares pripeti na aluminijeva jedra (Slika 4.32a). Po pričakovanjih se je najmočnejši korelacijski vrh pojavil na mestu, ki povezuje protone v OH skupinah s 6-števno koordiniranim aluminijem, polarizacija pa se je z aluminija prenesla tudi do bolj oddaljenih aromatskih vodikov v linkerjih (7,7-9,5 ppm). Pred kvantitativno študijo protonske spinske difuzije smo preverili še bližine med protoni z



Slika 4.32: (a) ^{1}H-^{27}Al CP-HETCOR in (b) ^{1}H-^{1}H DQ-SQ BABA NMR spektra ML-DUT-5. Prvi potrjuje uspešno vgradnjo linkerjev v ogrodje, drugi pa bližino aromatskih vodikov in OH skupin ne glede na tip linkerja. Polne črte povezujejo vrhove sklopljenih neekvivalentnih vodikov, s križci pa so označeni sklopljeni vrhovi kristalografsko ekvivalentnih vodikov.

^{1}H-^{1}H DQ-SQ BABA eksperimentom (Slika 4.32b). Glede na to, da se H4' in H5' prekrivata s H2, težko govorimo o prenosu polarizacije med različnima linkerjema. Vseeno pa nam relativno močan korelacijski vrh med H2' in OH potrdi, da z zamenjavo linkerjev ne vplivamo na kemijski premik vodikov v bližnjih mostovnih OH skupinah. To pa tudi pomeni, da se okolica OH skupin zaradi drugačnega linkerja ne spremeni.

V naslednjem koraku smo preverili delež BPyDC, ki se je vgradil v ogrodje. Pri modeliranju moramo poznati pravo razmerje, elementni analizi pa ne gre povsem zaupati,



Slika 4.33: Posamezni prispevki v ^{1}H MAS NMR spektru ML-DUT-5. Z modro, temno sivo in zeleno črtkano črto so prikazani vrhovi protonov v obeh linkerjih, rdeča črtkana črta označuje prispevek OH skupin, z oranžno in sivo pa so prikazane nečistoče in signal ozadja rotorja.

Tabela 4.5: Asignacija, izotropni kemijski premiki in intenzitete ločenih vrhov ^{1}H MAS NMR spektra.

^{1}H asignacija	δ_{iso} (ppm) ±0,1	Intenziteta ±0,1
OH skupine	3,0	12,5
H1	7,7	39,9
H2+H4'+H5'	8,4	44,4
H2'	9,5	3,2

predvsem zaradi možne prisotnosti nečistoč (npr. DMF). Delež BPyDC smo določili iz razmerij intenzitet H2'/H1, H2'/OH in H1/OH. V Tabeli 4.5 so zbrani rezultati dekonvolucije ^{1}H MAS spektra, izračunani delež BPyDC pa znaša 0,13 ± 0,01.

Med številnimi homonuklearnimi korelacijskimi eksperimenti je za študijo razporeditve različnih linkerjev v ML-DUT-5 primernejši eksperiment, ki za prenos polarizacije med protoni izkorišča spinsko difuzijo, saj nam omogoča vpogled v razdalje med bolj oddaljenimi protoni v kristalu. Na Sliki 4.34a je prikazan ^{1}H-^{1}H spekter spinske difuzije za dolg mešalni čas ($\tau_{\mathrm{mix}} = 6{,}4$ ms). Poleg pričakovanih korelacijskih vrhov H1-H2 in H1,H2-OH je jasno razviden vrh H2'-H1, ki potrjuje prenos polarizacije med BPDC in BPyDC linkerjema v ML-DUT-5. To je neposredni dokaz, da linkerja ne tvorita ločenih kristalov in da je vsaj en del BPyDC premešan med BPDC. Eksperiment spinske difuzije nam ponuja še bogatejši vpogled v strukturo materiala. Hitrost prenosa polarizacije med linkerjema je namreč odvisna od načina njune razporeditve v kristalu. Pri bolj homogeni razporeditvi je primerov, kjer linkerja zasedata sosednji mesti v ogrodju, več, pri tvorbi domen pa manj, zato bo v prvem primeru prenos polarizacije med njimi hitrejši, v drugem pa počasnejši. Za natančnejši vpogled je potrebno pomeriti spektre protonske spinske difuzije pri različnih mešalnih časih.

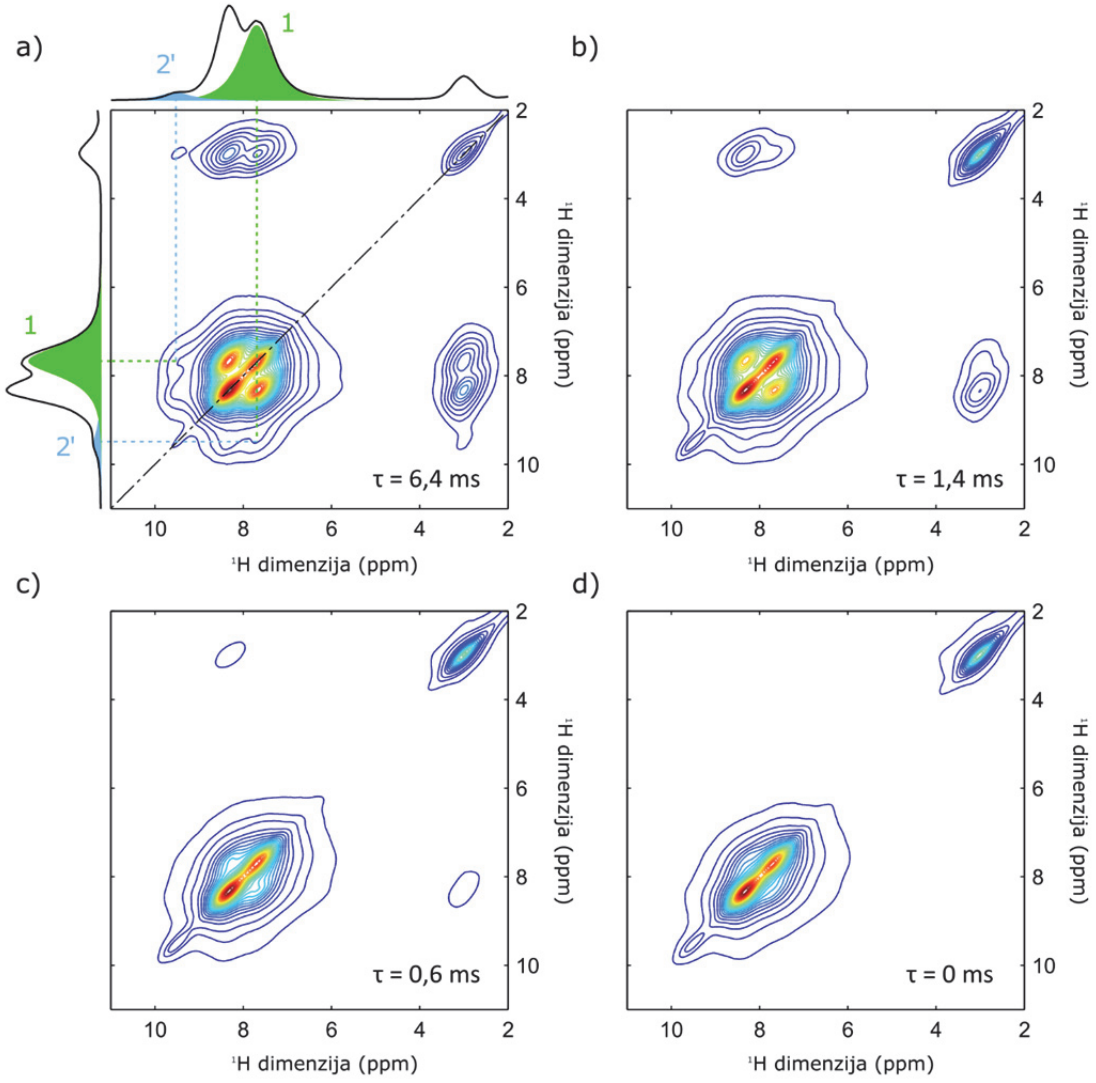
Intenzitete korelacijskih vrhov dvodimenzionalnih spektrov pa lahko tudi izračunamo. Spinska difuzija namreč poteče zaradi močnih dipolnih sklopitev med protoni. Magnituda sklopitve za izoliran spinski par pada z razdaljo (r_{ij}) med spinoma i in j kot

$$\omega_D^{i,j} = \frac{\mu_0 \gamma_H^2 \hbar}{4\pi r_{ij}^3}. \tag{4.1}$$

Opis spinske difuzije iz prvih principov je za sistem z velikim številom spinov izjemno zapleten. K sreči v literaturi najdemo tudi semiempirični opis spinske difuzije.[143,144,160] Analogne prijeme že nekaj časa uporabljajo za opis kemijske izmenjave v tekočinskem NMR.[161] Razvoj longitudinalne magnetizacije $\underline{M}_z$ med mešalnim časom opišemo z

$$\frac{d\underline{M}_z}{dt} = -\left[\underline{\underline{K}} + \underline{\underline{R}}\right](\underline{M}_z - \underline{M}_0), \tag{4.2}$$

kjer je $\underline{M}_0$ ravnovesna polarizacija, $\underline{\underline{R}}$ spin-mrežna relaksacijska matrika in $\underline{\underline{K}}$ matrika kinetičnih konstant, ki fenomenološko opišejo proces izmenjave polarizacije med spinsko difuzijo. $\underline{M}_z$ in $\underline{M}_0$ sta vektorski količini, kjer posamezne komponente pripadajo n različnim protonom v materialu, $\underline{\underline{K}}$ in $\underline{\underline{R}}$ pa sta kvadratni in simetrični matriki dimenzij $n \times n$. Elemente matrike $\underline{\underline{K}}$ izračunamo kot



Slika 4.34: 2D NMR spektri, ki kažejo prenos polarizacije med različnimi H mesti v ML-DUT-5 s spinsko difuzijo pri štirih različnih mešalnih časih: (a) 6,4 ms, (b) 1,4 ms, (c) 0,6 ms in (d) 0 ms.

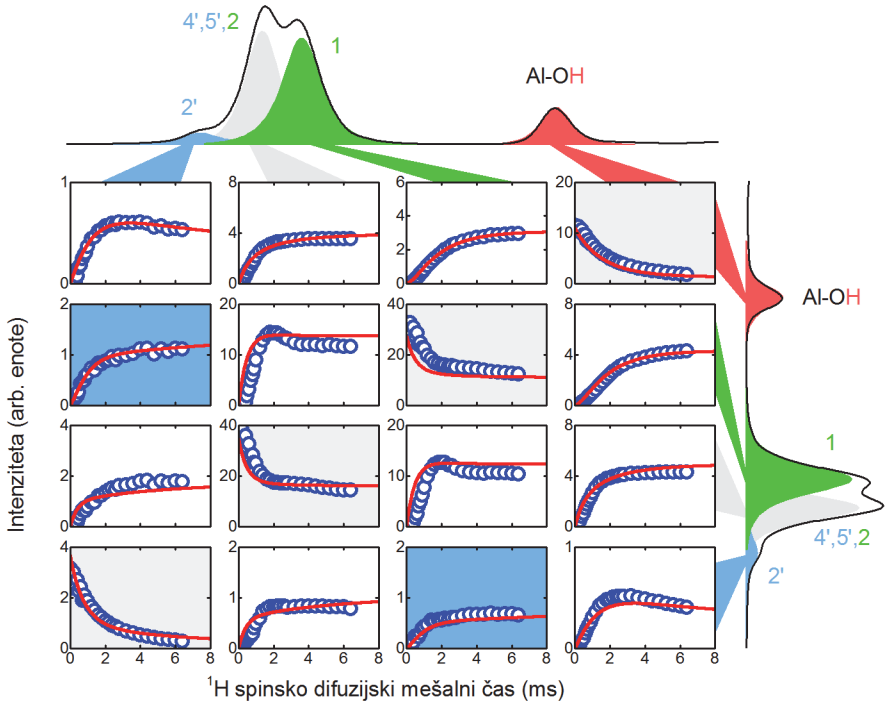
$$\begin{aligned} K_{ij} &= \sum_{\text{linkerji}} \left(\frac{\mu_0 \gamma_H^2 \hbar}{4\pi r_{ij}^3} \right) \frac{A}{r_{ij}^6}, \quad i \neq j \\ K_{ii} &= -\sum_{i \neq j} K_{ij}, \end{aligned} \tag{4.3}$$

kjer je A fenomenološki faktor, ki je močno odvisen od eksperimentalnih pogojev, i in j pa predstavljajo vodikova mesta v materialu. Ker je najdaljši mešalni čas spinske difuzije v ML-DUT-5 veliko krajši od spin-mrežnega relaksacijskega časa, smo v naših izračunih lahko zanemarili $\underline{\underline{R}}$. Iz rešitve izraza (4.2) lahko torej izrazimo odvisnost intenzitet izbranih korelacijskih vrhov protonske spinske difuzije (PSD) od mešalnega časa (t. i. PSD krivulje),

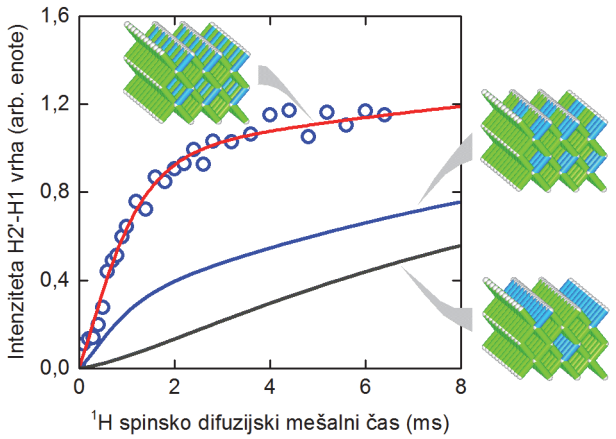
$$P_{ij}(\tau_{\mathrm{mix}}) = [\exp(-\underline{\underline{K}}\tau_{\mathrm{mix}})]_{ij} M_z^{j,0}. \tag{4.4}$$

$M_z^{j,0}$ enostavno določimo kar iz intenzitet diagonalnih vrhov spektra pri $\tau_{\mathrm{mix}} = 0$. Edini neznanki v izračunih sta torej faktor A in strukturni model, iz katerega pridobimo razdalje med protoni in izračunamo matriko $\underline{\underline{K}}$. Če poznamo enega od njiju, lahko določimo drugega in obratno. Pri raziskavah novih ML-MOFov je torej ideja ta, da najprej določimo faktor A na podlagi spinsko-difuzijskih meritev znanega materiala (recimo izostrukturnega MOFa z enim linkerjem), nato pa pri enakih pogojih pomerimo spinsko difuzijo še v izostrukturnem sistemu z dvema ali več linkerji.

V primeru ML-DUT-5 pa lahko umerimo A kar na podlagi H2'-OH, H1-OH in (H4',H5',H2)-OH PSD krivulj, saj njihove oblike niso odvisne od razporeditve linkerjev v kristalu. Vzeli smo torej poljuben strukturni model (z ustreznim razmerjem linkerjev), izračunali omenjene krivulje in z metodo najmanjših kvadratov poiskali parameter A. Ostala nam je le še ena neznanka, in sicer struktura oz. razporeditev linkerjev. Za izhodišče smo vzeli strukturo DUT-5, v kateri smo na različne načine zamenjali 1/8 BPDC linkerjev z BPyDC linkerji in izračunali PSD krivulje. Primerjava izračunanih in izmerjenih PSD krivulj je podala odgovor o razporeditvi linkerjev. Najboljše ujemanje smo dosegli z modelom, v katerem so bili linkerji homogeno razpršeni po kristalu. Slika 4.35 kaže, da se izračunane krivulje za vse vrhove v 2D spektrih zelo dobro ujemajo z izmerjenimi. V resnici se je za iskanje odgovora o porazdelitvi linkerjev dovolj osredotočiti le na potek krivulje H2'-H1, saj le-ta nosi neposredno informacijo o prenosu polarizacije med BPDC in BPyDC. Na Sliki 4.36 je prikazana primerjava izračunanih



Slika 4.35: Izračunane (rdeče črte) in izmerjene (modri krogci) ^{1}H spinsko-difuzijske krivulje ML-DUT-5. V modelu, ki smo ga uporabili pri izračunu prikazanih krivulj, so bili BPyDC linkerji homogeno razpršeni po ogrodju. Grafi krivulj za diagonalne vrhove so obarvani sivo, najpomembnejša grafa, ki podajata informacijo o prenosu polarizacije med BPDC in BPyDC (H2'-H1 in H1-H2'), pa modro.



Slika 4.36: Primerjava izračunanih ^{1}H spinsko-difuzijskih krivulj na podlagi treh različnih modelov ML-DUT-5. Modeli so zgrajeni z enakim razmerjem BPDC/BPyDC in različnimi prostorskimi razporeditvami linkerjev. Najboljše ujemanje z meritvami doseže model s homogeno razporeditvijo BPyDC linkerjev v kristalu.

H2'-H1 PSD krivulj za tri zelo različne modele (homogena razpršitev, majhne domene, velike domene). Kot je razvidno iz grafa, je občutljivost te metode na razporeditev linkerjev precejšnja; v kolikor del BPyDC linkerjev nima za soseda BPDC vzdolž kristalografske osi *b* (vzdolž katere so razdalje med sosednjimi linkerji najkrajše), je predvidena hitrost prenosa polarizacije med obema linkerjema precej nižja od izmerjene. Predstavljeni rezultati so jasen dokaz, da v ML-DUT-5 ne pride do tvorjenja domen. Do zaključkov glede razporeditve linkerjev ni mogoče priti z nobenim drugim pristopom, izjema je le zamudnejši in dražji ^{13}C-^{15}N REDOR NMR eksperiment, za katerega je potrebno pripraviti z ^{15}N obogaten vzorec.

4.3.5 Zaključki

Pokazali smo, da lahko s preprostim eksperimentom ^{1}H spinske difuzije dobimo dober vpogled v razporeditev linkerjev v MOFih z več različnimi linkerji. Delovanje pristopa smo preverili na ML-DUT-5 in ugotovili, da je manjšinski linker dobro razpršen v ogrodju in ne tvori domen v kristalu. Ker pri predstavljenem pristopu opazujemo protone, ni nobenih težav z občutljivostjo eksperimentov, težave nam lahko povzroča le slaba ločljivost. Predpogoj za delovanje pristopa namreč je, da razločimo vsaj en vrh, ki pripada le protonom enega linkerja, in en vrh, ki pripada le protonom drugega linkerja. Bistvenega pomena za analize je pravilna asignacija ^{1}H spektra. V našem primeru smo si pomagali z ^{1}H-^{13}C LG-HETCOR eksperimentom in DFT/GIPAW računanjem kemijskih premikov. Asignacija predstavlja večji zalogaj kot same meritve spinske difuzije in modeliranje krivulj. Ko enkrat ta korak naredimo, lahko hitro in enostavno preverimo razporeditev linkerjev znotraj iste družine materialov (npr. za različne sintetske pristope ali razmerja linkerjev). Pristop ima velik potencial za študije tudi ostalih neurejenih materialov, kjer uklonske metode odpovejo.

Poglavje 5

Zaključek

V doktorskem delu smo uspeli pojasniti mehanizem dehidratacije $AlPO_4$-34. Opazili smo dve vmesni fazi delno hidratiranega materiala. Iz izračunanih energij (DFT) posameznih faz je bilo razvidno, da sta dve dodatni molekuli (na kabazitno kletko) šibkeje vezani in prispevata zelo majhna deleža k skupni kapaciteti shranjene energije. Tista, ki se zadnja adsorbira, ne tvori vodikovih vezi s preostalimi iz notranjosti kletke, temveč je delokalizirana v D6R enoti. Pojasnili smo tudi strmo sorpcijsko izotermo, ki smo jo opazili na prvem koraku hidratacije (faza I). Izrazita deformacija ogrodja zaradi koordinacije štirih molekul vode na dva ogrodna aluminija poveča hidrofilnost ogrodja. Tvorba skupka molekul, povezanih z vodikovimi vezmi v notranjosti deformirane kletke, je ugodnejša od adsorpcije molekul na aluminijeve atome v sosednjih nedeformiranih kletkah, zato ob preseženem kemijskem potencialu vodne pare molekule vode hipoma in v celoti zapolnijo kletko (stopničasta oblika izoterme).

Smiselna izbira naslednjega kandidata med aluminofosfati je bil mikroporozni aluminofosfat $AlPO_4$-LTA, saj ima le-ta največjo poroznost med vsemi poznanimi in ne vsebuje D6R strukturne enote. Toda najprej ga je bilo potrebno uspešno kalcinirati. Veljalo je namreč prepričanje, da je njegovo ogrodje nestabilno in da delno razpade pri kalcinaciji (razširitev uklonskih vrhov). S temeljito NMR študijo smo poiskali razlog za te navedbe, ki so se izkazale za napačne. Ugotovili smo, da je raziskovalce v predhodnih študijah zavedla neurejena deformacija ogrodja zaradi absorpcije vode. Z visokotemperaturnimi XRD meritvami smo pokazali, da je ogrodje termično stabilno vse do temperature 900 °C. Pri nižjih temperaturah je razpadel le del organskih molekul, preostanek pa je ostal v kletkah kot amorfen ogljik. V nadaljevanju smo na podlagi kalorimetričnih meritev in meritev vodnih sorpcijskih izoterm pokazali, da je $AlPO_4$-LTA doslej najprimernejši material, ki bi ga lahko uporabili za shranjevanje ali črpanje toplote. V primerjalno študijo smo vključili štiri preostale najobetavnejše materiale tega področja, ki jih zasledimo v literaturi (MOF-801, MOF-841, MIL-160 in $ALPO_4$-34). Mehanizem vodne sorpcije $AlPO_4$-LTA smo uspeli razložiti posredno z dogajanjem na mikroskopski skali v sorodnem materialu $AlPO_4$-34 (hidratacija faze I). Oba imata stopničasti sorpcijski izotermi, pri obeh se pojavijo 6-številno koordinirani aluminiji med hidratacijo (^{27}Al MAS NMR), uklonski vrhovi pa pričajo o deformaciji ogrodja, le da je ta v primeru $AlPO_4$-LTA neurejena (razširitev uklonskih vrhov).

Kovinsko-organski porozni materiali dopuščajo precej več svobode pri oblikovanju in pripravi materialov za ciljne aplikacije. Z vgradnjo različnih linkerjev lahko poljubno vplivamo na makroskopske lastnosti (hidrofilnost, hidrotermalno stabilnost ipd.), vendar na tem področju primanjkuje metod za preverjanje razporeditve linkerjev po kristalu. Pokazali smo, da lahko z modeliranjem in fenomenološkim opisom protonske spinske difuzije na podlagi primerjave izračunanih in izmerjenih krivulj ugotovimo, kakšna je

razporeditev linkerjev v ogrodju. Na ta način bo v prihodnje mogoče iskati primerne materiale za shranjevanje/črpanje toplote tudi med tistimi MOFi, ki so doslej veljali za nestabilne in preveč hidrofilne/hidrofobne. Delovanje metode smo preverili na primeru ML-DUT-5, kjer se je izkazalo, da sta linkerja homogeno razporejena po kristalu.

Rezultati raziskav doktorskega dela so postavili določene smernice tudi za prihodnje študije. Osnovna pogoja pri iskanju boljšega materiala sta ravno pravšnja hidrofilnost ogrodja (za lažjo regeneracijo) in zmožnost absorpcije čim večje količine vode. Zelo zaželjeno je, da se ogrodje ob adsorpciji prvih molekul deformira, zaradi česar je oblika sorpcijske izoterme stopničasta. Zaenkrat tem pogojem ustrezajo mikroporozni aluminofosfati. Ker pa je nabor različnih aluminofosfatnih struktur zelo omejen, bi utegnili optimalni material najti ravno med kovinsko-organskimi poroznimi materiali. Na končne lastnosti MOFov imamo precej več vpliva, saj enostavneje menjamo osnovne gradnike (linkerje in kovinske centre), "fine nastavitve" ogrodja pa lahko dosežemo tudi z mešanjem različnih linkerjev.

Literatura

[1] G. Sneddon, A. Greenaway, in H. H. P. Yiu, „The potential applications of nanoporous materials for the adsorption, separation, and catalytic conversion of carbon dioxide“, *Adv. Energy Mater.*, izv. 4, št. 10, str. 1–19, 2014.

[2] W. Loewenstein in M. Loewenstein, „The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates“, *Am. Mineral.*, izv. 39, str. 92–96, 1954.

[3] J. A. Tossell, „A theoretical study of the molecular basis of the Al avoidance rule and of the spectral characteristics of Al-O-Al linkages“, *Am. Mineral.*, izv. 78, št. 9–10, str. 911–920, 1993.

[4] C. Baerlocher in L. B. McCusker, „Database of Zeolite Structures“, 2016. [Na spletu]. Dostopno: http://www.iza-structure.org/databases/. [Dostopano: 10-avg-2016].

[5] R. E. Morris, „Modular materials from zeolite-like building blocks“, *J. Mater. Chem.*, izv. 15, št. 9, str. 931, 2005.

[6] J. Wu, H. Zhao, N. Li, Q. Luo, C. He, N. Guan, in S. Xiang, „Fluorine-free crystallization of triclinic AlPO4-34“, *CrystEngComm*, izv. 14, št. 24, str. 8671, 2012.

[7] C. Martineau, B. Bouchevreau, Z. Tian, S. Lohmeier, P. Behrens, in F. Taulelle, „Beyond the Limits of X-ray Powder Diffraction: Description of the Nonperiodic Subnetworks in Aluminophosphate-Cloverite by NMR Crystallography“, *Chem. Mater.*, izv. 23, št. 21, str. 4799–4809, 2011.

[8] M. M. Harding in B. M. Kariuki, „Microcrystal structure determination of AlPO4-CHA using synchrotron radiation“, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, izv. 50, št. 6, str. 852–854, 1994.

[9] A. Buchholz, W. Wang, A. Arnold, M. Xu, in M. Hunger, „Successive steps of hydration and dehydration of silicoaluminophosphates H-SAPO-34 and H-SAPO-37 investigated by in situ CF MAS NMR spectroscopy“, *Microporous Mesoporous Mater.*, izv. 57, št. 2, str. 157–168, 2003.

[10] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, in E. M. Flanigen, „Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids“, *J. Am. Chem. Soc.*, izv. 104, št. 4, str. 1146–1147, 1982.

[11] H. O. Pastore, S. Coluccia, in L. Marchese, „Porous Aluminophosphates: From Molecular Sieves to Designed Acid Catalysts“, *Annu. Rev. Mater. Res.*, izv. 35, št. 1, str. 351–395, 2005.

[12] F. Corà in C. R. A. Catlow, „Ionicity and Framework Stability of Crystalline Aluminophosphates“, *J. Phys. Chem. B*, izv. 105, št. 42, str. 10278–10281, 2001.

[13] J. Chen, P. A. Wright, J. M. Thomas, S. Natarajan, L. Marchese, S. M. Bradley, G. Sankar, C. R. A. Catlow, in P. L. Gai-Boyes, „SAPO-18 Catalysts and Their Broensted Acid Sites“, *J. Phys. Chem.*, izv. 98, št. 40, str. 10216–10224, 1994.

[14] M. Stöcker, „Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior“, *Microporous Mesoporous Mater.*, izv. 29, št. 1–2, str. 3–48, 1999.

[15] L. Marchese, A. Frache, G. Gatti, S. Coluccia, L. Lisi, G. Ruoppolo, G. Russo, in H. O. Pastore, „Acid SAPO-34 Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Ethane“, *J. Catal.*, izv. 208, št. 2, str. 479–484, 2002.

[16] J. A. Martens, P. J. Grobet, in P. A. Jacobs, „Catalytic activity and Si, Al, P ordering in microporous silicoaluminophosphates of the SAPO-5, SAPO-11, and SAPO-37 type“, *J. Catal.*, izv. 126, št. 1, str. 299–305, 1990.

[17] L. Wang, C. Guo, S. Yan, X. Huang, in Q. Li, „High-silica SAPO-5 with preferred orientation: synthesis, characterization and catalytic applications“, *Microporous Mesoporous Mater.*, izv. 64, št. 1–3, str. 63–68, 2003.

[18] B. L. Su, A. Lamy, S. Dzwigaj, M. Briend, in D. Barthomeuf, „Oxidizing and reducing properties of SAPO-37 molecular sieve“, *Appl. Catal.*, izv. 75, št. 1, str. 311–320, 1991.

[19] J. Bauer, T. Selvam, J. Ofili, E. Che, R. Herrmann, in W. Schwieger, „Stability of AlPO and SAPO molecular sieves during adsorption-desorption cycles of water vapor investigated by in-situ XRD measurements“, v *Studies in Surface Science and Catalysis*, izv. 170, št. A, Elsevier B.V., 2007, str. 837–844.

[20] A. Buchholz, W. Wang, M. Xu, A. Arnold, in M. Hunger, „Thermal stability and dehydroxylation of Brønsted acid sites in silicoaluminophosphates H-SAPO-11, H-SAPO-18, H-SAPO-31, and H-SAPO-34 investigated by multi-nuclear solid-state NMR spectroscopy“, *Microporous Mesoporous Mater.*, izv. 56, št. 3, str. 267–278, 2002.

[21] Y. Watanabe, A. Koiwai, H. Takeuchi, S. Hyodo, in S. Noda, „Multinuclear NMR Studies on the Thermal Stability of SAPO-34“, *J. Catal.*, izv. 143, št. 2, str. 430–436, 1993.

[22] L. Marchese, A. Frache, E. Gianotti, G. Martra, M. Causà, in S. Coluccia, „ALPO-34 and SAPO-34 synthesized by using morpholine as templating agent. FTIR and FT-Raman studies of the host–guest and guest–guest interactions within the zeolitic framework“, *Microporous Mesoporous Mater.*, izv. 30, št. 1, str. 145–153, 1999.

[23] Z. Zhao, W. Zhang, R. Xu, X. Han, Z. Tian, in X. Bao, „Ionothermal synthesis process for aluminophosphate molecular sieves in the mixed water/ionic liquid system“, *Dalt. Trans.*, izv. 41, št. 3, str. 990–994, 2012.

[24] E. L. First, C. E. Gounaris, J. Wei, in C. a. Floudas, „Computational characterization of zeolite porous networks: an automated approach“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, izv. 13, str. 17339, 2011.

[25] M. Eddaoudi, H. Li, in O. M. Yaghi, „Highly Porous and Stable Metal−Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties“, *J. Am. Chem. Soc.*, izv. 122, št. 7, str. 1391–1397, 2000.

[26] N. Stock in S. Biswas, „Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes

to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites“, *Chem. Rev.*, izv. 112, št. 2, str. 933–969, 2012.

[27] C. Dey, T. Kundu, B. P. Biswal, A. Mallick, in R. Banerjee, „Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function“, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, izv. 70, št. 1, str. 3–10, 2014.

[28] Y.-R. Lee, J. Kim, in W.-S. Ahn, „Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review“, *Korean J. Chem. Eng.*, izv. 30, št. 9, str. 1667–1680, 2013.

[29] C. E. Wilmer, M. Leaf, C. Y. Lee, O. K. Farha, B. G. Hauser, J. T. Hupp, in R. Q. Snurr, „Large-scale screening of hypothetical metal–organic frameworks“, *Nat. Chem.*, izv. 4, št. 2, str. 83–89, 2011.

[30] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. a. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, a. Ö. Yazaydin, in J. T. Hupp, „Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit?“, *J. Am. Chem. Soc.*, izv. 134, št. 36, str. 15016–15021, 2012.

[31] A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp, in O. K. Farha, „Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks“, *Nat. Rev. Mater.*, št. 15018, str. 15018, 2016.

[32] F. Rouquerol, J. Rouquerol, in K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. London: Academic Press, 1999.

[33] S. Brunauer, P. H. Emmett, in E. Teller, „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers“, *J. Am. Chem. Soc.*, izv. 60, št. 2, str. 309–319, 1938.

[34] E. Carlon, A. Drzewiński, in J. Rogiers, „Anomalous corrections to the Kelvin equation at complete wetting“, *Phys. Rev. B*, izv. 58, št. 8, str. 5070–5077, 1998.

[35] M. Kruk, M. Jaroniec, in A. Sayari, „Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves To Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements“, *Langmuir*, izv. 13, št. 23, str. 6267–6273, 1997.

[36] M. Miyahara, H. Kanda, T. Yoshioka, in M. Okazaki, „Modeling capillary condensation in cylindrical nanopores: a molecular dynamics study“, *Langmuir*, izv. 16, št. 9, str. 4293–4299, 2000.

[37] Z. G. Shi in Y. Q. Feng, „Synthesis and characterization of hierarchically porous silica microspheres with penetrable macropores and tunable mesopores“, *Microporous Mesoporous Mater.*, izv. 116, št. 1–3, str. 701–704, 2008.

[38] Z. Zhang in Z. Yan, „Highly hydrothermally stable Al-MCM-41 with accessible void defects“, *J. Porous Mater.*, izv. 20, št. 1, str. 309–317, 2013.

[39] S. Kitagawa, R. Kitaura, in S. Noro, „Functional porous coordination polymers.“, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, izv. 43, št. 18, str. 2334–75, 2004.

[40] E. T. C. Vogt, G. T. Whiting, A. Dutta Chowdhury, in B. M. Weckhuysen, *Zeolites and zeotypes for oil and gas conversion*, 1. izd., izv. 58. Elsevier Inc., 2015.

[41] S. Sneddon, D. M. Dawson, C. J. Pickard, in S. E. Ashbrook, „Calculating NMR parameters in aluminophosphates: evaluation of dispersion correction schemes.“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, izv. 16, št. 6, str. 2660–73, 2014.

[42] Y. H. Hu in L. Zhang, „Hydrogen storage in metal-organic frameworks.“, *Adv. Mater.*, izv. 22, št. 20, str. E117-30, 2010.

[43] P. Innocenzi, A. Martucci, M. Guglielmi, A. Bearzotti, E. Traversa, in J. C. Pivin, „Mesoporous silica thin films for alcohol sensors“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, izv. 21, str. 1985–1988, 2001.

[44] Z. Hu, B. J. Deibert, in J. Li, „Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection“, *Chem Soc Rev*, izv. 43, št. 16, str. 5815–5840, 2014.

[45] B. Han, I. Manners, in M. a Winnik, „Oxygen Sensors Based on Mesoporous Silica Particles on Layer-by-Layer Self-assembled Films“, *Chem. Matter.*, izv. 17, št. 12, str. 3160–3171, 2005.

[46] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, in G. Férey, „Metal–Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery“, *Angew. Chemie*, izv. 118, št. 36, str. 6120–6124, 2006.

[47] T. Ukmar, T. Čendak, M. Mazaj, V. Kaučič, in G. Mali, „Structural and Dynamical Properties of Indomethacin Molecules Embedded within the Mesopores of SBA-15: A Solid-State NMR View“, *J. Phys. Chem. C*, izv. 116, št. 4, str. 2662–2671, 2012.

[48] T. Čendak, E. Žunkovič, T. U. Godec, M. Mazaj, N. Z. Logar, in G. Mali, „Indomethacin Embedded into MIL-101 Frameworks: A Solid-State NMR Study“, *J. Phys. Chem. C*, izv. 118, št. 12, str. 6140–6150, 2014.

[49] R. E. Critoph, „Solid sorption cycles: A short history“, *Int. J. Refrig.*, izv. 35, št. 3, str. 490–493, 2012.

[50] „InvenSor - making life cooler“. [Na spletu]. Dostopno: http://www.invensor.com/. [Dostopano: 25-sep-2016].

[51] M. Pons, F. Meunier, G. Cacciola, R. . Critoph, M. Groll, L. Puigjaner, B. Spinner, in F. Ziegler, „Thermodynamic based comparison of sorption systems for cooling and heat pumping“, *Int. J. Refrig.*, izv. 22, št. 1, str. 5–17, 1999.

[52] F. Ziegler, „State of the art in sorption heat pumping and cooling technologies“, *Int. J. Refrig.*, izv. 25, št. 4, str. 450–459, 2002.

[53] H. Demir, M. Mobedi, in S. Ülkü, „A review on adsorption heat pump: Problems and solutions“, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, izv. 12, št. 9, str. 2381–2403, 2008.

[54] B. Mu in K. S. Walton, „Thermal Analysis and Heat Capacity Study of Metal-Organic Frameworks“, *J. Phys. Chem. C*, izv. 115, št. 46, str. 22748–22754, 2011.

[55] M. F. De Lange, K. J. F. M. Verouden, T. J. H. Vlugt, J. Gascon, in F. Kapteijn, „Adsorption-Driven Heat Pumps: The Potential of Metal-Organic Frameworks“, *Chem. Rev.*, izv. 115, št. 22, str. 12205–12250, 2015.

[56] M. M. Dubinin, „The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces“, *Chem. Rev.*, izv. 60, št. 2, str. 235–241, 1960.

[57] K. Yang in B. Xing, „Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application“, *Chem. Rev.*, izv. 110, št. 10, str. 5989–6008, 2010.

[58] Y. I. Aristov, M. M. Tokarev, in V. E. Sharonov, „Universal relation between the boundary temperatures of a basic cycle of sorption heat machines“, *Chem. Eng. Sci.*, izv. 63, št. 11, str. 2907–2912, 2008.

[59] H. Kim, H. J. Cho, S. Narayanan, S. Yang, H. Furukawa, S. Schiffres, X. Li, Y.-B. Zhang, J. Jiang, O. M. Yaghi, in E. N. Wang, „Characterization of Adsorption Enthalpy of Novel Water-Stable Zeolites and Metal-Organic Frameworks“, *Sci. Rep.*, izv. 6, št. November 2015, str. 19097, 2016.

[60] A. Chakraborty, B. B. Saha, S. Koyama, in K. C. Ng, „Specific heat capacity of a single component adsorbent-adsorbate system“, *Appl. Phys. Lett.*, izv. 90, št. 17, str. 111–114, 2007.

[61] Y. Hirasawa in W. Urakami, „Study on specific heat of water adsorbed in Zeolite using DSC“, *Int. J. Thermophys.*, izv. 31, št. 10, str. 2004–2009, 2010.

[62] „Progress on energy efficiency in Europe — European Environment Agency“. [Na spletu]. Dostopno: http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-on-energy-efficiency-in-europe-2/assessment-1. [Dostopano: 10-nov-2016].

[63] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, in D. Buddhi, „Review on thermal energy storage with phase change materials and applications“, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, izv. 13, št. 2, str. 318–345, 2009.

[64] N. Yu, R. Z. Wang, in L. W. Wang, „Sorption thermal storage for solar energy“, *Prog. Energy Combust. Sci.*, izv. 39, št. 5, str. 489–514, 2013.

[65] P. Tatsidjodoung, N. Le Pierrès, in L. Luo, „A review of potential materials for thermal energy storage in building applications“, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, izv. 18, str. 327–349, 2013.

[66] A. I. Fernandez, M. Martnez, M. Segarra, I. Martorell, in L. F. Cabeza, „Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage“, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, izv. 94, št. 10, str. 1723–1729, 2010.

[67] A. Ristić, N. Z. Logar, S. K. Henninger, in V. Kaučič, „The Performance of Small-Pore Microporous Aluminophosphates in Low-Temperature Solar Energy Storage: The Structure-Property Relationship“, *Adv. Funct. Mater.*, izv. 22, št. 9, str. 1952–1957, 2012.

[68] A. Hauer, „Evaluation of adsorbent materials for heat pump and thermal energy storage applications in open systems“, *Adsorption*, izv. 13, št. 3–4, str. 399–405, 2007.

[69] N. C. Srivastava in I. W. Eames, „A review of adsorbents and adsorbates in solid–vapour adsorption heat pump systems“, *Appl. Therm. Eng.*, izv. 18, št. 9–10, str. 707–714, 1998.

[70] A. Freni, G. Maggio, A. Sapienza, A. Frazzica, G. Restuccia, in S. Vasta, „Comparative analysis of promising adsorbent/adsorbate pairs for adsorptive heat pumping, air conditioning and refrigeration“, *Appl. Therm. Eng.*, izv. 104, str. 85–95, 2016.

[71] Z. Tamainot-Telto, „Novel method using Dubinin-Astakhov theory in sorption reactor design for refrigeration and heat pump applications“, *Appl. Therm. Eng.*, izv. 107, str. 1123–1129, 2016.

[72] H. S. Kil, T. Kim, K. Hata, K. Ideta, T. Ohba, H. Kanoh, I. Mochida, S. H. Yoon, in J. Miyawaki, „Influence of surface functionalities on ethanol adsorption characteristics in activated carbons for adsorption heat pumps“, *Appl. Therm. Eng.*, izv. 72, št. 2, str. 160–165, 2014.

[73] F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, in S. K. Henninger, „Water and methanol adsorption on MOFs for cycling heat transformation processes“, *New J. Chem.*, izv. 38, št. 5, str. 1846–1852, 2014.

[74] E. M. Purcell, H. C. Torrey, in R. V. Pound, „Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid“, *Phys. Rev.*, izv. 69, št. 1–2, str. 37–38, 1946.

[75] F. Bloch, W. W. Hansen, in M. Packard, „Nuclear Induction“, *Phys. Rev.*, izv. 69, št. 3–4, str. 127–127, 1946.

[76] C. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*. Berlin: Springer-Verlag, 1990.

[77] M. J. Duer, *Solid-State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*. Oxford: Blackwell Science, 2002.

[78] M. Levitt, *Spin Dynamics*, 2. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2008.

[79] D. C. Apperley, R. K. Harris, in P. Hodgkinson, *Solid-State NMR: Basic Principles and Practice*. New York: Momentum Press, 2012.

[80] R. E. Wasylishen, S. E. Ashbrook, in S. Wimperis, *NMR of Quadrupolar Nuclei in Solid Materials*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2012.

[81] D. Sakellariou, A. Lesage, P. Hodgkinson, in L. Emsley, „Homonuclear dipolar decoupling in solid-state NMR using continuous phase modulation“, *Chem. Phys. Lett.*, izv. 319, št. 3–4, str. 253–260, 2000.

[82] K. Takegoshi in C. A. McDowell, „A “magic echo” pulse sequence for the high-resolution NMR spectra of abundant spins in solids“, *Chem. Phys. Lett.*, izv. 116, št. 2–3, str. 100–104, 1985.

[83] M. Leskes, P. K. Madhu, in S. Vega, „A broad-banded z-rotation windowed phase-modulated Lee–Goldburg pulse sequence for 1H spectroscopy in solid-state NMR“, *Chem. Phys. Lett.*, izv. 447, št. 4–6, str. 370–374, 2007.

[84] J.-P. Amoureux, B. Hu, in J. Trébosc, „Enhanced resolution in proton solid-state NMR with very-fast MAS experiments.“, *J. Magn. Reson.*, izv. 193, št. 2, str. 305–7, 2008.

[85] T. Gullion, „Introduction to rotational-echo, double-resonance NMR“, *Concepts Magn. Reson.*, izv. 10, št. 5, str. 277–289, 1998.

[86] G. Webb, *Modern magnetic resonance*. Dordrecht: Springer, 2007.

[87] S. R. Hartmann in E. L. Hahn, „Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame“, *Phys. Rev.*, izv. 128, št. 5, str. 2042–2053, 1962.

[88] M. Feike, D. E. Demco, R. Graf, J. Gottwald, S. Hafner, in H. W. Spiess, „Broadband Multiple-Quantum NMR Spectroscopy“, *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, izv. 122, št. 2. str. 214–221, 1996.

[89] G. Mali, G. Fink, in F. Taulelle, „Double-quantum homonuclear correlation magic angle sample spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of dipolar-coupled quadrupolar nuclei“, *J. Chem. Phys.*, izv. 120, št. 6, str. 2835–2845, 2004.

[90] L. Mafra, R. Siegel, C. Fernandez, D. Schneider, F. Aussenac, in J. Rocha, „High-resolution 1H homonuclear dipolar recoupling NMR spectra of biological solids at MAS rates up to 67 kHz“, *J. Magn. Reson.*, izv. 199, št. 1, str. 111–114, 2009.

[91] M. Hohwy, H. J. Jakobsen, M. Edén, M. H. Levitt, in N. C. Nielsen, „Broadband dipolar recoupling in the nuclear magnetic resonance of rotating solids: A compensated C7 pulse sequence“, *J. Chem. Phys.*, izv. 108, št. 7, str. 2686–2694,

1998.

[92] A. Tuel, S. Caldarelli, A. Meden, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Ristic, N. Rajic, G. Mali, in V. Kaucic, „NMR Characterization and Rietveld Refinement of the Structure of Rehydrated AlPO 4 -34“, *J. Phys. Chem. B*, izv. 104, št. 24, str. 5697–5705, 2000.

[93] G. Poulet, P. Sautet, in A. Tuel, „Structure of Hydrated Microporous Aluminophosphates: Static and Molecular Dynamics Approaches of AlPO 4 -34 from First Principles Calculations“, *J. Phys. Chem. B*, izv. 106, št. 34, str. 8599–8608, 2002.

[94] C. Baerlocher, L. McCusker, in D. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, 6. Amsterdam: Elsevier B.V., 2007.

[95] G. Neue in C. Dybowski, „Determining temperature in a magic-angle spinning probe using the temperature dependence of the isotropic chemical shift of lead nitrate.“, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, izv. 7, št. 4, str. 333–6, 1997.

[96] T. Takahashi, H. Kawashima, H. Sugisawa, in Toshihide Baba, „chemical shift thermometer at high temperature for magic angle spinning experiments“, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, izv. 15, št. 2, str. 119–123, 1999.

[97] *A. Coelho, "Topas Academic v4.1," Coelho Software, Brisbane, Australia.* 2007.

[98] A. Le Bail, H. Duroy, in J. L. Fourquet, „Ab-initio structure determination of LiSbWO6 by X-ray powder diffraction“, *Mater. Res. Bull.*, izv. 23, št. 3, str. 447–452, 1988.

[99] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, *idr.*, „QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials“, *J. Phys. Condens. Matter*, izv. 21, št. 39, str. 395502, 2009.

[100] J. P. Perdew, K. Burke, in M. Ernzerhof, „Generalized Gradient Approximation Made Simple“, *Physical Review Letters*, izv. 77, št. 18. str. 3865–3868, 1996.

[101] A. Dal Corso, „QEForge PSlibrary“, 2016. [Na spletu]. Dostopno: http://www.qe-forge.org/gf/project/pslibrary/. [Dostopano: 10-avg-2016].

[102] C. Pickard in F. Mauri, „All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts“, *Phys. Rev. B*, izv. 63, št. 24, str. 245101, 2001.

[103] E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau, B. Bueken, B. Vandevoorde, C. Leguillouzer, P. Fabry, F. Nouar, F. Taulelle, D. Devos, J. S. Chang, K. H. Cho, *idr.*, „The structure of the aluminum fumarate metal-organic framework A520“, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, izv. 54, št. 12, str. 3664–3668, 2015.

[104] G. Mali, J. Trebosc, C. Martineau, in M. Mazaj, „Structural Study of Mg-Based Metal–Organic Frameworks by X-ray Diffraction, 1 H, 13 C, and 25 Mg Solid-State NMR Spectroscopy, and First-Principles Calculations“, *J. Phys. Chem. C*, izv. 119, št. 14, str. 7831–7841, 2015.

[105] L. Vidal, J. . Paillaud, in Z. Gabelica, „A novel monoclinic AlPO4-sodalite formed in the presence of dimethylformamide as template and solvent“, *Microporous Mesoporous Mater.*, izv. 24, št. 4–6, str. 189–197, 1998.

[106] M. Roux, C. Marichal, J.-L. Paillaud, C. Fernandez, C. Baerlocher, in J.-M.

Chézeau, „Structural Investigation by Multinuclear Solid State NMR and X-ray Diffraction of As-Synthesized, Dehydrated, and Calcined AlPO 4 -SOD“, *J. Phys. Chem. B*, izv. 105, št. 38, str. 9083–9092, 2001.

[107] J.-L. Paillaud, C. Marichal, M. Roux, C. Baerlocher, in J. M. Chézeau, „Tripling of the Unit Cell Volume of the Non-centrosymmetric AlPO 4 - SOD after Dehydration: A Structural Study of a Reversible Process“, *J. Phys. Chem. B*, izv. 109, št. 24, str. 11893–11899, 2005.

[108] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, in J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. Singapore: John Wiley & Sons (Asia), 2007.

[109] Y. Wei, Z. Tian, H. Gies, R. Xu, H. Ma, R. Pei, W. Zhang, Y. Xu, L. Wang, K. Li, B. Wang, G. Wen, *idr.*, „Ionothermal Synthesis of an Aluminophosphate Molecular Sieve with 20-Ring Pore Openings“, *Angew. Chemie Int. Ed.*, izv. 49, št. 31, str. 5367–5370, 2010.

[110] M. D. Foster, I. Rivin, M. M. J. Treacy, in O. D. Friedrichs, „A geometric solution to the largest-free-sphere problem in zeolite frameworks“, *Microporous Mesoporous Mater.*, izv. 90, št. 1–3 SPEC. ISS., str. 32–38, 2006.

[111] N. Zheng, „Microporous and Photoluminescent Chalcogenide Zeolite Analogs“, *Science (80-.).*, izv. 298, št. 5602, str. 2366–2369, 2002.

[112] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, in H. Kessler, „A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore opening“, *Nature*, izv. 352. str. 320–323, 1991.

[113] J. Sun, C. Bonneau, Á. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, in X. Zou, „The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite“, *Nature*, izv. 458, št. 7242, str. 1154–1157, 2009.

[114] A. Huang, C. Weidenthaler, in J. Caro, „Facile and reproducible synthesis of ITQ-29 zeolite by using Kryptofix 222 as the structure directing agent“, *Microporous Mesoporous Mater.*, izv. 130, št. 1–3, str. 352–356, 2010.

[115] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, in O. M. Yaghi, „Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials.“, *J. Am. Chem. Soc.*, izv. 136, št. 11, str. 4369–81, 2014.

[116] L. Schreyeck, F. D'agosto, J. Stumbe, P. Caullet, in J. C. Mougenel, „Synthesis of the LTA-type AlPO4 in the presence of the diazapolyoxa macrocycle 'Kryptofix 222'“, *Chem. Commun.*, št. 13, str. 1241–1242, 1997.

[117] L. Schreyeck, J. Stumbe, P. Caullet, J.-C. Mougenel, in B. Marler, „The diaza-polyoxa-macrocycle `Kryptofix222' as a new template for the synthesis of LTA-type AlPO4“, *Microporous Mesoporous Mater.*, izv. 22, št. 1–3, str. 87–106, 1998.

[118] E. J. Fayad, N. Bats, C. E. a Kirschhock, B. Rebours, A.-A. Quoineaud, in J. a Martens, „A rational approach to the ionothermal synthesis of an AlPO4 molecular sieve with an LTA-type framework.“, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, izv. 49, št. 27, str. 4585–8, 2010.

[119] A. Huang in J. Caro, „Highly oriented, neutral and cation-free AlPO4 LTA: from a seed crystal monolayer to a molecular sieve membrane.“, *Chem. Commun. (Camb).*, izv. 47, št. 14, str. 4201–3, 2011.

[120] X. T. Xu, J. P. Zhai, Y. P. Chen, I. L. Li, H. Y. Chen, S. C. Ruan, in Z. K. Tang, „Synthesis of large single crystals of AlPO–LTA by using n-Propylamine as structure directing agent“, *J. Cryst. Growth*, izv. 407, str. 1–5, 2014.

[121] X. Zhao, J. Zhao, C.-Y. Chiang, Z. Li, Y. Zhao, in W. Zhou, „Highly efficient synthesis of LTA-type aluminophosphate molecular sieve by improved ionothermal method“, *New J. Chem.*, izv. 40, št. 3, str. 2444–2450, 2016.

[122] J. E. Schmidt, S. I. Zones, D. Xie, in M. E. Davis, „The synthesis of aluminophosphate and germanosilicate LTA using a triquaternary structure directing agent“, *Microporous Mesoporous Mater.*, izv. 200, št. 3, str. 132–139, 2014.

[123] A. Huang, F. Liang, F. Steinbach, T. M. Gesing, in J. Caro, „Neutral and Cation-Free LTA-Type Aluminophosphate (AlPO 4) Molecular Sieve Membrane with High Hydrogen Permselectivity“, *J. Am. Chem. Soc.*, izv. 132, št. 7, str. 2140–2141, 2010.

[124] M. Nakahara in C. Wakai, „Monomeric and cluster states of water molecules in organic solvents“, *Chemistry Letters*, izv. 21, št. 5. str. 809–812, 1992.

[125] H.-H. Limbach, P. M. Tolstoy, N. Pérez-Hernández, J. Guo, I. G. Shenderovich, in G. S. Denisov, „OHO Hydrogen Bond Geometries and NMR Chemical Shifts: From Equilibrium Structures to Geometric H/D Isotope Effects, with Applications for Water, Protonated Water, and Compressed Ice“, *Isr. J. Chem.*, izv. 49, št. 2, str. 199–216, 2009.

[126] P. Caullet, J. L. Paillaud, A. Simon-Masseron, M. Soulard, in J. Patarin, „The fluoride route: A strategy to crystalline porous materials“, *Comptes Rendus Chim.*, izv. 8, št. 3–4, str. 245–266, 2005.

[127] C. Schott-Darie, J. Patarin, P. Y. Le Goff, H. Kessler, in E. Benazzi, „Synthesis, characterization and Rietveld refinement of the tetragonal variant of AlPO4-16 prepared in fluoride medium“, *Microporous Mater.*, izv. 3, št. 1–2, str. 123–132, 1994.

[128] L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougenel, J. Patarin, in J. L. Paillaud, „Synthesis of AlPO4-16 from fluoride-containing media in the presence of various organic templates“, *Microporous Mater.*, izv. 11, št. 3–4, str. 161–169, 1997.

[129] D. M. Dawson in S. E. Ashbrook, „Investigating Relationships between the Crystal Structure and Isotropic Chemical Shifts in Calcined Aluminophosphates“, 2014.

[130] M. Amri in R. I. Walton, „Negative thermal expansion in the aluminum and gallium phosphate zeotypes with CHA and AEI structure types“, *Chem. Mater.*, izv. 21, št. 14, str. 3380–3390, 2009.

[131] D. Dubbeldam, K. S. Walton, D. E. Ellis, in R. Q. Snurr, „Exceptional negative thermal expansion in isoreticular metal-organic frameworks“, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, izv. 46, št. 24, str. 4496–4499, 2007.

[132] A. Cadiau, J. S. Lee, D. Damasceno Borges, P. Fabry, T. Devic, M. T. Wharmby, C. Martineau, D. Foucher, F. Taulelle, C.-H. Jun, Y. K. Hwang, N. Stock, *idr.*, „Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation“, *Adv. Mater.*, izv. 27, št. 32, str. 4775–4780, 2015.

[133] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, in O. M. Yaghi, „The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks“, *Science (80-.).*, izv. 341, št. 6149, str. 1230444–1230444, 2013.

[134] D. S. Sholl in R. P. Lively, „Defects in Metal-Organic Frameworks: Challenge or Opportunity?“, *J. Phys. Chem. Lett.*, izv. 6, št. 17, str. 3437–3444, 2015.

[135] T. Cheetham, T. D. Bennett, F.-X. Coudert, in A. Goodwin, „Defects and Disorder in Metal Organic Frameworks“, *Dalt. Trans.*, str. 4113–4126, 2015.

[136] H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, in O. M. Yaghi, „Multiple functional groups of varying ratios in metal-organic frameworks.“, *Science*, izv. 327, št. 5967, str. 846–850, 2010.

[137] D. Fröhlich, E. Pantatosaki, P. D. Kolokathis, K. Markey, H. Reinsch, M. Baumgartner, M. A. van der Veen, D. E. De Vos, N. Stock, G. K. Papadopoulos, S. K. Henninger, in C. Janiak, „Water adsorption behaviour of CAU-10-H: a thorough investigation of its structure–property relationships“, *J. Mater. Chem. A*, izv. 4, št. 30, str. 11859–11869, 2016.

[138] A. F. Gross, E. Sherman, S. L. Mahoney, in J. J. Vajo, „Reversible ligand exchange in a metal-organic framework (MOF): Toward MOF-based dynamic combinatorial chemical systems“, *J. Phys. Chem. A*, izv. 117, št. 18, str. 3771–3776, 2013.

[139] X. Kong, H. Deng, F. Yan, J. Kim, J. A. Swisher, B. Smit, O. M. Yaghi, in J. A. Reimer, „Mapping of Functional Groups in Metal-Organic Frameworks.“, *Science*, izv. 341, št. 6148, str. 882–885, 2013.

[140] S. P. Brown, „Applications of high-resolution 1H solid-state NMR.“, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, izv. 41, str. 1–27, 2012.

[141] K. N. Houk, H. C.A., M. J. Krische, J. M. Lehn, S. V. Ley, M. Olivucci, J. Thiem, M. Venturi, P. Vogel, C. H. Wong, H. Wong, in H. Yamamoto, *Solid State NMR*, izv. 306. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.

[142] S. Dusold, T. Schaller, A. Sebald, in W. A. Dollase, „31 P Spin Diffusion and 31 P - 113 Cd CP / MAS NMR Study of Polycrystalline Cd 3 (PO 4) 2“, izv. 5647, št. 97, str. 6359–6366, 1997.

[143] B. Elena in L. Emsley, „Powder crystallography by proton solid-state NMR spectroscopy.“, *J. Am. Chem. Soc.*, izv. 127, št. 25, str. 9140–6, 2005.

[144] E. Salager, R. S. Stein, C. J. Pickard, B. Elena, in L. Emsley, „Powder NMR crystallography of thymol.“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, izv. 11, št. 15, str. 2610–2621, 2009.

[145] I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, in S. Kaskel, „New highly porous aluminium based metal-organic frameworks: Al(OH)(ndc) (ndc = 2,6-naphthalene dicarboxylate) and Al(OH)(bpdc) (bpdc = 4,4′-biphenyl dicarboxylate)“, *Microporous Mesoporous Mater.*, izv. 122, št. 1–3, str. 93–98, 2009.

[146] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, in G. Férey, „A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration.“, *Chemistry*, izv. 10, št. 6, str. 1373–1382, 2004.

[147] G. Metz, X. L. Wu, in S. O. Smith, „Ramped-Amplitude Cross Polarization in Magic-Angle-Spinning NMR“, *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, izv. 110, št. 2. str. 219–227, 1994.

[148] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V Lakshmi, in R. G. Griffin, „Heteronuclear decoupling in rotating solids“, *J. Chem. Phys.*, izv. 103, št. 16, str. 6951–6958, 1995.

[149] I. Scholz, P. Hodgkinson, B. H. Meier, in M. Ernst, „Understanding two-pulse phase-modulated decoupling in solid-state NMR“, *J. Chem. Phys.*, izv. 130, št. 11, 2009.

[150] M. Kotecha, N. P. Wickramasinghe, in Y. Ishii, „Efficient low-power heteronuclear decoupling in 13C high-resolution solid-state NMR under fast magic angle spinning“, *Magn. Reson. Chem.*, izv. 45, št. S1, str. S221–S230, 2007.

[151] B. J. Van Rossum, C. P. De Groot, V. Ladizhansky, S. Vega, in H. J. M. De Groot, „A method for measuring heteronuclear (1H-13C) distances in high speed MAS NMR“, *J. Am. Chem. Soc.*, izv. 122, št. 14, str. 3465–3472, 2000.

[152] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, J. M. Griffiths, W. Zhen, P. T. Lansbury, in R. G. Griffin, „Homonuclear radio frequency-driven recoupling in rotating solids“, *J. Chem. Phys.*, izv. 108, št. 22, str. 9463–9479, 1998.

[153] M. Shen, B. Hu, O. Lafon, J. Trébosc, Q. Chen, in J.-P. Amoureux, „Broadband finite-pulse radio-frequency-driven recoupling (fp-RFDR) with (XY8)4(1) super-cycling for homo-nuclear correlations in very high magnetic fields at fast and ultra-fast MAS frequencies.“, *J. Magn. Reson.*, izv. 223, str. 107–19, 2012.

[154] R. Zhang, Y. Nishiyama, P. Sun, in A. Ramamoorthy, „Phase cycling schemes for finite-pulse-RFDR MAS solid state NMR experiments.“, *J. Magn. Reson.*, izv. 252C, str. 55–66, 2015.

[155] A. L. Myers, „Thermodynamics of adsorption in porous materials“, *AIChE J.*, izv. 48, št. 1, str. 145–160, 2002.

[156] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, in M. C. Payne, „First principles methods using CASTEP“, *Zeitschrift fur Krist.*, izv. 220, št. 5–6, str. 567–570, 2005.

[157] J. R. Yates, C. J. Pickard, in F. Mauri, „Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials“, *Phys. Rev. B*, izv. 76, št. 2, str. 1–11, 2007.

[158] J. D. Hartman, R. A. Kudla, G. M. Day, L. J. Mueller, in G. J. O. Beran, „Benchmark fragment-based 1 H, 13 C, 15 N and 17 O chemical shift predictions in molecular crystals“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, izv. 18, št. 31, str. 21686–21709, 2016.

[159] C. Bonhomme, C. Gervais, F. Babonneau, C. Coelho, F. Pourpoint, T. Azaïs, S. E. Ashbrook, J. M. Griffin, J. R. Yates, F. Mauri, in C. J. Pickard, „First-principles calculation of NMR parameters using the gauge including projector augmented wave method: a chemist's point of view.“, *Chem. Rev.*, izv. 112, št. 11, str. 5733–79, 2012.

[160] B. Elena, G. Pintacuda, N. Mifsud, in L. Emsley, „Molecular structure determination in powders by NMR crystallography from proton spin diffusion.“, *J.*

Am. Chem. Soc., izv. 128, št. 29, str. 9555–60, 2006.

[161] C. L. Perrin in T. J. Dwyer, „Application of two-dimensional NMR to kinetics of chemical exchange.“, *Chem. Rev.*, izv. 90, št. 6, str. 935–967, 1990.

[162] J. Varlec, A. Krajnc, M. Mazaj, A. Ristić, K. Vanatalu, A. Oss, A. Samoson, V. Kaučič, in G. Mali, „Dehydration of AlPO 4 -34 studied by variable-temperature NMR, XRD and first-principles calculations“, *New J. Chem.*, izv. 40, št. 5, str. 4178–4186, 2016.

[163] A. Krajnc, J. Varlec, M. Mazaj, A. Ristić, N. Z. Logar, in G. Mali, „Superior Performance of Microporous Aluminophosphate with LTA Topology in Solar-Energy Storage and Heat Reallocation“, *Adv. Energy Mater.*, str. 1601815, 2017.

[164] A. Krajnc, T. Kos, N. Zabukovec Logar, in G. Mali, „A Simple NMR-Based Method for Studying the Spatial Distribution of Linkers within Mixed-Linker Metal-Organic Frameworks“, *Angew. Chemie Int. Ed.*, izv. 54, št. 36, str. 10535–10538, 2015.

Bibliografija

Objave v povezavi z delom

Članki v revijah

A. Krajnc, J. Varlec, M. Mazaj, A. Ristić, N. Zabukovec Logar in G. Mali, „Superior performance of microporous aluminophosphate with LTA topology in solar-energy storage and heat reallocation," *Advanced Energy Materials,* V tisku. doi: 10.1002 /aenm.201601815.

A. Krajnc, T. Kos, N. Zabukovec Logar in G. Mali, „A simple NMR-based method for studying the spatial distribution of linkers within mixed-linker metal-organic frameworks," *Angewandte Chemie,* Izv. 54, št. 36, str. 10535-10538, 2015.

J. Varlec, A. Krajnc, M. Mazaj, A. Ristić, K. Vanatalu, A. Oss, A. Samoson, V. Kaučič in G. Mali, „Dehydration of $AlPO_4$-34 studied by variable-temperature NMR, XRD and first-principles calculations," *New Journal of Chemistry,* Izv. 40, št. 5, str. 4178-4186, 2016.

Prispevek na konferenci

A. Krajnc, T. Kos, N. Zabukovec Logar in G. Mali, „The arrangement of linkers in MOFs: a solid-state NMR view," v *Proceedings of the 6th Croatian-Slovenian-Serbian Symposium on Zeolites, Šibenik, Croatia, October 1-3, 2015*, Zagreb: Croatian Zeolite Association (CROZA), 2015.

Druge objave

A. Krajnc, B. Bueken, D. De Vos in G. Mali, „Improved resolution and simplification of the spin-diffusion-based NMR method for the structural analysis of mixed-linker MOFs," *Journal of Magnetic Resonance,* Izv. 279, str. 22-28, 2017.

D. S. Liossi, D. Ntountaniotis, T. F. Kellici, M. V. Chatziathanasiadou, G. Megariotis, M. Mania, J. Becker-Baldus, M. Kriechbaum, A. Krajnc, E. Christodoulou, C. Glaubitz, M. Rappolt, H. Amenitsch, G. Mali, D. N. Theodorou, G. Valsami, M. Pitsikalis, H. Iatrou, A. G. Tzakos, in T. Mavromoustakos, „Exploring the interactions of irbesartan and irbesartan–2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin complex with model membranes," *BBA - Biomembranes,* Izv. 1859, št. 6, str. 1089-1098, 2017.

L. Pavasaryte, A. Katelnikovas, V. Klimavicius, V. Balevicius, A. Krajnc, G. Mali, J. Plavec in A. Kareiva, „Eu^{3+} - doped $Y_{3-x}Nd_xAl_3O_{12}$ garnet: synthesis and structural investigation," *Physical Chemistry Chemical Physics,* Izv. 19, št. 5, str. 3729-3737, 2017.

M. Kurtjak, M. Vukomanović, A. Krajnc, L. Kramer, B. Turk in D. Suvorov, „Designing Ga(III)-containing hydroxyapatite with antibacterial activity,“ *RSC Advances,* Izv. 6, št. 114, str. 112839-112852, 2016.

M. Igarashi, P. Jeglič, A. Krajnc, R. Žitko, T. Nakano, Y. Nozue in D. Arčon, „Metal-to-insulator crossover in alkali doped zeolite,“ *Scientific Reports,* Izv. 6, str. 18682-1-18682-8, 2015.

A. Vižintin, M. Lozinšek, R. Kumar Chellappan, D. Foix, A. Krajnc, G. Mali, G. Dražić, B. Genorio, R. Dedryvère in R. Dominko, „Fluorinated reduced graphene oxide as an interlayer in Li-S batteries,“ *Chemistry of Materials,* Izv. 27, št. 20, str. 7070-7081, 2015.

A. Potočnik, A. Krajnc, P. Jeglič, Y. Takabayashi, A. Ganin, K. Prassides, M. Rosseinsky in D. Arčon, „Size and symmetry of the superconducting gap in the f.c.c. Cs_3C_{60} polymorph close to the metal-Mott insulator boundary,“ *Scientific Reports,* Izv. 4, pp. 4265-1-4265-5, 2014.

M. Igarashi, T. Nakano, P. Thi, Y. Nozue, A. Goto, K. Hashi, S. Ohki, T. Shimizu, A. Krajnc, P. Jeglič in D. Arčon, „NMR study of thermally activated paramagnetism in metallic low-silica X zeolite filled with sodium atoms,“ *Physical Review B,* Izv. 87, št. 7, str. 075138-1-075138-7, 2013.

Biografija

Avtor se je rodil 21. 10. 1986 v Celju. Leta 2005 je maturiral na Gimnaziji Lava, ŠC Celje, in se istega leta vpisal na univerzitetni program študija fizike, ki ga pod okriljem Univerze v Ljubljani izvaja Fakulteta za matematiko in fiziko. Študij je zaključil leta 2011, ko je diplomiral pod mentorstvom prof. dr. Denisa Arčona in somentorstvom dr. Petra Jegliča z diplomskim delom »Študij molekularnega superprevodnika Cs_3C_{60} v bližini Mottovega prehoda z jedrsko magnetno resonanco pod visokimi pritiski«. Po diplomi se je zaposlil kot raziskovalec na Odseku za fiziko trdne snovi Instituta »Jožef Stefan«, kjer je nadaljeval s preučevanjem superprevodnih lastnosti v $Rb_xCs_{3-x}C_{60}$ z jedrsko magnetno resonanco v trdnem. Tedaj se je prvič srečal z nanoporoznimi materiali; sodeloval je pri študiji paramagnetnih lastnosti zeolitov Na-LSX, ki vsebujejo različne koncentracije Na in K atomov. Konec leta 2012 je vpisal podiplomski študij Nanoznanosti in nanotehnologije na Mednarodni podiplomski šoli Jožefa Stefana in se zaposlil kot mladi raziskovalec Odseka za anorgansko kemijo in tehnologijo na Kemijskem inštitutu, kjer se ukvarja s preučevanjem različnih nanoporoznih materialov. Tekom doktorskega študija je pod mentorstvom prof. dr. Gregorja Malija objavil več strokovnih publikacij v uglednih znanstvenih revijah.