



METODE I METODOLOGIJE U FIZIČKOJ HEMIJI MATERIJALA

-zeoliti i kompoziti sa zeolitima-

**Metode i metodologije fizičko-hemijskih
istraživanja**

- Fizička hemija materijala
- Zeoliti i kompozitni materijali sa zeolitima
- Sinteza i modifikacija sintetisanih materijala
- Najznačajnije metode za karakterizaciju

Materijal

Supstanca koja zbog svojih svojstava ima primenu u različitim granama nauke i privrede



Metali i legure



Polimeri



Poluprovodnici



Keramički materijali



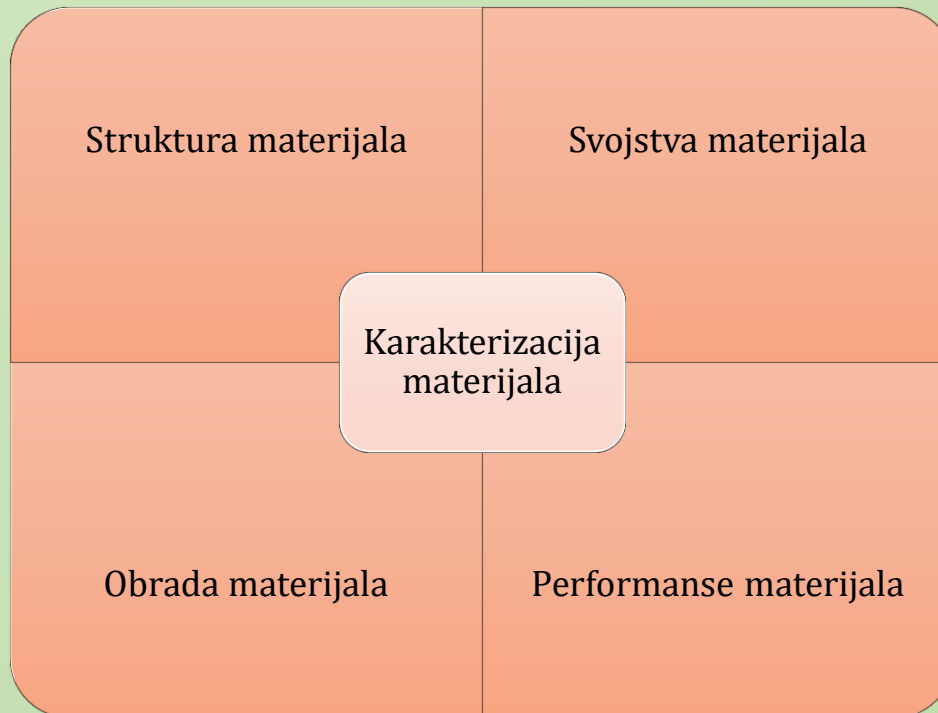
Kompozitni materijali

Fizička hemija materijala

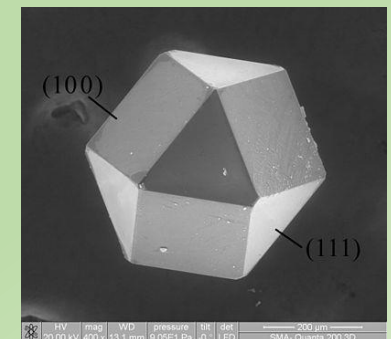
Nauka o materijalima – Material science

Proučava odnose koji postoje između strukture i svojstava materijala

- Da bi se sintetisao materijal koji je pogodan za željenu primenu, moraju se poznavati svojstva materijala.



Novi materijali i inovativni hemijski procesi su često neophodni prilikom rešavanja problema koji se tiču industrije, energije i zaštite životne sredine.



ZEOLITI



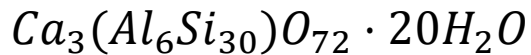
Axel Fredrik Cronstedt

Reč zeolit osmislio je švedski naučnik Kronsted

Ispitivao je ponašanje različitih minerala i otkrio da neki imaju osobinu reverzibilnog otpustanja vode prilikom zagrevanja.

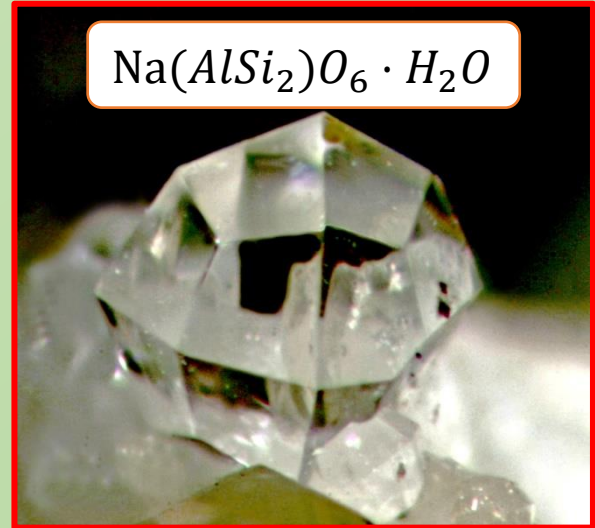
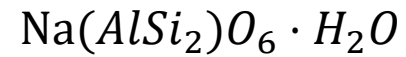
Nazvao ih je **zeolitima** (kamenje koje ključa).

Kalcijumski klinoptilolit



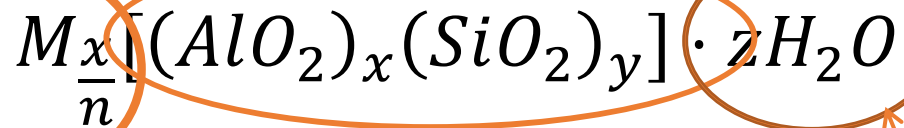
<http://www.mindat.org/photo-169623.html>

Analcim



<http://www.mindat.org/photos/0847141001274490872.jpg>

Hemijski sastav zeolita



Vanmrežni
katjon
čije je
naelektrisanje
+n

Tetraedri silicijuma i
aluminijuma koji
zajedno grade mrežnu
strukturu

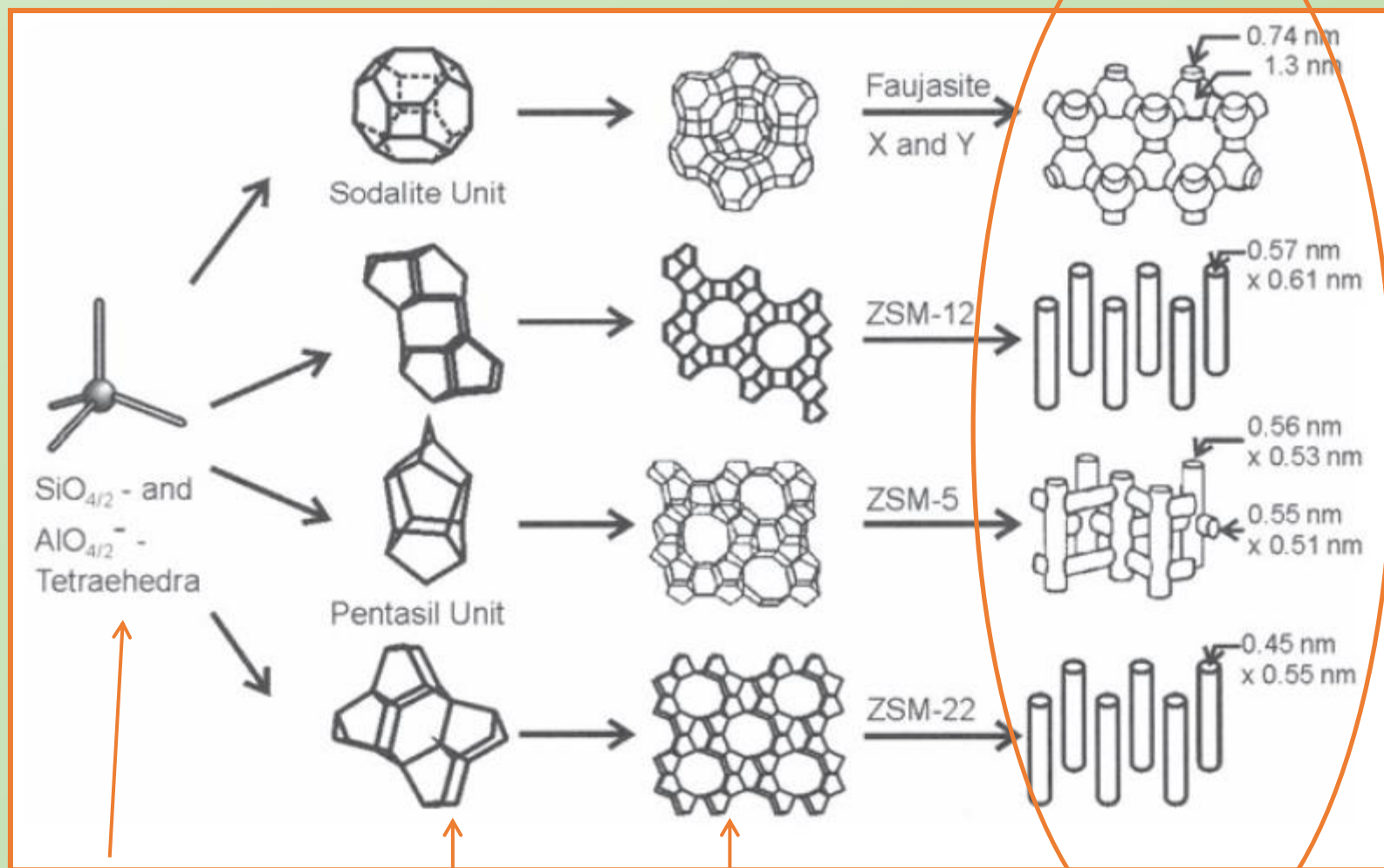
Z vezanih molekula
vode po jediničnoj
ćeliji

Tetraedri silicijuma su elektroneutralni dok su tetraedri u kojima se nalazi Al jon elektronegativni, i neophodan je jon koji će izbalansirati taj nedostatak naelektrisanja. Taj katjon se naziva **vanmrežni katjon**.

Zeoliti su kristalni alumosilikati čija se rešetka sastoji od kanala i šupljina uređene strukture.

Mrežu kanala i šupljina čine Al i Si joni tetraedarski koordinisani sa jonima kiseonika, koje dele sa drugim, zajedničkim Al i Si tetraedrima. Primarni tetraedri se dalje mogu povezivati u sekundarne poliedarske gradivne jedinice.

Kanali

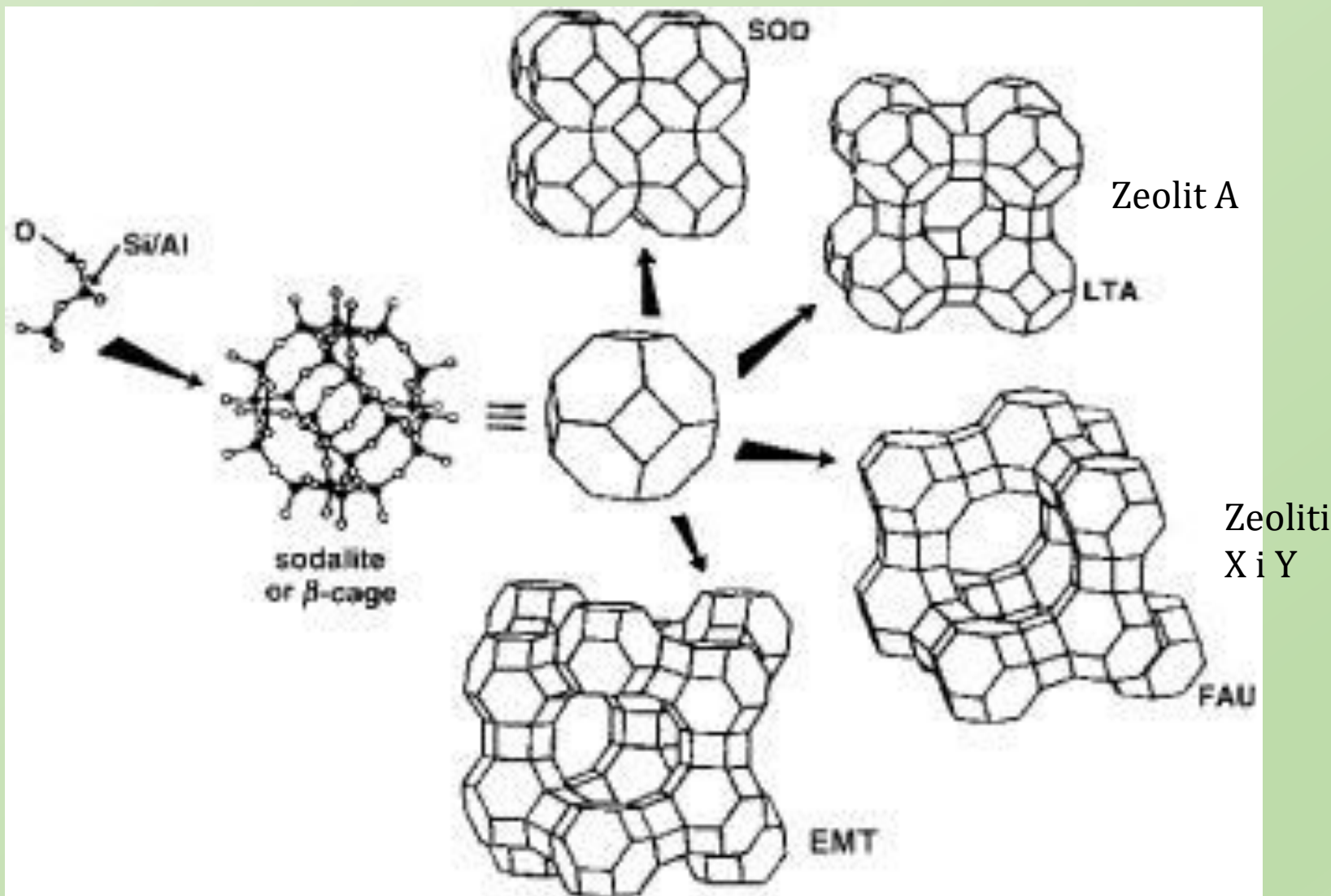


Primarne
izgrađivačke
jedinice

Sekundarne
izgrađivačke
jedinice

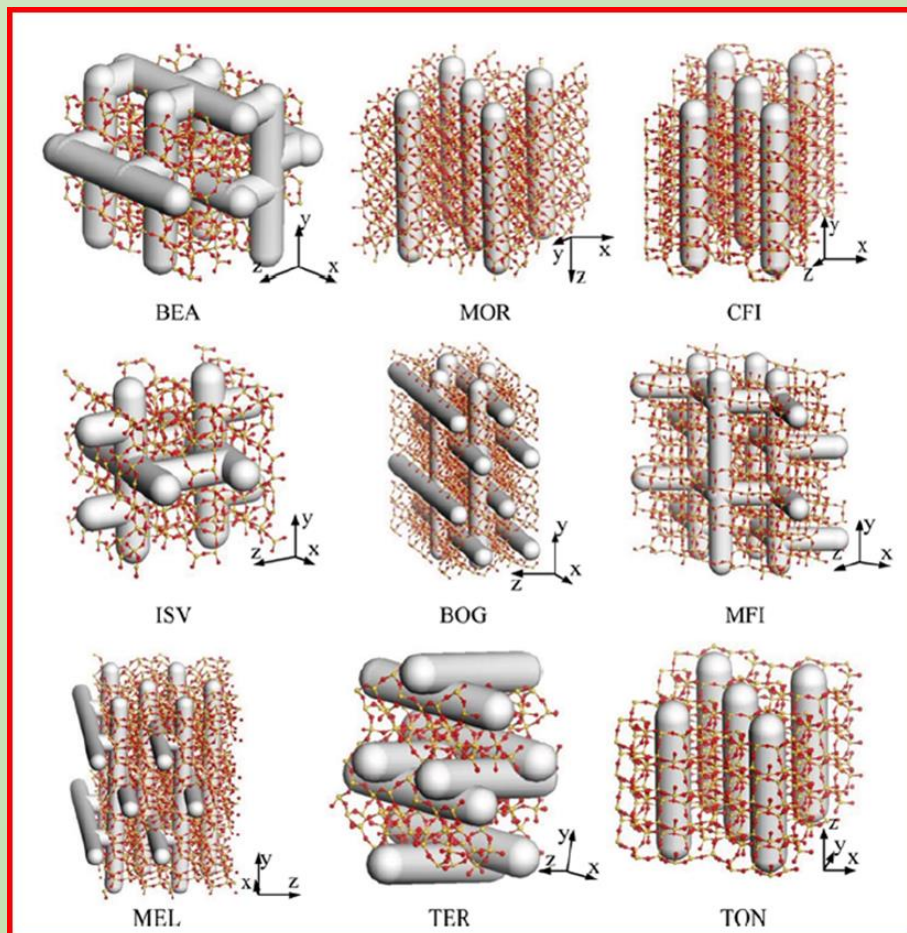
Trodimenzionalna mreža koju čine
Si i Al međusobno povezani
kiseonikovim jonima

Raspored
šupljina
unutar
mreže



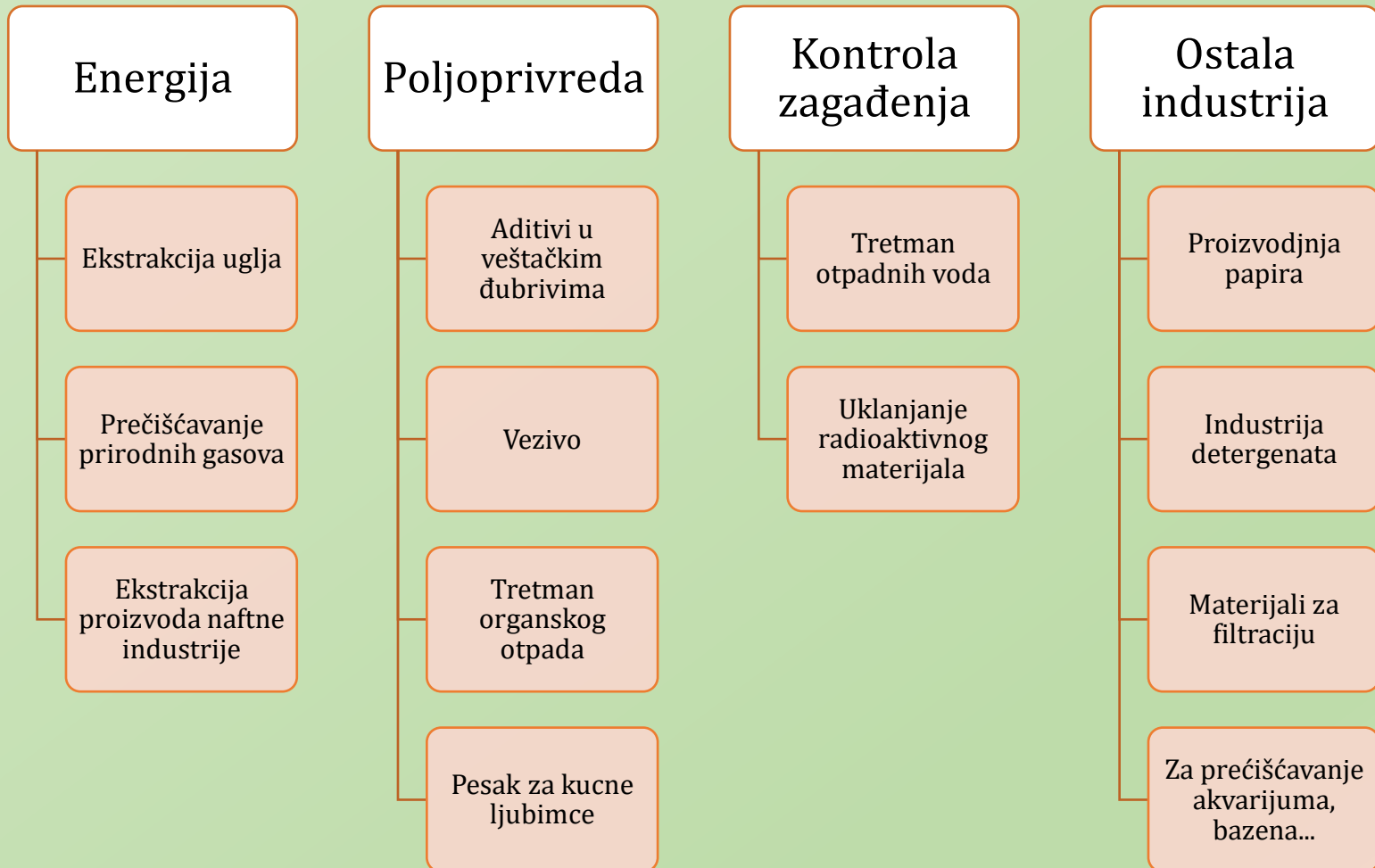
Zeolitsku mrežu najčešće čine joni aluminijuma i silicijuma, ali je moguće izvršiti i izmene pa ima zeolita sa fosforom, galijumom, germanijumom...

Dijametar pora, nm	Poroznost
< 2	Mikroporozan
2-50	Mezoporozan
>50	Makroporozan

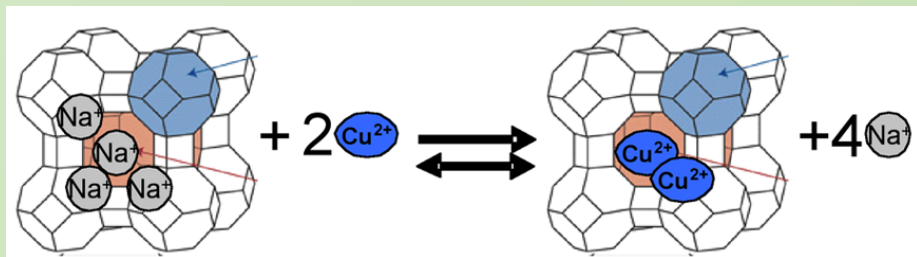


U porama se nalaze voda i katjoni koji neutrališu naelektrisanje rešetke.

PRIMENA ZEOLITA



Zeoliti kao polazna tačka za sintezu novih materijala



Zeoliti imaju sposobnost jonske izmene

Termalnim tretmanom indukuje fazne transformacije



Korišćenjem ove dve činjenice mogu se sintetisati različiti materijali polazeći od jeftinih i dostupnih supstanci

Heksacelzijan, celzijan, kordijerit....



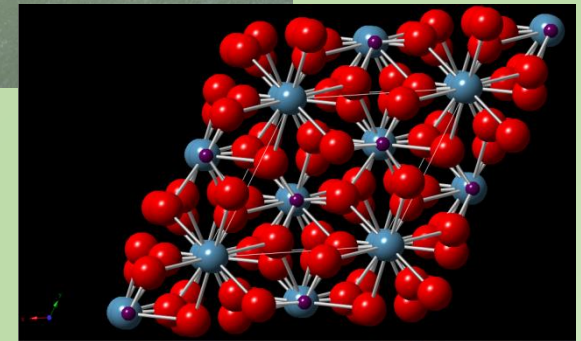
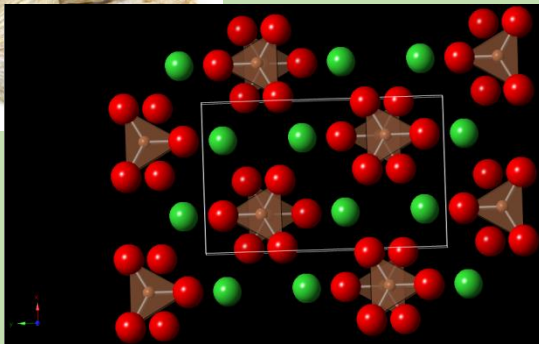
Zeoliti imaju jasno definisanu strukturu i stehiometriju. Kad god je moguće, sinteza materijala polazeći od zeolita ima značajne prednosti u odnosu na hidrotermalne sinteze, sol-gel metode, sinteze korišćenjem reakcija u čvrstom stanju

KOMPOZITI

Kompozitni materijal nastaje kada se dva ili više materijala iskombinuju da bi imao određena svojstva koje se ne mogu postići na drugačiji način.

Prave se najčešće da bi se dobila kombinacija različitih osobina kao što su stišljivost, masa, otpornost na koroziju, provodljivost....

Prirodni kompozitni materijal
– ljuštura školjke



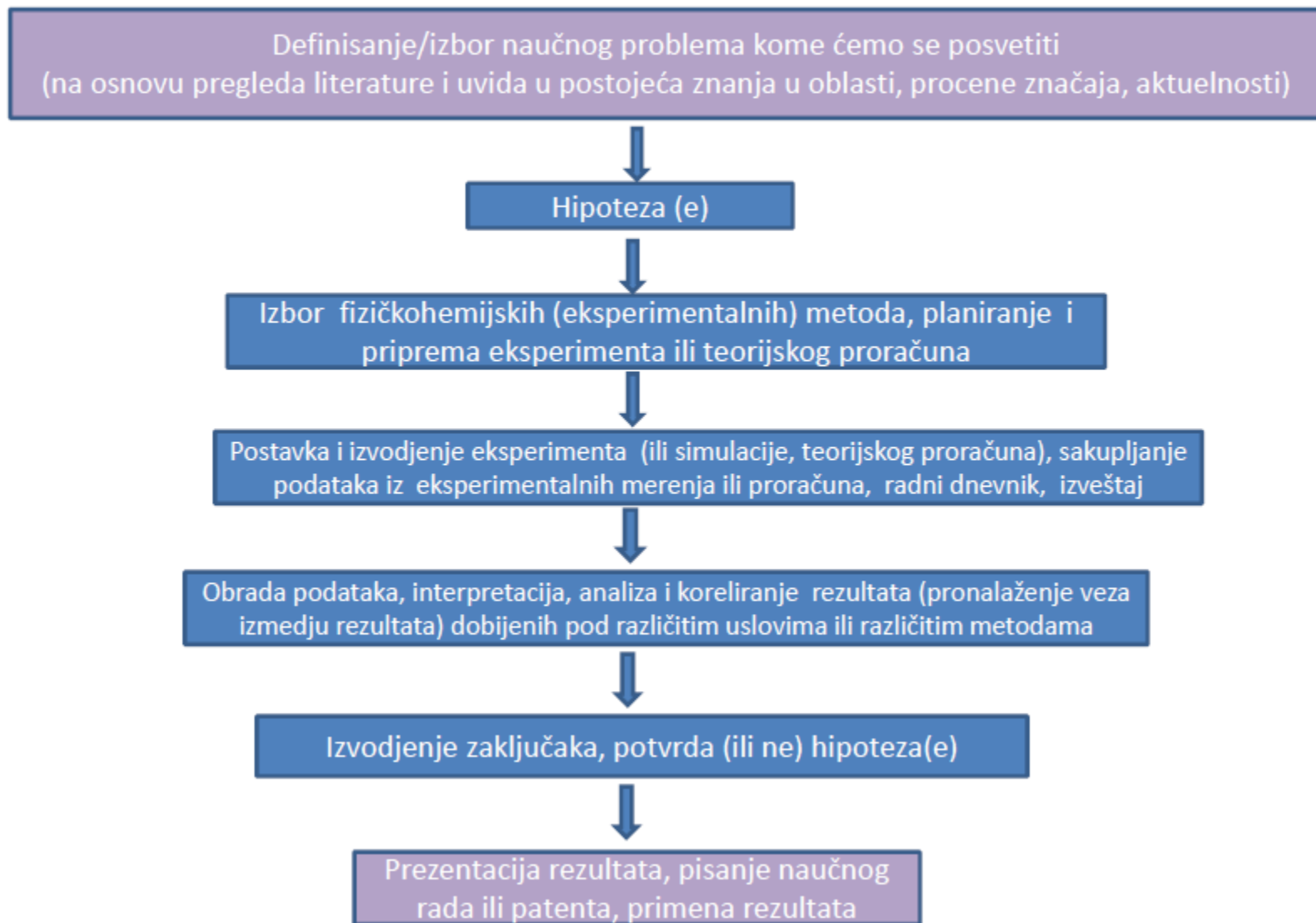
Kompoziti sa zeolitima

Zeoliti se mogu koristiti kao osnovni (matrični) materijal za sintezu kompozita

Na površinu ili u strukturu zeolita moguće je ubaciti različite supstance, u zavisnosti od cilja sinteze. Moguće je sintetisati kompozite sa polimerima, sa protonskim provodnicima (fosfor – volframova kiselina i njene soli)...

Takođe moguće je za površinu zeolita vezati različite površinski aktivne supstance i tako se dobijaju materijali sa poboljšanim svojstvima u odnosu na početan zeolit.

Proces (glavne faze) fizičko-hemijskog istraživanja



Primer procesa fizičko-hemijskih istraživanja

1. Definisanje/izbor naučnog problema kome ćemo se posvetiti
(na osnovu pregleda literature i uvida u postojeća znanja u oblasti, procene značaja, aktuelnosti)

Pesticidi su izvor velikog zagađenja zemljišta

Značajno je naći materijal koji bi mogao da adsorbuje ili razloži
molekul pesticida na manje i bezopasnije molekule

2. Hipoteza (e)

Materijal koji bi mogao da adsorbuje molekul pesticida mora imati
veliku površinu i mesta na površini koja bi mogla da posluže kao
aktivni centri za katalizu.

Zeoliti i modifikovani zeoliti bi mogli biti materijal izbora, jer imaju
veliku površinu i razvijen sistem kanala.

Primer procesa fizičko-hemijskih istraživanja

3. Izbor fizičko-hemijskih (eksperimentalnih) metoda, planiranje i priprema eksperimenta ili teorijskog proračuna

Sintetisani modifikovani zeolit je potrebno karakterisati u pogledu strukture, adsorpcionih osobina, poroznosti, katalitičkih osobina....

4. Postavka i izvođenje eksperimenta (ili simulacije, teorijskog proračuna), sakupljanje podataka iz eksperimentalnih merenja ili proračuna, radni dnevnik, izveštaj

Rendgenska difrakcija na prahu – karakteriše strukturu i identifikuje prisutne faze u sintetisanom materijalu

Infracrvena i Ramanska spektroskopija – karakterišu interakcije kratkog dometa,

Za svaki pesticid postoji standard za određivanje koncentracija, najčešće se koristi HPLC metoda

Potrebno je proceniti koji je realan opseg koncentracija koji se očekuje za adsorpciju

Primer procesa fizičko-hemijskih istraživanja

5. Obrada podataka, interpretacija, analiza i koreliranje rezultata (pronalaženje veza izmedju rezultata) dobijenih pod različitim uslovima ili različitim metodama

HPLC metodom je moguće odrediti koncentracije adsorbovanog pesticida na materijalu. Na osnovu tih podataka moguće je preračunati adsorpcionu izotermu. Na osnovu toga koja od izoterma najbolje odgovara eksperimentalnim tačkama, moguće je govoriti o tipu i jačini adsorpcionih centara.....

6. Izvodjenje zaključaka, potvrda (ili ne) hipoteza(e)

Ukoliko je adsorpciona izoterma za modifikovani zeolit bolja nego za polazni, onda je hipoteza dobra i materijal je poboljšanih svojstava u odnosu na polazni

7. Prezentacija rezultata, pisanje naučnog rada ili patenta, primena rezultata

VAŽNO JE DA SU REZULTATI PONOVLJIVI – UKOLIKO STE NEŠTO IZMERILI SAMO JEDNOM I VIŠE NE MOŽETE DA PONOVLITE Taj eksperiment, tu nešto nije u redu.

Prezentacija rezultata, pisanje naučnog rada ili patenta, primena rezultata

Važno je biti pošten – ukoliko se rezultati za neki uzorak ne uklapaju u sve ostale?

Ne smete izmišljati rezultate

Najbolje bi bilo da pronađete objašnjenje zašto taj konkretan uzorak odstupa – da li je greška merenja, da li je greška u sintezi, da li je greška u samom pristupu eksperimentu....

Najčešće korišćene metode za karakterizaciju sintetisanih uzoraka

Šta želite da znate o vašem uzorku?

Šta vam je važno da znate o vašem uzorku za njegovu potencijalnu primenu?

Hemijski sastav uzorka

Sadržaj vode u uzorku

Da li uzorak podleže faznom prelazu?

Da li je uzorak kristalan ili amorfan?

Ukoliko je kristalan, kakva je struktura samog uzorka?

Ukoliko je amorfan, da li postoje domeni u uzorku gde je očuvano uređenje?

Kakvo je uređenje u uzorku na kratkom dometu?

Kakva je morfologija i topologija površine samog uzorka?

Da li je uzorak porozan?

Hemijski sastav uzorka

- Klasične metode analitička hemije
- ICP-OES
- ICP-AAS
- XRF

Voditi računa, hemijski sastav na površini i hemijski sastav uzorka u masi („bulk“) može se razlikovati. Razlike primarno potiču od nakupljanja i aglomeracije različitih molekulskih vrsta na granici faza prilikom sinteze i postsintetičkih modifikacija



EDS metoda daje analizu sastava **površine**

Sadržaj vode u uzorku

Da li uzorak podleže faznom prelazu?

M. Milojević-Rakić et al. / Microporous and Mesoporous Materials 180 (2013) 141–155

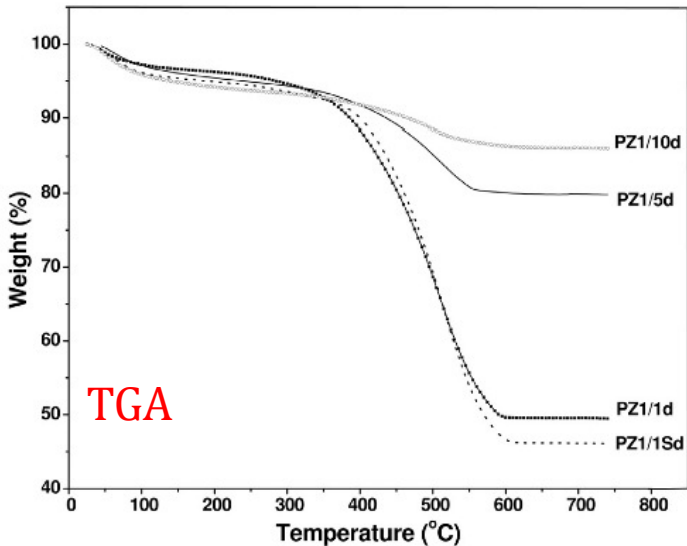


Fig. 3. TGA curves for the deprotonated stream.

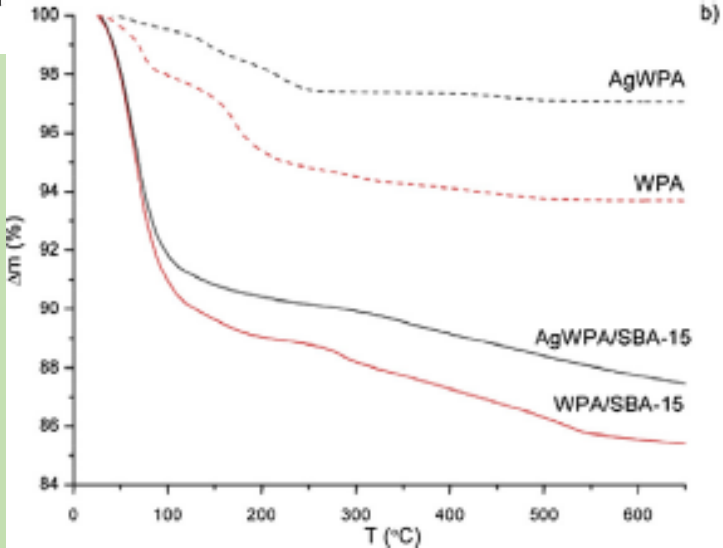
Table 1

Content of ZSM-5, PANI and water in protonated and deprotonated PANI/ZSM-5 composites, prepared in water and in sulfuric acid, determined by TGA in air.

Sample	Content (%)		
	ZSM-5	PANI	H ₂ O
PZ1/1	45.5 ^a	46.6 ^a	8.1 ^a
PZ1/1d	49.5	46.7	3.8
PZ1/5	77.9 ^a	16.5 ^a	5.6 ^a
PZ1/5d	79.9	15.5	4.6
PZ1/10	86.3 ^a	9.8 ^a	3.9 ^a
PZ1/10d	86.2	8.0	5.8
PZ1/1S	41.0	52.7	6.3
PZ1/1Sd	46.2	48.7	5.1

^a Values taken from the reference [33].

$$w_{\text{zeolite/PANI}} = \frac{\text{residual mass at 640 } ^\circ\text{C} (\%)}{\text{residual mass at 200 } ^\circ\text{C} (\%) - \text{residual mass at 640 } ^\circ\text{C} (\%)}$$



DSC

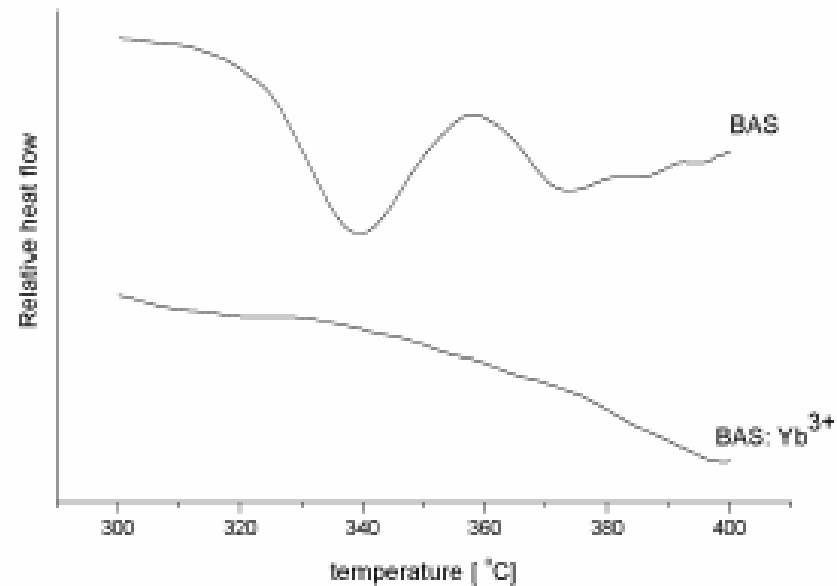


Fig. 3 DSC results for BAS and BAS:Yb³⁺.

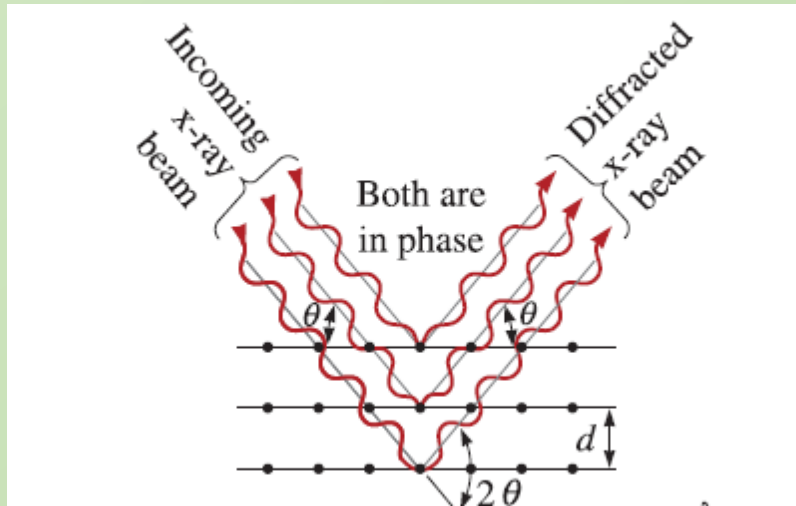
Da li je uzorak kristalan ili amorfan?

Ukoliko je kristalan, kakva je struktura samog uzorka?

Ukoliko je amorfan, da li postoje domeni u uzorku gde je očuvano uređenje?

Difrakcija rendgenskog zračenja – Bragov zakon

U kristalima su atomi uniformno raspoređeni i sa kristalnih ravni je moguća difrakcija rendgenskog zračenja.



$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

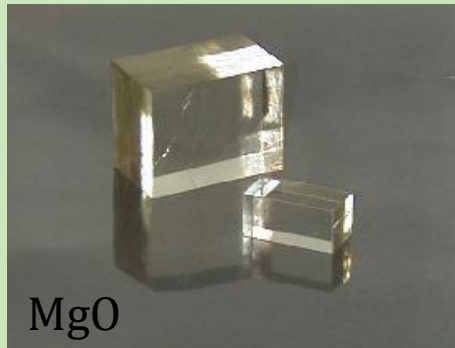
Karakteristično rendgensko zračenje koje emituje anoda (najčešće Cu ili Mo) se difraktuje na jezgrima atoma

Meri se ugao i intenzitet difraktovanog zračenja. Iz ugla se preko Bragovog zakona može preračunati međuravansko rastojanje.

Materijal može biti u obliku monokristala i u obliku praha

Difrakcija rendgenskog zračenja

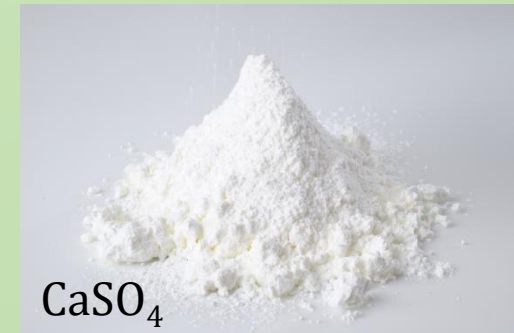
Monokristal



Difrakcija sa monokristala pruža značajno više informacija, moguće je odrediti i utaćniti kristalnu strukutru ukoliko je poznat hemijski sastav

Izuzetno je komplikovano sintetisati kvalitetan i dovoljno veliki monokristal, a često i nemoguće.

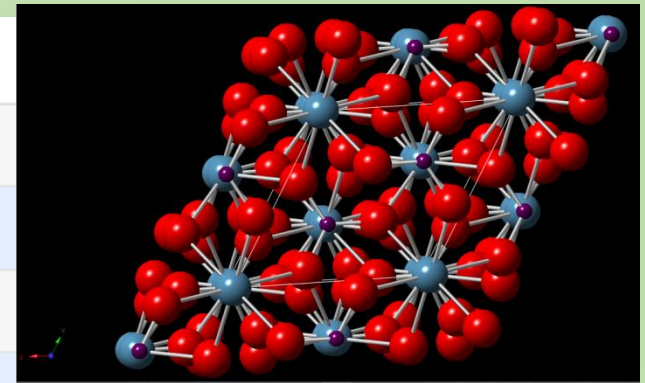
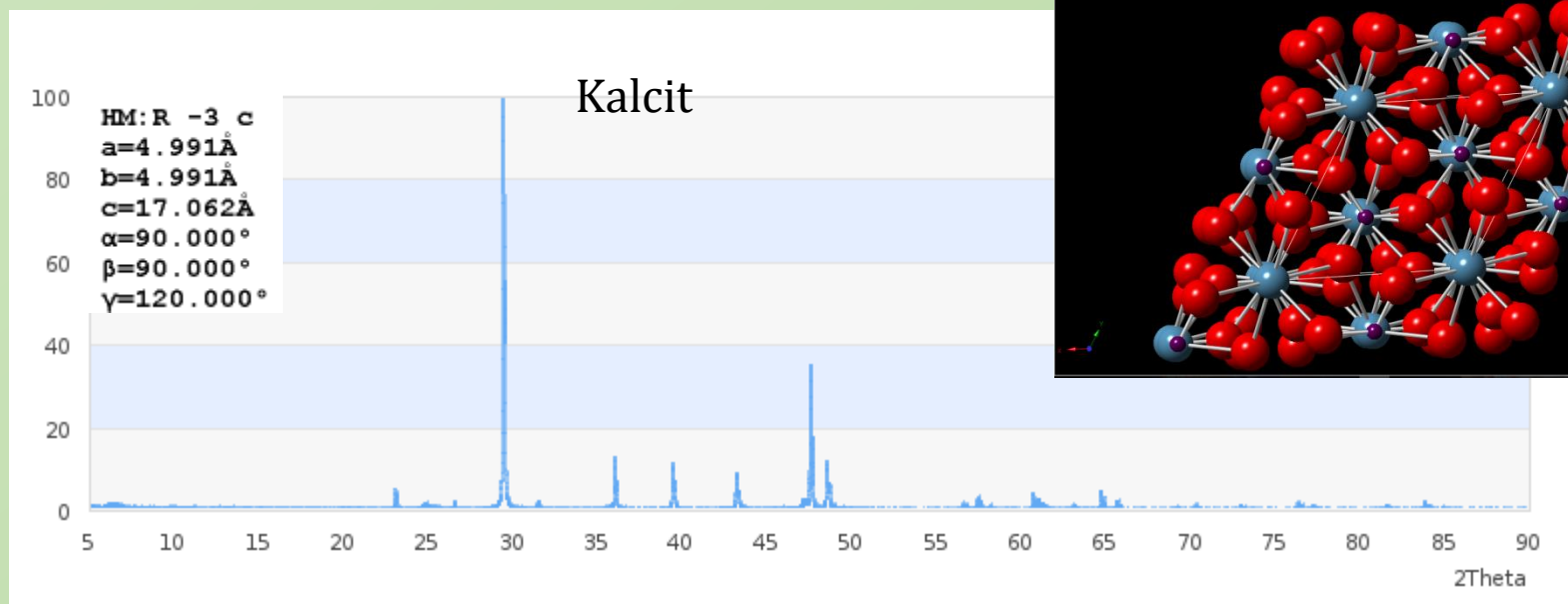
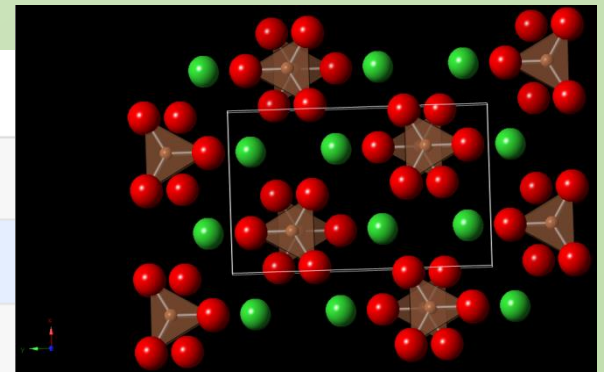
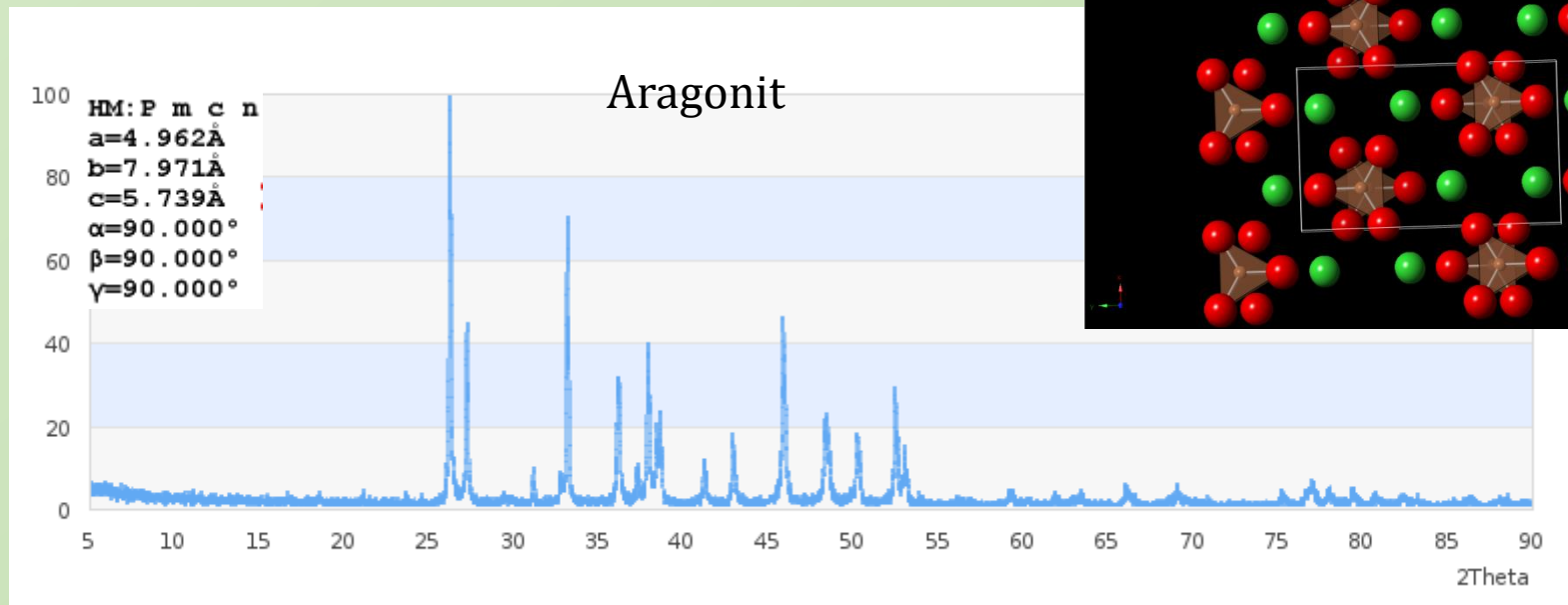
Prah



Praškasti uzorci su mnogo češći

Difrakcija na prahu omogućava identifikaciju i određivanje faznog sastava, kao i utaćnjavanje kristalne strukture.

U poslednje vreme, ukoliko se kao izvor zračenja koristi sinhrotronsko zračenje ili difrakcija neutrona, moguće je rešiti strukture, ali su metode i matematički modeli još uvek komplikovani



Što je viša simetrija kristala, manje je prisutnih refleksija i difraktogram je jednostavniji

Difrakcija rendgenskog zračenja na prahu - XRPD

Pozicija pikova

Daje informacije o jediničnoj ćeliji

Intenzitet pikova

Daje informacije o položaju atoma unutra ćelije

Oblik i širina pikova

Daje informacije o odsupanjima od idealnog kristala- veličina kristalita, mikronaprezanja u uzorcima usled prisustva vakancija

Difrakcija rendgenskog zračenja na prahu - XRPD

Jedna od najvažnijih metoda za karakterizaciju uzoraka.

Kvalitativna analiza

- Fazna identifikacija

- Određivanje parametara ćelije

Kvantitativna analiza

- Određivanje procentnog
sadržaja faza

Utačnjavanje strukture

- Rietveldova analiza

Rešavanje strukture

- Metode recipročnog prostora

- Direktne metode

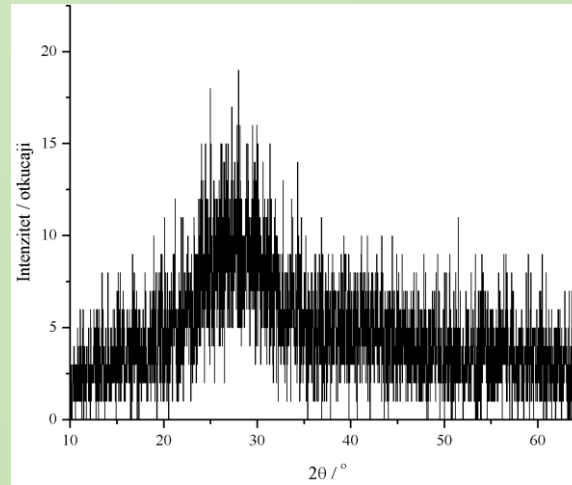
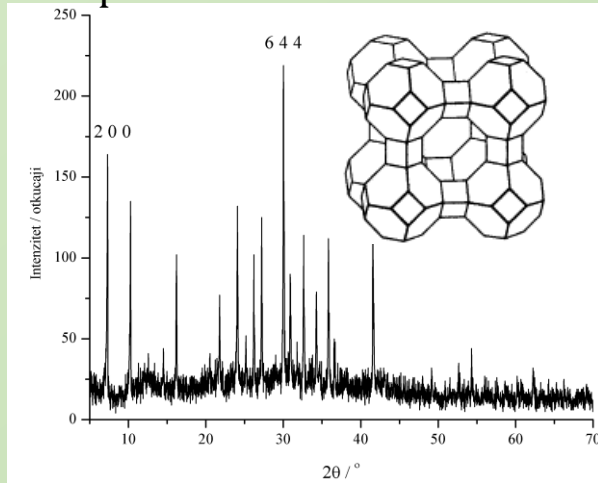
Analiza oblika pika

- Raspodela veličine kristalita

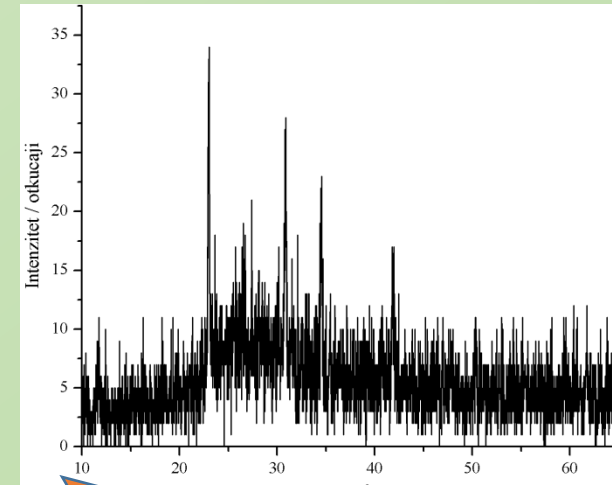
- Analiza mikronaprezanja

- Defekti

Jonski izmenjen BaA zeolit sintetisan na sobnoj temperaturi



BaA 900 °C 1h



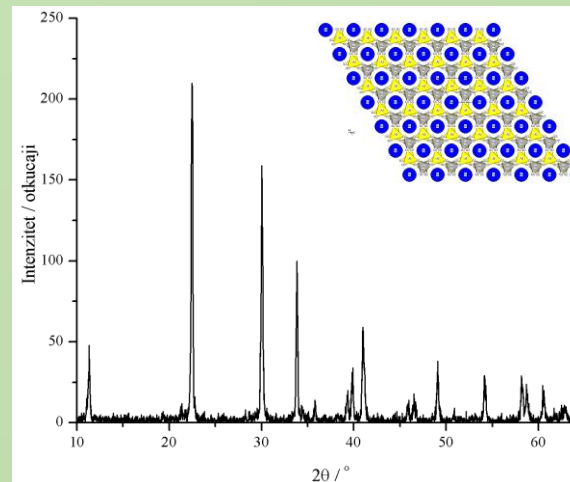
BaA 900 °C 4h

Kristalni uzorak

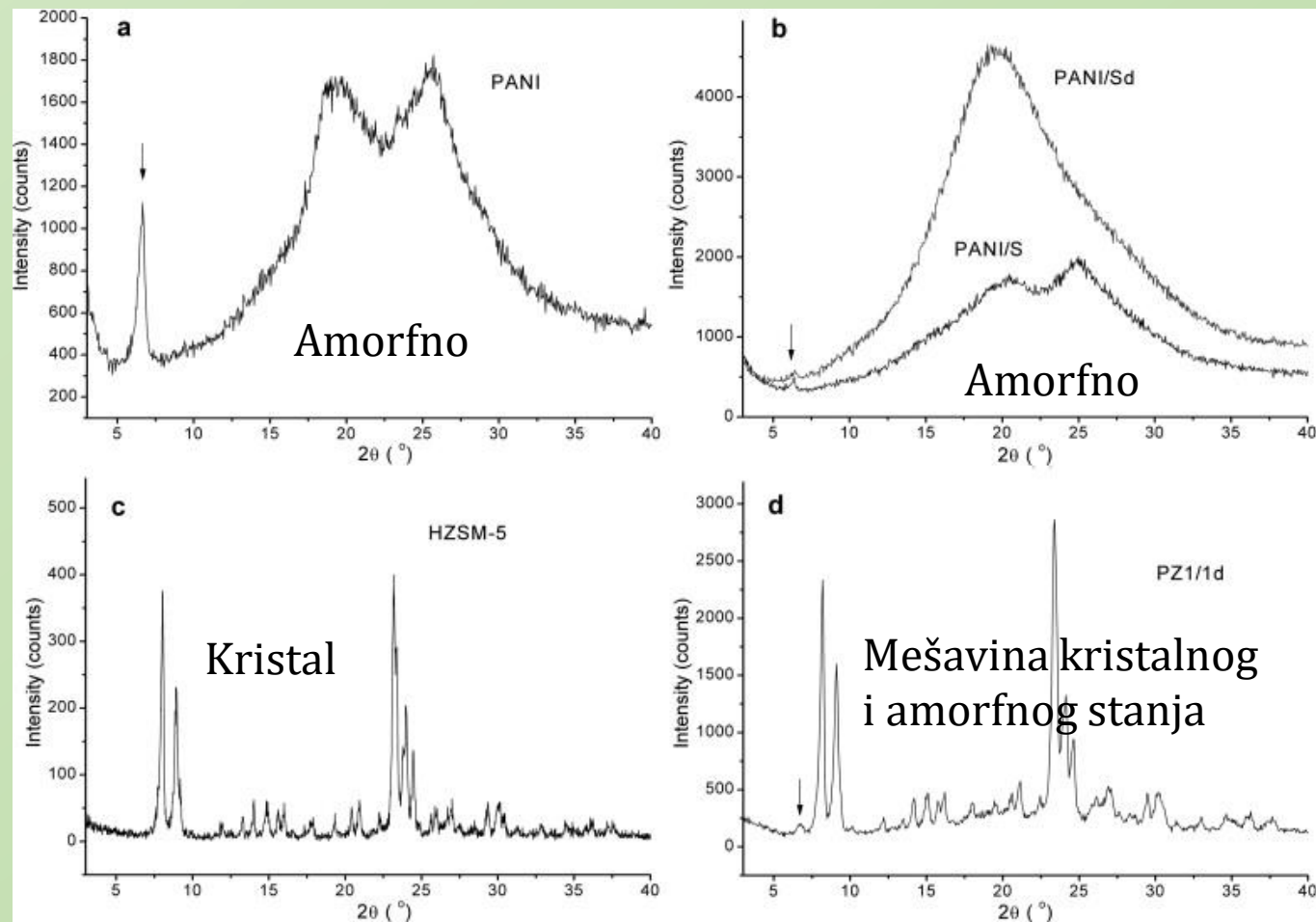
Amorfan

Mešavina
amornog i
kristalnog
stanja

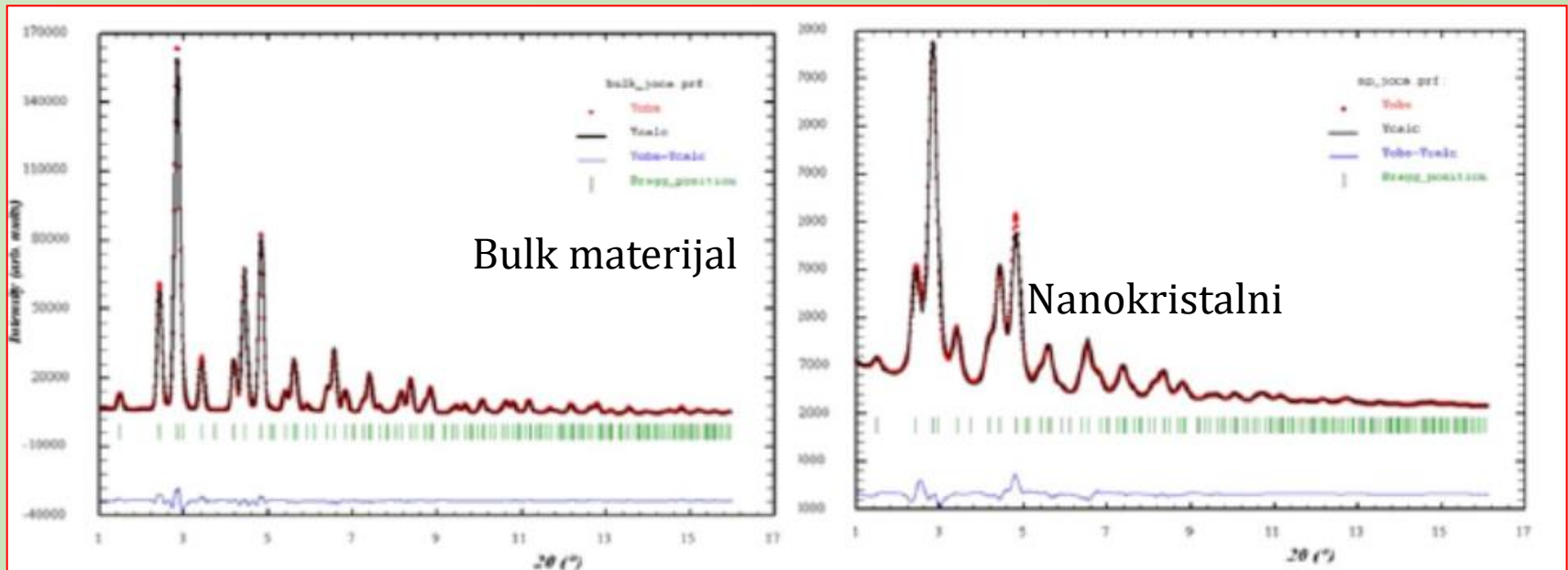
Potpuno
kristalan
različit od
polaznog



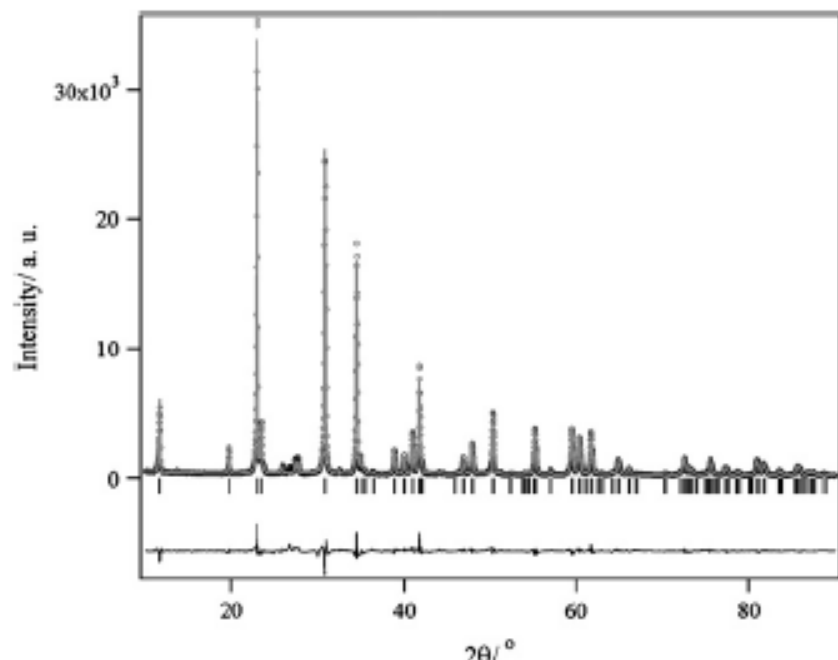
BaA 1000 °C 4h



Spinel ZnFe_2O_4



Sve refleksije su na svojim položajima ali su značajno šire



Connection ^a	Multiplicity	Distance/Å (angle/°)
Sr-hexacelsian _{LTA}		
Sr—O2	6	2.667(3)
O2—Sr—O2	6	88.7(2)
O2—Sr—O2	6	91.3(2)
⟨O—Sr—O⟩	—	90.0(2)
(Si,Al)1—O1	1	1.570(4)
(Si,Al)1—O2	3	1.617(7)
⟨(Si,Al)1—O⟩	—	1.605(8)
O1—(Si,Al)1—O2	3	112.9(3)
O2—(Si,Al)1—O2	3	105.9(3)
⟨O—(Si,Al)1—O⟩	—	109.4(3)
(Si,Al)2—O1	1	1.699(4)
(Si,Al)2—O2	3	1.733(4)
⟨(Si,Al)2—O⟩	—	1.724(4)
O1—(Si,Al)2—O2	3	108.4(2)
O2—(Si,Al)2—O2	3	110.5(4)
⟨O—(Si,Al)2—O⟩	—	109.4(3)
(Si,Al)1—O1—(Si,Al)2	1	180.0(4)
(Si,Al)1—O2—(Si,Al)2	3	127.2(2)
⟨(Si,Al)1—O—(Si,Al)2⟩	—	140.4(3)
O1—O2	3	2.721(4)
O2—O2	2	2.712(5)

^a For Sr-hexacelsian_{LTA} (Si,Al)1 means Si1 and (Si,Al)2

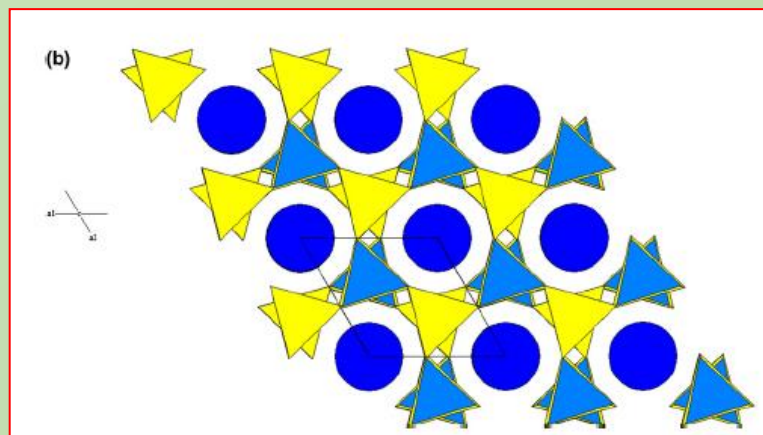


Table 4

Refined fractional coordinates (x,y,z), atomic displacement parameters (B_{iso}) and site occupation factors (space group $P\bar{3}c1$)

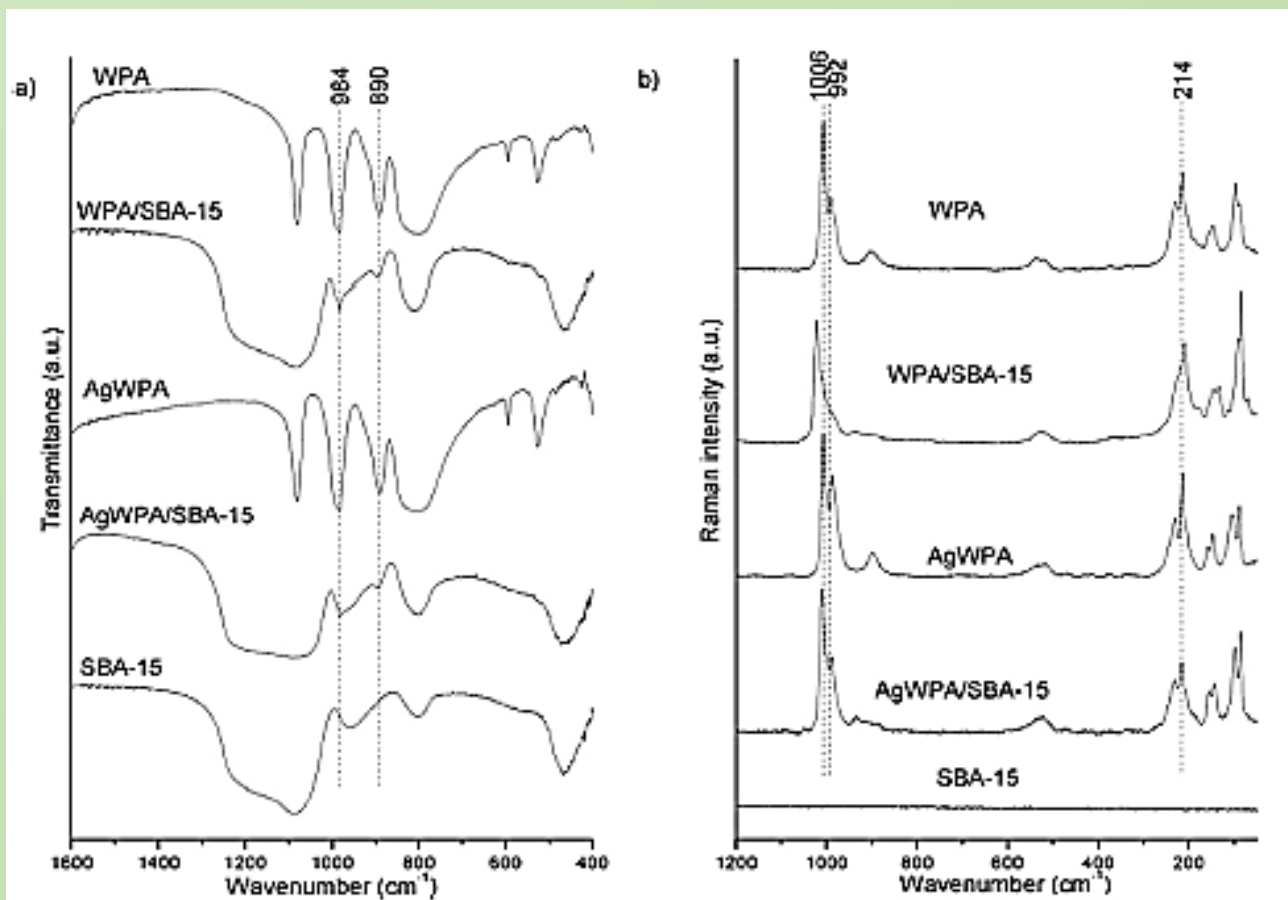
Atom	x	y	z	$B_{iso}/\text{\AA}^2$	SOF
Sr-hexacelsian _{LTA}					
Sr	0	0	0	0.74(4)	0.1656(5)
Si1	1/3	2/3	0.1452(2)	0.55(5)	0.333
Al2	1/3	2/3	0.3603(2)	0.55(5)	0.333
O1	1/3	2/3	0.2483(2)	1.25(7)	0.333
O2	0.4048(6)	-0.0179(8)	0.1036(2)	1.25(7)	1.000

Sr-hexacelsian _{LTA}	
Wavelengths/Å	1.54053/1.54431
2θ/°	10–90
No. of refined parameters	31
Profile function type	TCH pseudo-Voigt
Base of peak/FWHM·n	20
FWHM parameters	
U	0.060(4)
V	-0.043(3)
W	0.0106(7)
X	0.065(6)
Y	0.072(2)
Asymmetry parameter	
A1	0.070(4)
A2	0.0299(8)
Weighting scheme for Y_{obs}	1/variance(Y_{obs})
Space group	$P\bar{3}c1$
Cell parameters	
a/Å	5.19748(5)
c/Å	15.1984(2)
Unit cell volume: $V/\text{\AA}^3$	355.561(7)
Reliability factors	
R_{exp}	3.32
R_p	6.63
R_{wp}	9.27
χ^2 Weighted	8.27
R_B	3.70
R_F	2.97
ESD correction	3.87

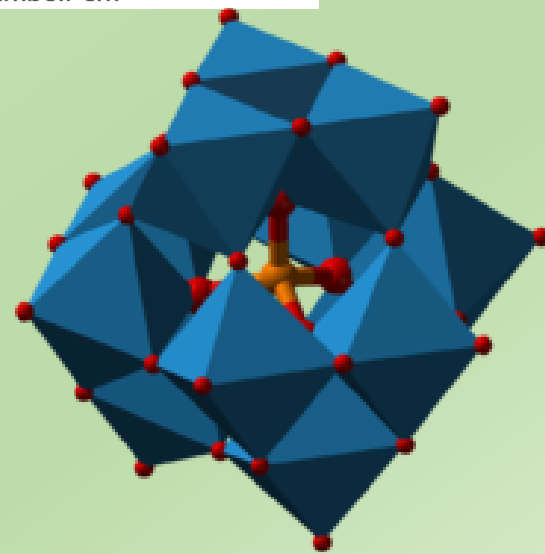
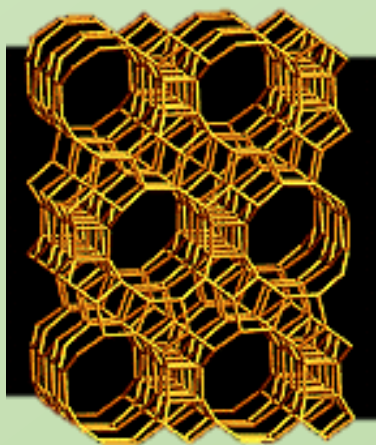
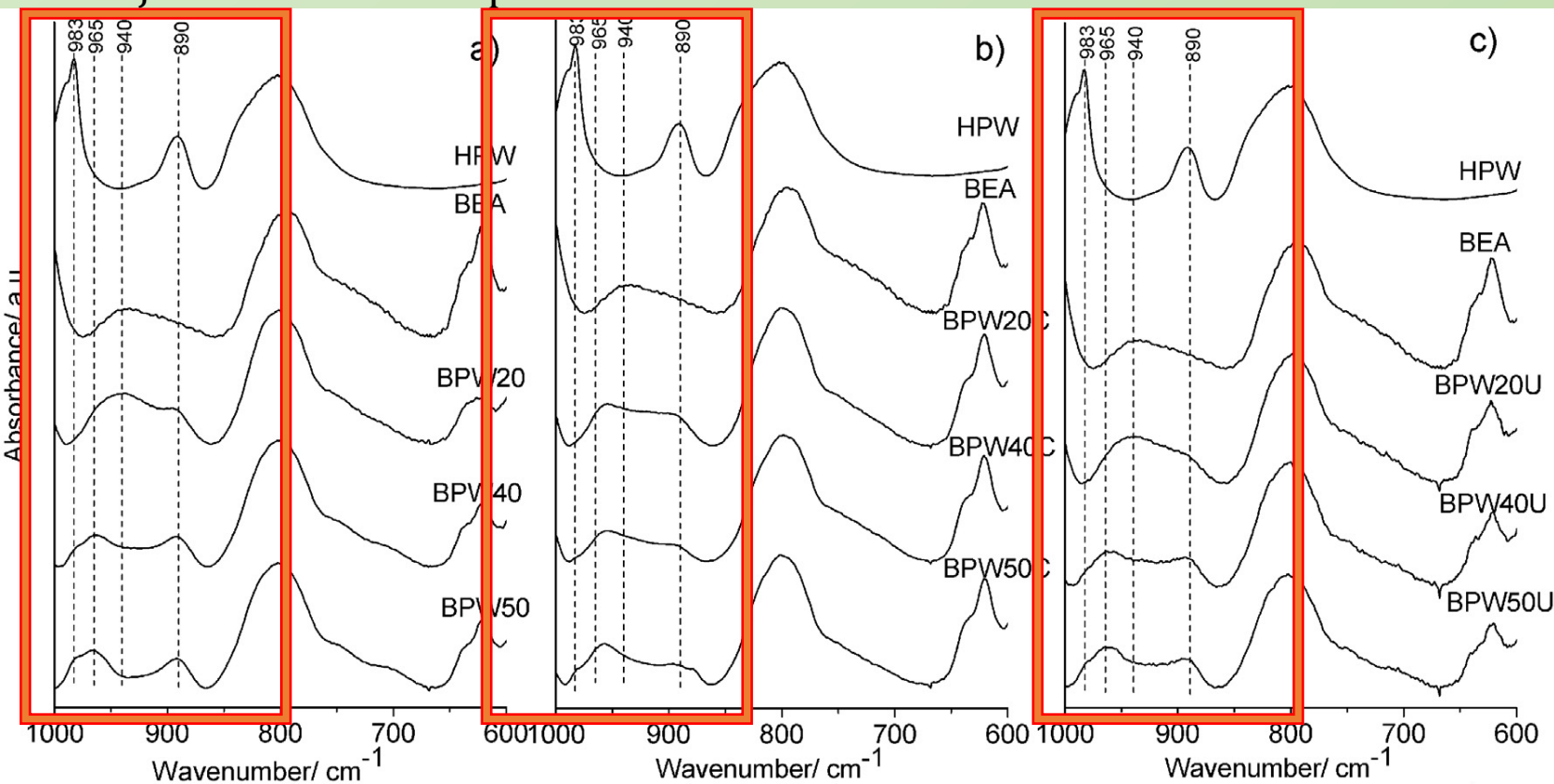
Kakvo je uređenje u uzorku na kratkom dometu?

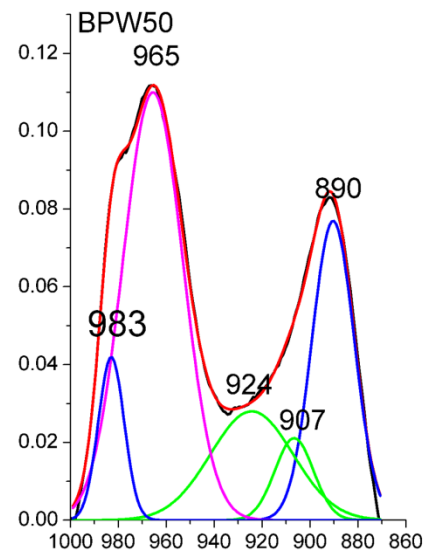
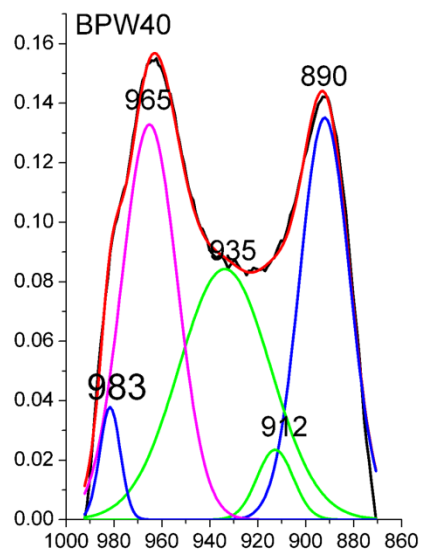
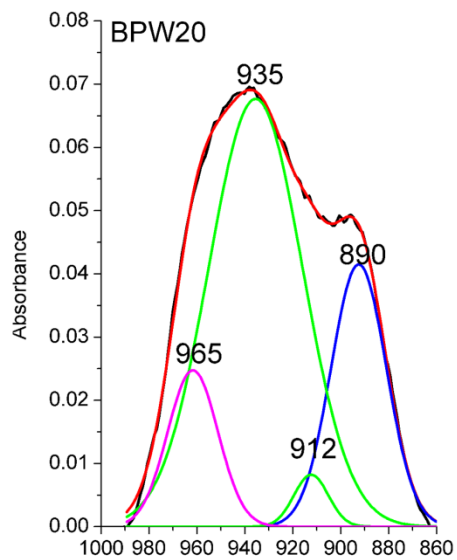
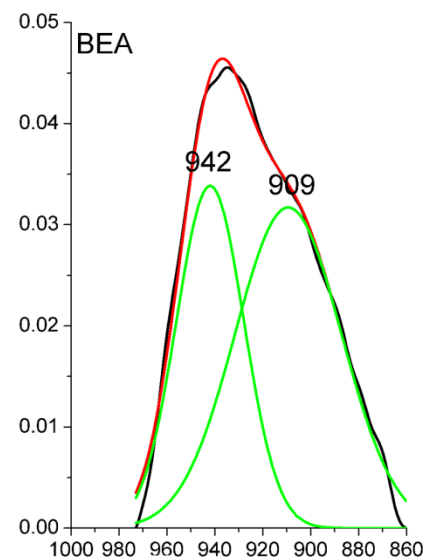
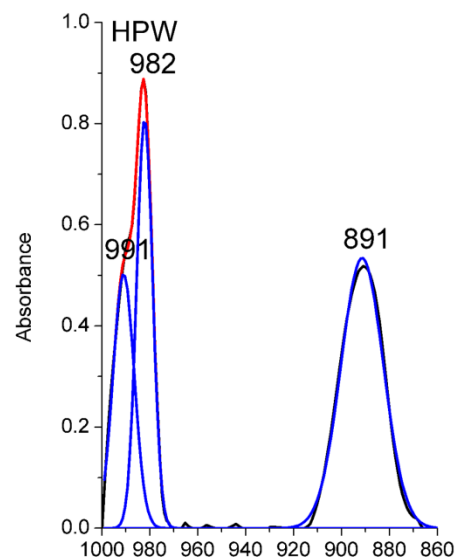
Vibracije prisutnih hemijskih veza u materijalu mogu se detektovati infracrvenom i ramanskom spektroskopijom

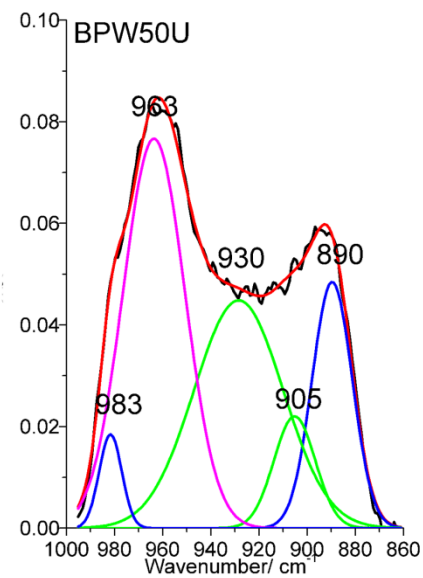
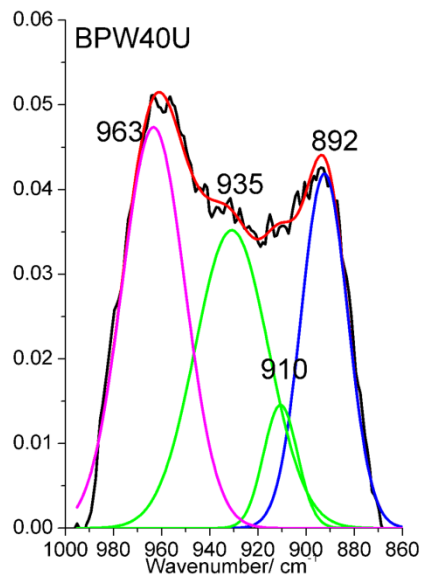
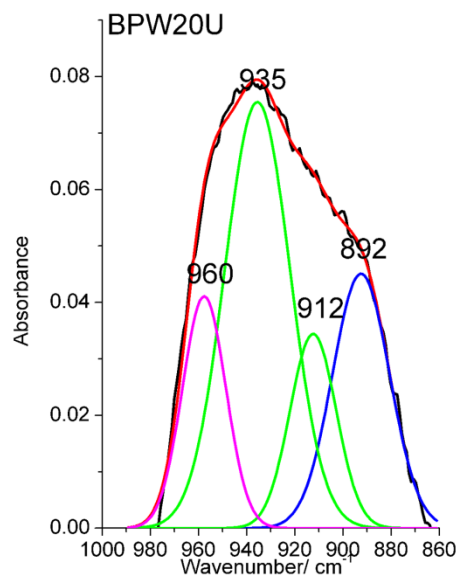
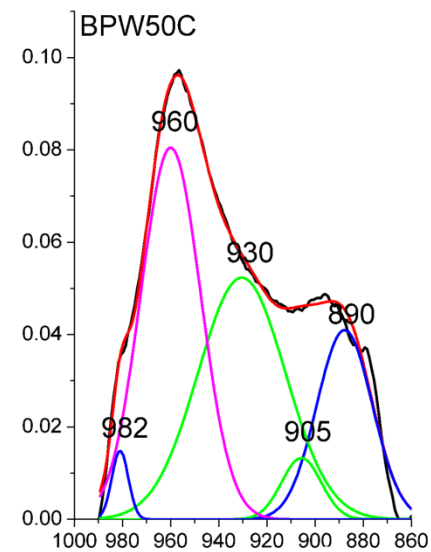
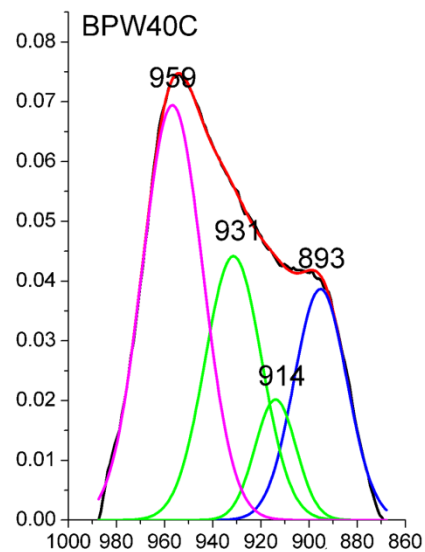
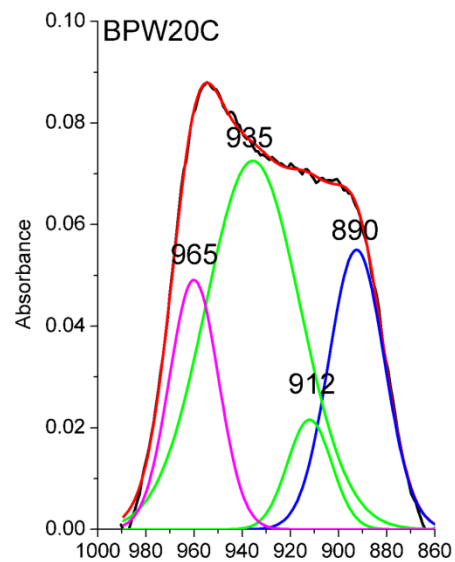
Vibracije određenih hemijskih grupa se javljaju na određenim položajima, pa je moguće proučavati uticaj modifikacije materijala putem pomeraja položaja vibracionih traka

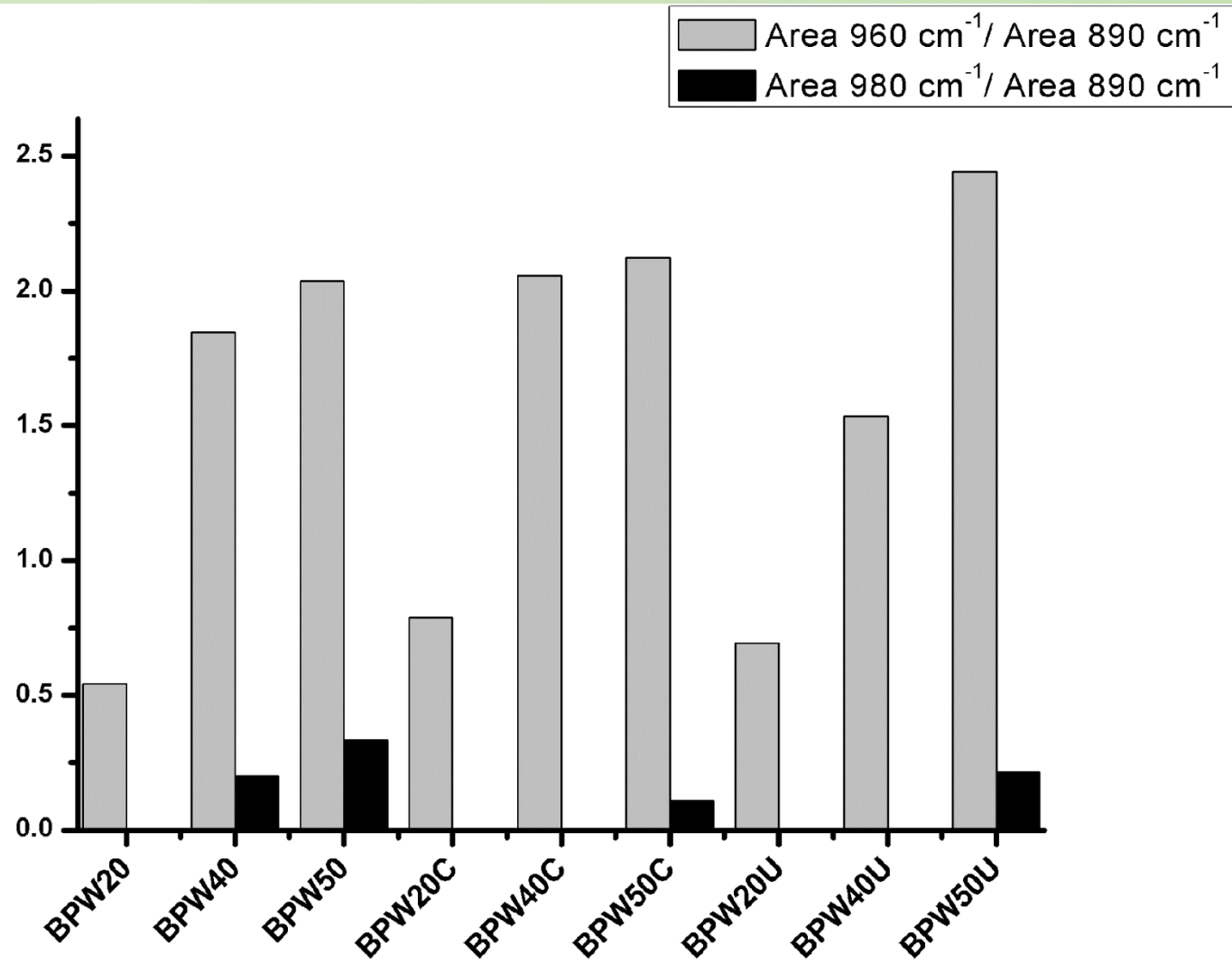


Šta se još može sa FTIC spektrima?



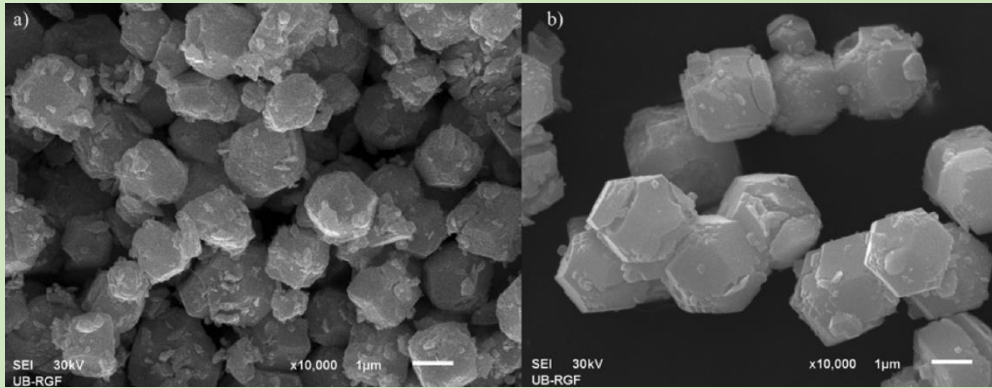






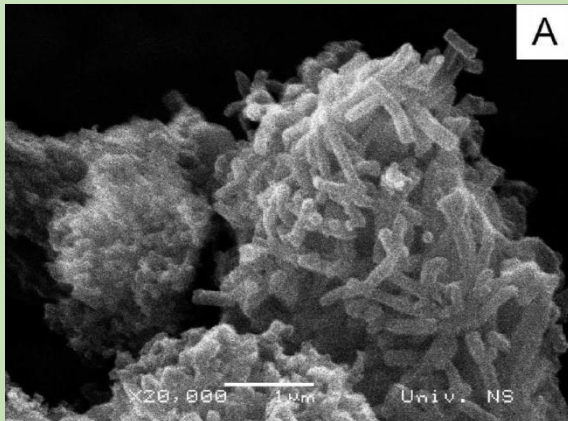
Skenirajuća elektronska mikroskopija

I. Holclajtner-Antunović et al. Applied Surface Science 328 (2015) 466–474

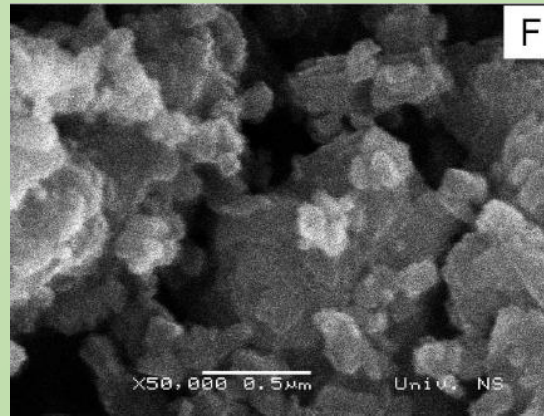


Srebrna so fosfor-volframove kiseline

Pani



HZSM-5

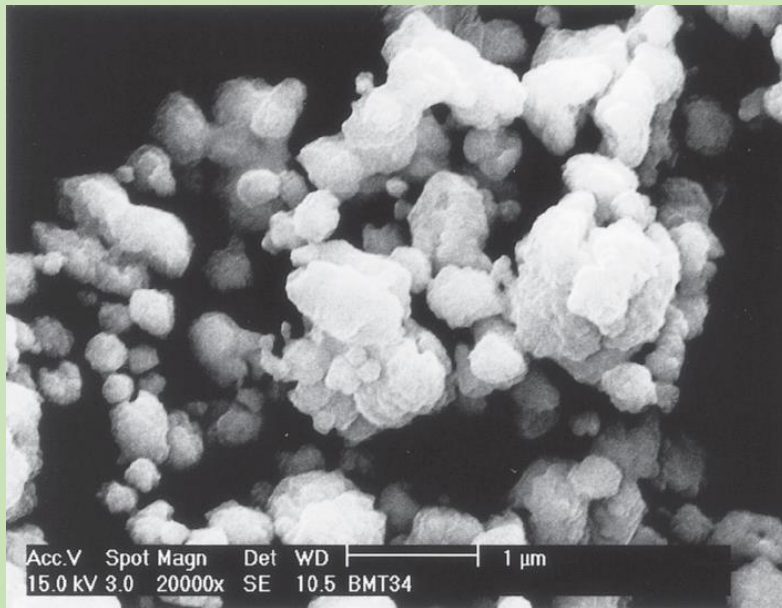


Kompozit sa 10 % Pani

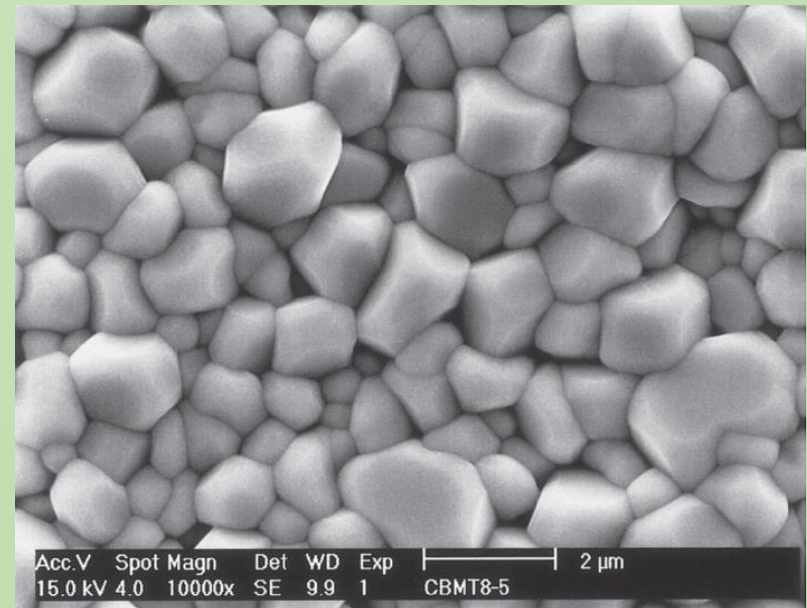


Barijum magnezijum tantalat
 $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$
Važan materijal u elektronskoj industriji

Pre sinterovanja



Posle sinterovanja



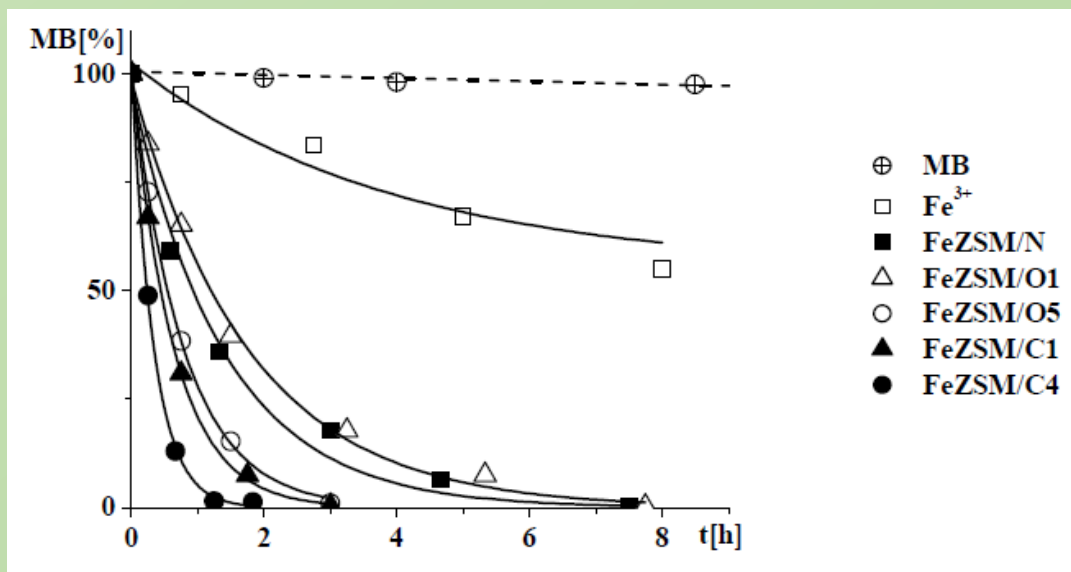
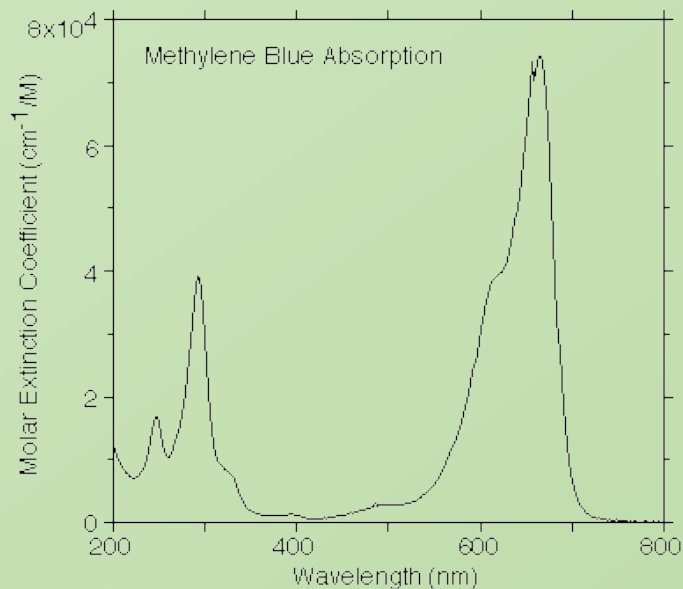
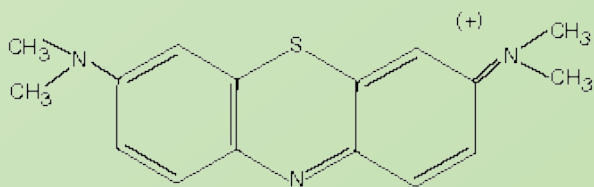
SEM fotografije

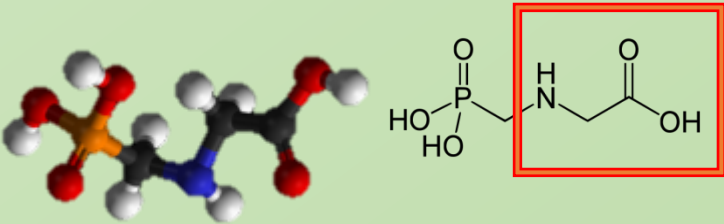
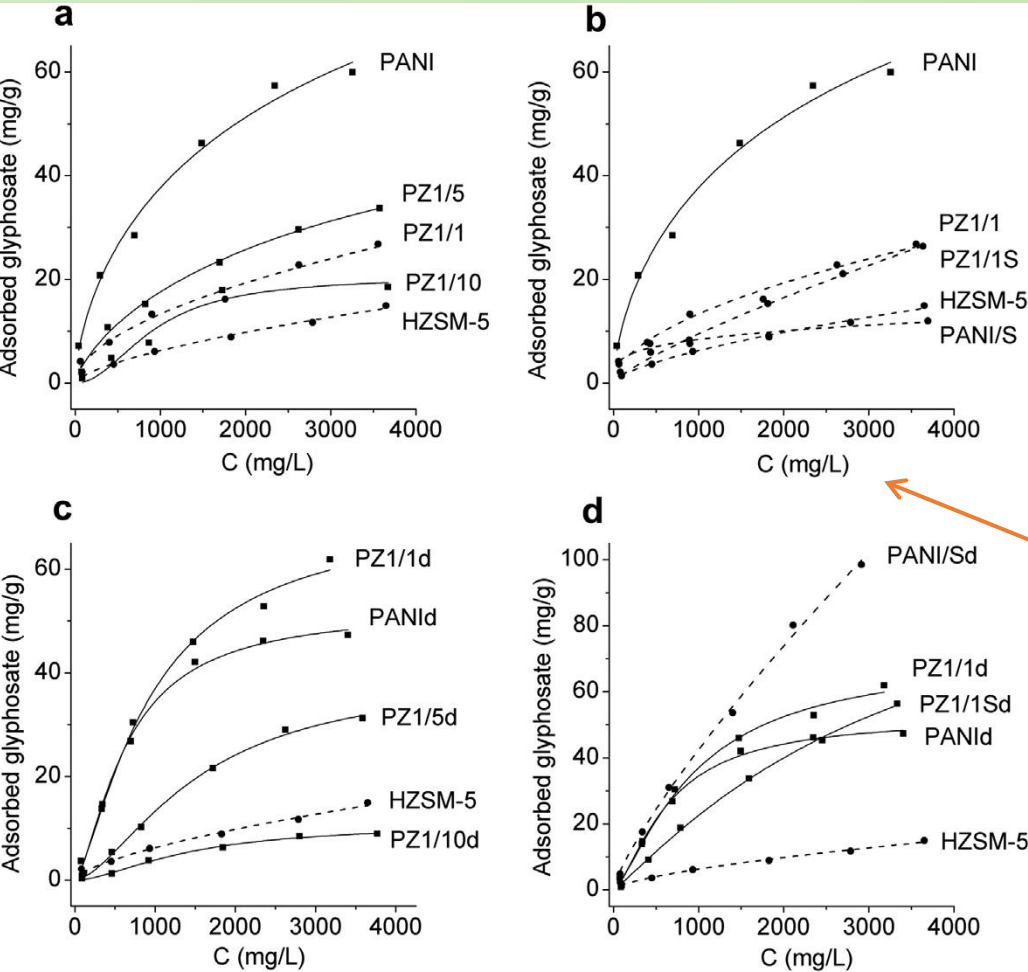
**Instrumentalne metode kojima se može
karakterisati potencijalna primena
sintetisanih uzorka**

Primena - kataliza

Katalizator je supstanca koja ubrzava hemijsku reakciju **ne menjajući** ukupnu Gibsovu energiju reakcije.

Materijali sa prisutnim jonima gvožđa za koje je predviđeno da se koriste kao katalizatori u razgradnji zagađivača u vodama mogu se testirati u reakciji oksidativnog razlaganja metilenskog plavog u prisustvu vodonik peroksida.





Glifosat
apsorpcioni maksimum je oko 200 nm

Ravnatežna koncentracija, koncentracija koje ostaje nakon adsorpcije

Sorption parameters based on the adsorption isotherms calculation.

sample	Langmuir–Freundlich isotherm			Freundlich isotherm			$q_{\text{exp}} (\text{mg g}^{-1})$
	$K (\text{L}^n \text{mg}^{-n})$	$1/n$	R^2	$K (\text{L}^n \text{mg}^{1-n} \text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2	
ZSM-5	$1.5 \cdot 10^{-5}$	0.64	0.981	0.074	0.64	0.986	14.9
PANI	$4.1 \cdot 10^{-3}$	0.65	0.983	1.460	0.47	0.982	59.9
PZ1/1	$5.0 \cdot 10^{-5}$	0.54	0.974	0.330	0.54	0.981	26.8
PZ1/5	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.76	0.995	0.365	0.56	0.991	33.7
PZ1/10	$8.6 \cdot 10^{-7}$	2.05	0.920	0.200	0.56	0.841	18.5
PANI/S	$3.8 \cdot 10^{-2}$	0.38	0.916	1.418	0.26	0.940	12.0
PZ1/1S	$1.7 \cdot 10^{-5}$	0.80	0.992	0.039	0.80	0.994	26.4
PANId	$6.6 \cdot 10^{-5}$	1.49	0.994	1.136	0.47	0.915	47.3
PZ1/1d	$8.1 \cdot 10^{-5}$	1.38	0.991	0.516	0.60	0.953	61.9
PZ1/5d	$6.8 \cdot 10^{-6}$	1.62	0.996	0.071	0.75	0.965	31.2
PZ1/10d	$5.1 \cdot 10^{-6}$	1.68	0.992	0.027	0.72	0.957	8.9
PANI/Sd	$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.87	0.996	0.167	0.80	0.997	98.5
PZ1/1Sd	$1.0 \cdot 10^{-4}$	1.13	0.999	0.089	0.80	0.993	56.3

Metal organske mrežne strukture

MOF – Metal-Organic framework

