



FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU  
Univerzitet u Beogradu



Nove fizičkohemijske metode

# POROZNI MATERIJALI

Prof. dr. Vesna RAKIĆ, Poljoprivredni fakultet Zemun  
e-mail: [vesna.rakic@agrif.bg.ac.rs](mailto:vesna.rakic@agrif.bg.ac.rs)

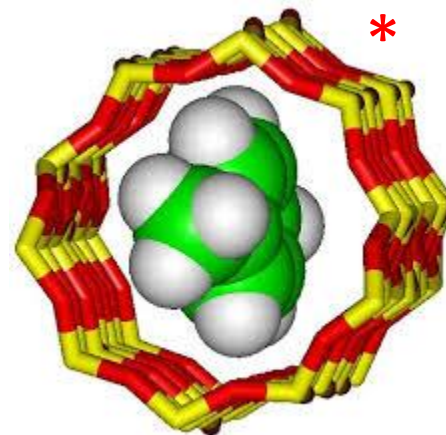
Beograd, 19.06.2025

Porozni materijali - materijali kod kojih imamo kontrolu veličine, oblika i uniformnosti poroznog prostora, kao i atoma i molekula koji ga definišu (\*).

U proteklim decenijama ostvaren je značajan napredak u kreiranju novih poroznih čvrstih materijala sa često unapred zamišljenim uredjenim strukturama; sinteze se vrše u širokom spektru različitih materijala.

Tako smo dobili materijale sa neobičnim svojstvima i proširili opsege njihovih primena izvan tradicionalne upotrebe kao **katalizatora i adsorbenata**.

Porozni materijali sada se primenjuju u vrlo širokom rasponu primena: od mikroelektronike do medicine.



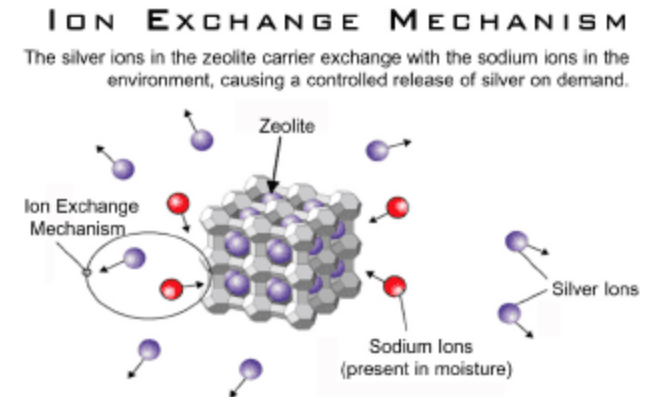
## Vrste poroznih materijala:

- Porozni materijali kao što su zeoliti
- metalorganic frameworks (MOFs) - organometalne mreže,
- kovalento umreženi organski materijali - covalent organic frameworks (COFs),
- porozni polimeri
- ali i drugi materijali (kao što su aktivni ugljevi ili grafit) mogu posedovati poroznost!

Porozni čvrsti materijali su od naučnog i tehnološkog interesa zbog svoje sposobnosti da interaguju sa atomima, jonima i molekulima ne samo na svojoj površini, nego i unutar strukture.

Zato nije iznenađujuće da u tradicionalne aplikacije poroznih materijala spadaju (odavno) :

- Jonska izmena
- adsorpcija (separacija, prečišćavanja)
- kataliza,
- membrane.



Medjutim, danas postoje i mnoge druge primene ovog brojnog reda materijala. Osim prethodno pomenutog tu su na primer i proizvodnja i storniranje energije kao i "drug delivery".

**Tradicionalne primene** zasnovane su na njihovim jedinstvenim osobinama, poput :

- velike specifične površine ,
- podesivih veličina pora,
- prisustva aktivnih centara na površini i unutar strukture

a koje ih čine pogodnim za selektivnu adsorpciju, katalizu i razdvajanje gasova.

Njihova sposobnost selektivne adsorpcije reaktanata i proizvoda može poboljšati brzinu katalitičke reakcije i selektivnost proizvoda.

Njihova struktura pora im omogućava da selektivno adsorbuju ili dozvole prolaz određenih molekula na osnovu veličine i oblika, pa su mikroporozni materijali primenljivi za odvajanje gasnih smeša i tečnih komponenti.

Primeri primene: razdvajanje gasova (razdvajanje kiseonika i azota), prečišćavanje vazduha, prečišćavanje vodonika; razdvajanje tečnosti: (uklanjanje zagađivača iz vode i otpadnih voda); prečišćavanje farmaceutskih proizvoda i hemikalija.

**Moderne primene** takodje su zasnovane na prisustvu pora podesivih veličina i oblika. Ovi materijali (a posebno zeoliti i MOFovi) sa svojim trodimenzionalno umreženim porama nude prednosti kao što su velika specifična površina, pogodne dielektrične konstante, i odgovarajuća termalna svojstva.

Primeri novijih primena:

- Porozni materijali sa niskim dielektričnim konstantama koriste se za smanjenje kapaciteta između žica u integrisanim kolima, poboljšavajući performanse uređaja (smanjuje se potrebna energija i povećava brzina prenosa signala).
- Senzori: Velika površina i poroznost ovih materijala mogu poboljšati osetljivost senzora povećanjem aktivnih mesta i olakšavanjem difuzije analita.
- Termalno upravljanje: Porozni materijali mogu biti dizajnirani za efikasno odvođenje toplote u mikroelektronskim uređajima, sprečavajući pregrevanje. Oni mogu biti upotrebljeni kao medijum za inkapsuliranje phase change materials (PCM) koji apsorbuju ili oslobadaju toplotu da bi tako regulisali temperaturu uređaja.

Sa prethodno pomenutim termalnim "menadzmentom" u vezi je i primena poroznih materijala u slučaju toplotnih pumpi.

I ovde su ključne osobine velika specifična površina i adsorpcioni kapacitet jer se toplota oslobadja prilikom adsorpcije (a troši za desorpciju, odnosno "obnavljanje" poroznog materijala).

Primena poroznih materijala olakšava razmenu toplote između radnog fluida i okoline, što dovodi do efikasnijeg grejanja i hlađenja, a time i do mogućnosti da se konstruisu kompaktniji i efikasniji uređaji.

U ove svrhe koriste se porozni materijali iz klasa:

- Zeolita: poznati po svojim podesivim strukturama i adsorpcionim sposobnostima.
- Metal-organskih mreža (MOF): MOF-ovi nude veliku površinu i kapacitet za adsorpciju vode, što ih čini perspektivnim za adsorpcione toplotne pumpe.
- Porozni grafit: može se koristiti kao toplotno provodljivi medijum u hemijskim toplotnim pumpama zbog svoje visoke toplotne provodljivosti i propustljivosti gasa.
- Aktivni ugalj: još jedna vrsta poroznih materijala koji se koristi u toplotnim pumpama.

Da bi ovi materijali našli primenu na industrijskoj skali, potrebno je optimizovati višestruke funkcije:

- strukturu pora i površinu,
- (hemijsku) stabilnost,
- kontrolisati sorpcionu kinetiku,
- mehanička svojstva i mogućnost prerade,
- termička svojstva.

Postoji više klasa ovih materijala i ne postoji ni jedna vrsta koja odgovara svim primenama; stoga izbor pravog tipa poroznog materijala za datu primenu može biti izazov.

Računsko predviđanje struktura i osobina je od pomoći pri identifikaciji najboljih poroznih materijala za specifične aplikacije.

Function-led design of new  
porous materials

Važne osobine svih ovih materijala su:

- specifična površina
- struktura pora – veličina, oblik i zapremina pora, njihova distribucija, kao i način kako su povezane u prostoru
- hemijski sastav materijala i površine
- struktura (najčešće su kristalni, ali mogu biti i amorfni!).

ODGOVARAJUĆE METODE!

Podela po dijametrima pora

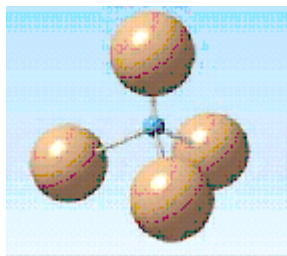
mikroporozni:  $d < 2 \text{ nm}$

mezoporozni  $d \in (2 - 50 \text{ nm})$

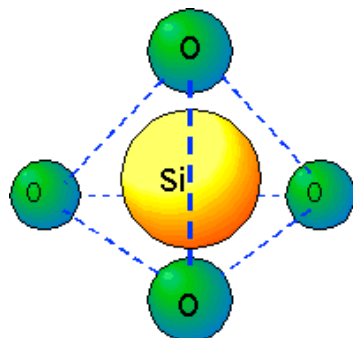
Makroporozni  $d > 50 \text{ nm}$

# ZEOLITI

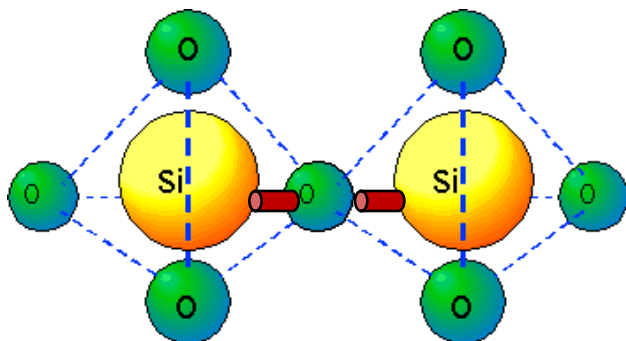
Primer koji pokazuje tipične osobine  
mikroporoznih materijala, njihove  
prednosti i mane



Tetraedarska koordinacija

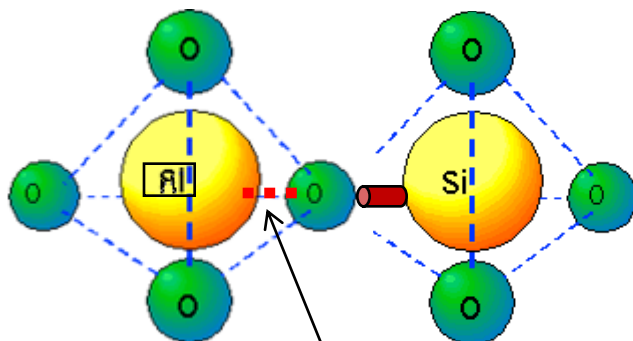
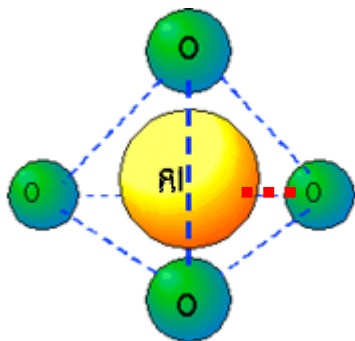


Osnovna gradivna jedinica u zeolitima



Si vezuje  $4 \times \frac{1}{2} = 2$  O atoma  $\rightarrow \text{SiO}_2$

Druga gradivna jedinica u zeolitima  $\text{AlO}_2$



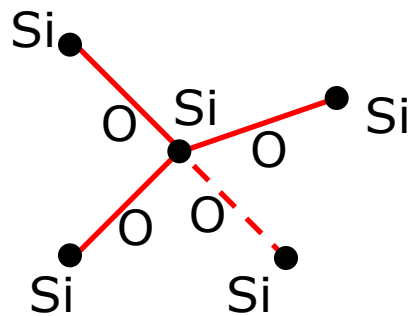
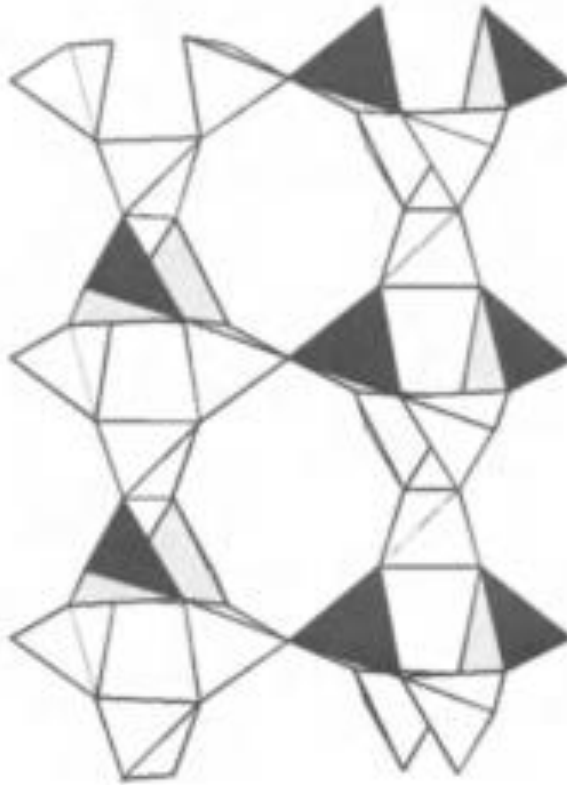
Al stvara veze sa 3 O atoma  $\Rightarrow$

Nastaje lokalno elektronegativno mesto  $\Rightarrow$

polarnost kristala  
Potreban je katjon ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ...).

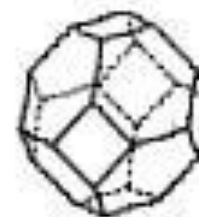
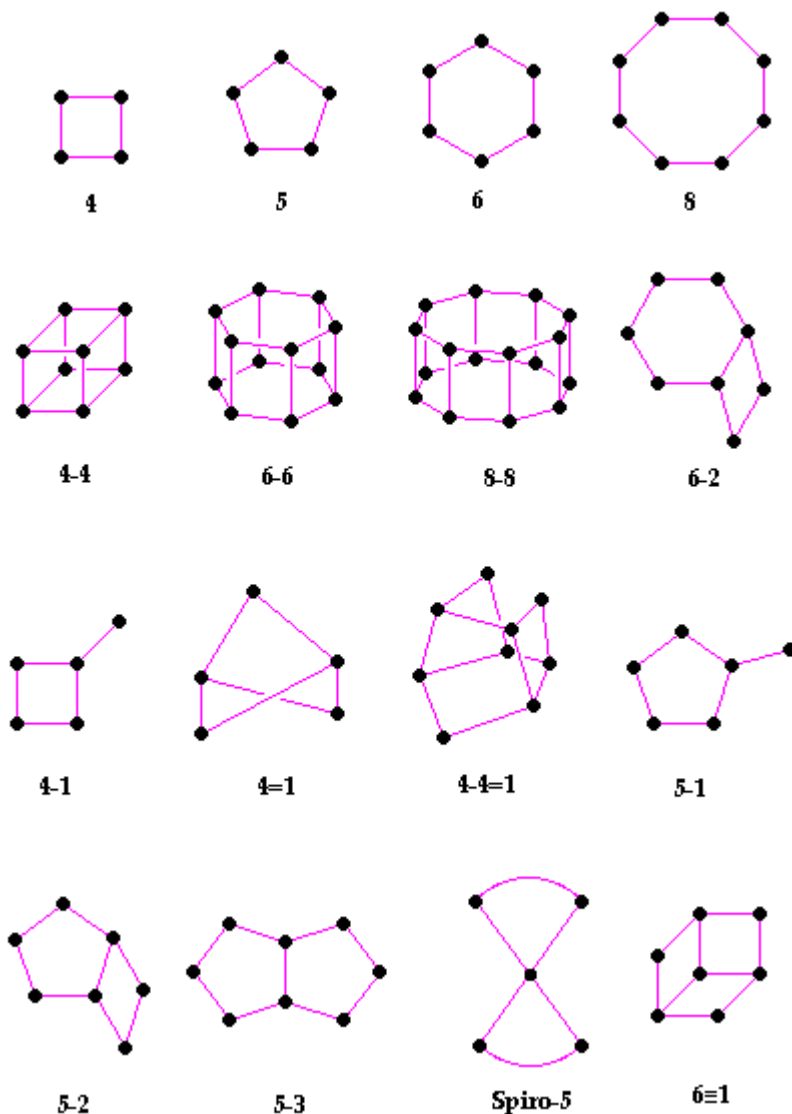
TO4 tetraedri povezuju se u prostoru stvarajući trodimenzionalnu čvrstu mrežu, sa praznim prostorima unutar nje.

Si, Al = T atomi

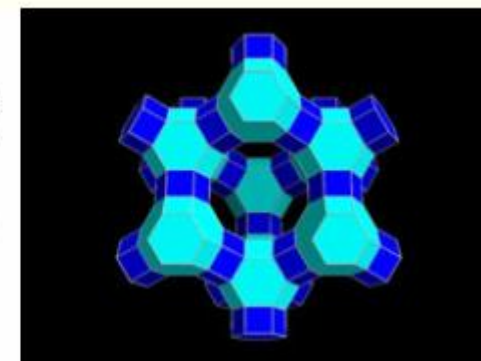
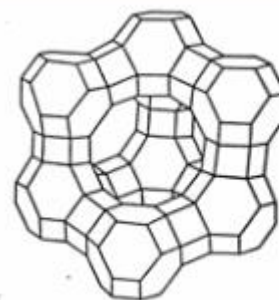


U shematskim prezentacijama, kiseonik je prikazan linijom (hemijском vezom) dok je T atom (Si ili Al) na rogljevima geometrijskih struktura koje se formiraju u 3 dimenzije. → od svakog Si atoma polaze 4 linije

# Najpre nastaju sekundarne gradivne jedinice (SBU)



## Tercijarne gradivne jedinice

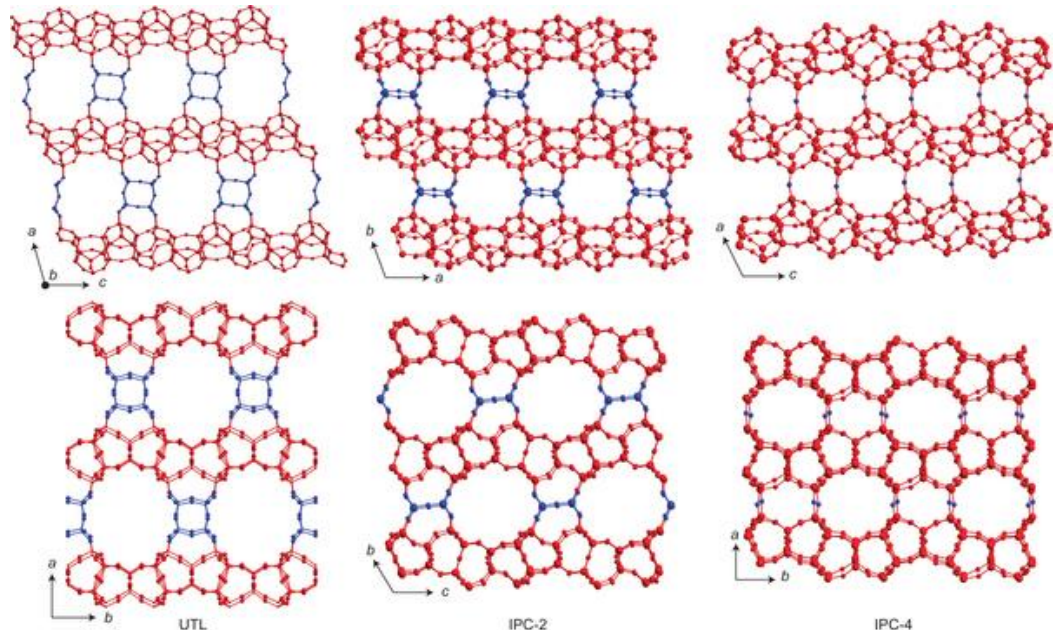
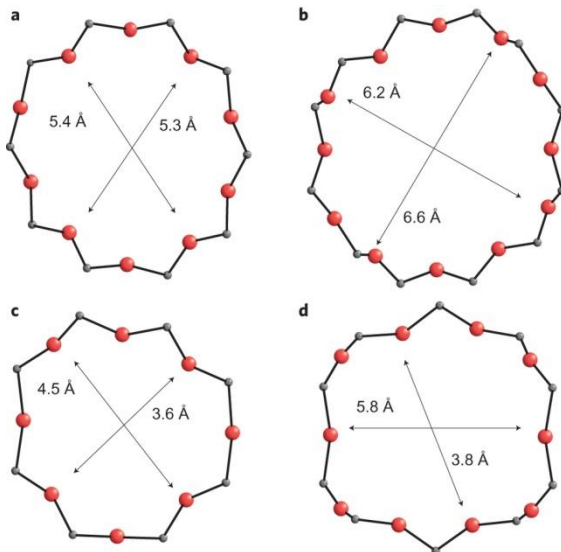


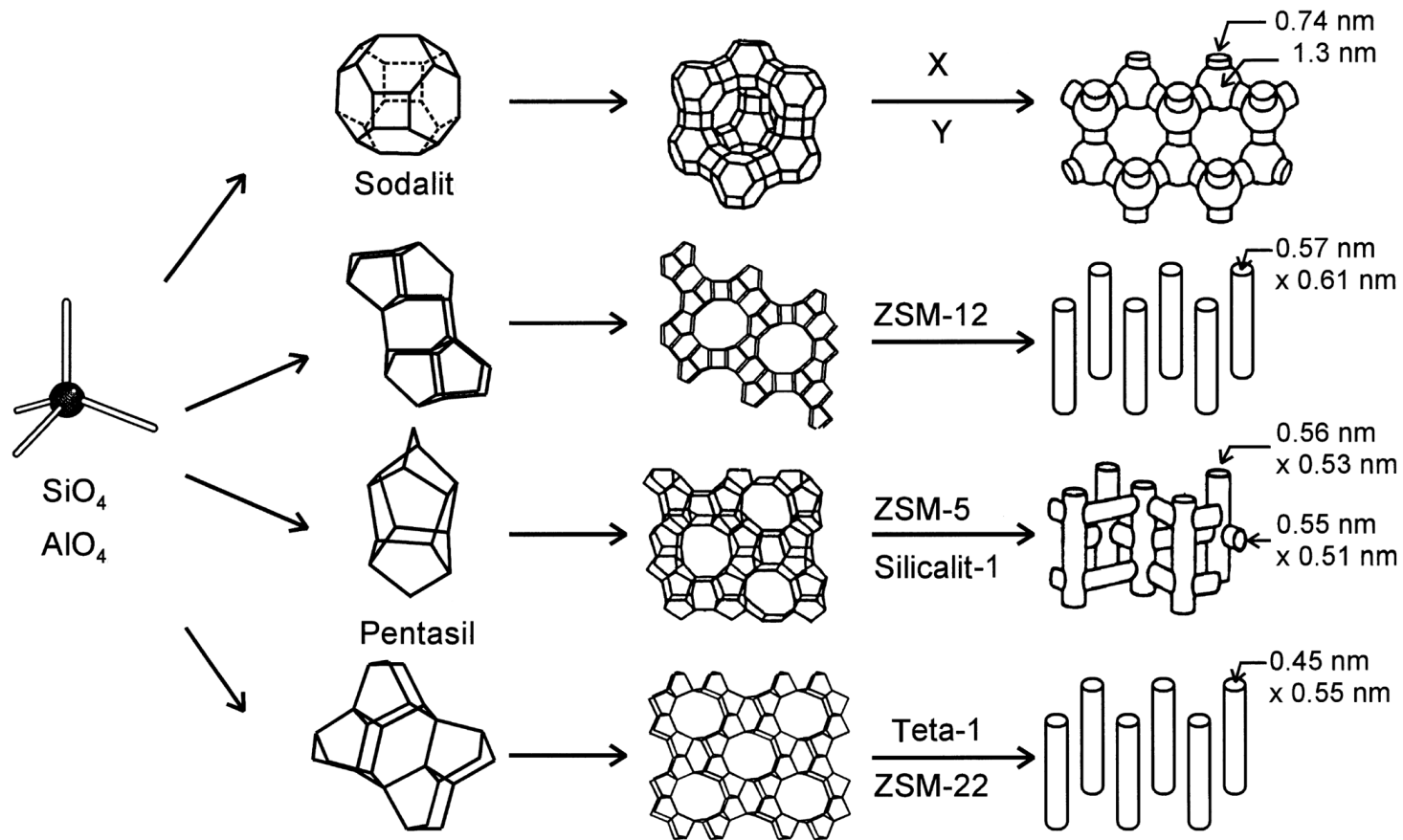
Konačno, nastaju jedinične ćelije zeolita koje se međusobno povezuju u velike trodimenzionalno uređene mreže.

# Načini povezivanja gradivnih jedinica su brojni, nastaju mnogobrojne zeolitske strukture!

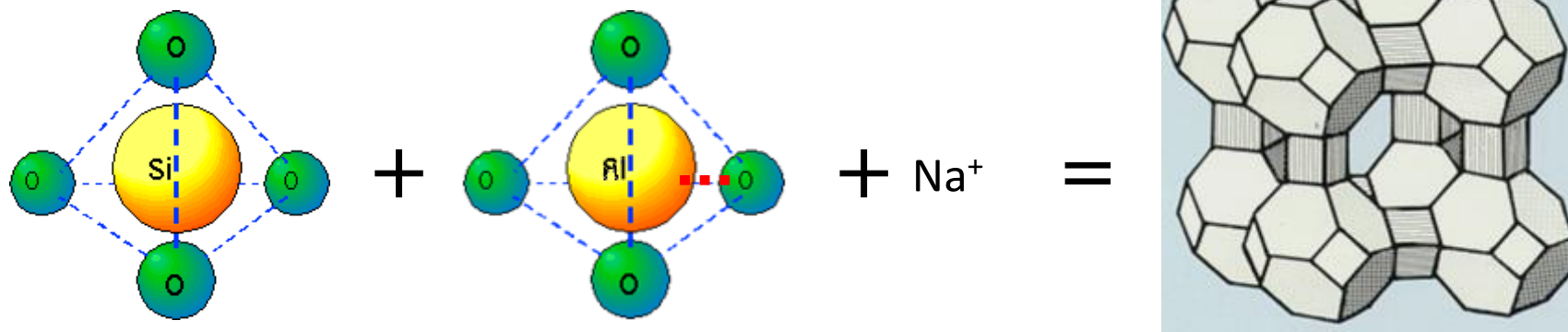
Sve one karakterišu se velikim praznim prostorima unutar mreža i specifičnim oblicima šupljina i pora koje čine taj prazan prostor ("superkavezi", "nanokavezi"  $d = \sim 10\text{\AA}$ ).

Svaka zeolitska struktura ima otvore pora karakterističnih oblika i dijametara.





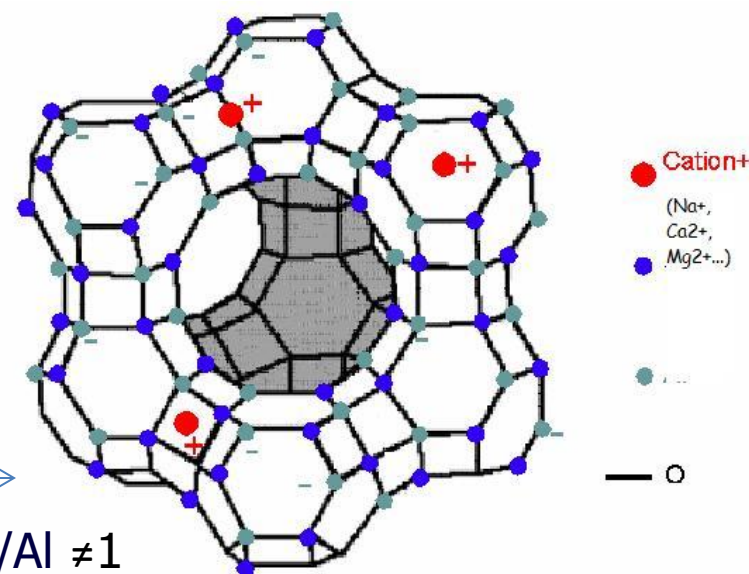
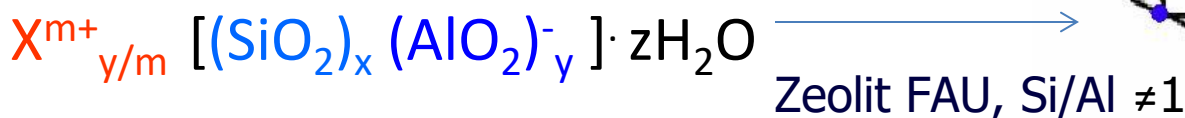
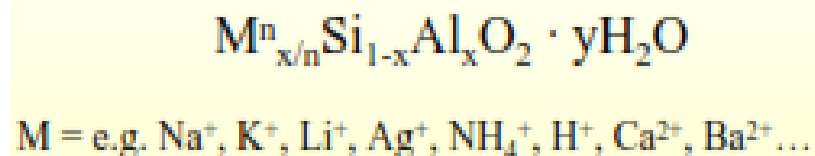
Generalno, važi:



Prisustvo Al čini zeolitsku mrežu negativno naelektrisanom →

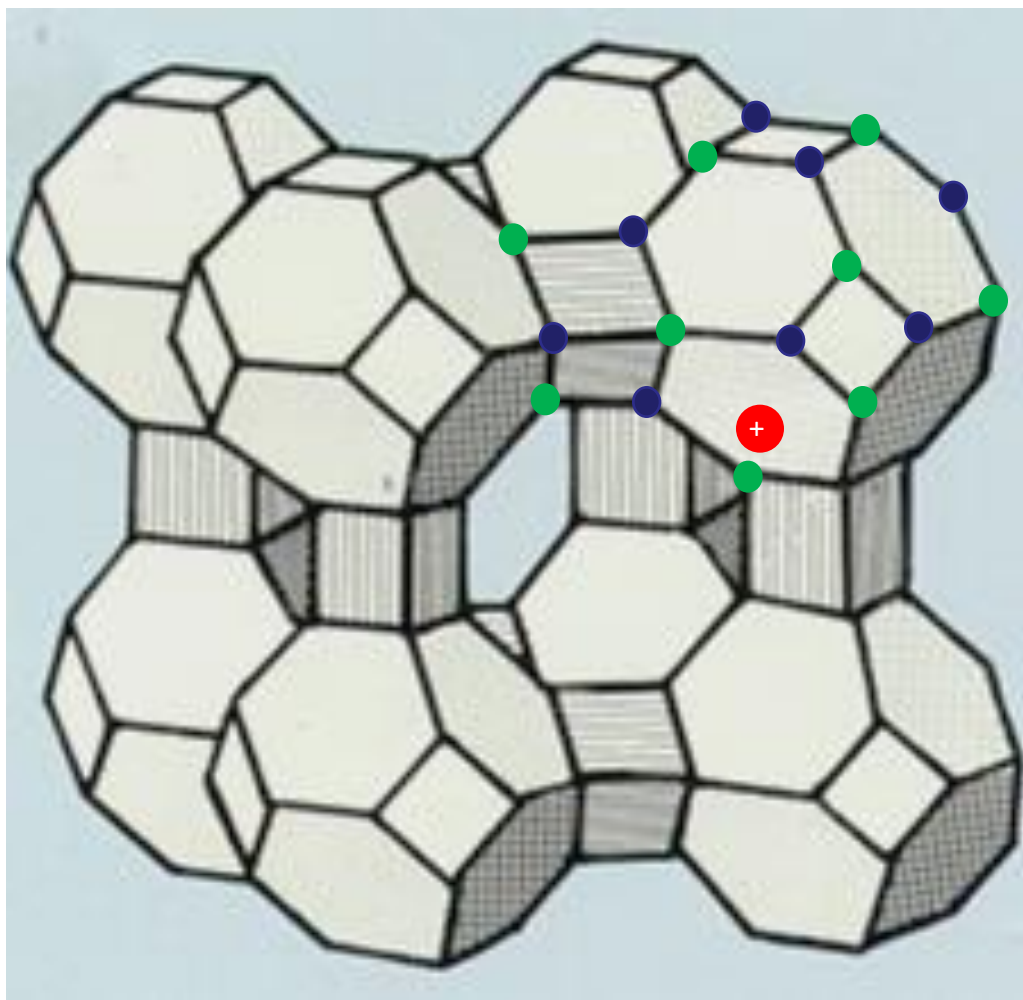
Neophodno je prisustvo katjona da bi struktura bila neutralna.

Zeoliti koji poseduju Al takodje privlače polarne molekule ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Broj katjona i hidrofilnost zavise od Si/Al odnosa!



## Zeolite LTA, Si/Al = 1

LTA



●<sup>+</sup> Cation+  
(Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>)

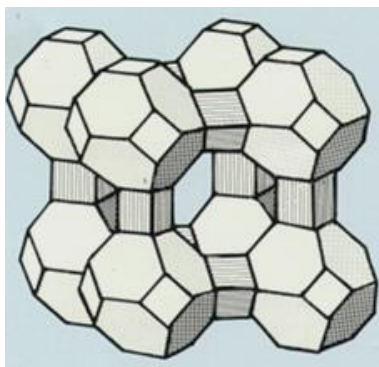
● Si

● Al

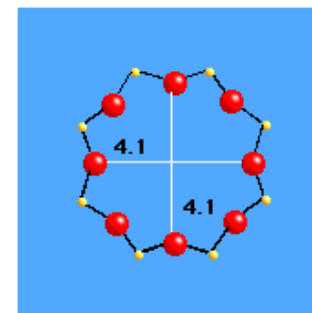
— O

Prisstvo katjona prouzrokuje polarnost → privlce epolarne molekule kao sto su H<sub>2</sub>O  
ili CO<sub>2</sub>

LTA

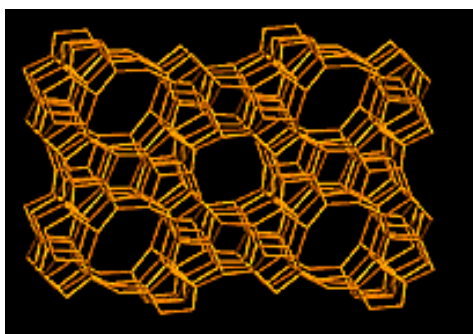


Si 50% - Al 50%  
Cations Na, Ca  
**Polar**  
3-D straight channels

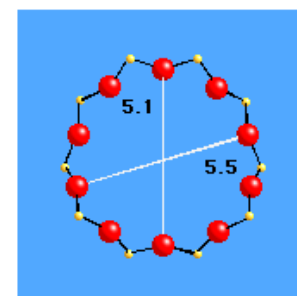


Ring 8

MFI

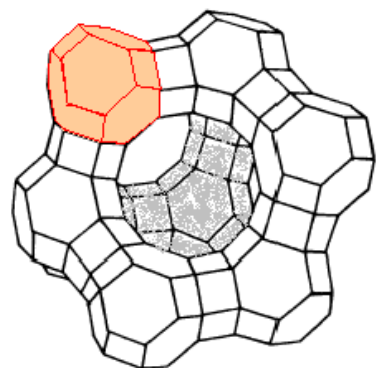


Si 100%  
non-polar  
Hydrophobic  
1-D channels

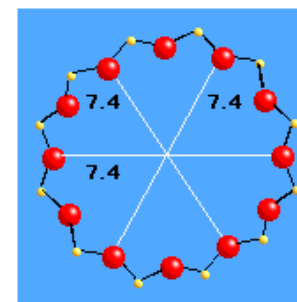


Ring 10

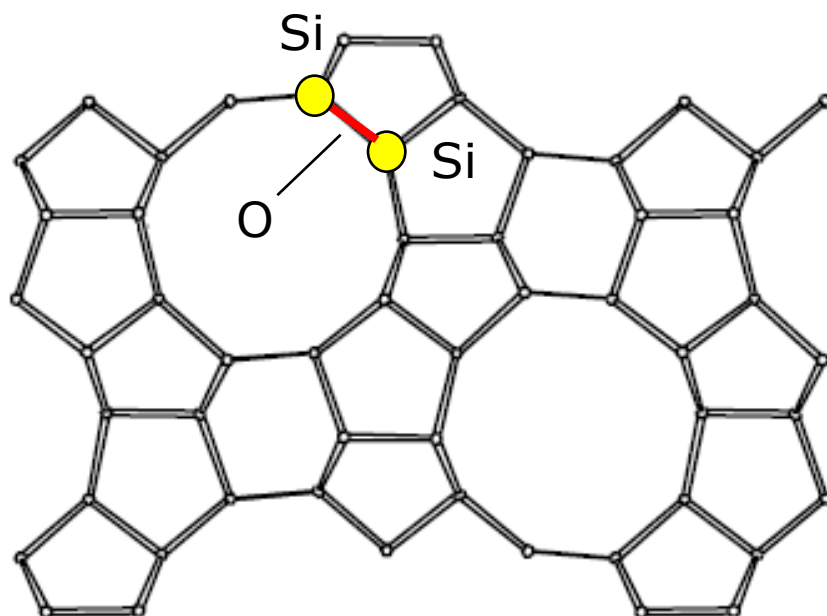
FAU



Si x% - Al y%  
Cations Na, Ca  
**Polar**  
3-D entangled  
channels

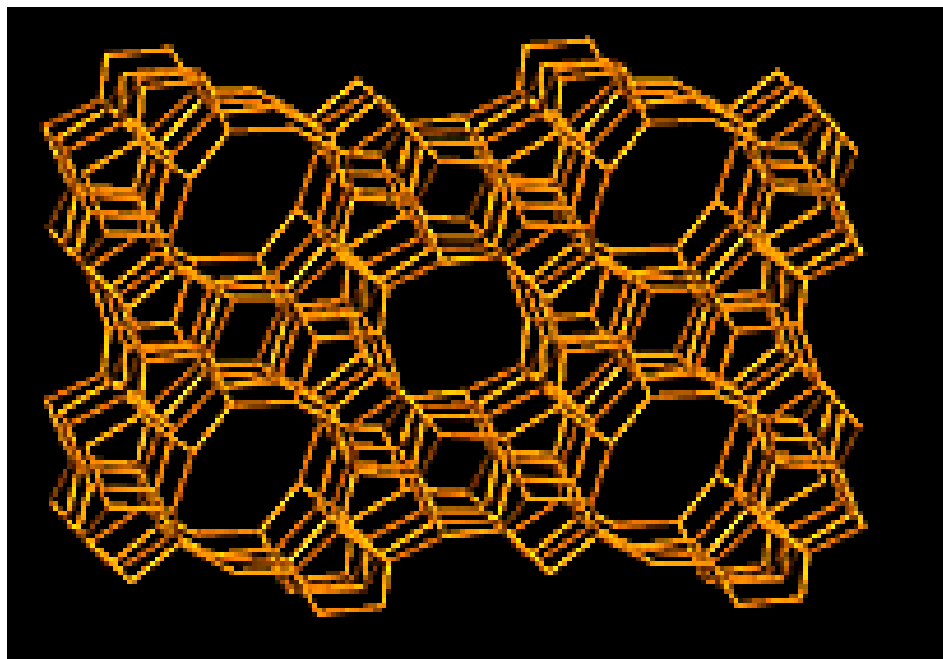


Ring 12

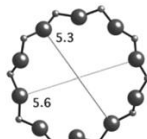
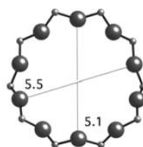
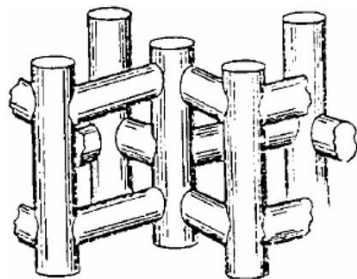
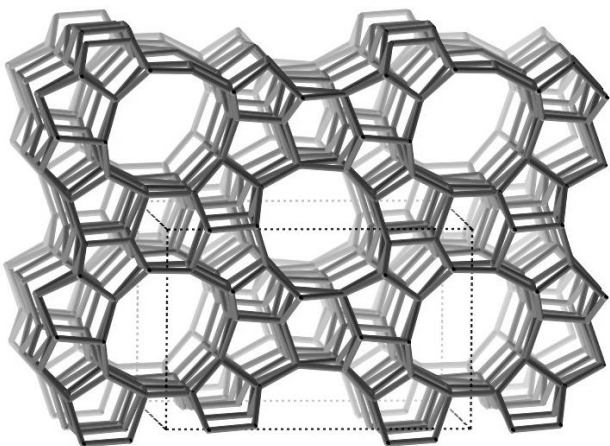


MFI struktura - silikalit

Kristal **nije** polaran i  
stoga je **ekstremno**  
**hidrofoban**



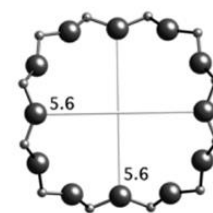
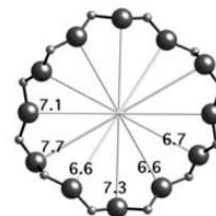
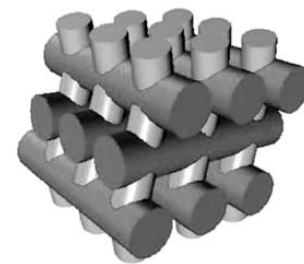
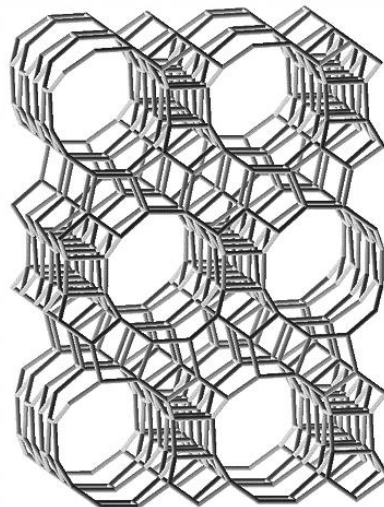
# Zeolit MFI – ZSM-5



## Zeolit $\beta$

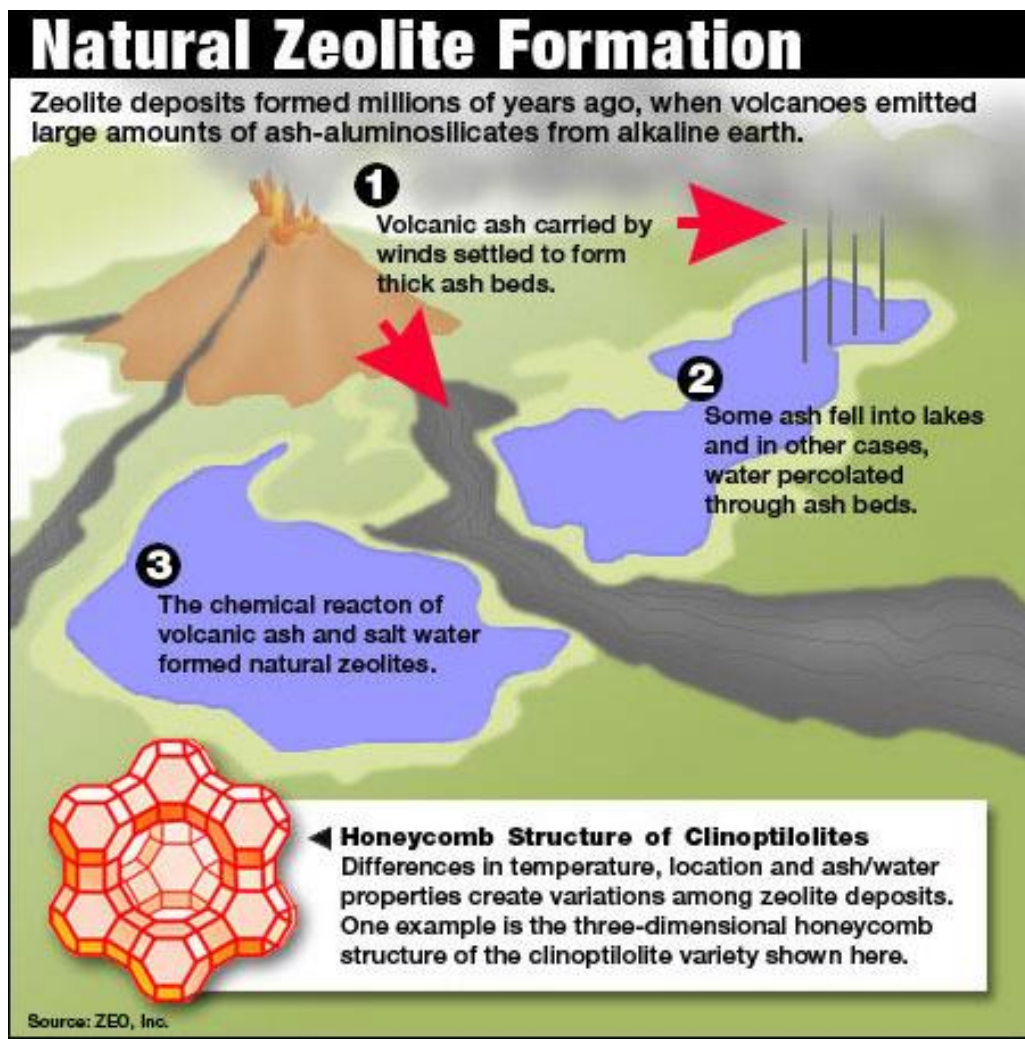
Prema dijametrima pora, zeoliti mogu biti:

- Zeoliti malih pora (osmočlani otvori) sa dijametrima  $\sim 0.3-0.45$  nm (zeolit A);
- Zeoliti srednjih pora (desetočlani otvori) sa dijametrima  $\sim 0.45-0.6$  nm (ZSM-5);
- Zeoliti sa širokim porama (dvanestočlani otvori) sa dijametrima  $\sim 0.6-0.8$  nm (zeolit Y,  $\beta$ , mordenit);
- Zeoliti sa veoma širokim porama (četрнаestočlani otvori) sa dijametrima  $\sim 0.8-1$  nm (zeolit UTD-1).



Postoji oko 50 različitih prirodnih zeolita (analcim, klinoptilolit, šabazit, fožasit, fillipsit, mordenit,...).

Depoziti prirodnih zeolita nastali su iz vulkanskih alumosilikatnih pepela u reakciji sa vodenim rastvorima neorganskih soli.



Otkriće prirodnih zeolita:

**1756 - Axel Fredrik Cronstedt** – mineral stilbit

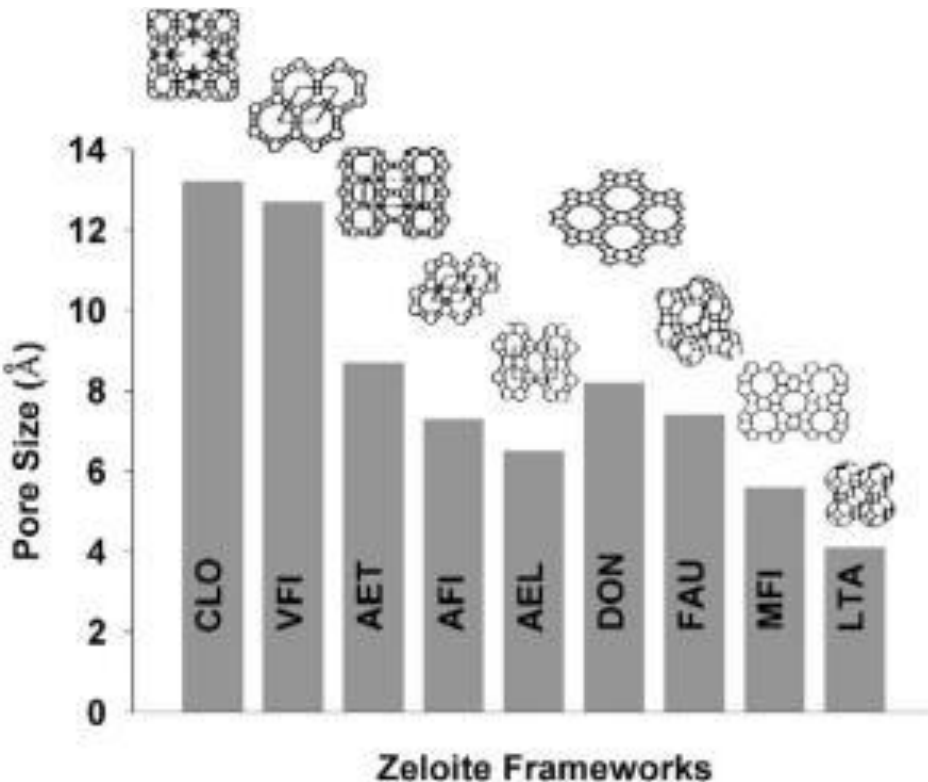
ζέω (*zéo*) + λίθος (*líthos*) -

“Kamen koji ključa”

Prirodni zeoliti se najčešće pojavljuju kao smeše sa kvarcom i ostalim alumosilikatima.

Sintetički zeoliti su brojniji: u bazi podataka Internacionalne zeolitske asocijacije (International Zeolite Association - IZA) 1970. godine bilo je navedeno 27; 2001. godine 133 a 2009. godine 180 različitih strukturnih tipova zeolita.

<http://www.iza-structure.org/>



|                     |                     |                      |                     |                     |                      |                      |                      |                      |                      |                     |                      |
|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| <a href="#">ABW</a> | <a href="#">ACO</a> | <a href="#">AEI</a>  | <a href="#">AEL</a> | <a href="#">AEN</a> | <a href="#">AET</a>  | <a href="#">AEG</a>  | <a href="#">AEI</a>  | <a href="#">AFN</a>  | <a href="#">AFQ</a>  | <a href="#">AFR</a> | <a href="#">AFS</a>  |
| <a href="#">AFT</a> | <a href="#">AFX</a> | <a href="#">AFY</a>  | <a href="#">AHT</a> | <a href="#">ANA</a> | <a href="#">APC</a>  | <a href="#">APD</a>  | <a href="#">AST</a>  | <a href="#">ASV</a>  | <a href="#">ATN</a>  | <a href="#">ATO</a> | <a href="#">ATS</a>  |
| <a href="#">ATT</a> | <a href="#">ATV</a> | <a href="#">AWO</a>  | <a href="#">AWW</a> | <a href="#">BCT</a> | <a href="#">*BEA</a> | <a href="#">BEC</a>  | <a href="#">BIK</a>  | <a href="#">BOG</a>  | <a href="#">BPH</a>  | <a href="#">BRE</a> | <a href="#">CAN</a>  |
| <a href="#">CAS</a> | <a href="#">CDO</a> | <a href="#">CFI</a>  | <a href="#">CGF</a> | <a href="#">CGS</a> | <a href="#">CHA</a>  | <a href="#">-CHI</a> | <a href="#">-CLO</a> | <a href="#">CON</a>  | <a href="#">CZP</a>  | <a href="#">DAC</a> | <a href="#">DDR</a>  |
| <a href="#">DFO</a> | <a href="#">DFT</a> | <a href="#">DOH</a>  | <a href="#">DON</a> | <a href="#">EAB</a> | <a href="#">EDI</a>  | <a href="#">EMT</a>  | <a href="#">EON</a>  | <a href="#">EPI</a>  | <a href="#">ERI</a>  | <a href="#">ESV</a> | <a href="#">ETR</a>  |
| <a href="#">EUQ</a> | <a href="#">FAU</a> | <a href="#">FER</a>  | <a href="#">FRA</a> | <a href="#">GIS</a> | <a href="#">GIU</a>  | <a href="#">GME</a>  | <a href="#">GON</a>  | <a href="#">GOO</a>  | <a href="#">HEU</a>  | <a href="#">IFR</a> | <a href="#">JHW</a>  |
| <a href="#">ISV</a> | <a href="#">ITE</a> | <a href="#">ITH</a>  | <a href="#">ITW</a> | <a href="#">IWR</a> | <a href="#">IWW</a>  | <a href="#">JBW</a>  | <a href="#">KFI</a>  | <a href="#">LAU</a>  | <a href="#">LEV</a>  | <a href="#">LIO</a> | <a href="#">-LIT</a> |
| <a href="#">LOS</a> | <a href="#">LOV</a> | <a href="#">LTA</a>  | <a href="#">LTL</a> | <a href="#">LTN</a> | <a href="#">MAR</a>  | <a href="#">MAZ</a>  | <a href="#">MEI</a>  | <a href="#">MEL</a>  | <a href="#">MEP</a>  | <a href="#">MER</a> | <a href="#">MEI</a>  |
| <a href="#">MFS</a> | <a href="#">MON</a> | <a href="#">MOR</a>  | <a href="#">MOZ</a> | <a href="#">MSO</a> | <a href="#">MTF</a>  | <a href="#">MTN</a>  | <a href="#">MTT</a>  | <a href="#">MTW</a>  | <a href="#">MWW</a>  | <a href="#">NAB</a> | <a href="#">NAT</a>  |
| <a href="#">NES</a> | <a href="#">NON</a> | <a href="#">NPO</a>  | <a href="#">NSI</a> | <a href="#">OBW</a> | <a href="#">OFF</a>  | <a href="#">OSI</a>  | <a href="#">OSO</a>  | <a href="#">OWE</a>  | <a href="#">-PAR</a> | <a href="#">PAU</a> | <a href="#">PHI</a>  |
| <a href="#">PON</a> | <a href="#">RHO</a> | <a href="#">-RON</a> | <a href="#">RRQ</a> | <a href="#">RSN</a> | <a href="#">RTE</a>  | <a href="#">RTH</a>  | <a href="#">RUT</a>  | <a href="#">RWR</a>  | <a href="#">RWY</a>  | <a href="#">SAQ</a> | <a href="#">SAS</a>  |
| <a href="#">SAT</a> | <a href="#">SAV</a> | <a href="#">SBE</a>  | <a href="#">SBS</a> | <a href="#">SBT</a> | <a href="#">SFE</a>  | <a href="#">SFF</a>  | <a href="#">SFG</a>  | <a href="#">SFH</a>  | <a href="#">SFN</a>  | <a href="#">SFO</a> | <a href="#">SGT</a>  |
| <a href="#">SOD</a> | <a href="#">SOS</a> | <a href="#">SSY</a>  | <a href="#">STE</a> | <a href="#">STI</a> | <a href="#">STT</a>  | <a href="#">TER</a>  | <a href="#">THO</a>  | <a href="#">TON</a>  | <a href="#">TSC</a>  | <a href="#">UEI</a> | <a href="#">UEI</a>  |
| <a href="#">UOZ</a> | <a href="#">USI</a> | <a href="#">UTL</a>  | <a href="#">VET</a> | <a href="#">VFI</a> | <a href="#">VNI</a>  | <a href="#">VSV</a>  | <a href="#">WEI</a>  | <a href="#">-WEN</a> | <a href="#">YUG</a>  | <a href="#">ZON</a> |                      |

[http://www.iza-structure.org/databases/books/Atlas\\_6ed.pdf](http://www.iza-structure.org/databases/books/Atlas_6ed.pdf)

International Zeolite Association –

<http://www.iza-online.org/>

Federation of European Zeolite Associations

– <http://www.feza-online.org/>

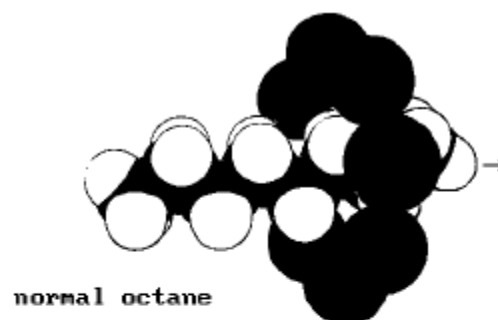
Zeolitsko društvo Srbije -

<http://www.zds.org.rs>

## Osobine zeolita korisne za procese separacija/senzorike/katalize

- Selektivnost prema molekulima gasa u odnosu na njihovu velicinu
- Selektivnost prema molekulima gasa u odnosu na odgovarajuci oblik
- Selektivnost prema molekulima gasa u odnosu na odgovarajucu polarnost
- Visoko polarni materijali, jonski provodnici i izmenjivaci
- Prisustvo  $\text{Al}^{+3}$  kiselog mesta: katalizuju veliki broj reakcija
- Aktivnost na niskim temperaturama (nekada cak  $\sim 300\text{K}$ )
- Visoka specificka površina!

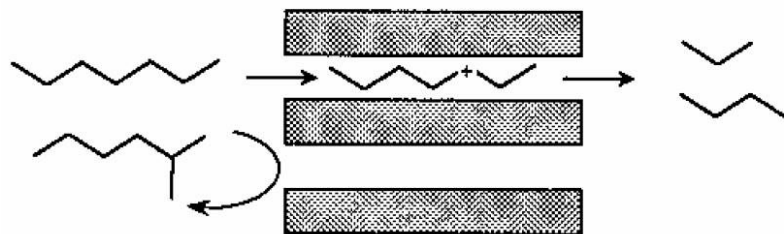
Ponašanje zeolita kao molekulskih sita – slučaj razdvajanja izomera oktana primenom zeolita LTA



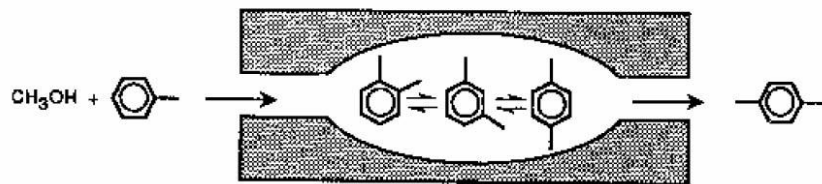
## RAZLOZI ZBOG KOJIH BIRAMO ZEOLITE KAO KATALIZATORE

- Omogućavaju selektivnost produkata bolje od drugih katalizatora;
- Visoke aktivnosti;
- Kompatibilnost sa okruženjem (dostupnost katalizatora, redukcija nusprodukata);
- Raznovrsnost dostupnih zeolitskih struktura i sastava;
- Moguće je razumevanje difuzije kroz structure; kao i razumevanje odnosa između structure, osobina i funkcionalnosti ovih materijala.

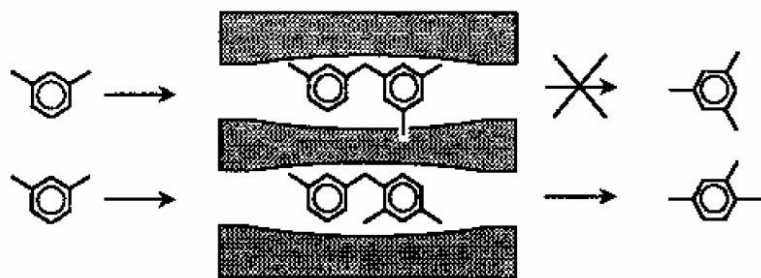
Napredak tehnologije zasnovane na primeni zeolita kao katalizatora promenio je prirodu petrohemijskih i procesa rafinacije - sada zahteva manje separacionih procesa, manje energije, manje reaktore.



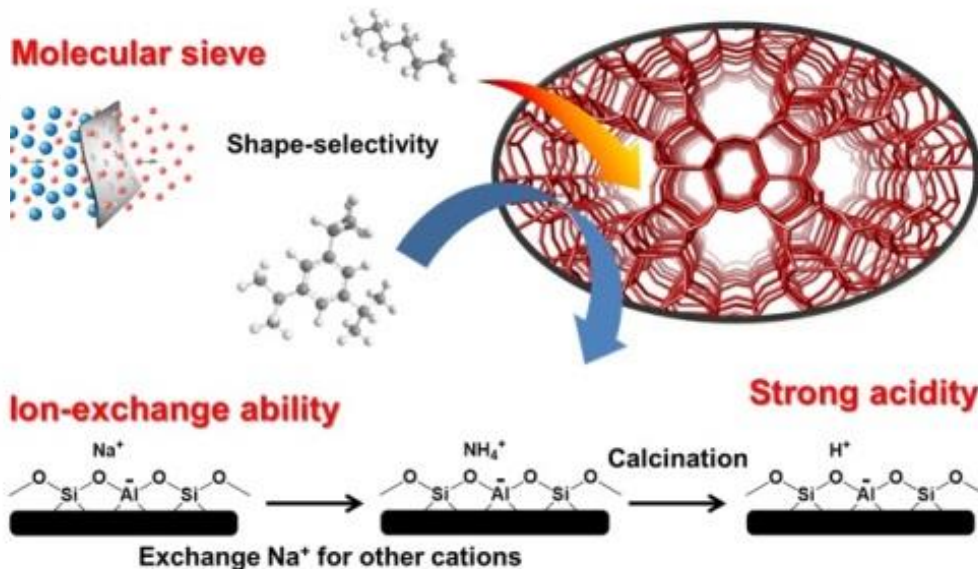
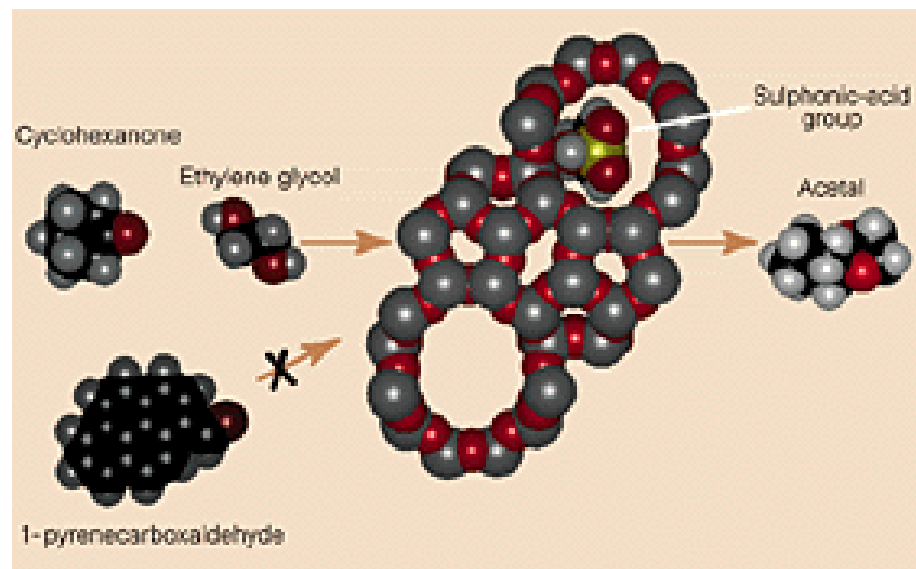
a) Selektivnost u odnosu na reaktante



b) Selektivnost u odnosu na produkte



c) Selektivnost u odnosu na prelazno stanje



## Sledeći faktori od značaja su za primenu u katalizi:

- kiselost zeolita (za neke reakcije važna je baznost\*\*\*),
- redox osobine (zeoliti mogu da sadrže odgovarajuće metale – Pd, Pt, Cr...),
- multifunkcionalni karakter posebno modifikovanih zeolita,
- prostorna selektivnost,
- hemijska i termalna stabilnost,
- mogućnost regeneracije.

## Metode za ispitivanje važnih osobina zeolita:

- Niskotemperaturska adsorpcija N<sub>2</sub>
- Difrakcija X zraka - XRD
- NMR
- adsorpcija/koadsorpcija (probni) molekula
- Difuziono refleksiona UV-Vis tehnika
- Infracrvena i ramanska spektroskopija
- XPS
- Mikrokalorimetrija
- Temperaturski programirane tehnike (TPD/TPO/TPR, TG, DSC)
- Mikroskopije (SEM, TEM)
- Numeričke simulacije

# Metode koje daju podatke o specifičnoj površini i poroznosti

## Niskotemperaturska adsorpcija azota (i drugih gasova) i mikroskopije

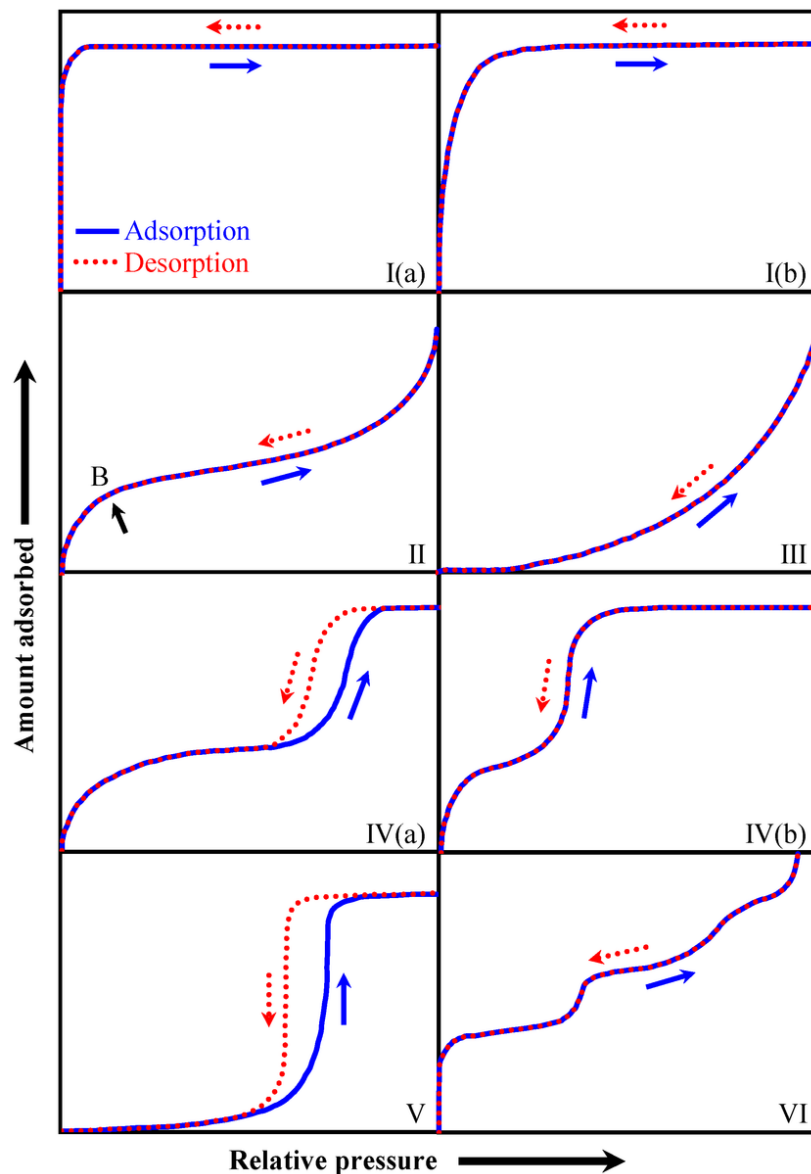
Adsorpcija azota ( $N_2$ ) na niskim temperaturama (fizička adsorpcija, molekuli vezani za površinu slabim van der Waals vezama) koristi se za karakterizaciju površine i poroznosti materijala, posebno nanoporoznih materijala.

Podrazumeva merenje količine azota adsorbovanog na površinu materijala na niskim temperaturama, obično oko tačke ključanja azota ( $-196^\circ\text{C}$  ili  $77\text{K}$ ).

Ova metoda je u širokoj primeni jer su molekuli azota mali i dostupni su za materijale sa širokim rasponom veličina pora, što je čini pogodnom za analizu različitih materijala.

Matematičkim tretmanom izoterma (količina adsorbovanog gasa vs.  $p/p_0$ ) mogu se dobiti:

- Ukupna specifična površina ( $\text{po g ili m}^2$ )
- spoljašnja i unutrašnja specifična površina
- ukupna zapremina pora
- zapremina mikropora
- dijametar pora (srednji)



F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing,  
 "Adsorption by Powder & Porous Solid",  
 Academic Press, London, (1999).

Tip Ia: Materijali samo sa mikroporama (npr. Zeoliti - mikroporozni čvrsti materijali kod kojih veličina pora nije mnogo veća od prečnika molekula adsorbata);

Tip Ib: Mikroporozni materijali (npr. aktivni ugalj);

Tip II: Neporozni materijali (npr. neporozni silicijum dioksid, neporozni prahovi);

Tip III: Neporozni materijali i materijali koji imaju slabu interakciju između adsorbata i adsorbenta (npr. Kompoziti WO/SiO<sub>2</sub> koji pokazuju blagu adsorpciju pri niskom relativnom pritisku ( $P/P_0 < 0,85$ ) i jaku adsorpciju azota pri relativno visokom pritisku);

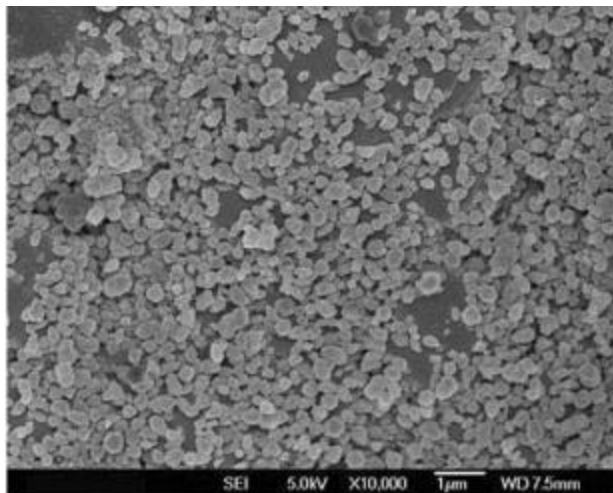
Tip IV(a): Mezoporozni materijali (npr. mezoporozni silicijum dioksid i aluminijum oksid)

Tip IV(b): Mezoporozni materijali sa prečnikom pora manjim od 4 nm (npr. MCM-41)

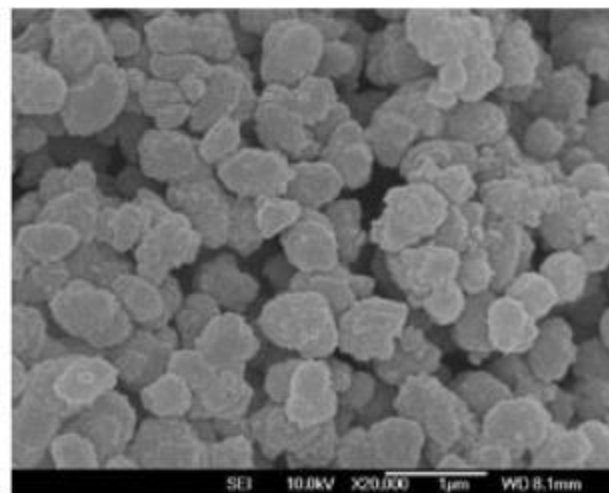
Tip V: Porozni materijali i materijali koji imaju slabu interakciju između adsorbata i adsorbenta (npr. aktivni ugalj/voda)

Tip VI: Homogeni površinski materijali (npr. grafit/Kr i NaCl/Kr).

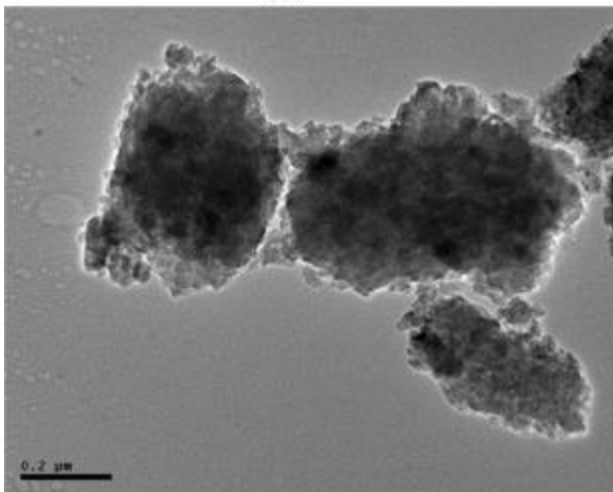
# SEM i TEM



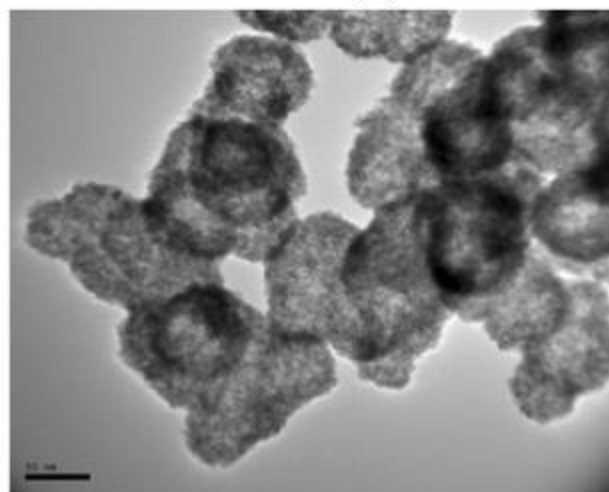
(a)



(b)

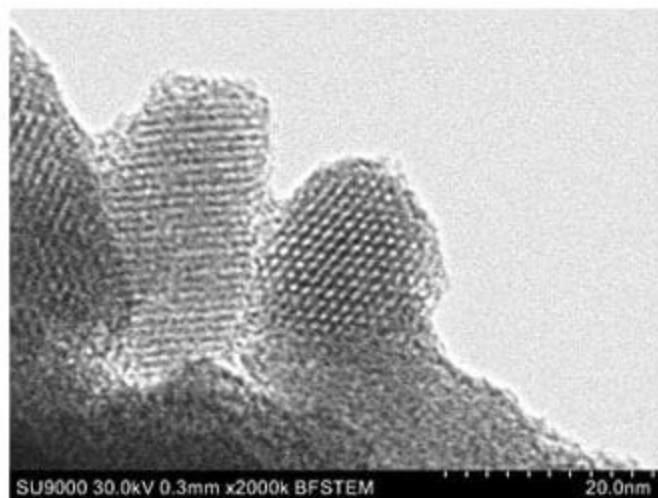
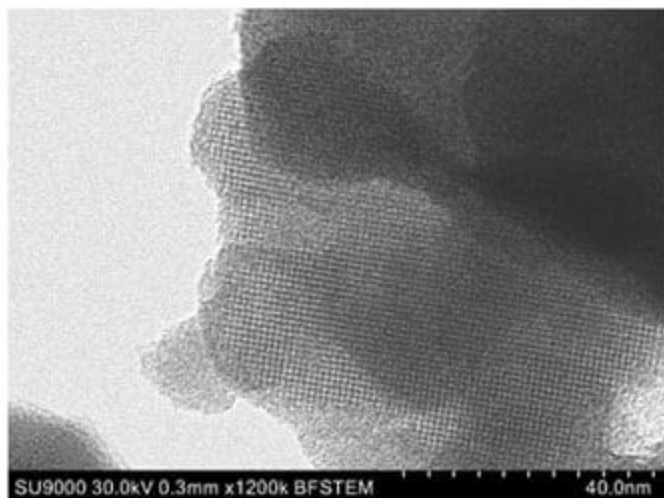


(c)



(d)

[Synthesis of well-crystallized zeolite beta at large scale and its incorporation into polysulfone matrix for gas separation](#). CHEM ENG COMMUN. 196. 969-986. 10.1080/00986440902797824.



Bright-field (BF)-STEM ZSM-zeolita

[https://www.hitachi-hightech.com/global/en/sinews/si\\_report/07017/](https://www.hitachi-hightech.com/global/en/sinews/si_report/07017/)

**Toshiyuki Yokoi**

Ph.D. in Engineering

Assistant Professor

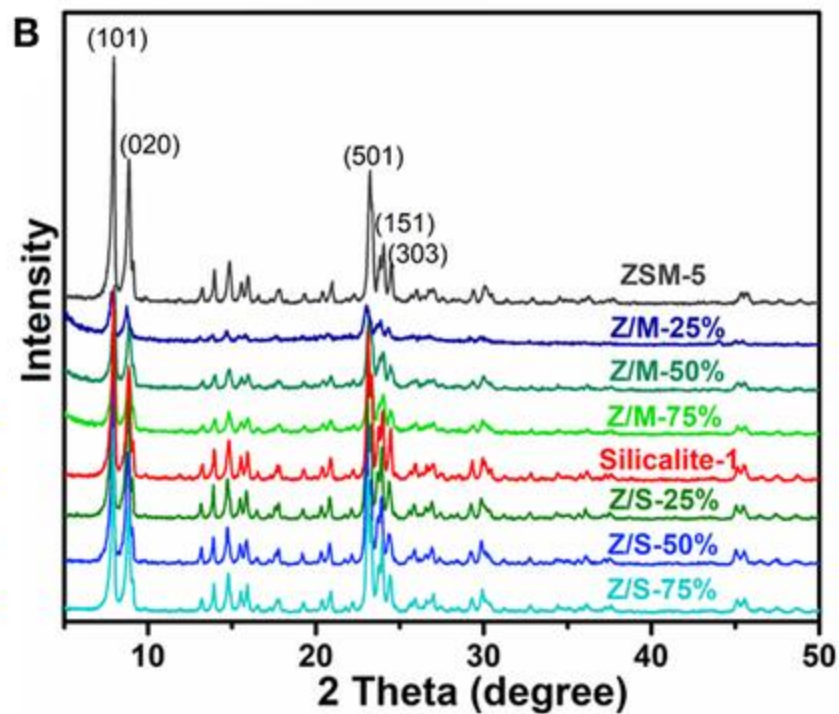
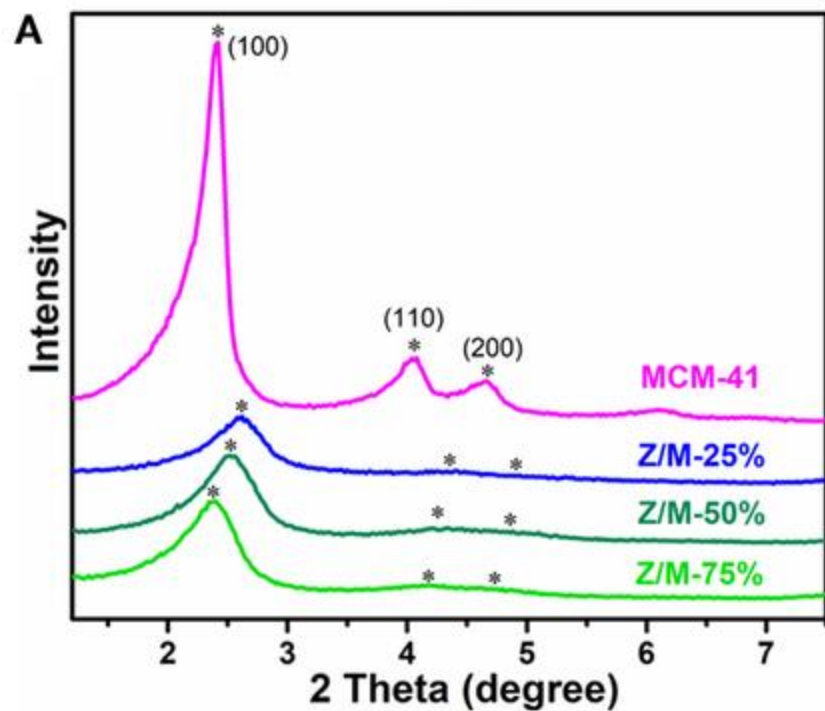
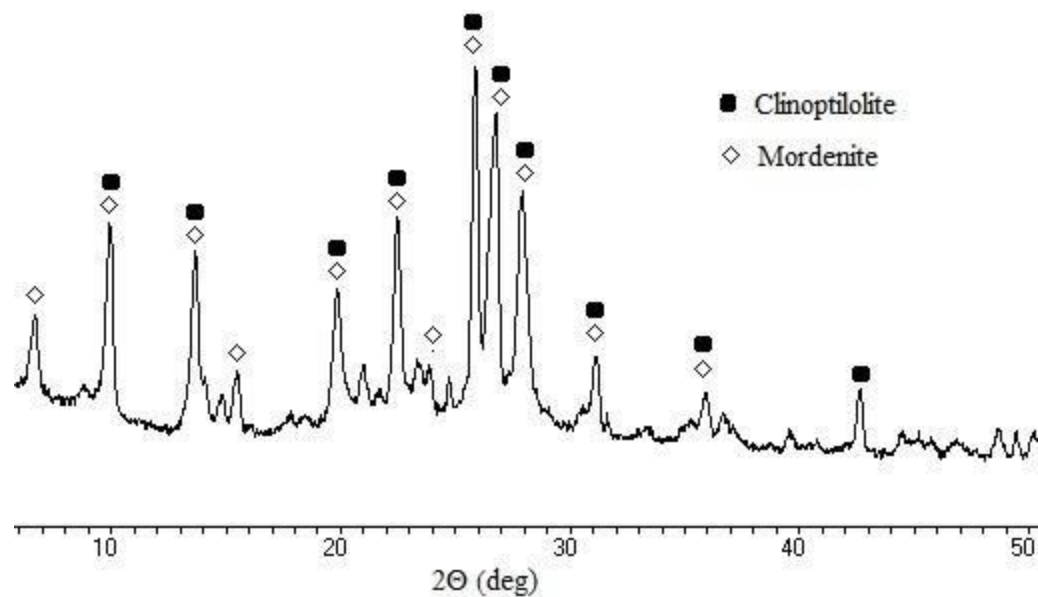
Chemical Resources Laboratory

Tokyo Institute of Technology

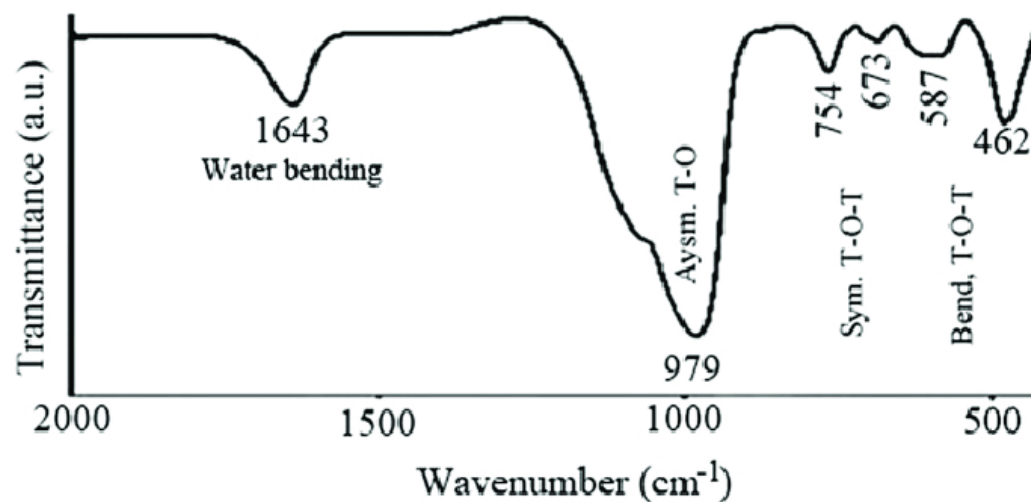
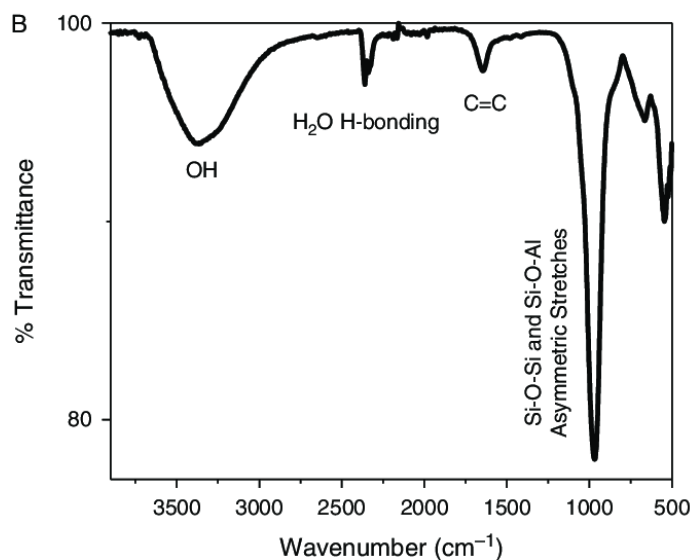
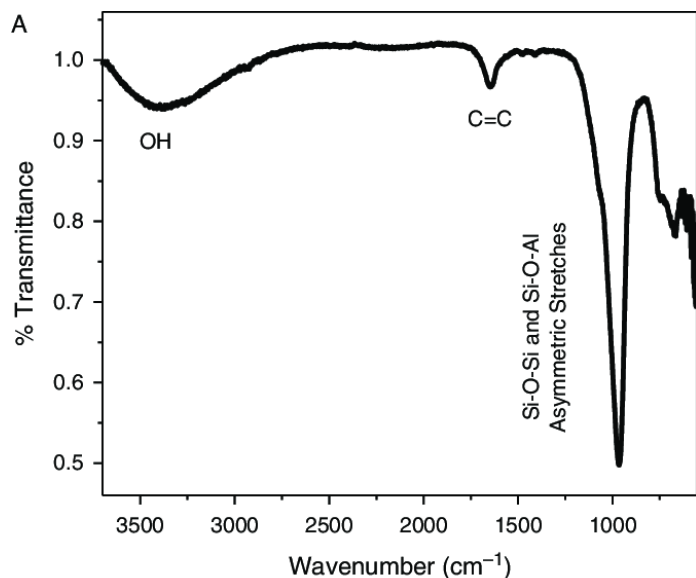
## Podaci o strukturi dobijaju se primenom tehnika: XRD, IR, Raman, NMR

XRD - Rendgenska difrakcija (XRD) pruža informacije o rasporedu atoma unutar materijala i tako čini mogućim otkrivanje:

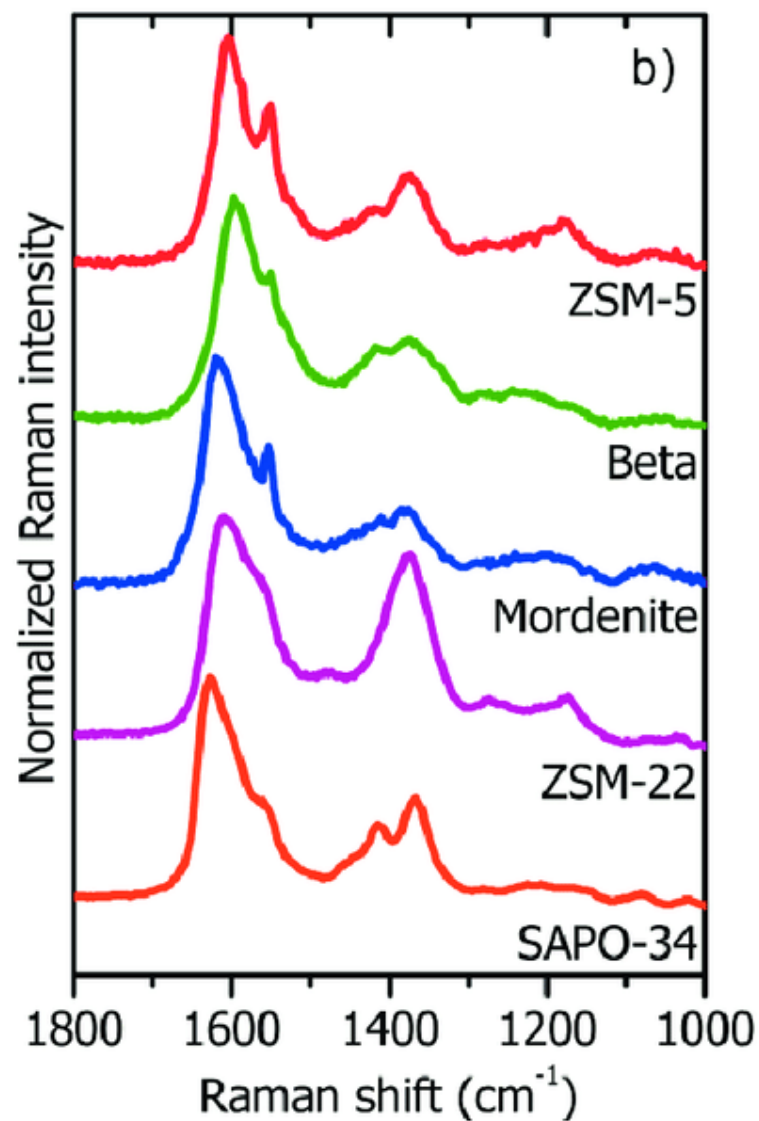
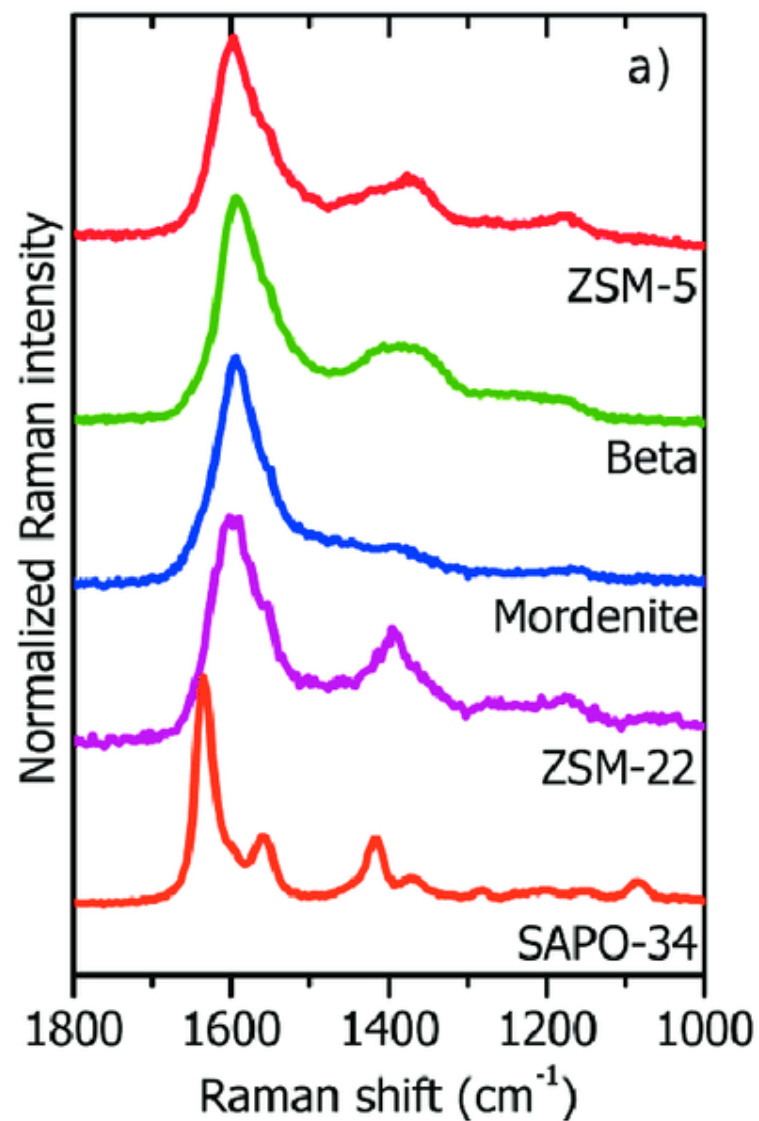
- kristalne strukture. Dijagrami se mogu koristiti za identifikaciju specifične kristalne strukture materijala, kao što je kubna, tetragonalna ili heksagonalna. Mogu se dobiti parametri rešetke (dimenzije i uglovi jedinične ćelije).
- identifikaciju faze. XRD može identifikovati različite kristalne faze prisutne u uzorku, kao i procenat prisustva svake faze.
- dobijanje podataka o veličini kristalita. Širina XRD vrhova može se koristiti za procenu prosečne veličine kristalnih domena (kristalita) unutar materijala. XRD takođe može kvantifikovati deformacije unutar materijala, što je povezano sa nesavršenostima ili izobličenjima u kristalnoj rešetki.
- preferiranoj orijentaciji. XRD može ukazati na to da su neki pravci kristala dominantniji od drugih.
- filmovi: XRD se može koristiti za merenje debljine tankih filmova i višeslojnih struktura.



**Infracrvena spektroskopija čvrstog zeolitskog praha** – pokazuje vibracije osnovnih izgradjivačkih jedinica (TO<sub>4</sub>), čime daje osnovnu informaciju o strukturi. Pored toga pokazuje prisustvo vode, CO<sub>2</sub>.

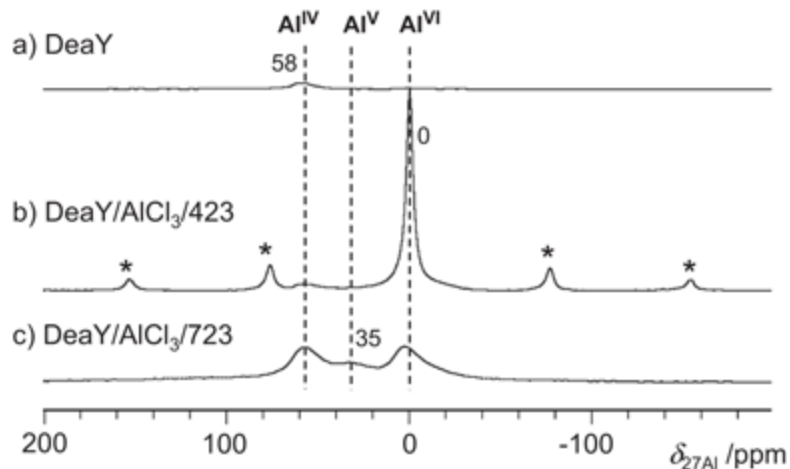


Iskaz sa prethodnog slajda vazi i za Ramansku spektroskopiju

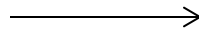


**Solid state NMR spektroskopija** daje mogućnost da se za određene elemente iz PSE utvrdi koordinacija sa kojom su prisutni u nekoj čvrstoj strukturi. Srećna okolnost je da su Al i Si (najčešći T atomi kod zeolita) NMR sensitive atomi. I neki drugi atomi iz PSE se mogu ispitivati, kao na primer bor.

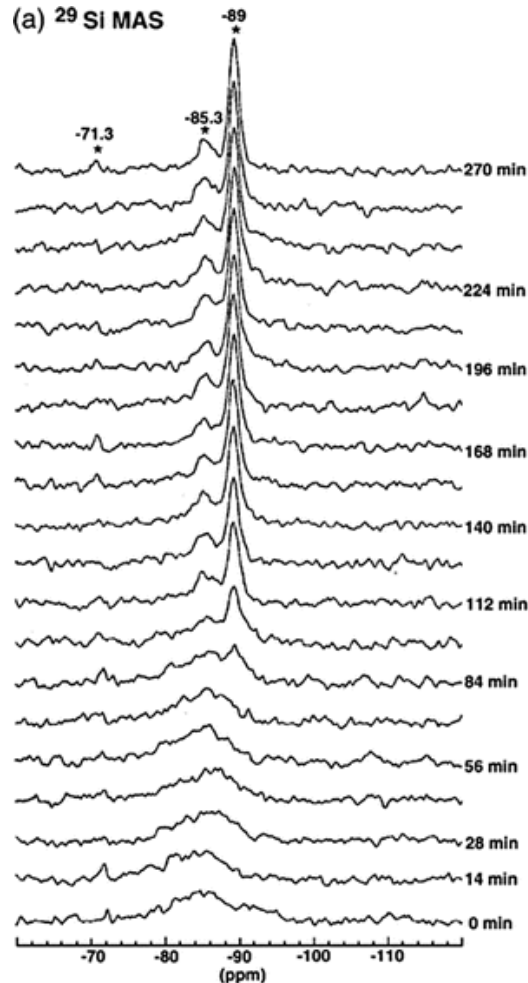
$^{27}\text{Al}$  MAS NMR



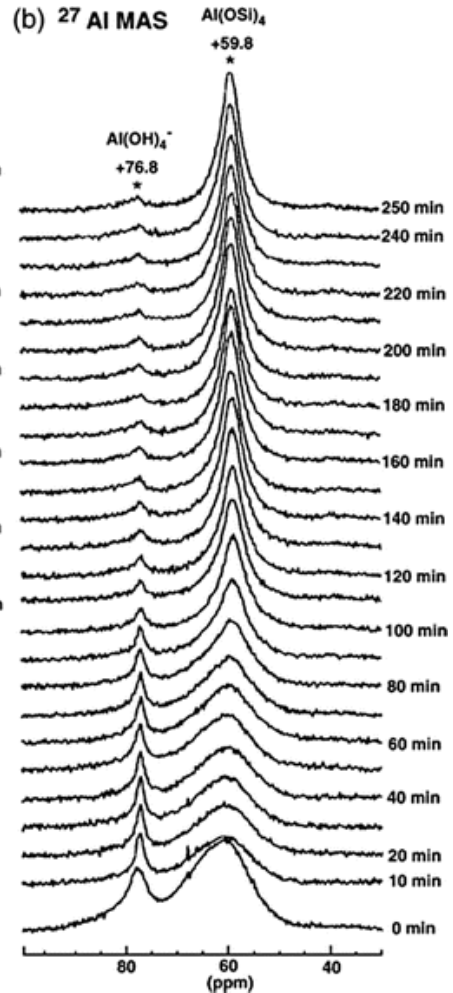
Praćenje toka sinteze



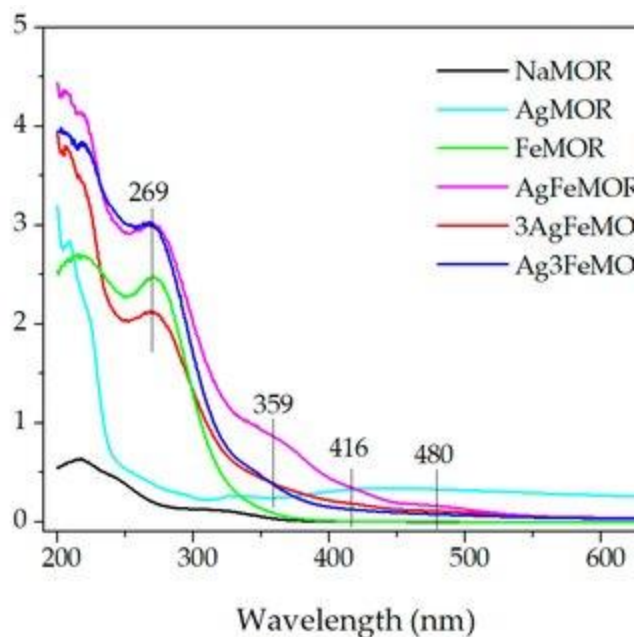
(a)  $^{29}\text{Si}$  MAS



(b)  $^{27}\text{Al}$  MAS



Prisustvo katjona u strukturi zeolita može se ispitati primenom **DRUV-Vis spektroskopije**

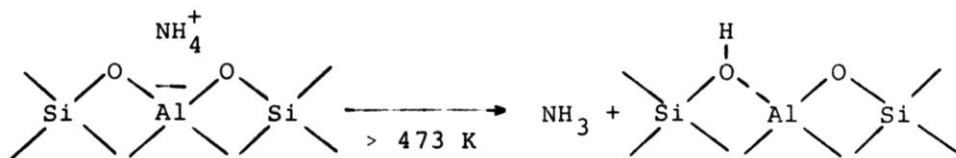


Pozicija po x osi, kao i oblik pika govori o:

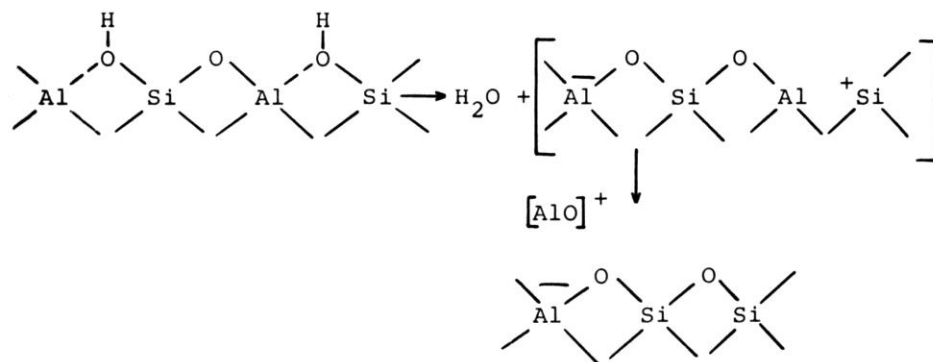
- Tipu katjona
- tome da li se on nalazi kao izolovan ili u nekoj drugoj formi (klastera, u obliku oksida itd).

Kajoni su u zeolitskoj strukturi entiteti koji vrše elektro balansiranje anjonske rešetke, ali sa tačke gledišta adsorpcije/katalize oni su Lewis-ovi kiseli centri!

# Kiselost zeolita



Bronsted-ova mesta – nastala kao posledica izomorfne supstitucije Si sa Al



Lewis-va elektron-akceptorska mesta nastaju termalnim tretmanom zeolita bogatih sa H.

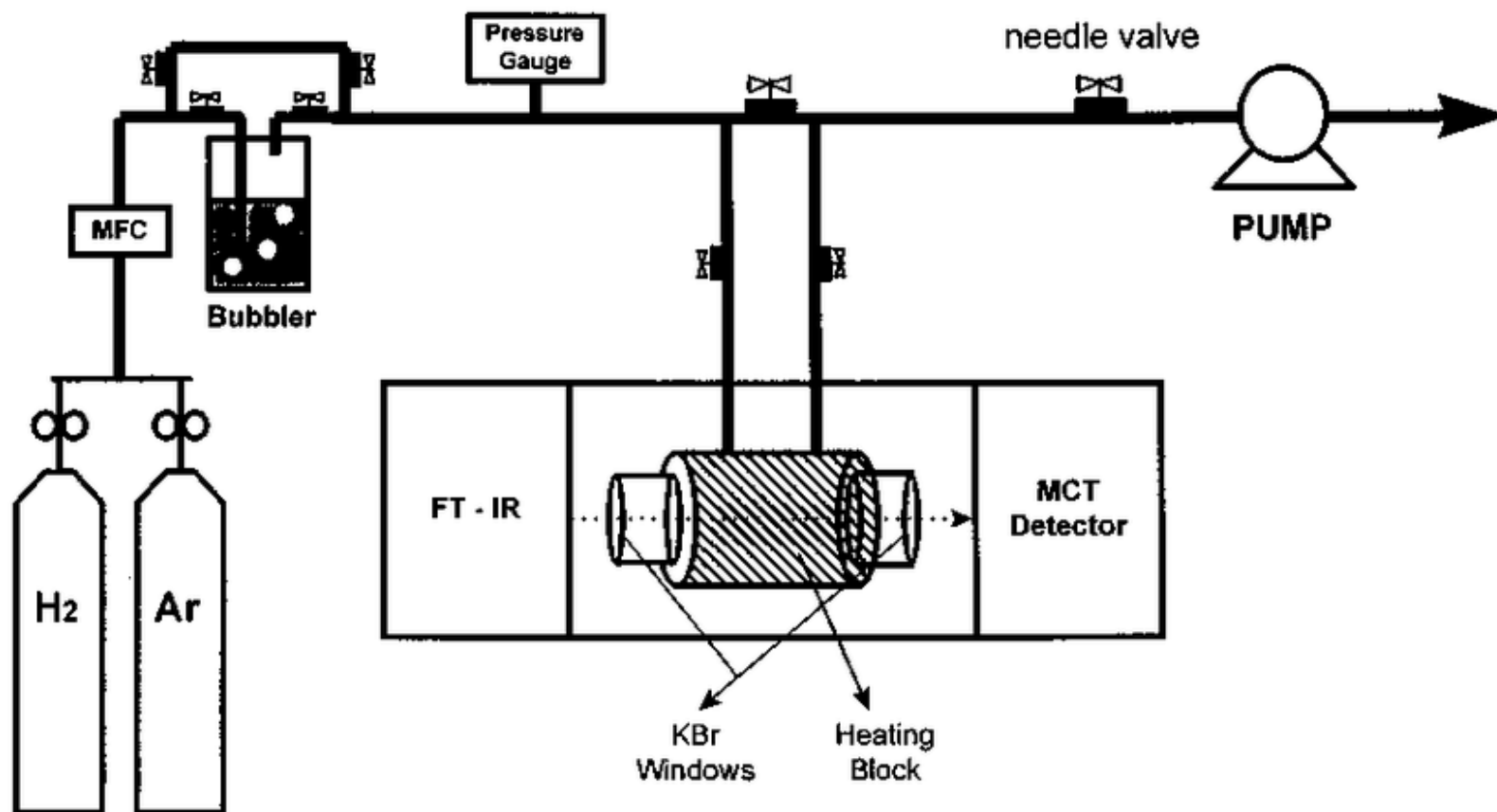
Katjoni su takodje elektron-akceptorska mesta

## Kako doći do podataka o kiselosti zeolita?

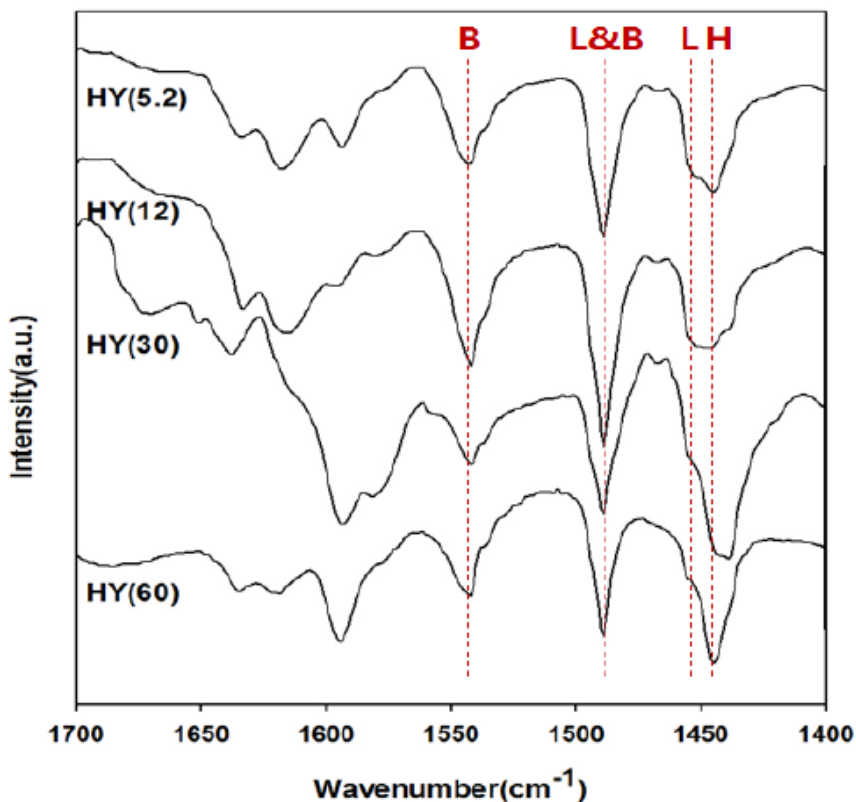
- adsorpcija/desorpcija (baznih) probnih molekula, ispitivanje
- kalorimetrijom
- temperaturski programiranom desorpcijom
- Spektroskopskim tehnikama: FTIR, XPS
- Prisustvo katjona moze se pratiti refleksionom UV/VIS spektroskopijom

## Strategija adsorpcije probnih molekula.

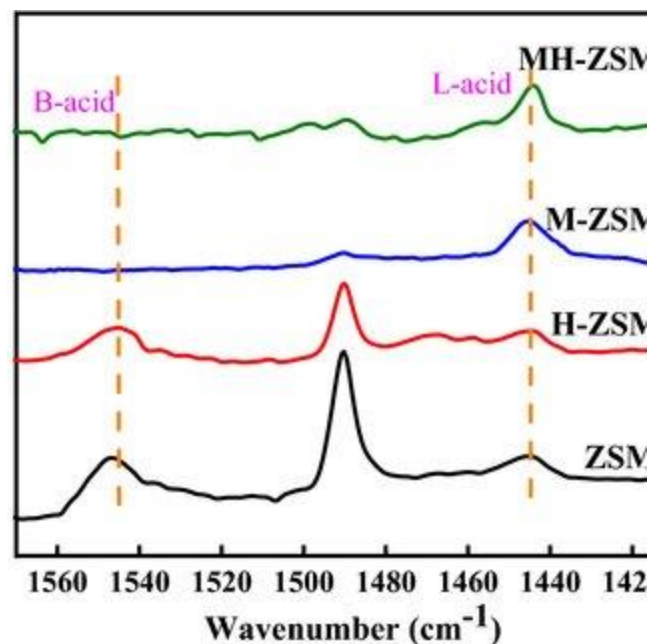
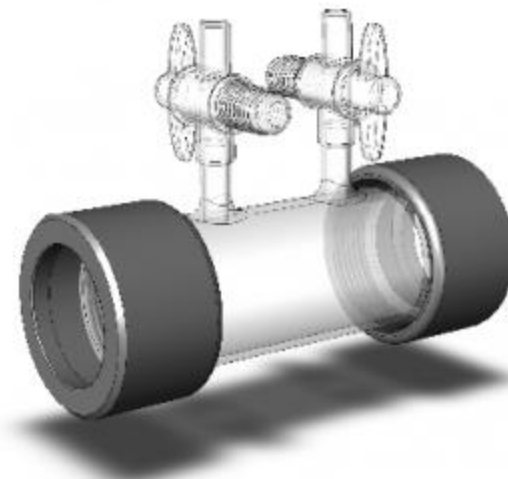
Na površini zeolita probni molekuli ostvaruju specifične interakcije koje se mogu registrovati odgovarajućim spektroskopijama: IR i XPS i pridružiti odredjenom tipu centara (Bronsted ili Lewis tip).



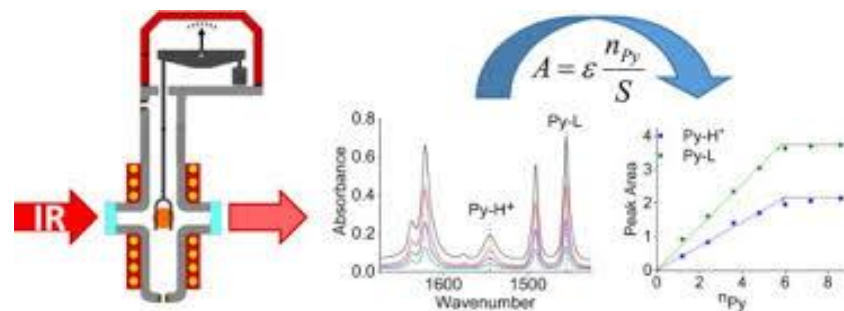
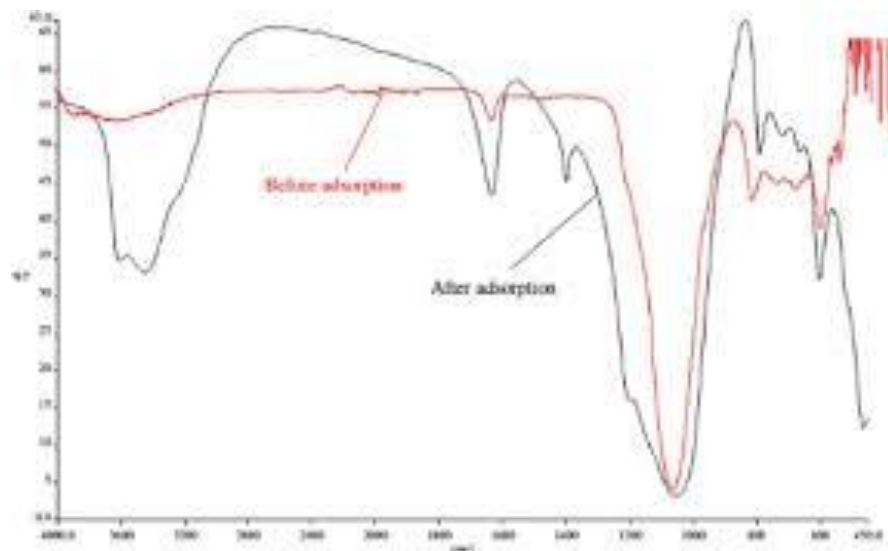
Molekul izbora za IR spektroskopiju zeolita je piridin!



Specifne IR trake moguće je pridružiti vezi piridin-aktivno mesto (Bronsted-ovog ili Lewis-ovog tipa). Dakle na ovaj način dobijaju se podaci o prirodi prisutnih aktivnih centara.



Takodje se koristi i amonijak kao probni molekul (gas)

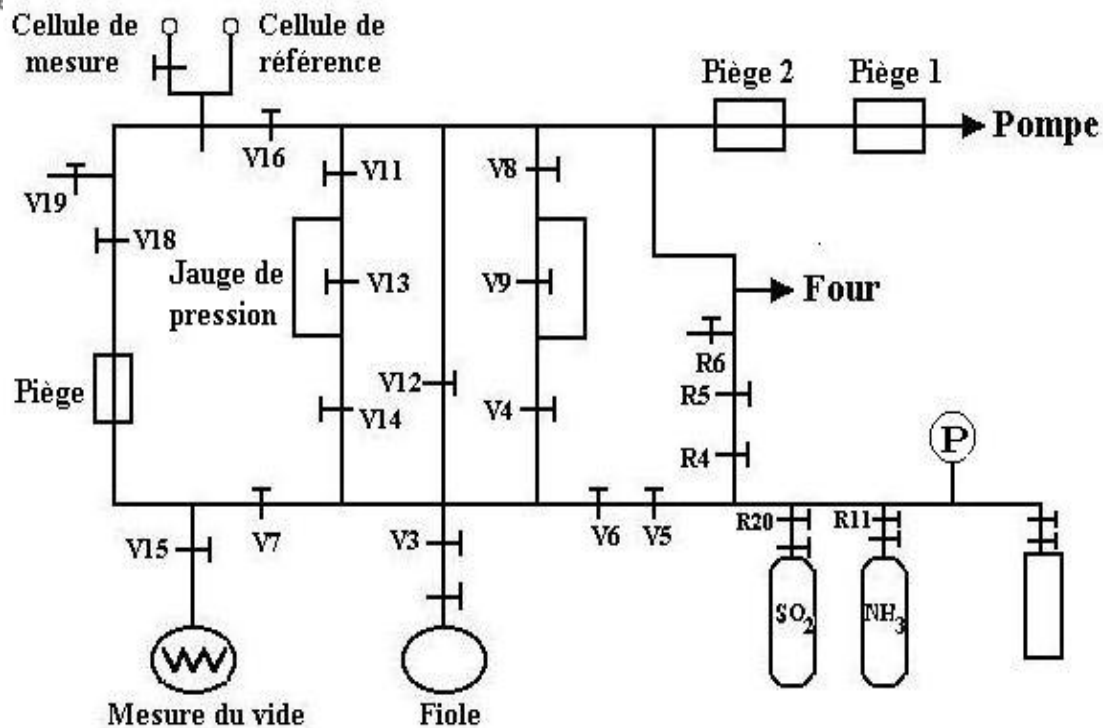
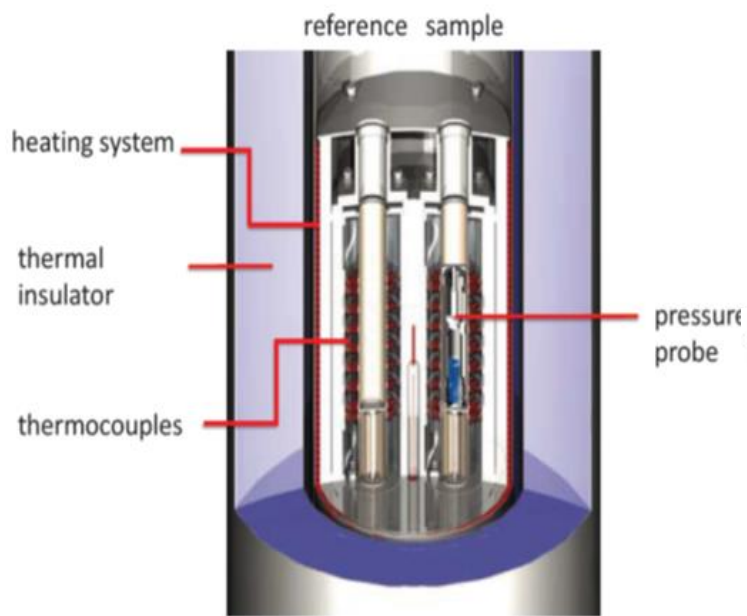


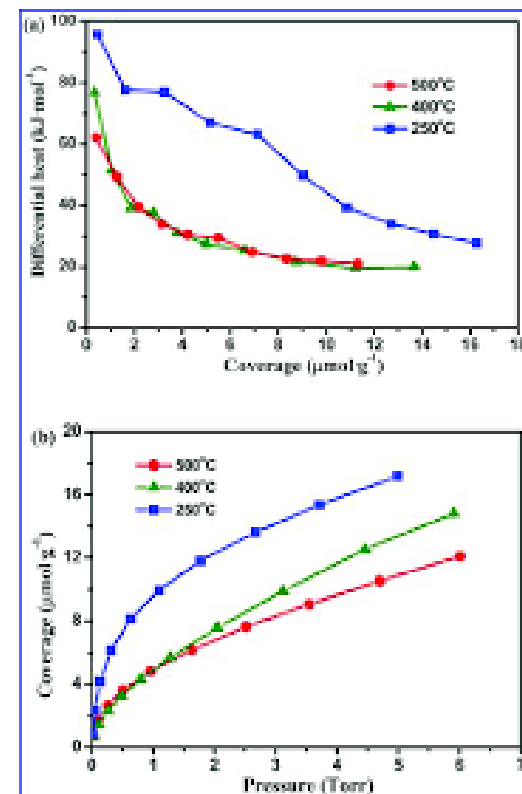
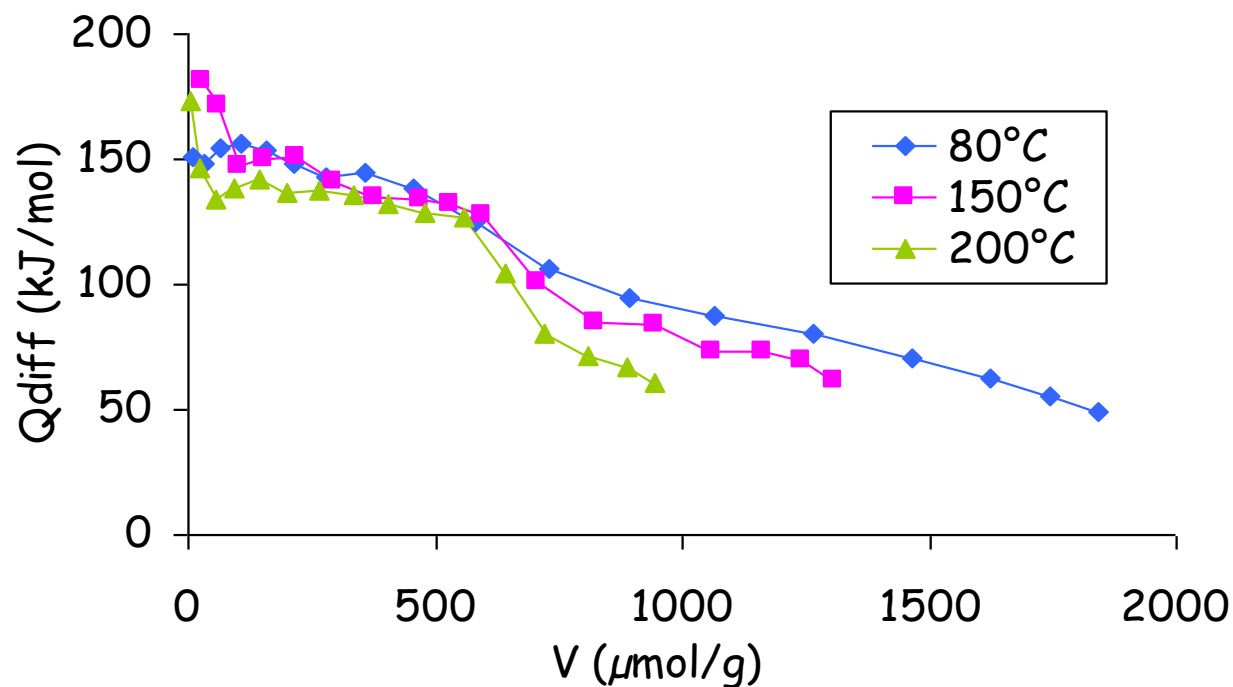
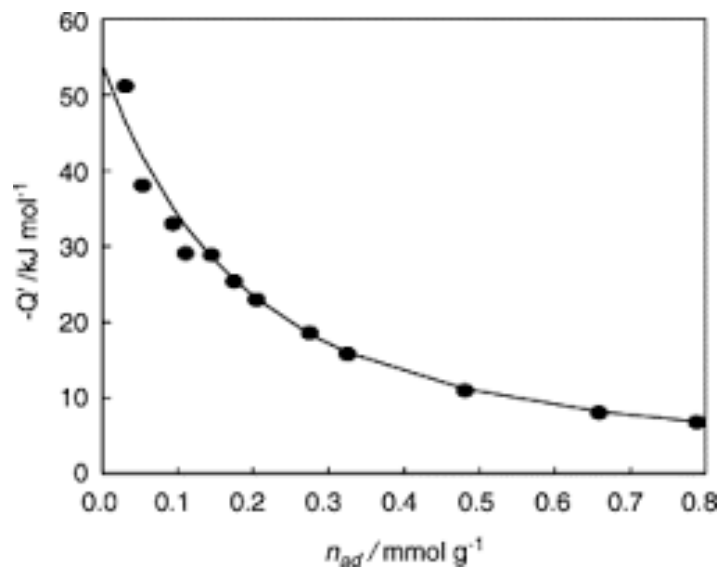
Oprema koja omogućava adsorpciju/desorpciju probnih molekula i kontinuirano snimanje IR spektara – Univerzitet Normandije Caen – detekcija prirode i zastupljenosti aktivnih centara

Princip eksperimenta je isti kao i sa piridinom:

- Na aktiviranu površinu adsorbuje se gas na odabranoj temperaturi ( 80-150C!) → snimi se spektar
- potom se uzorak u IR celiji greje na sukcesivno visim temperaturama (sa korakom od 30 ili 50C) i snimi spektar svaki put
- ovo se ponavlja sve do nestanka traka Py ili NH<sub>3</sub>
- Uzorak je svo vreme u specijalnoj IR celiji koja moze da bude punjena gasom ili evakuisana do visokog vakuuma!

Amonijak se kao probni molekul koristi češće u eksperimentima u kojima su detektorski sistemi: XPS ili mikrokalorimetrija

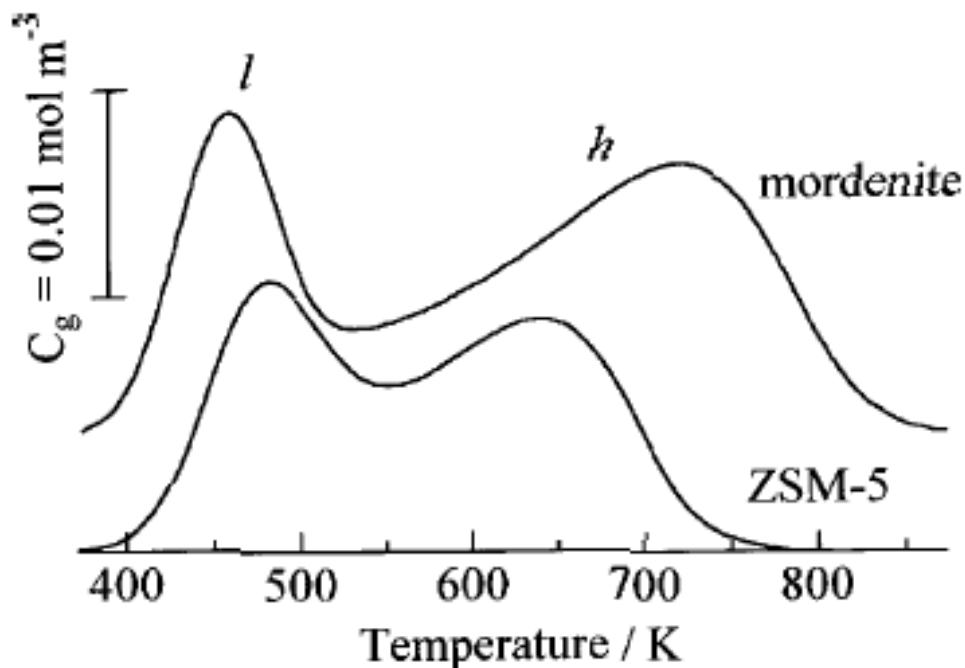




Mikrokalorimetrijom je moguće utvrditi zastupljenost i jacinu aktivnih centara ali ne i njihovu prirodu!

Takodje, umesto adsorpcije može se koristiti i desorpcija prethodno adsorbovanog probnog molekula. Detekcija desorbovanog medijuma vrši se termalnim detektorom – **temperaturski programirana desorpcija** → **TPD**. Moguce je odrediti zastupljenost a.c i proceniti njihovu jacinu, relativno. Prirodu a.c.nije moguće utvrditi ovom metodom.

Temperaturski programirane metode se koriste i za odredjivanje red-ox osobina materijala  
(prisustvo Pt, Ru, Pd, Ce,...) → **TPO, TPR**



Slika levo pokazuje tipican primer TPD krive amonijaka sa zeolita

Neophodni delovi opreme:

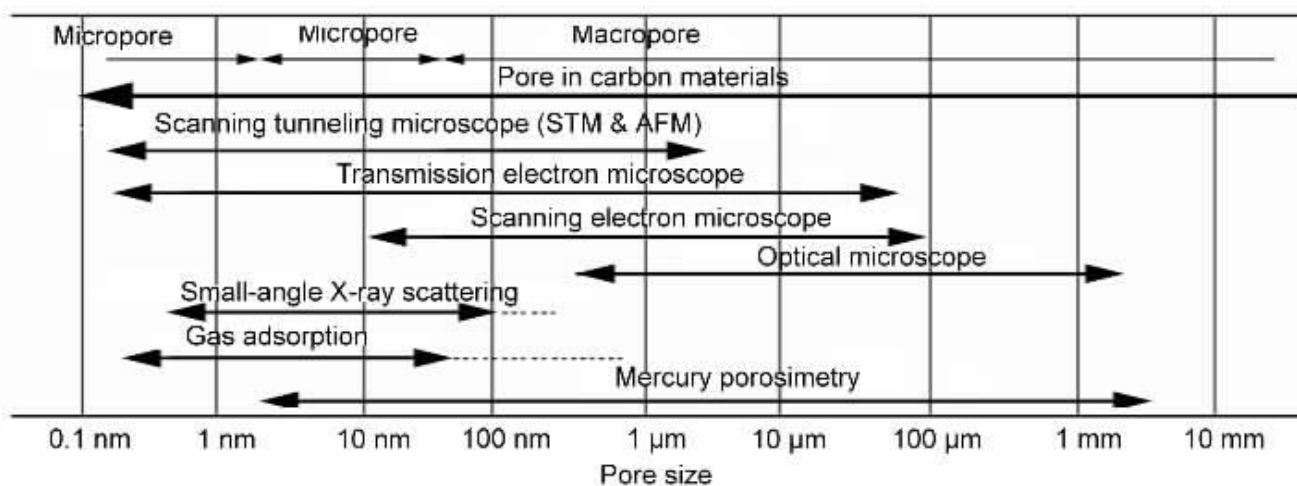
- Sistem za admisiju (adsorpciju) gasova
- mesto za uzorak, obavezno u peći koja je povezana sa celim sistemom za adsorpciju i desorpciju
- sistem za detekciju (često termalni detektor, MS, IR ili GC).

Strategija adsorpcije/desorpcije molekula ne koristi se samo kada želimo ispitivanje kiselosti/baznosti aktivnih mesta.

Moguće je adsorbovati/desorbovati bilo koji molekul koji nam je interesantan, na primer, molekul nekog zagadjivača (nikotin, fenol, farmaceutski aktivne komponente...) i primeniti prethodno pomenute tehnike da bismo tako došli do podataka o tome na kojim centrima se on adsorbuje, koliko je jaka veza sa površinom, na kojim temperaturama se desorbuje...

U poroznom materijalu mogu istovremeno postojati pore različitih dijametara.

Bilo o kom poroznom materijalu da se radi sledeće metode su primenljive u navedenim opsezima dijametara:



**Table 2 Techniques for characterization of pores in carbon materials**

| Characterization technique                                                                          | Comments ( advantages and disadvantages )                                                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Adsorption/desorption of N <sub>2</sub> gas at 77 K                                                 |                                                                                                                                                |
| BET method                                                                                          | Give overall surface area ( SS ).                                                                                                              |
| $\alpha_s$ plot                                                                                     | Give microporous and external SSs separately.<br>Give micropore volume.                                                                        |
| BJH method                                                                                          | Differentiate microporous and mesoporous SSs and volumes.<br>Give pore size distribution in mesopore range.                                    |
| DFT method                                                                                          | Give pore size distribution in a wide range of size.                                                                                           |
| HK method                                                                                           | Give pore size distribution                                                                                                                    |
| etc.                                                                                                |                                                                                                                                                |
| Adsorption/desorption isotherm of various gases ( H <sub>2</sub> , He, CO <sub>2</sub> , CO, etc. ) | Give the information of molecular sieving performance.                                                                                         |
| X-ray small-angle scattering                                                                        | Detect micropores, both open and closed pores                                                                                                  |
| Transmission electron microscopy                                                                    | Detect nano-sized pores, even less than 0.4 nm size.<br>Give localized of information, need statistical analysis of data                       |
| Scanning tunneling microscopy                                                                       | Detect only pore entrances on the surface.<br>Give morphological information of the pore entrance.<br>Need statistical analysis with criteria. |
| Scanning electron microscopy                                                                        | Detect only macropores.                                                                                                                        |
| Mercury porosimetry                                                                                 | Detect mostly macropores<br>Difficult to apply for fragile materials                                                                           |

## Neke potencijalne prednosti zeolita u organskim reakcijama:

- primena selektivnosti u odnosu na oblik molekula i dobijanje izomera koje nije moguće sintetisati primenom “klasičnih” katalizatora;
- istovremena primena selektivnosti po obliku molekula i drugih osobina zeolita, kao što su kiselost i redoks osobine;
- mnogi zeoliti mogu biti korišćeni na visokim temperaturama zbog svoje termalne stabilnosti, na primer, u nekim procesima rafinacije i u petrohemijskoj industriji. Zeolitski katalizatori mogu također biti reaktivirani.

# PRIMENA ZEOLITA U PETROHEMIJSKOJ INDUSTRIJI \*\*\*

- Catalytic cracking
- Fluid Catalytic Cracking (FCC) Y, ZSM-5
- Deep Catalytic Cracking (DCC) ZSM-5
- Shape-selective cracking ZSM-5
- Hydrocracking Y, ZSM-5
- Catalytic dewaxing ZSM-5
- Isomerization of C4 olefins Ferrierite
- Hydroisomerization of low paraffins Pt/Mordenite
- Isomerization of xylenes ZSM-5, Mordenite
- Aromatization of C3/C4 ZSM-5
- Methanol to Gasoline process (MTG) ZSM-5
- Methanol to Olefin process (MTO) ZSM-5

# Catalytic reactions:

## -Electrophilic Substitution of Arenes

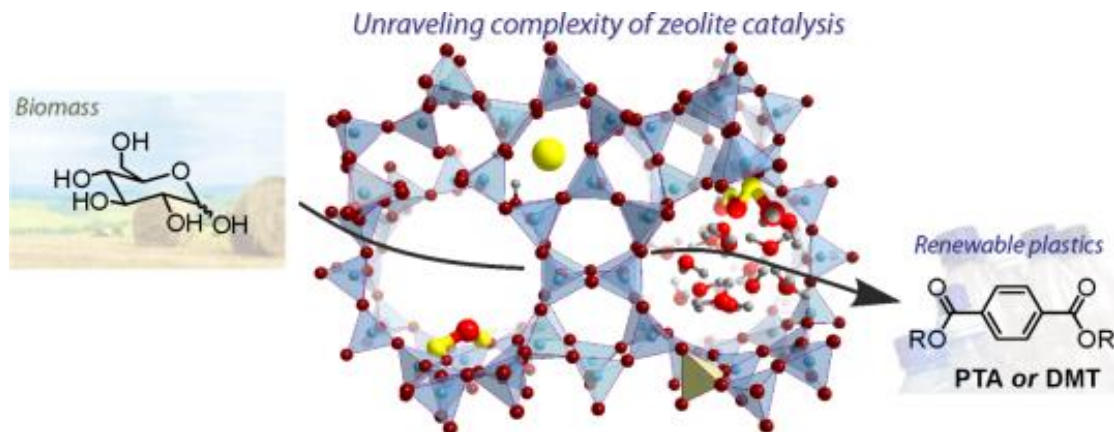
Aromatic Alkylation – production of: ethylbenzene,  
Isopropylbenzene (Cumene)  
Isopropyltoluene (Cymene)  
4-Ethyltoluene  
Linear Alkylbenzenes  
Acylation of Aromatic Hydrocarbons

## -Isomerizations and Rearrangements

## -Nucleophilic Substitution and Addition

Methyl- and Dimethylamines  
tert-Butylamine (ZSM-5, BASF)

## -Selective Oxidation Reactions



## Ne-katalitičke primene zeolita:

- Adsorpcioni i separacioni procesi
- Primena u proizvodnji deterdzenata
- Primena u tretiranju otpadnih voda
- Primena u poljoprivredi
- Primena u građevinskim materijalima i keramikama

## Mikroporoznost nameće ograničenje katalitičkim i drugim primenama. Postoje i druge mane zeolita!

- većina zeolita poseduje dijametre pora u intervalu 0.3—0.8 nm i nije moguće koristiti ih za veće organske molekule. U nekim slučajevima rešenje može biti korišćenje mezoporoznih materijala sa porama nanometarskih dijametara,
- neke vrlo reaktivne funkcionalne grupe organskih jedinjenja mogu brzo da deaktiviraju zeolitske katalizatore stvaranjem naslaga koksa, ali mogu biti reaktivirani,
- relativno visoka cena sintetičkih zeolita može biti limitirajući faktor, ali to najčešće nije odlučujuće.

# Mezoporozni materijali

From: Microporous and Mesoporous Materials 125 (2009) 170.

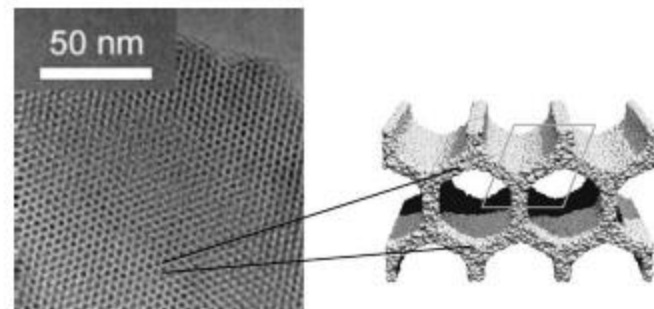
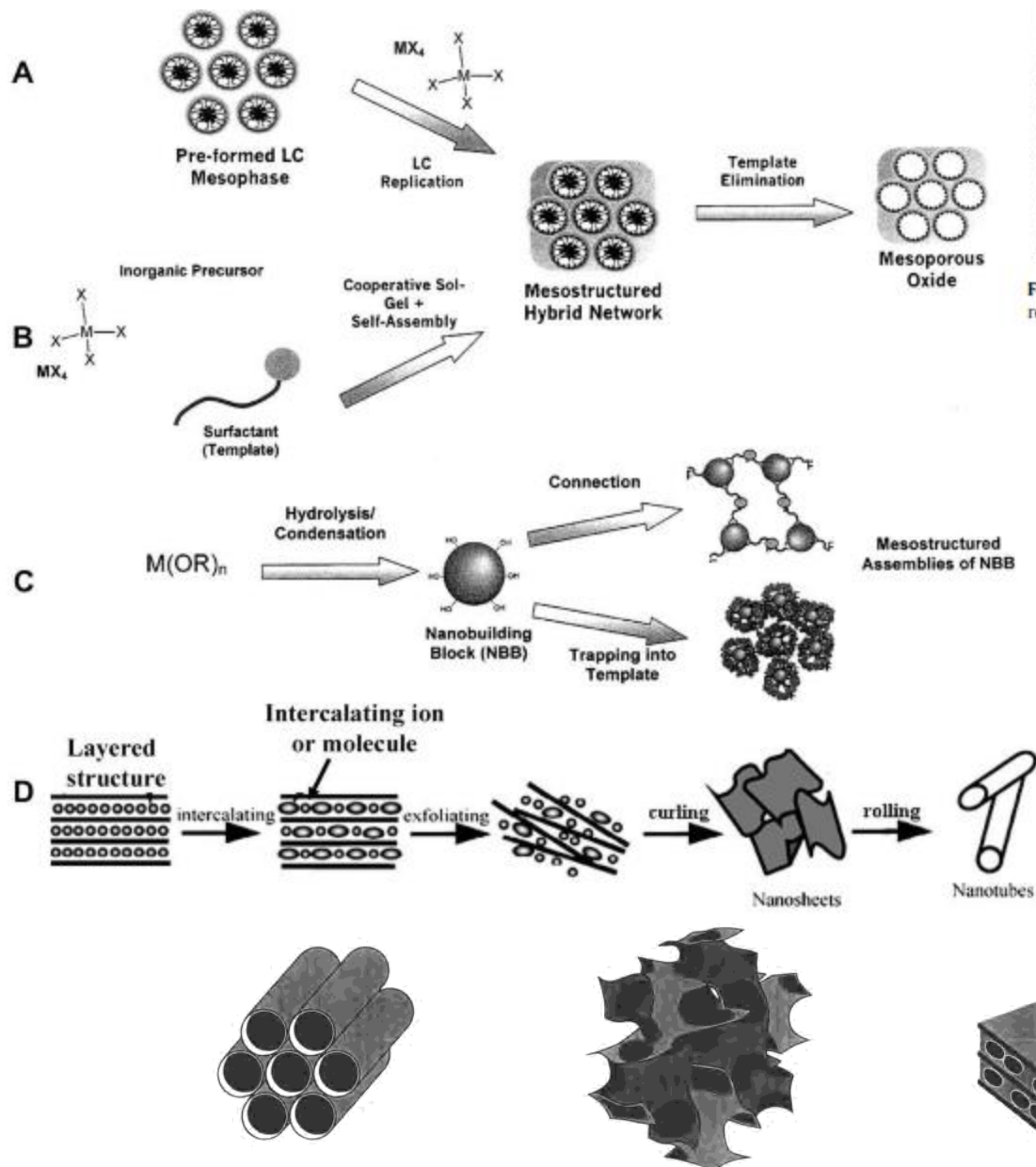
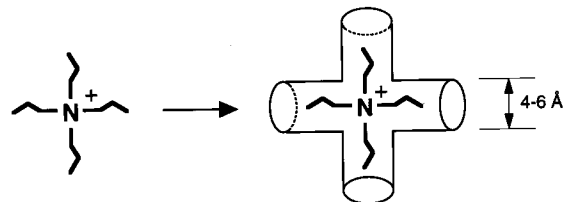
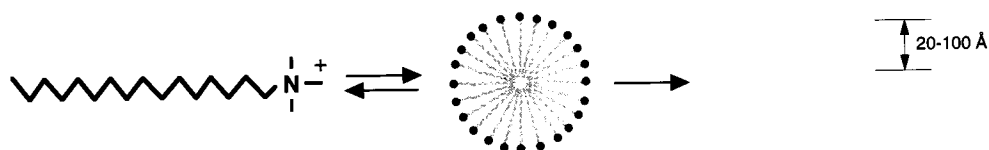


Fig. 4.3. TEM image of the honeycomb structure of MCM-41 and a schematic representation of the hexagonal shaped one-dimensional pores.

## The Role of Quaternary Directing Agents

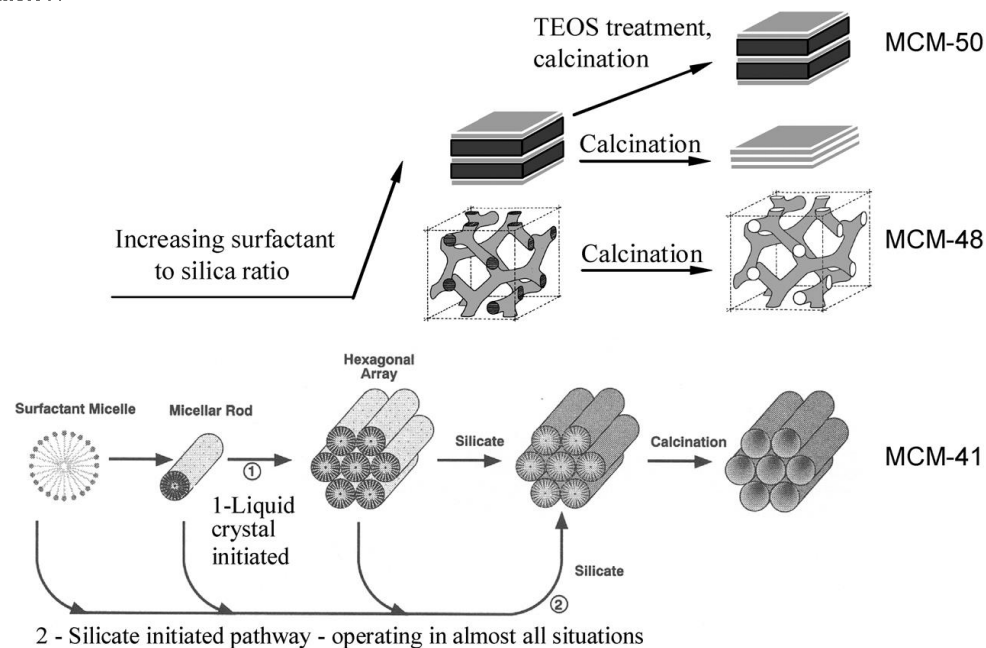


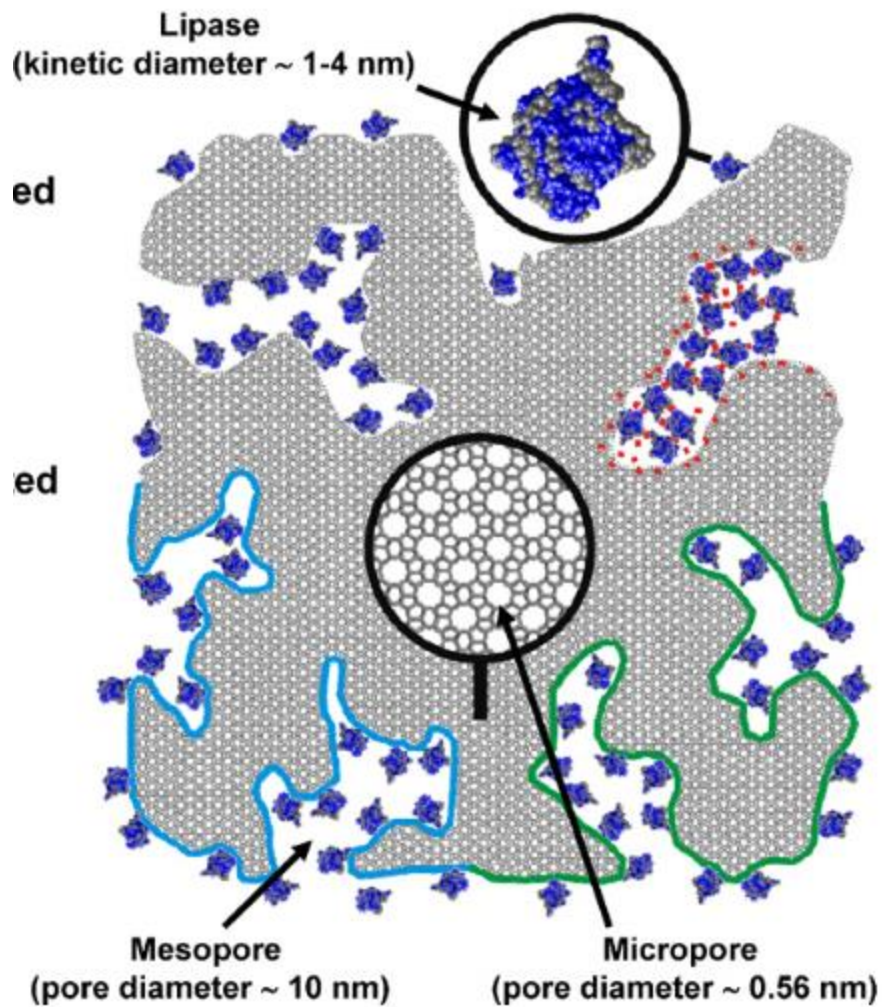
Individual Small Alkyl Chain Length Quaternary Directing Agents  
Generate the Formation of Microporous Molecular Sieves



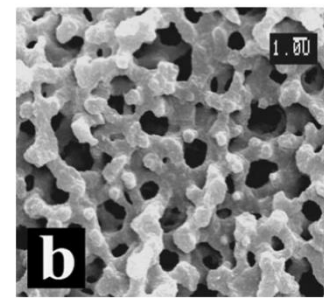
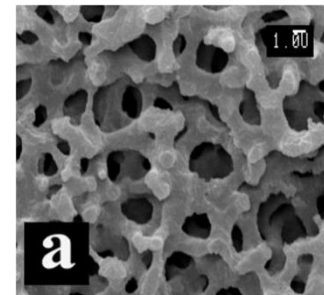
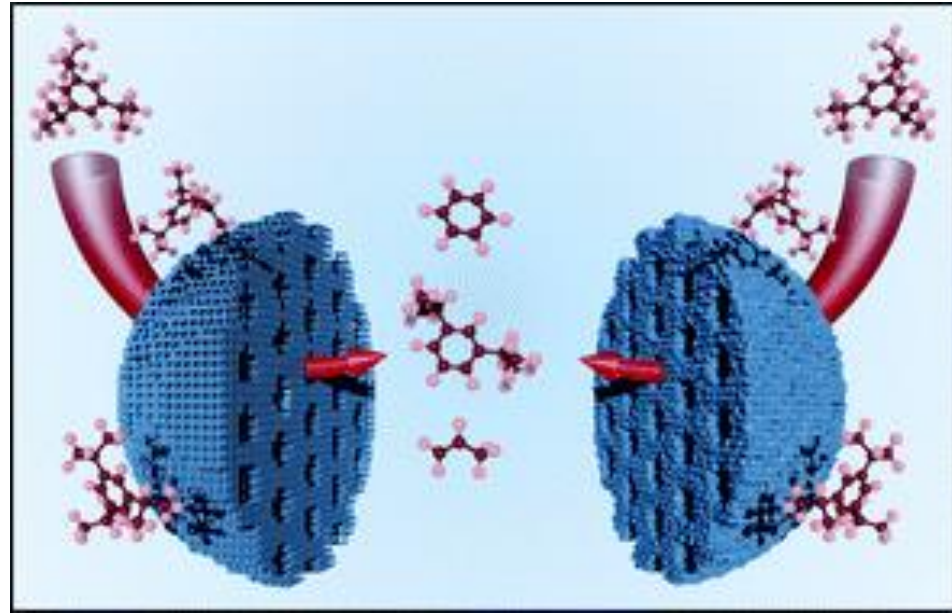
Long Alkyl Chain Length Quaternary Directing Agents Self-Assemble to Supramolecular  
Species Which Can Generate the Formation of Mesoporous Molecular Sieves

Ovakvi  
mezoporozni  
materijali (na bazi  
 $\text{SiO}_2$ ) siromašni su  
u aktivnim  
centrima!!!

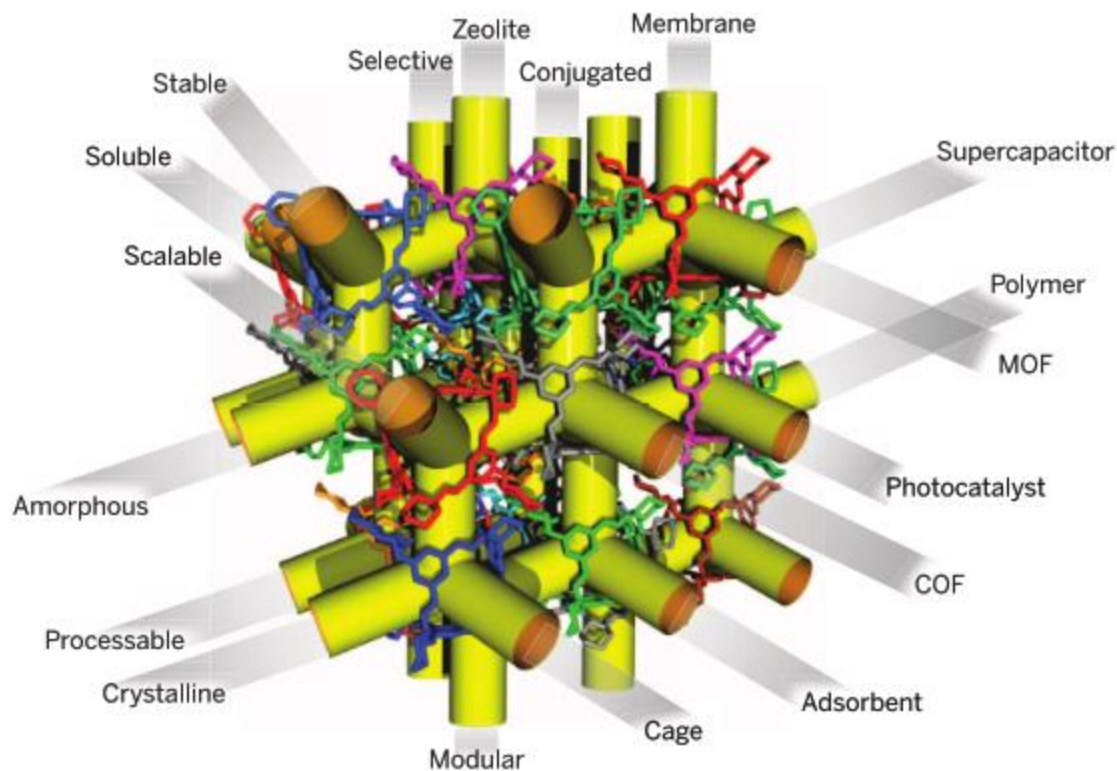




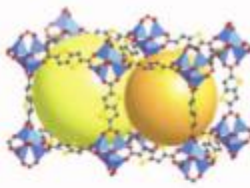
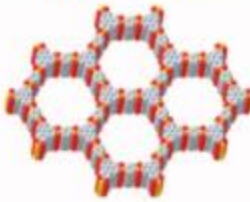
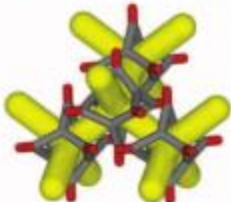
## UVODJENJE MEZOPORA U ZEOLITE – HIJERARHIZACIJA ZEOLITA !!!

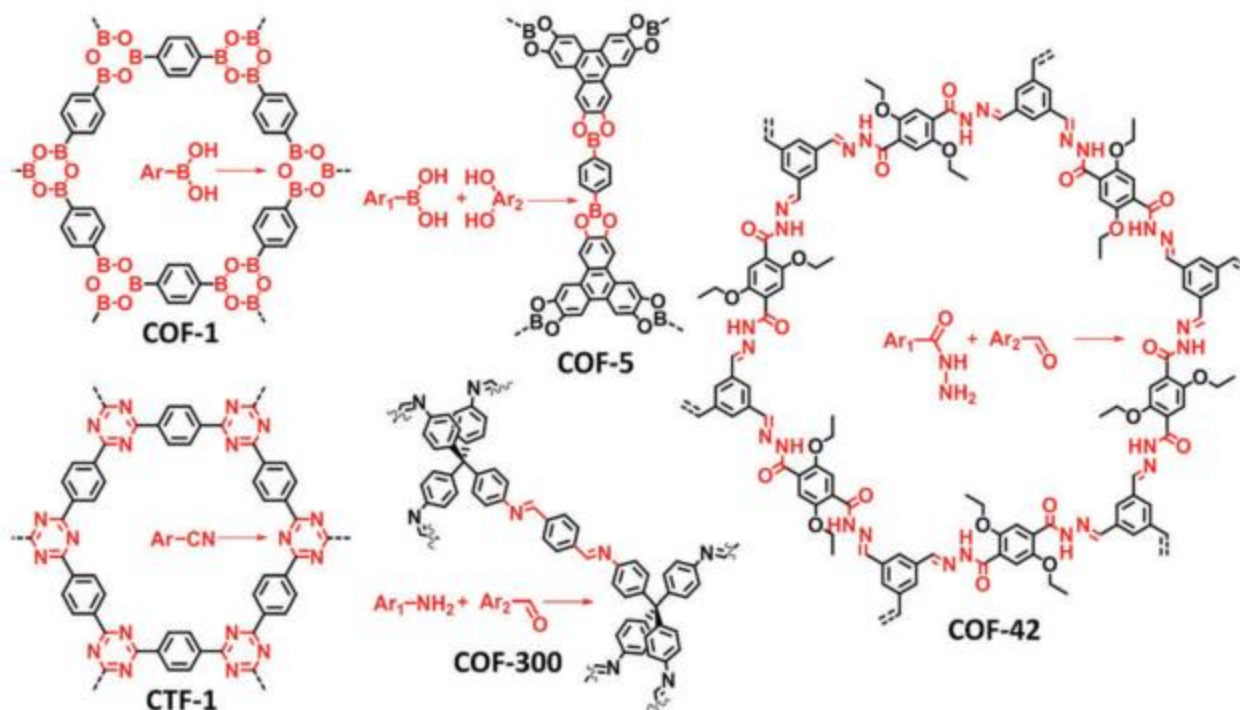


# FUNKCIONALIZOVANI POROZNI MATERIJALI - GENERALNO



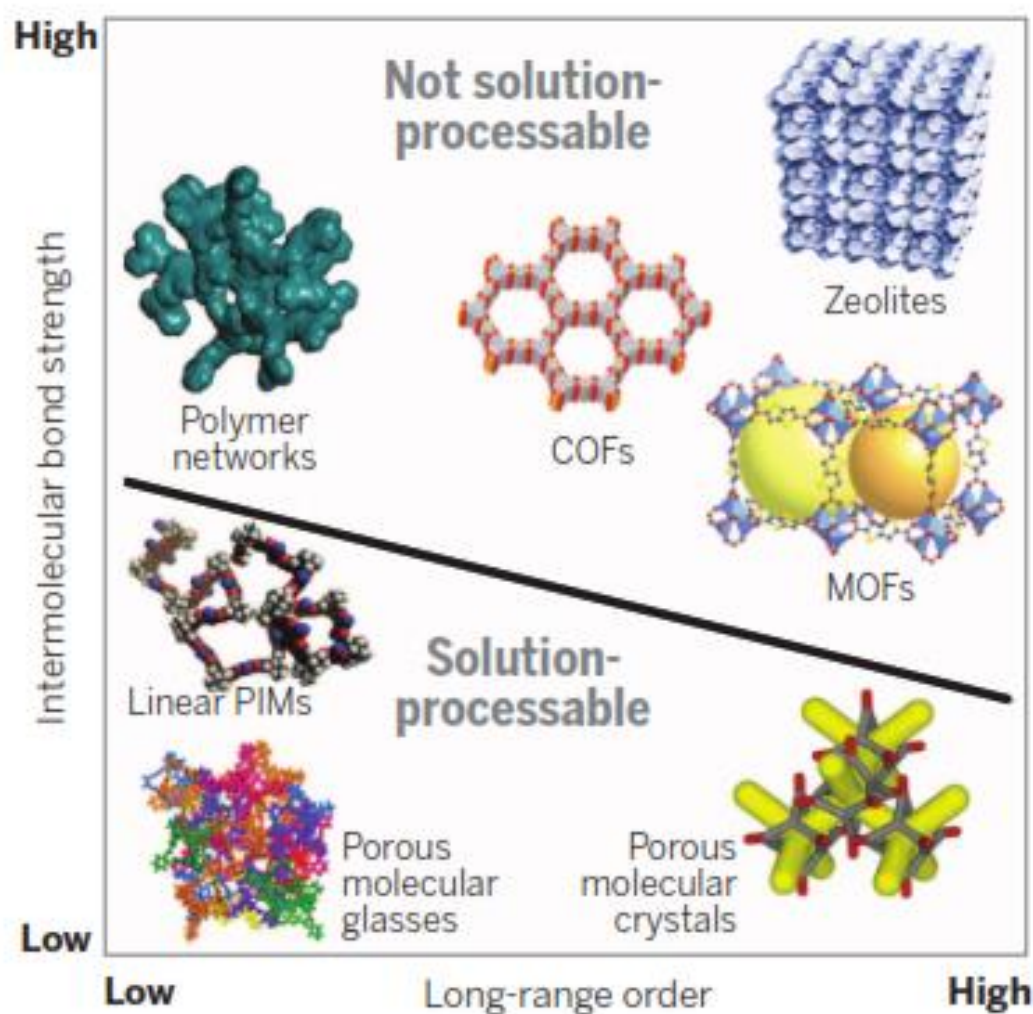
**Porous materials can be defined by type or by function, but it is function that will determine the scope for practical applications.** Our ability to design functions in porous solids has advanced markedly in the past two decades as a result of developments in modular synthesis, materials characterization, and (more recently) computational structure-property predictions. This figure is based on the pore channels, shown in yellow, for an organic cage molecule, a new type of solution-processable porous solid developed over the past 6 years.

|                              | <b>Zeolites</b>                                                                      | <b>Metal-organic frameworks<sup>i</sup></b>                                                               | <b>Covalent-organic frameworks</b>                                                 | <b>Porous organic polymers</b>                                                              | <b>Porous molecular solids</b>                                                            |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
|                              |     |                          |  |          |        |
| <b>Porosity</b>              | Microporous or mesoporous <sup>ii</sup> ; narrow pore size distributions             | Can be ultraporous <sup>iii</sup> /mesoporous; narrow pore size distributions                             | Can be ultraporous/mesoporous; narrow pore size distributions                      | Can be ultraporous/mostly microporous; broader pore sizes                                   | Can be ultraporous/mesoporous, but this is rare so far                                    |
| <b>Crystallinity</b>         | Typically high; can also be amorphous                                                | Typically high                                                                                            | Modest to high                                                                     | Amorphous                                                                                   | High, but amorphous examples, too                                                         |
| <b>Stability</b>             | Thermal stability generally excellent; can be acid/base sensitive                    | Poor to good; growing number of water-stable MOFs                                                         | Boronates <sup>iv</sup> generally poor; imines <sup>v</sup> generally good         | Good to excellent, especially hydrothermal                                                  | Generally poor, though isolated examples of hydrothermal stability                        |
| <b>Modularity/diversity</b>  | High; new structures can be based on known zeotypes <sup>vi</sup>                    | Very high even for single-linker MOFs; also multivariate MOFs <sup>vii</sup>                              | In principle high; less developed than MOFs                                        | Very high; multiple linkers and linker functions possible <sup>viii</sup>                   | Cocrystals possible <sup>ix</sup> ; not widely exemplified yet                            |
| <b>Processing</b>            | Insoluble, but technologies for films, composites and pellets are well developed     | Insoluble, though many recent examples of composite and films                                             | Insoluble, but examples of surface growth                                          | Modest processability, with exception of soluble PIMs <sup>x</sup>                          | Soluble, as for PIMs could be advantage or disadvantage, depending on function            |
| <b>Designability</b>         | Excellent, though design of organic templates can still be challenging <sup>xi</sup> | Excellent; isorecticular principles of node/strut metal-organic bonding are well developed <sup>xii</sup> | In principle good, as for MOFs; isorecticular approach possible                    | Composition control good; 3-D structure control more challenging                            | Isolated cage can encode functions, <sup>xiii</sup> but no general isorecticular strategy |
| <b>Unique selling points</b> | Stability; low cost, commercially proven technology                                  | Structural and chemical control for diverse range of materials                                            | Electronic properties                                                              | Extended conjugation for CMPs <sup>xiv</sup> ; solution-processing for PIMs                 | Solution processing; physical properties intrinsic to cages                               |
| <b>Summary</b>               | Developed but still actively growing area; zeolites have major commercial importance | Established and highly active field; as yet, no large-scale applications                                  | Much less developed than MOFs, but early promise for organic electronics           | Rapidly growing in number; diverse chemistry; commercial application for PIMs <sup>xv</sup> | New area with fewer examples, but early promise for specific molecular separations        |



**Fig. 3** First examples of the COFs with different linking moieties (COF-1,<sup>51</sup> CTF-1,<sup>52</sup> COF-5,<sup>51</sup> COF-300,<sup>53</sup> COF-42<sup>54</sup> and see also recent reviews<sup>50,55</sup> for further information on COFs and a perspective<sup>56</sup> for more insight on linking moieties).

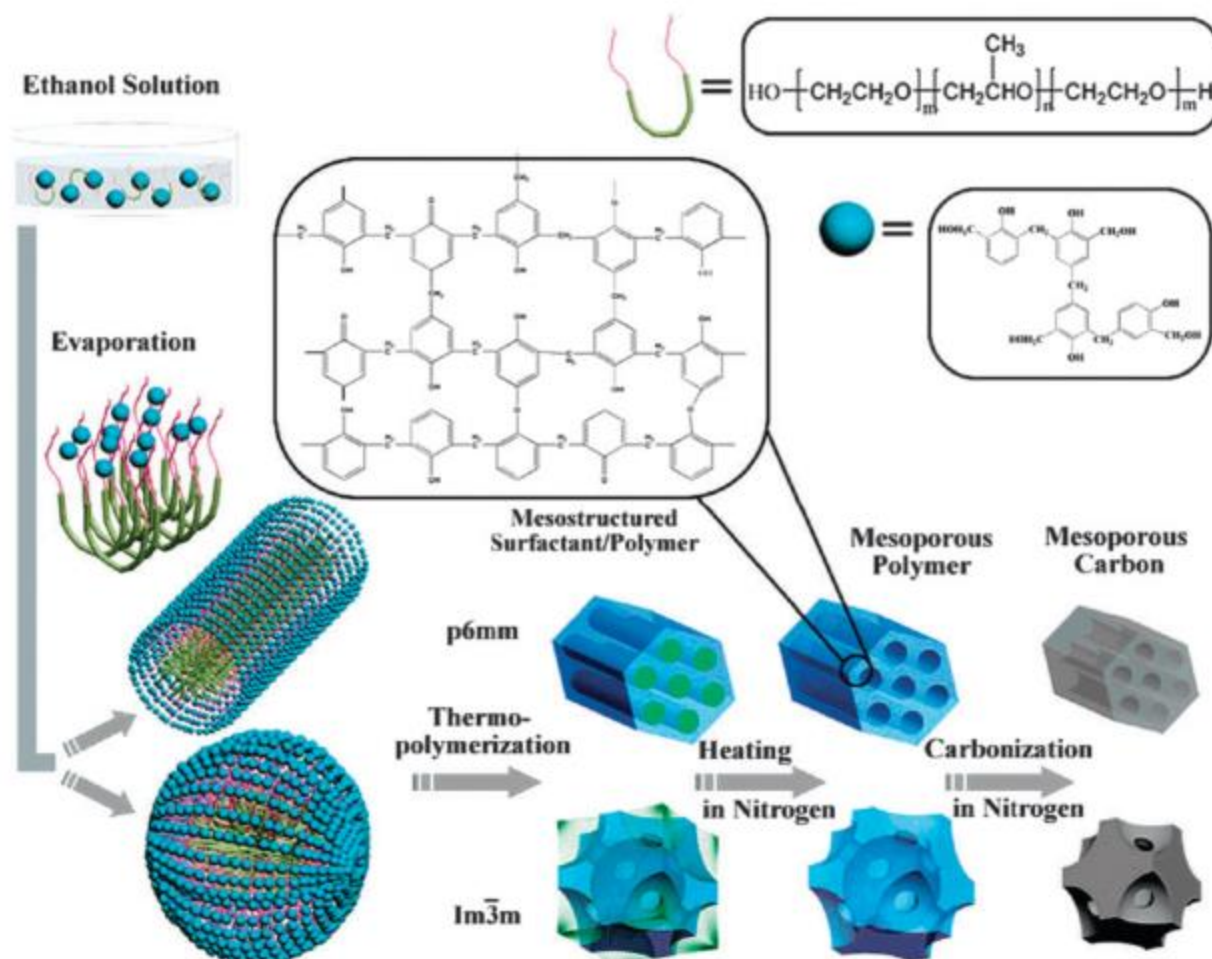
**Fig. 2. Functional classification of porous solids.** One way to classify porous materials is by their degree of long-range order and their intermolecular bond strengths. These parameters affect function; for example, long-range order may be useful in molecular sieving applications, and strong intermolecular bonds may promote chemical or thermal stability. Only molecular porous solids can be processed as true solutions.



**Table 1** Applications of hierarchically structured porous materials in energy conversion and storage, photocatalysis, catalysis, adsorption, separation, sensing and biomedicine

| Applications                  |                       | Types                                                                                                                                            | Structural properties                                                                                                               | Positive effects in applications                                                                                                                                                                          |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Energy conversion and storage | Energy conversion     | DSSCs<br>Fuel cells<br>Photocatalytic hydrogen production                                                                                        | (i) Porous hierarchy<br>(ii) High surface area;<br>(iii) Short diffusion length                                                     | (i) Efficient light-harvesting, especially in bio-materials replica or biocomposites;<br>(ii) Fast charge separation and high current density;                                                            |
|                               | Energy storage        | Supercapacitors<br>Lithium ion batteries<br>Lithium-sulfur batteries<br>Lithium-air batteries<br>Sodium-ion batteries<br>Magnesium-ion batteries |                                                                                                                                     | (iii) High gas permeability;<br>(iv) High storage density;<br>(v) Fast electron and ion transport;<br>(vi) Small resistance                                                                               |
| Catalysis and photocatalysis  | Photocatalysis        |                                                                                                                                                  |                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                           |
|                               | Traditional catalysis | Metal catalysts<br>Metal oxide catalysts<br>Zeolites<br>Metals loaded on hierarchically porous inert supports                                    | (i) Porous hierarchy<br>(ii) High surface area;<br>(iii) Tunable pore size<br>(iv) Large pore volume                                | (i) High accessibility of bulky molecules;<br>(ii) High diffusion rate of reactant and product;<br>(iii) Usually heteroatoms of zeolites or supported nanometal particles as active sites                 |
| Adsorption and separation     |                       | Adsorption<br>Separation                                                                                                                         | (i) Homogeneous flow-through pore structure;<br>(ii) High surface area;<br>(iii) Controlled pore structures and surface properties; | (i) High permeability;<br>(ii) Usually monolithic column used                                                                                                                                             |
| Sensing                       |                       | ZnO-based sensors<br>Other metal/bimetal oxide based sensors<br>Graphene-based sensors                                                           | (i) Porous hierarchy<br>(ii) High surface area;<br>(iii) Short diffusion length                                                     | (i) Large surface adsorption positions and reacting areas;<br>(ii) Facile gas diffusion and mass transport                                                                                                |
| Biomedicine                   |                       | Bone tissue engineering                                                                                                                          | (i) Porous hierarchy<br>(ii) High surface area;<br>(iii) Large pore volume                                                          | (i) Improved bioactive behavior and easy for cell penetration, tissue ingrowth;<br>(ii) Enhanced drug diffusion, loading and release;<br>(iii) High enzyme loadings and quick enzyme immobilization rates |

Porozni ugljeni materijali, kao sledeća klasa poroznih materijala, takodje su opširno ispitivani, najviše zbog njihove primenljivosti u pročišćavanju vode i vazduha, zbog primene u selektivnoj katalizi, adsorpciji, elektrohemijskim reakcijama ...



**HVALA NA PAŽNJI**