



Metal-Organic Frameworks: sintesi e caratterizzazione

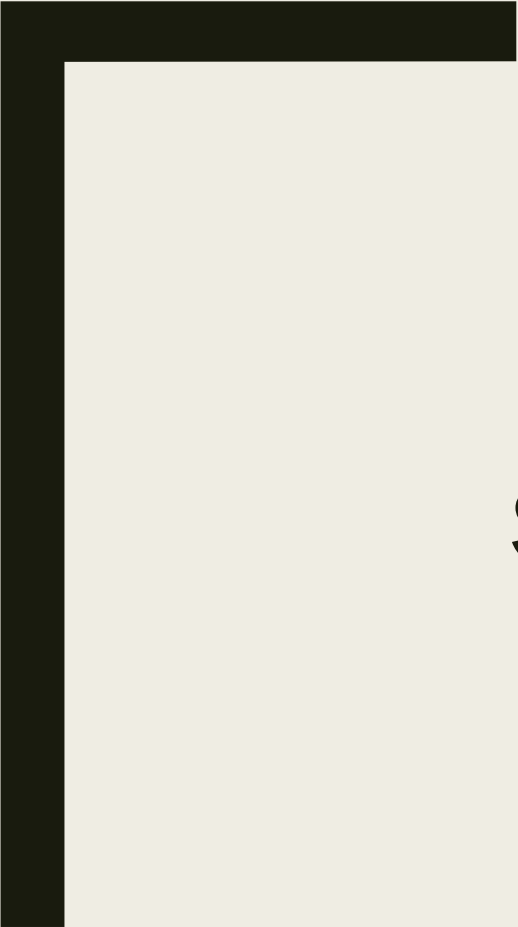
Dottorato in Scienza dei Materiali e Nanotecnologie

Angela Terracina



Indice

- Tecniche Sperimentali impiegate
- MOF studiati a Palermo
- Trattamenti post-sintesi e caratterizzazione strutturale



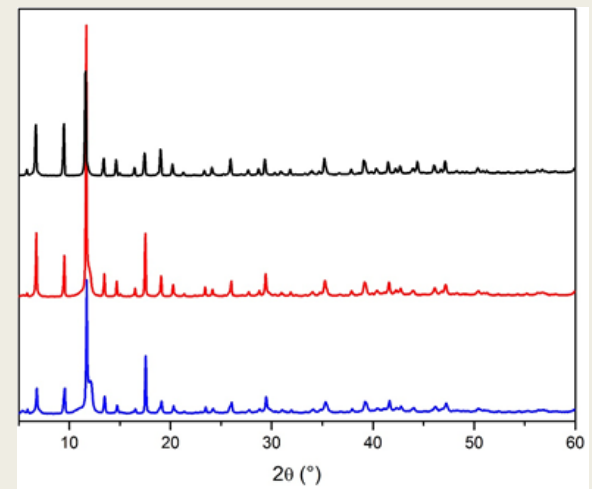
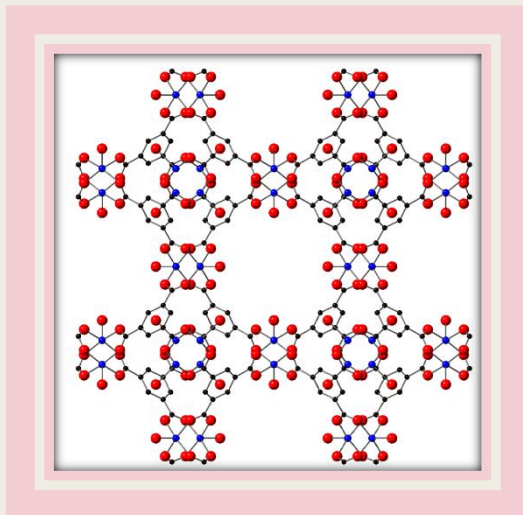
TECNICHE
SPERIMENTALI
IMPIEGATE



Tecniche Sperimentali impiegate

X-Ray Diffraction (XRD)

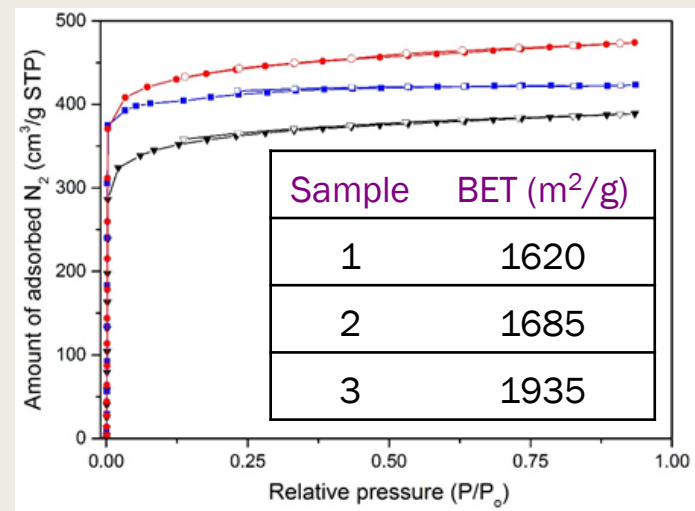
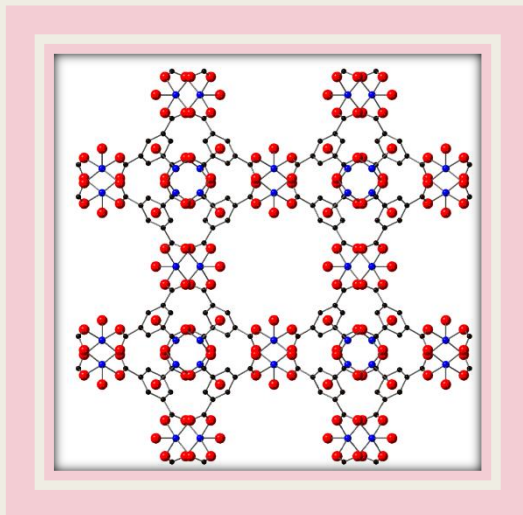
- Acquisire un pattern XRD di un cristallo permette di definire i piani reticolari e di conseguenza il tipo di reticolo cristallino
- Confrontare i pattern di uno stesso materiale prima e dopo un certo trattamento permette di capire se l'arrangiamento cristallino ha risentito del trattamento o se è ancora intatto



Tecniche Sperimentali impiegate

Isoterme di N₂ e analisi BET

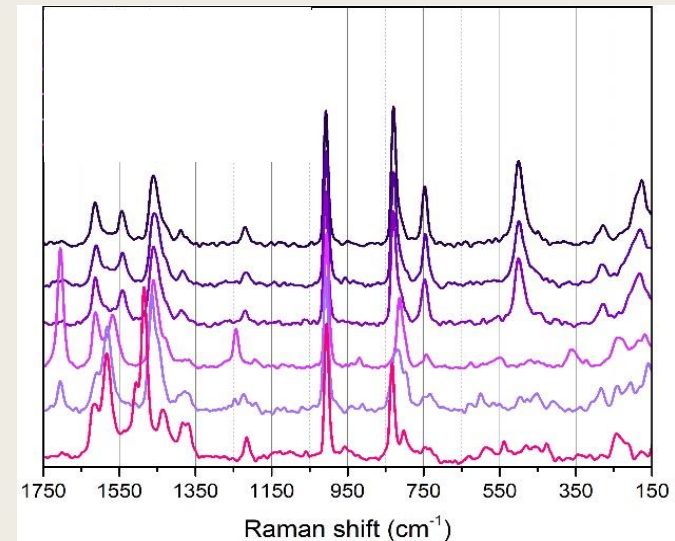
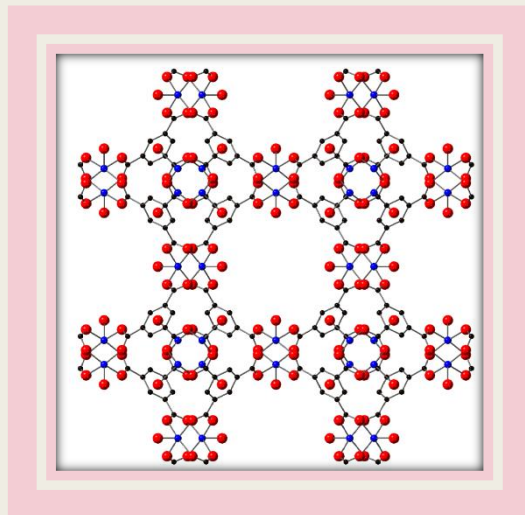
- Acquisire un' isoterma di un certo gas permette di estrarre informazioni sull'interazione del gas stesso col materiale poroso in esame.
- Da un' isoterma di N₂ è possibile determinare l'area superficiale del materiale e quindi una misura in genere accurata della sua porosità.



Tecniche Sperimentali impiegate

Spettroscopia Raman

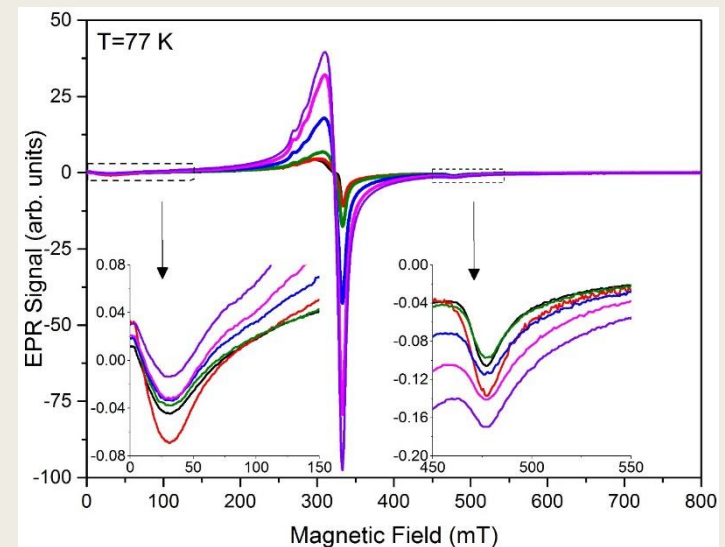
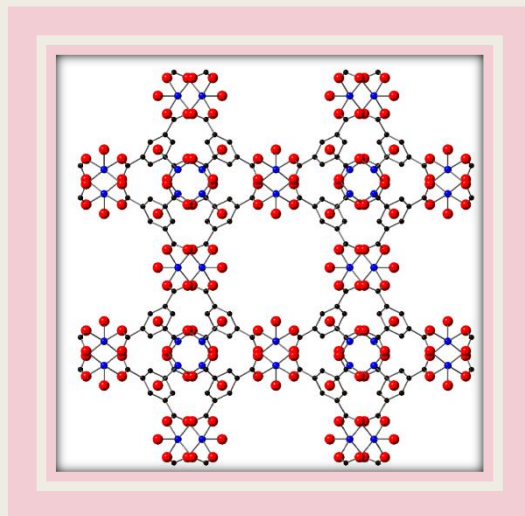
- Lo spettro Raman dà informazioni sulla struttura di un materiale attraverso le risonanze dei modi vibrazionali Raman-attivi.
- L'assenza o la comparsa di determinate risonanze permette di capire se qualche cambiamento è avvenuto nel materiale ma soprattutto di dedurre quale punto/legame del reticolo cristallino è interessato maggiormente.



Tecniche Sperimentali impiegate

Risonanza Paramagnetica Elettronica (EPR)

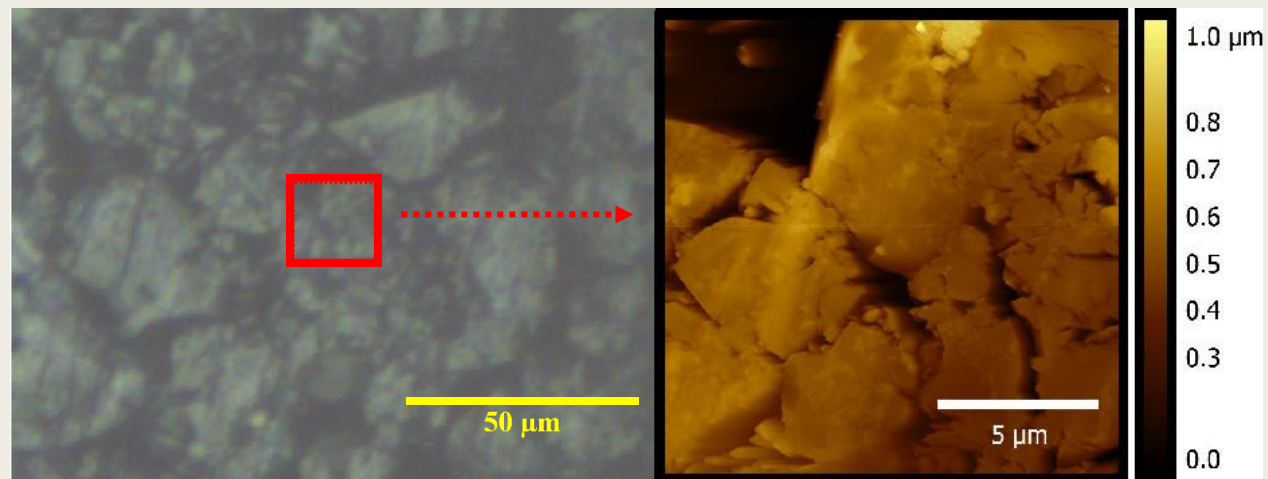
- Uno spettro EPR ci permette di risalire alle proprietà magnetiche del sistema, ed è sensibile anche al cambiamento di orbitale di un elettrone del sistema.
- Cambiamenti nell'intorno di uno spin spaiato possono condizionare il segnale proveniente dallo spin stesso e quindi sullo spettro del materiale.



Tecniche Sperimentali impiegate

Atomic Force Microscopy (AFM)

- Un' immagine AFM consente di valutare la superficie dei grani di un materiale, la loro dimensione e anche seguirne il processo di accrescimento
- Un trattamento invasivo può compromettere la struttura dei grani e il confronto di diverse immagini AFM può aiutare a capirne l'entità.

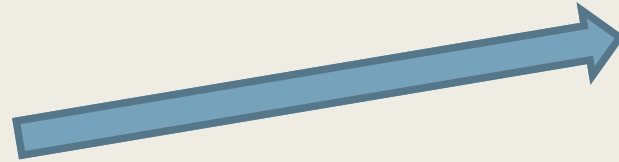




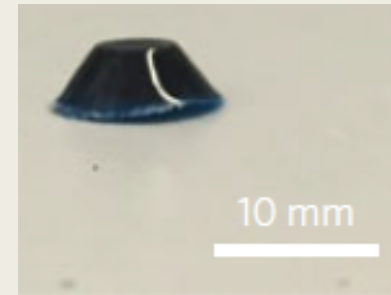
MATERIALI
STUDIATI

Materiali studiati

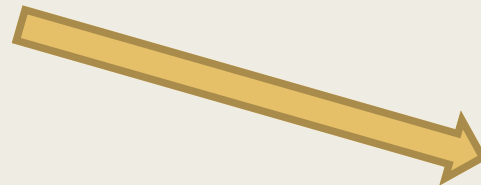
- Polveri
 - *Commerciali*
 - *Non commerciali*



- Monoliti



- Polimeri

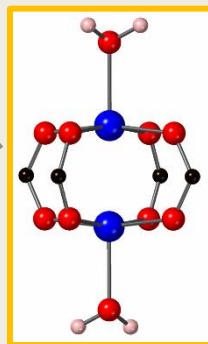
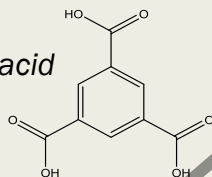


- ...

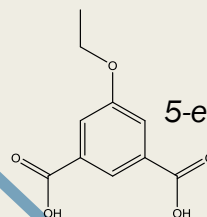
Proprietà

«Paddle-wheel»

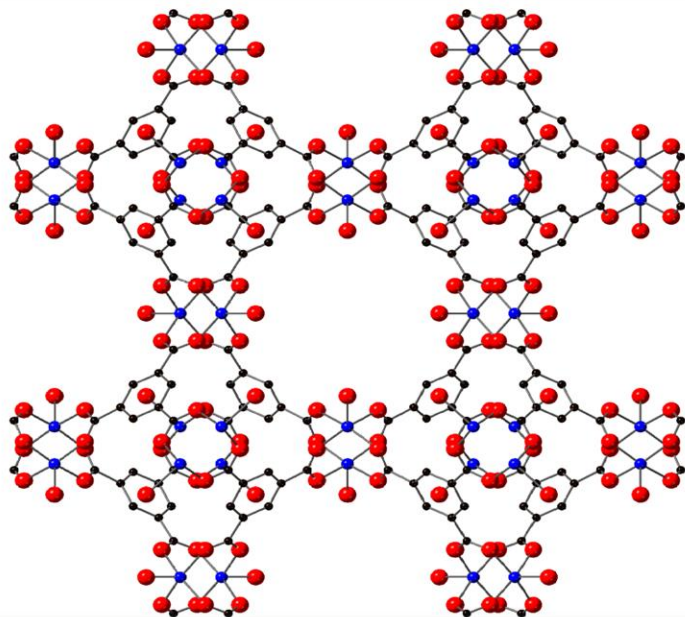
Trimesic acid



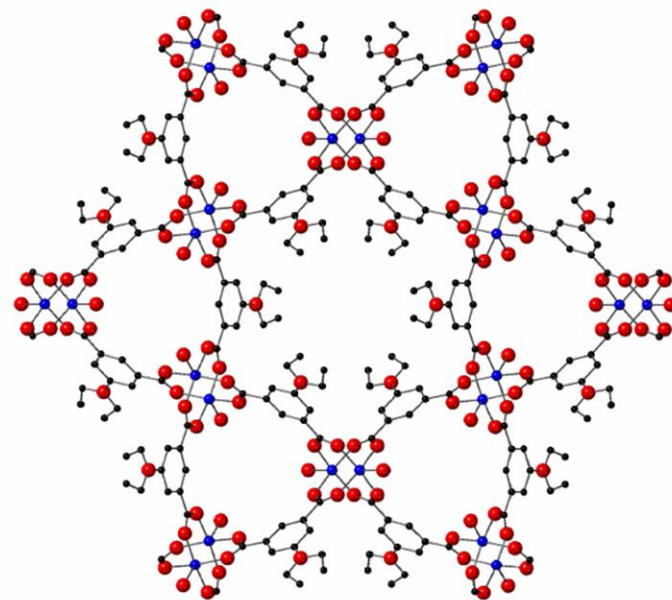
5-ethoxy isophthalic acid



■ HKUST-1

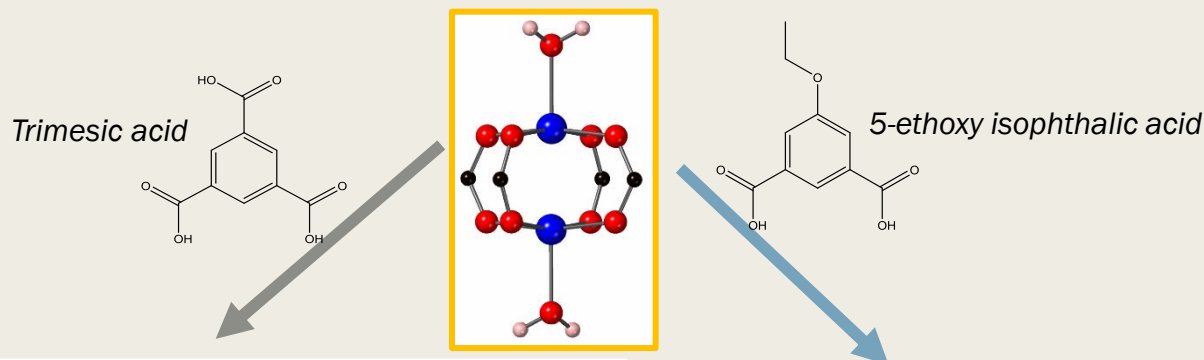


■ STAM-17-OEt



Proprietà

«Paddle-wheel»



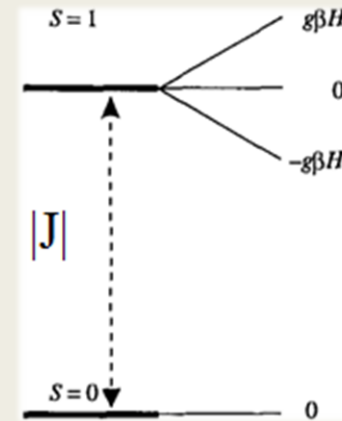
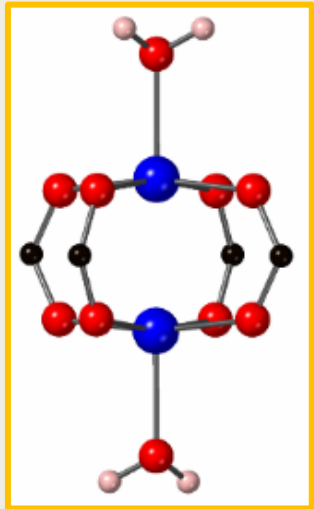
■ HKUST-1

- Possiede un'elevata superficie specifica (1700 m²/g) con ampi pori nanometrici.
- Ottime potenzialità per
 - *adsorbimento selettivo,*
 - *gas storage,*
 - *drug-delivery,*
 - *catalisi*
 - *ecc.*
- **Punti deboli**
 - *Scarsa stabilità in ambienti umidi.*
 - *Sintetizzato sotto forma di polvere di grani micrometrici.*

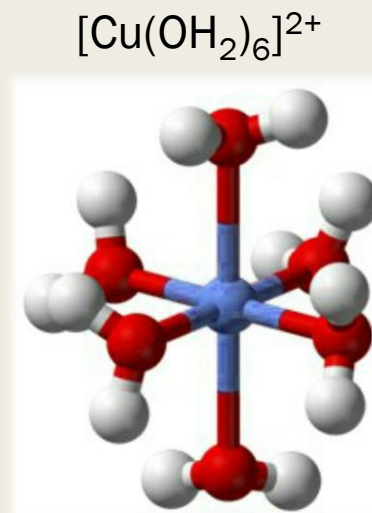
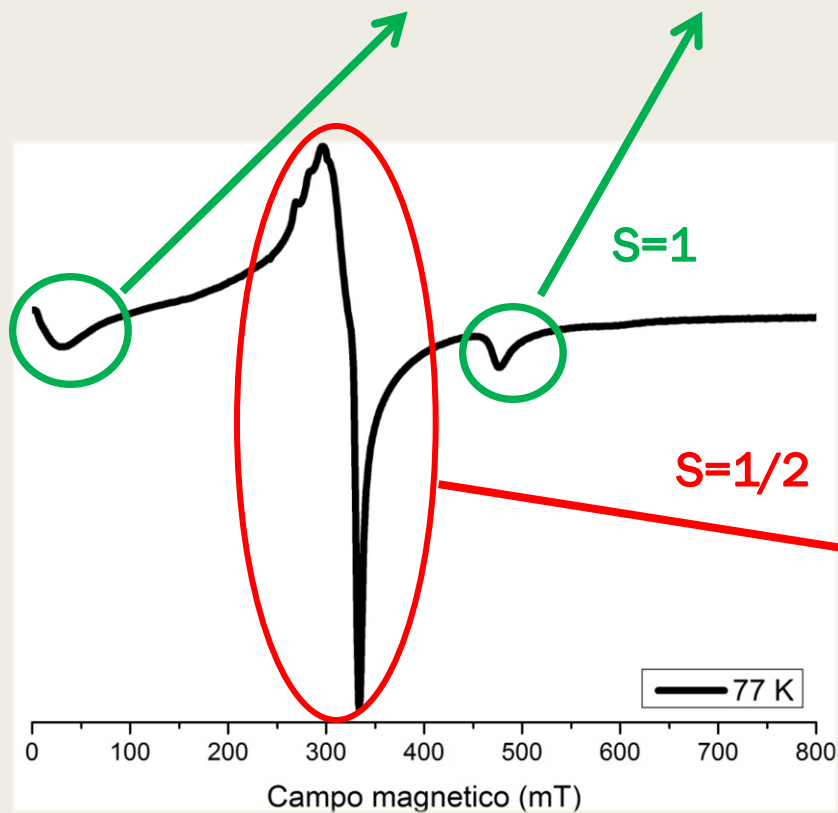
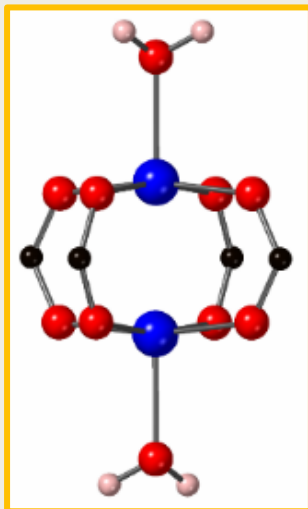
■ STAM-17-OEt

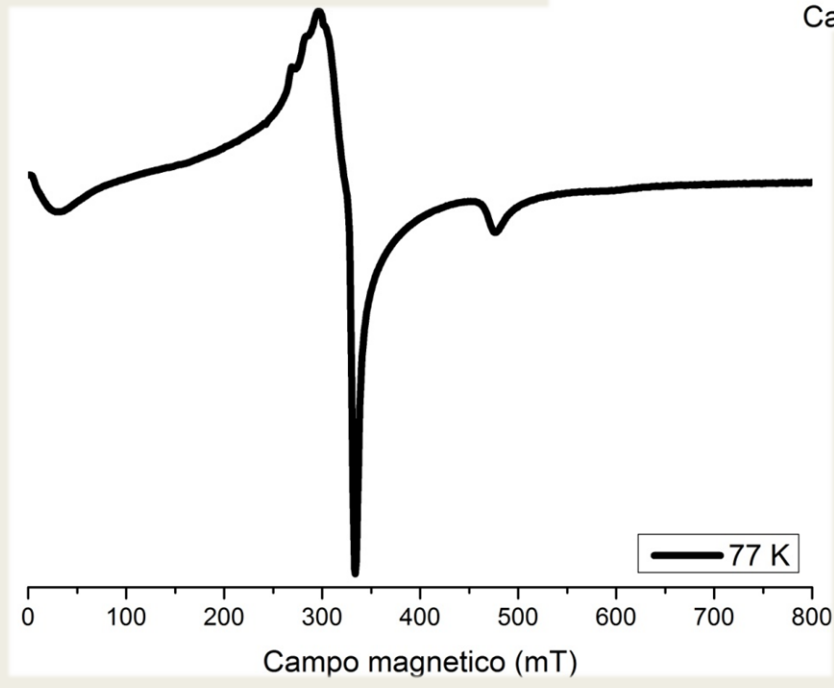
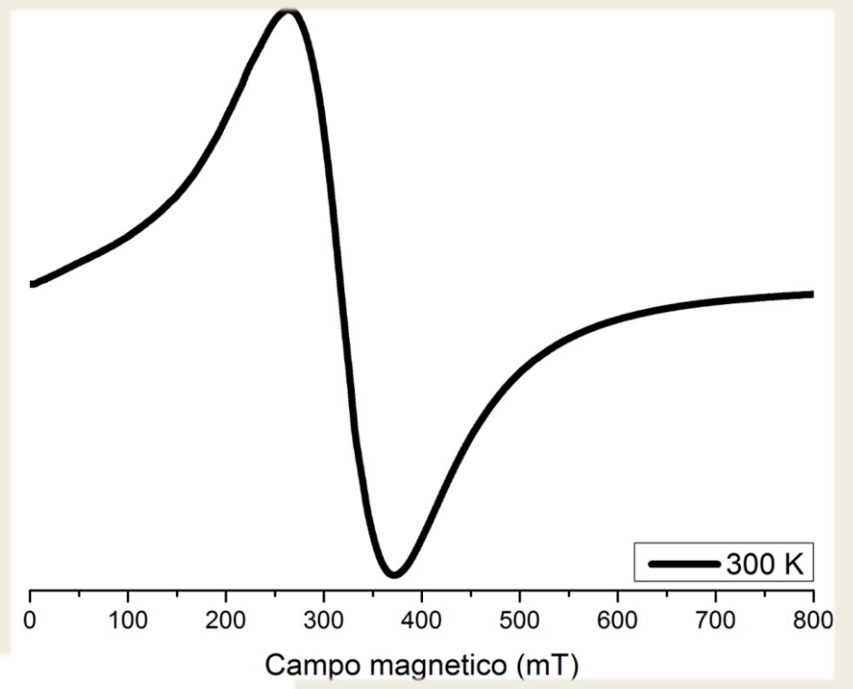
- Proprietà peculiari
 - *Incredibile resistenza in ambienti umidi e in acqua.*
- Ottime potenzialità per:
 - *Assorbimento di gas nocivi come l'ammoniaca.*
- Punti deboli
 - *Bassa area superficiale.*
 - *Sintetizzato sotto forma di polvere di grani micrometrici.*

Proprietà magnetiche dell'HKUST-1



- La paddle-wheel contiene una coppia di ioni Cu^{2+} che interagiscono stabilendo un accoppiamento antiferromagnetico ($J = -370 \text{ cm}^{-1}$).
- Lo stato di tripletto ($S=1$) è l'unico sensibile alla spettroscopia EPR.



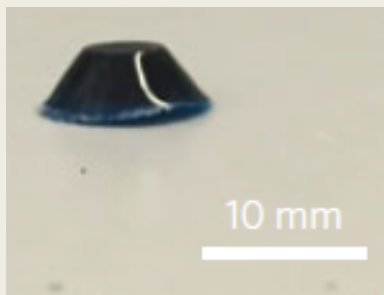
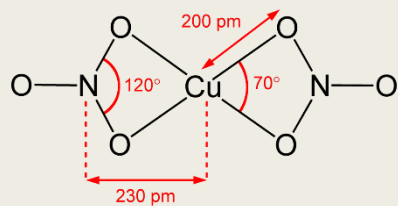
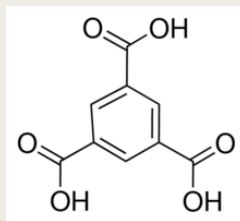


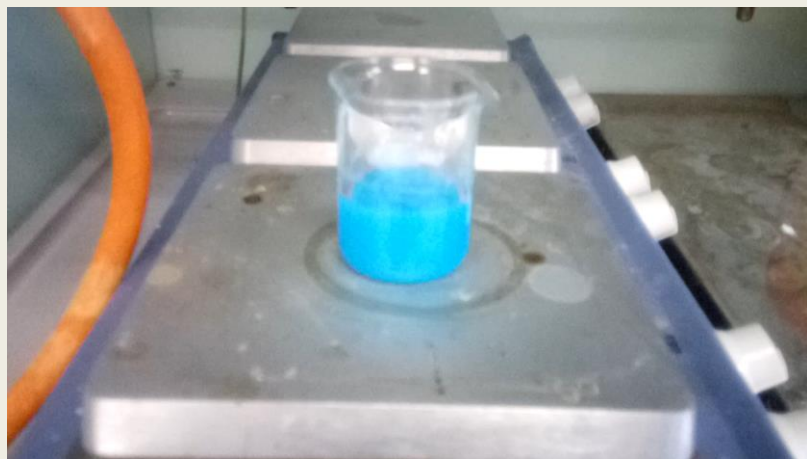
Sintesi

Sintesi di HKUST-1 monolitico

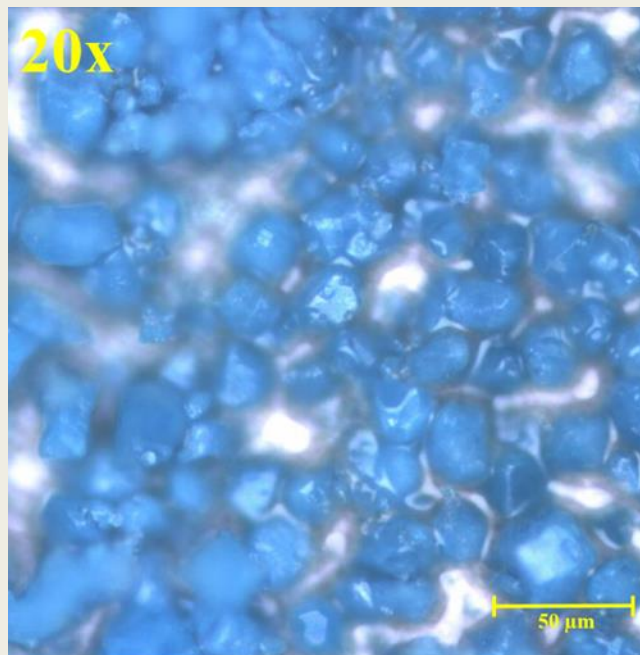
Ricetta:

- 130 mg di BTC
- 155 mg di Cupric Nitrate
- ≈ 20 ml di etanolo

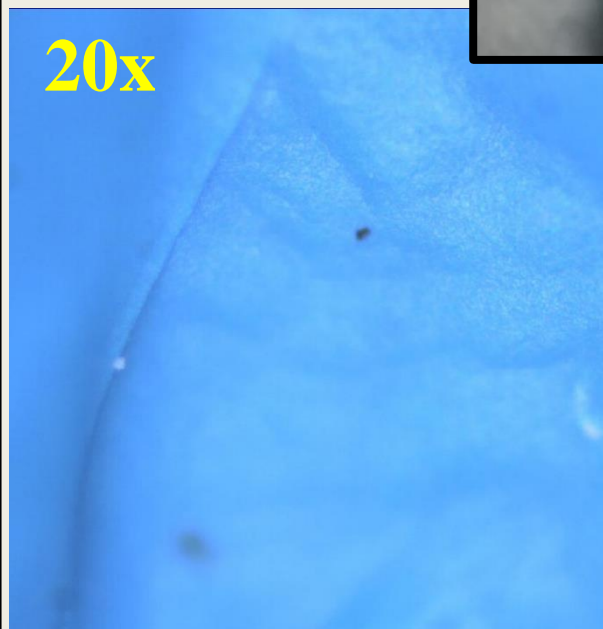




Normale polvere
di HKUST-1

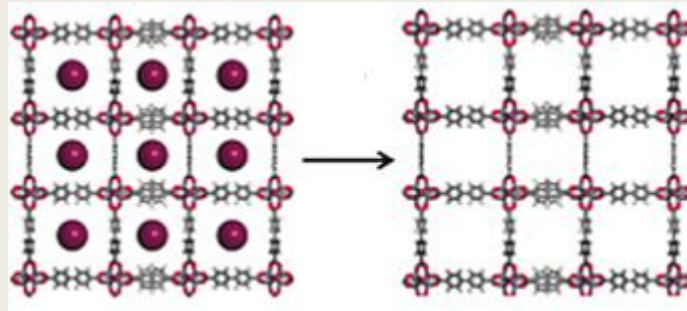


Monolito di
HKUST-1



«Attivare» un MOF

- Perché?



- Come?

- *Procedura standard: circa 16h a temperature tra 100÷150 °C in vuoto ($\sim 10^{-3}$ mbar)*

- Risultato:



The image features two large, thick black L-shaped brackets. One is positioned in the top-left corner, and the other is in the bottom-right corner, framing the central text.

TRATTAMENTI POST-SINTESI
E CARATTERIZZAZIONE
STRUTTURALE

Problematiche

Problematiche

■ Compattamento meccanico



Polveri
sottili e diluite
(bassa densità
effettiva)



Ridotta area
superficiale per
unità di volume

Properties	Powdered MOFs	Densified MOFs
Mechanical strength	low	high
Thermal conductivity	low	high
Packing density	low	high
Stability towards water	poor	better
Chemical stability	poor	better
Surface area	high	compromised
Pore volume	high	compromised
Crystallinity	crystalline	reduced crystallinity

Problematiche

■ Compattamento meccanico



Polveri
sottili e diluite
(bassa densità
effettiva)



Ridotta area
superficiale per
unità di volume

Properties	Powdered MOFs	Densified MOFs
Mechanical strength	low	high
Thermal conductivity	low	high
Packing density	low	high
Stability towards water	poor	better
Chemical stability	poor	better
Surface area	high	compromised
Pore volume	high	compromised
Crystallinity	crystalline	reduced crystallinity

Nandasiri et al., *Coordin. Chem. Rev.*, 2016, **311**, 38-52

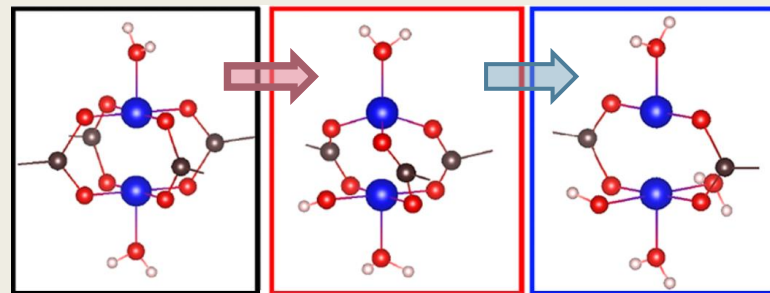
■ Stabilità all'umidità



Siti metallici
altamente idrofili



L'acqua tende ad
ossidare il legame
Cu-O e a
decomporre la
paddle-wheel



Todaro et al., *J Phys Chem.*, 2016; **120(23)**, 12879-89.



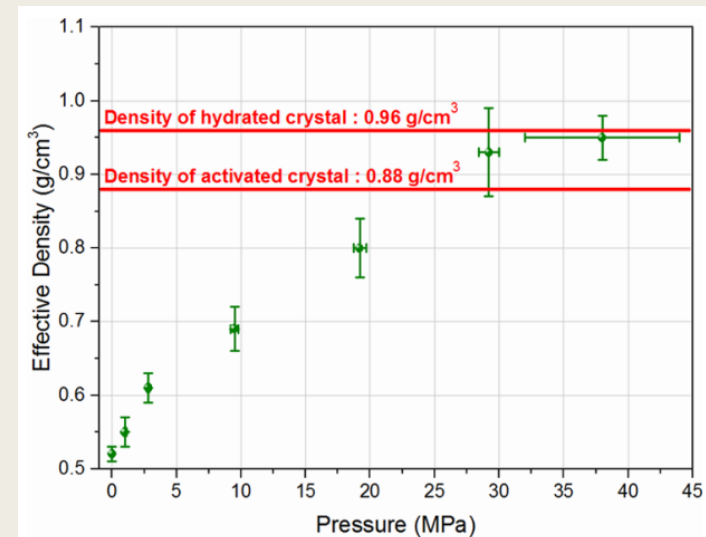
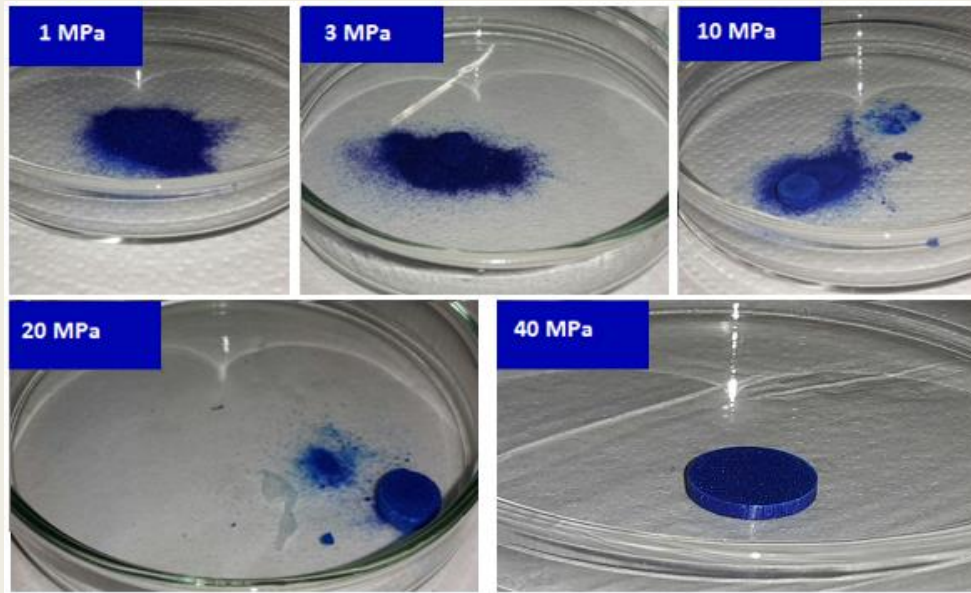
1. Effetti del compattamento meccanico

HKUST-1

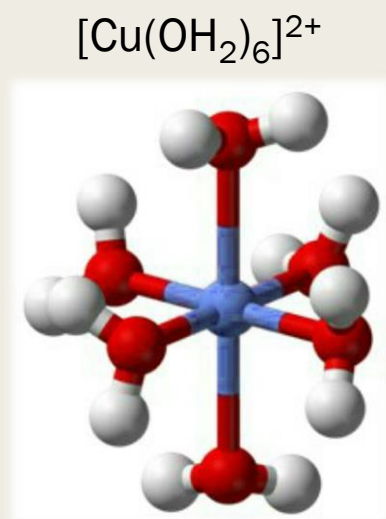
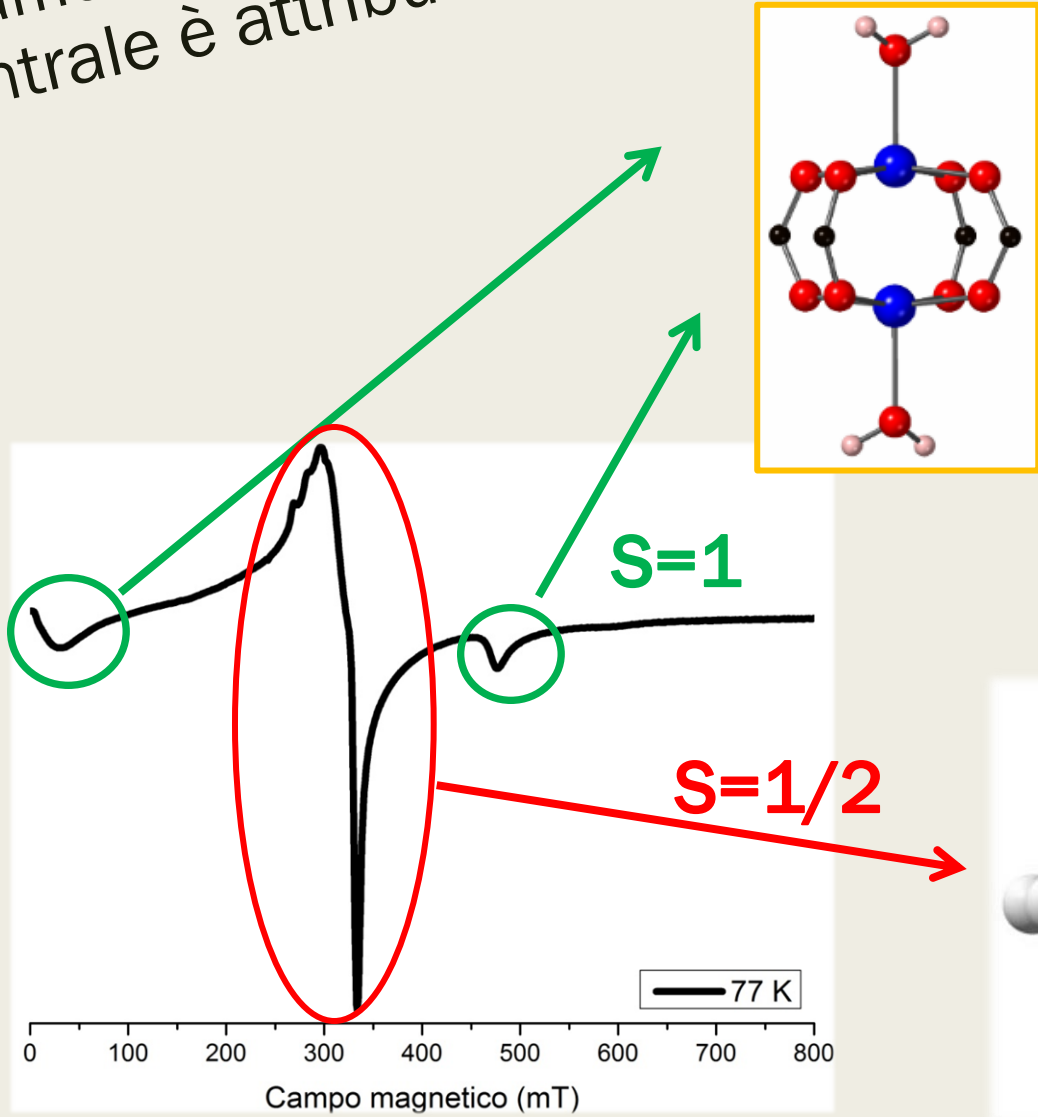
Compattamento meccanico di HKUST-1

Procedimento:

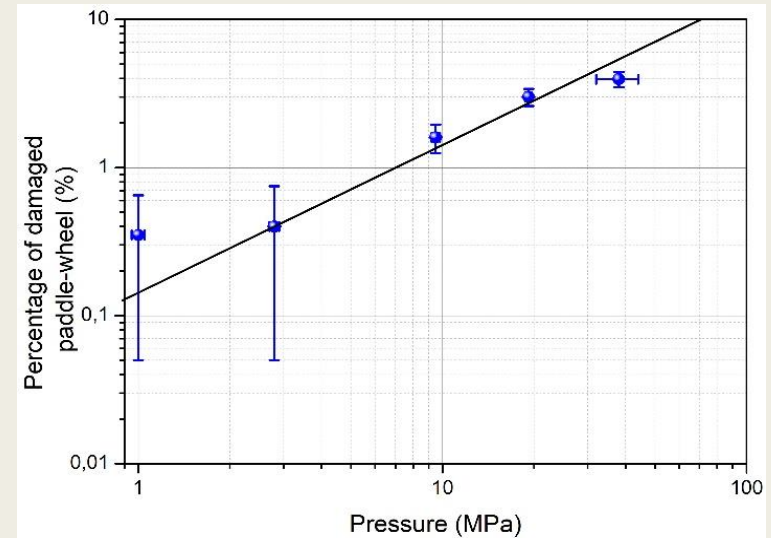
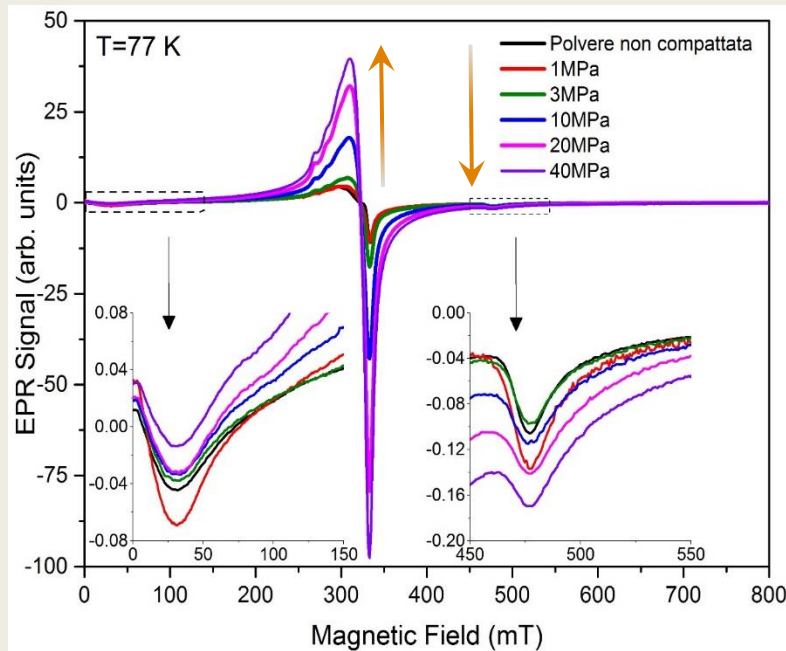
1. Attivazione delle polveri
2. Compattazione meccanica : 1,3,10,20,30,40,70 Mpa.



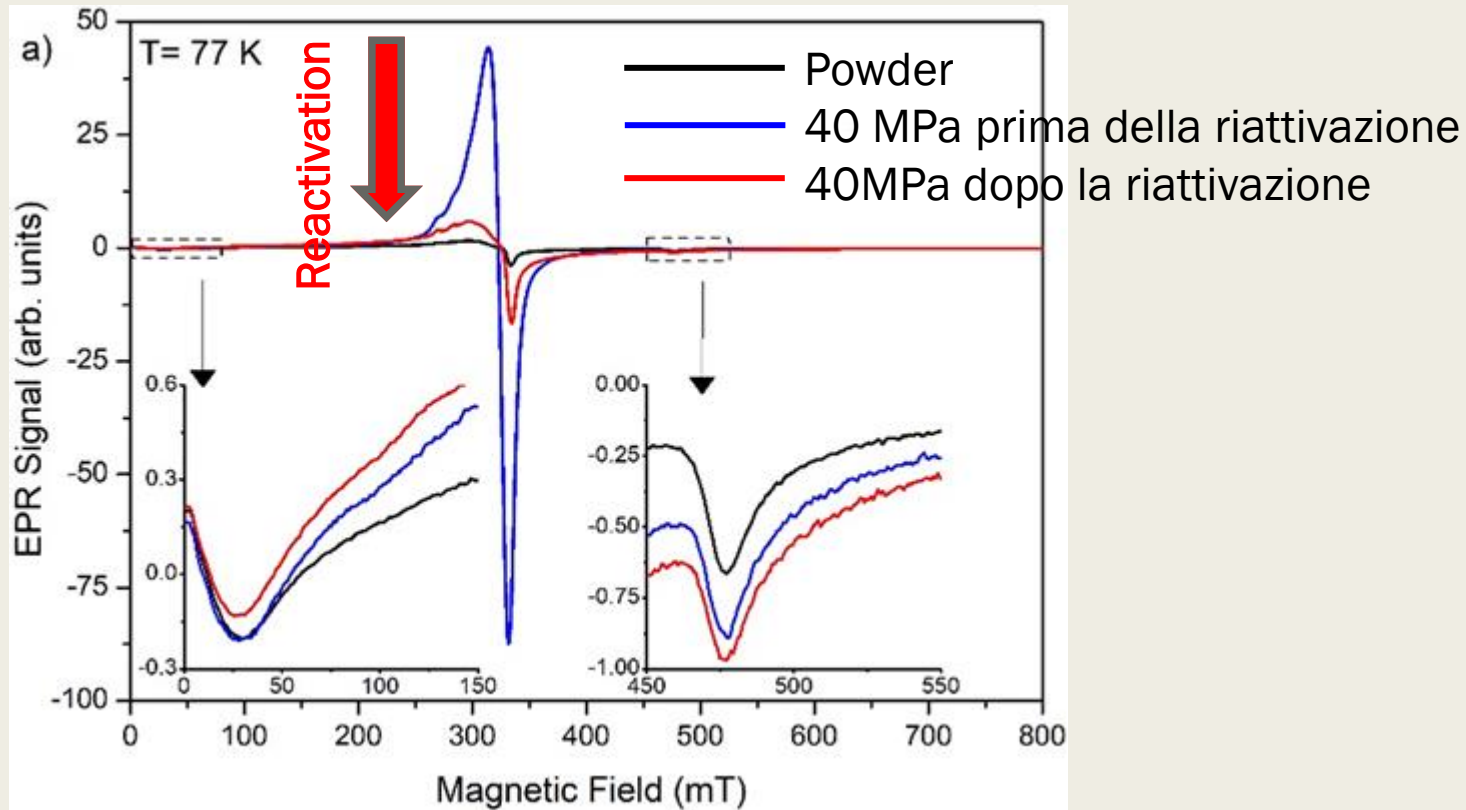
Ricordiamoci che per le polveri la riga centrale è attribuita a $S=1/2$!



Effetto del compattamento nei campioni appena prodotti



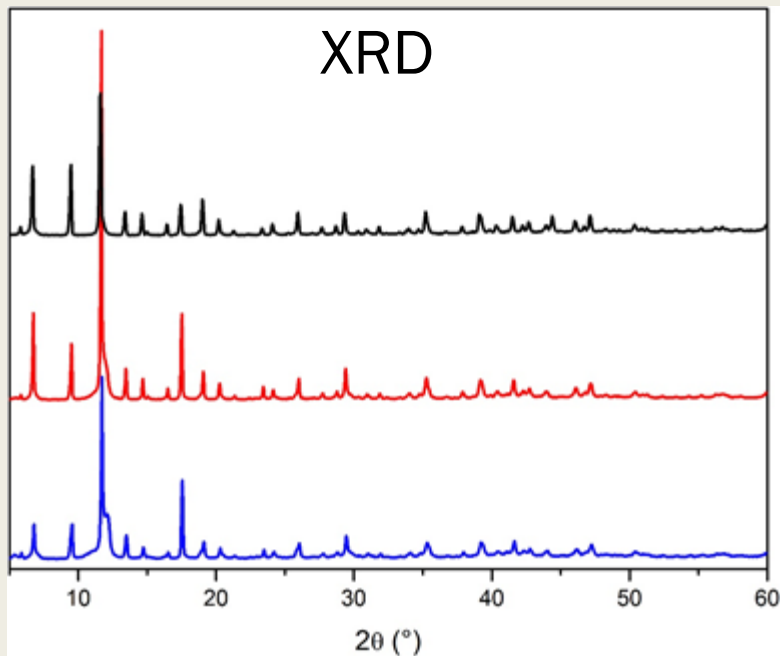
Pressione (MPa)	Percentuale paddle-wheel danneggiata
1	0.3%
3	0.3%
10	2%
20	3%
40	4%



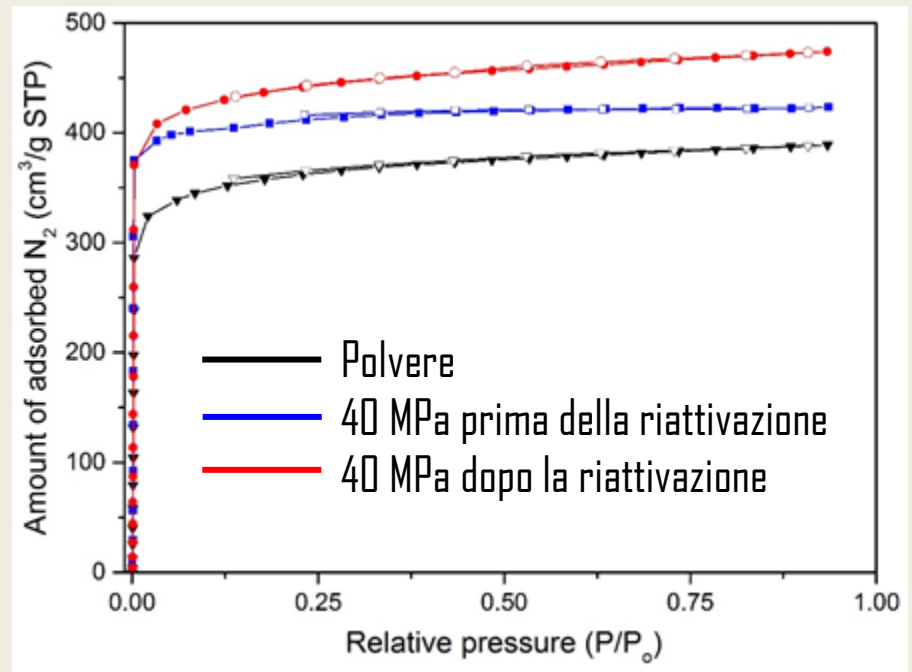
Parte del danno era dovuto all'assorbimento di acqua da parte del materiale!!!

Altre tecniche coinvolte...

- XRD
- BET
- IR
- Water isotherms
- TGA
- AFM



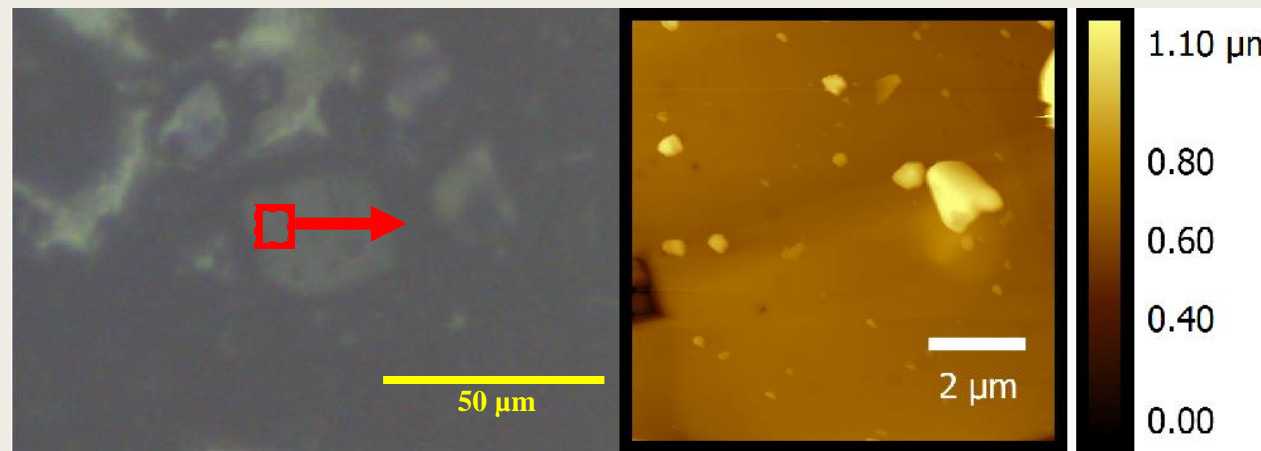
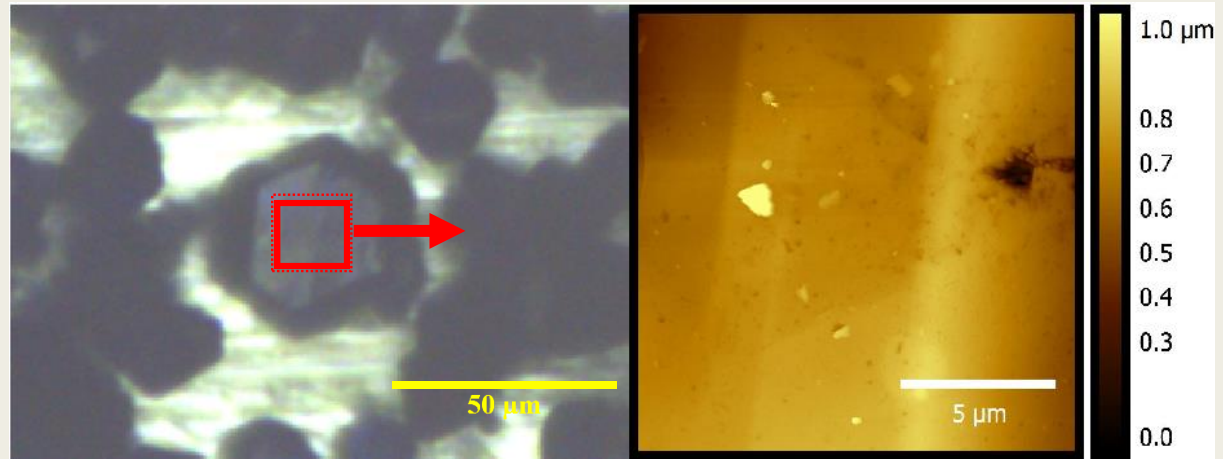
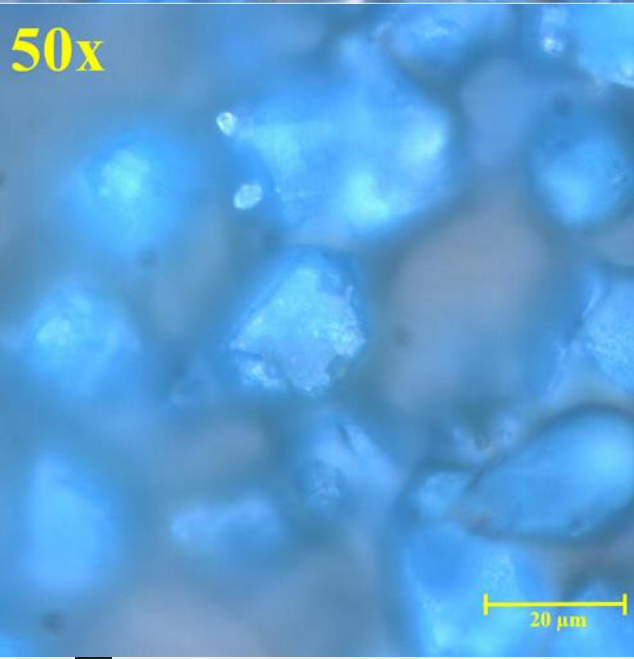
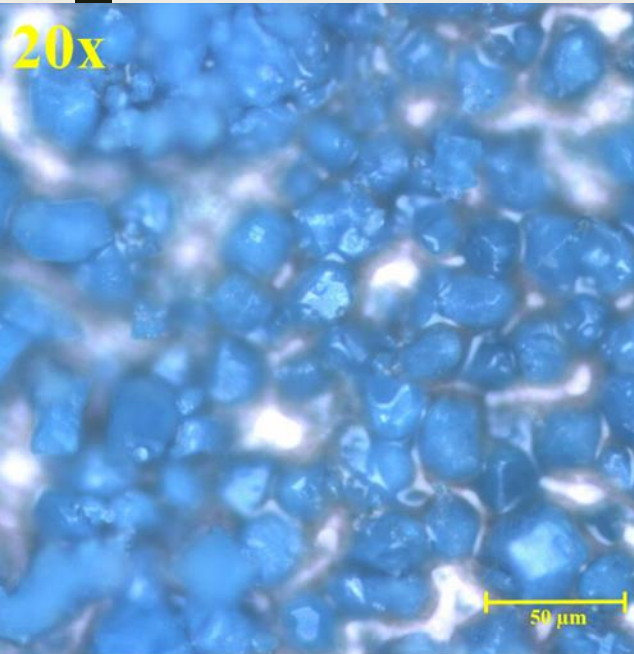
N₂ isotherms



Sample	BET (m ² /g)
Polvere	1620
40 MPa non riattivata	1685
40 MPa riattivata	1935

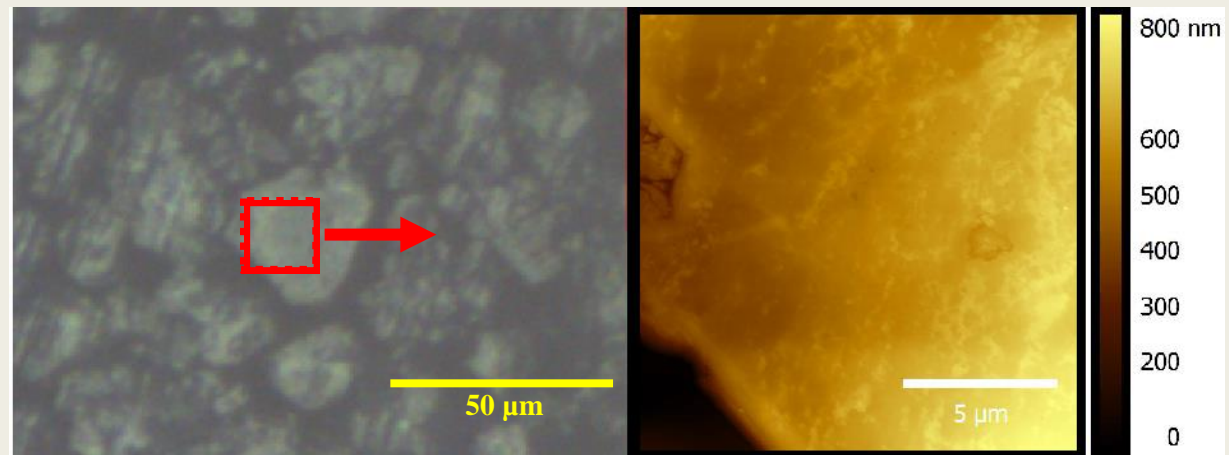
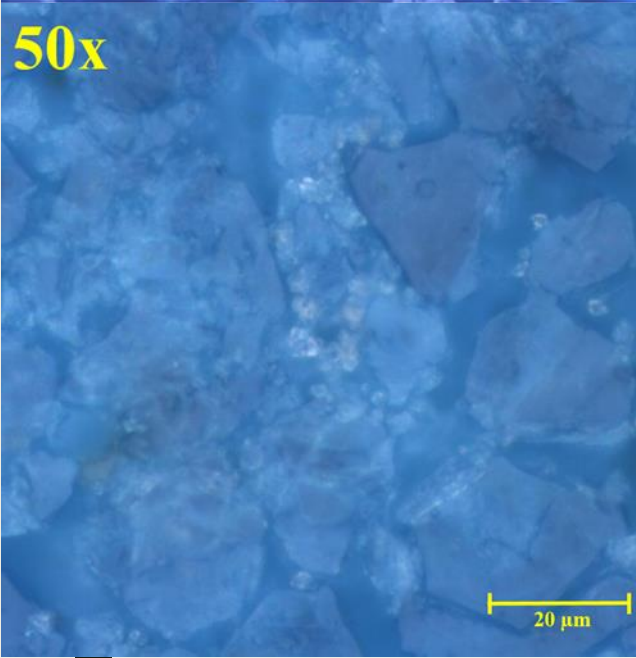
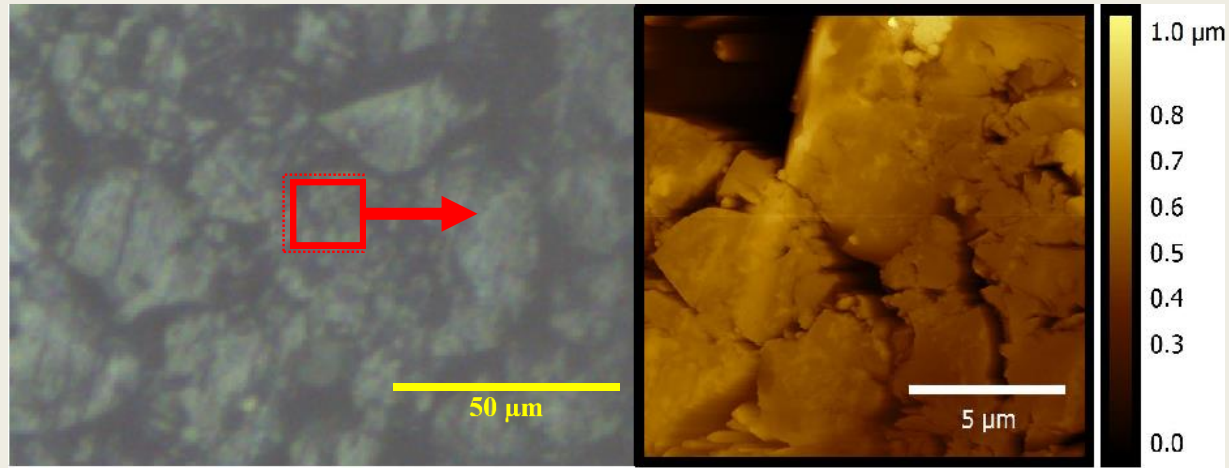
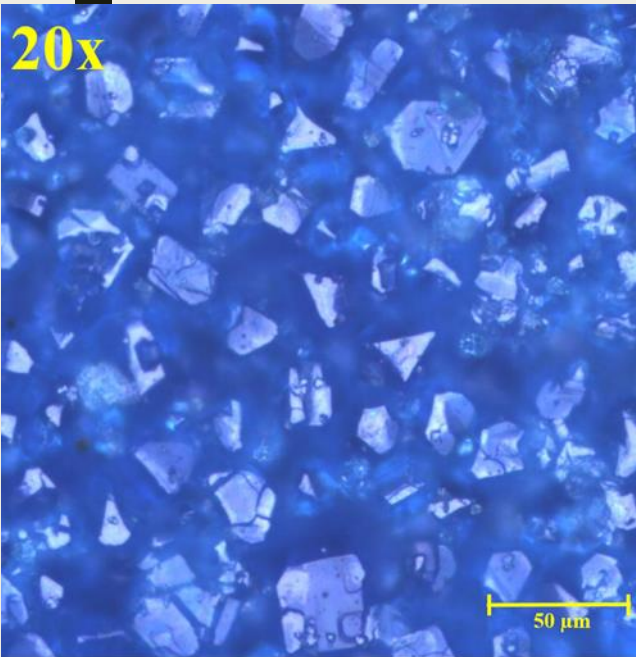
Polvere

AFM (Atomic Force Microscopy)

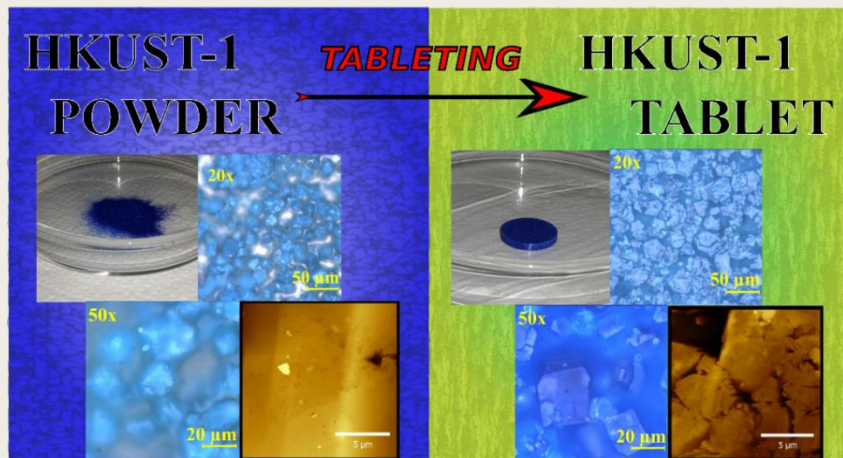


Pastiglia 40 MPa

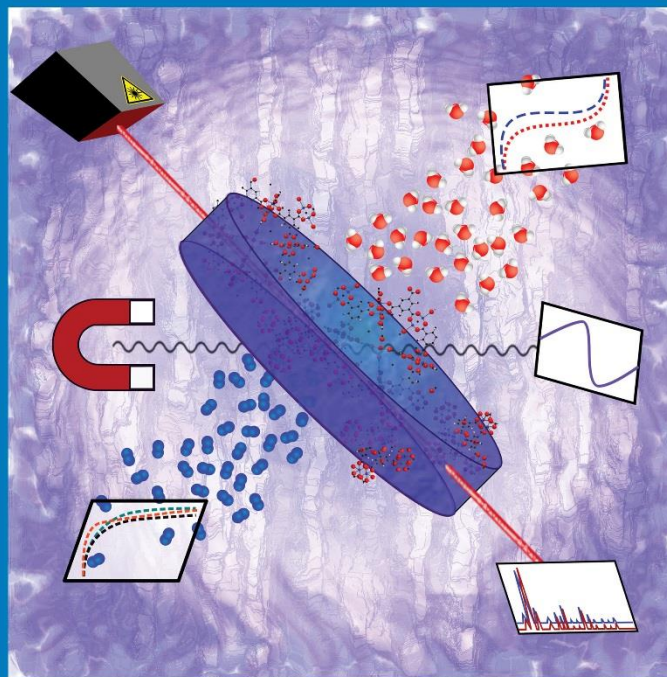
AFM (Atomic Force Microscopy)



Articolo!



Terracina Angela,
Todaro Michela,
Mazaj Matjaz,
Agne llo Simonpietro,
Gelardi Franco,
Buscari no
Ganpi ero.
" Unveiled the
Source of the



The background of the slide features a close-up photograph of water droplets on a textured, light-colored surface. The droplets are of various sizes and are in different stages of spreading or beading. The overall tone is light and airy, with soft lighting that highlights the texture of the surface and the clarity of the water.

2. Effetti dell'Interazione con l'umidità

HKUST-1, STAM-17-OEt, STAM-1

INTERAZIONE con l'umidità

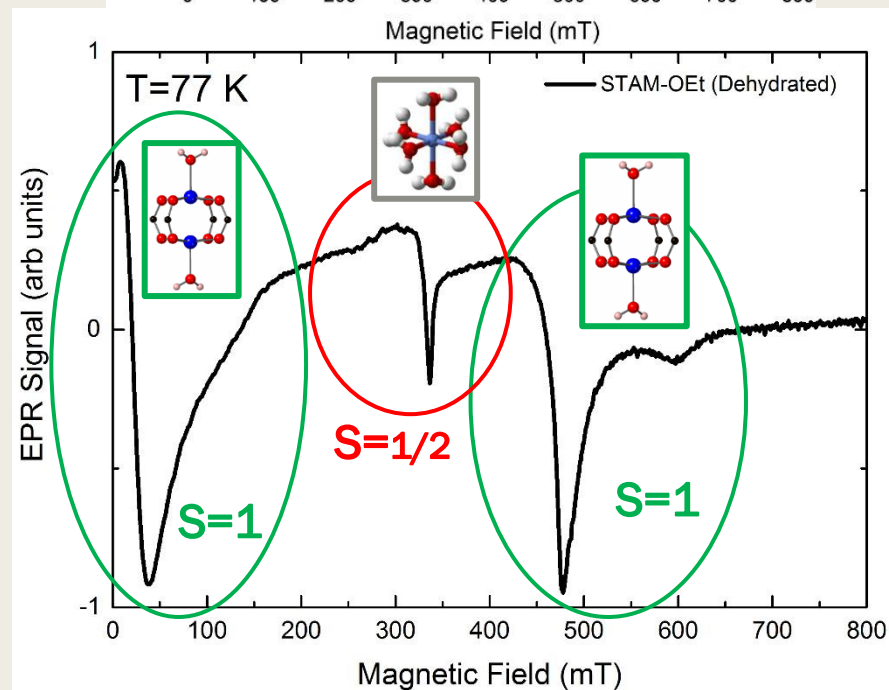
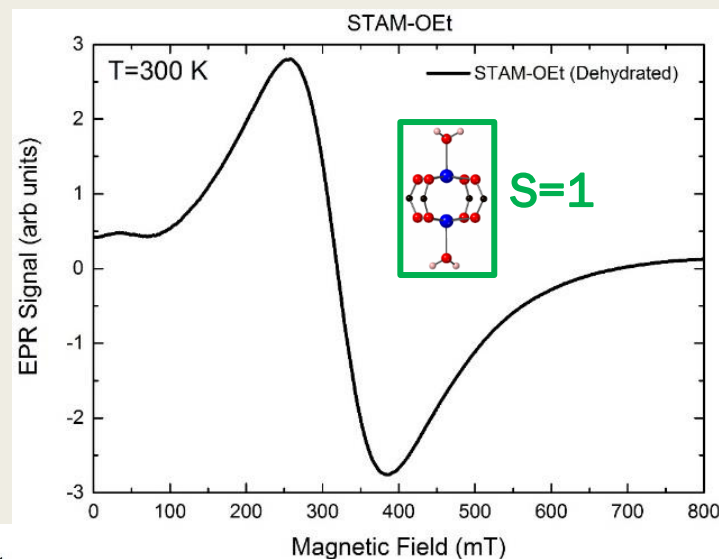
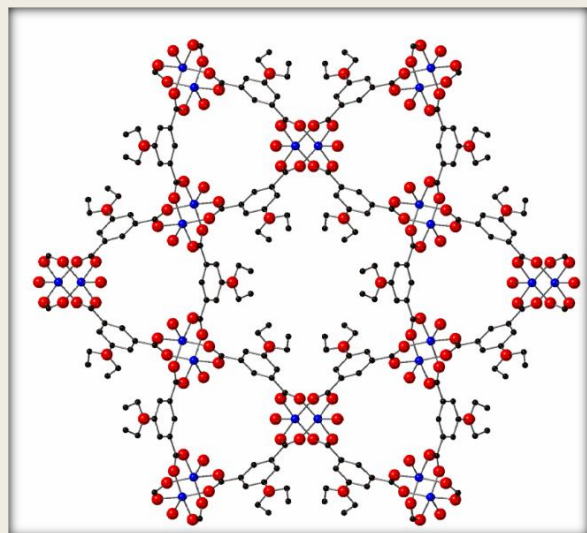
- 3 campioni di polvere in esame: uno di HKUST-1, uno di STAM-1 e uno di STAM-OEt. I campioni sono rimasti esposti in aria con una umidità relativa di circa 100 % per circa 2 mesi.



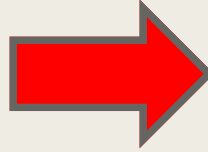
- Monitoraggio dei campioni a vari intervalli di tempo (ore, giorni..)
- Dopo 2 mesi i campioni sono stati riattivati.



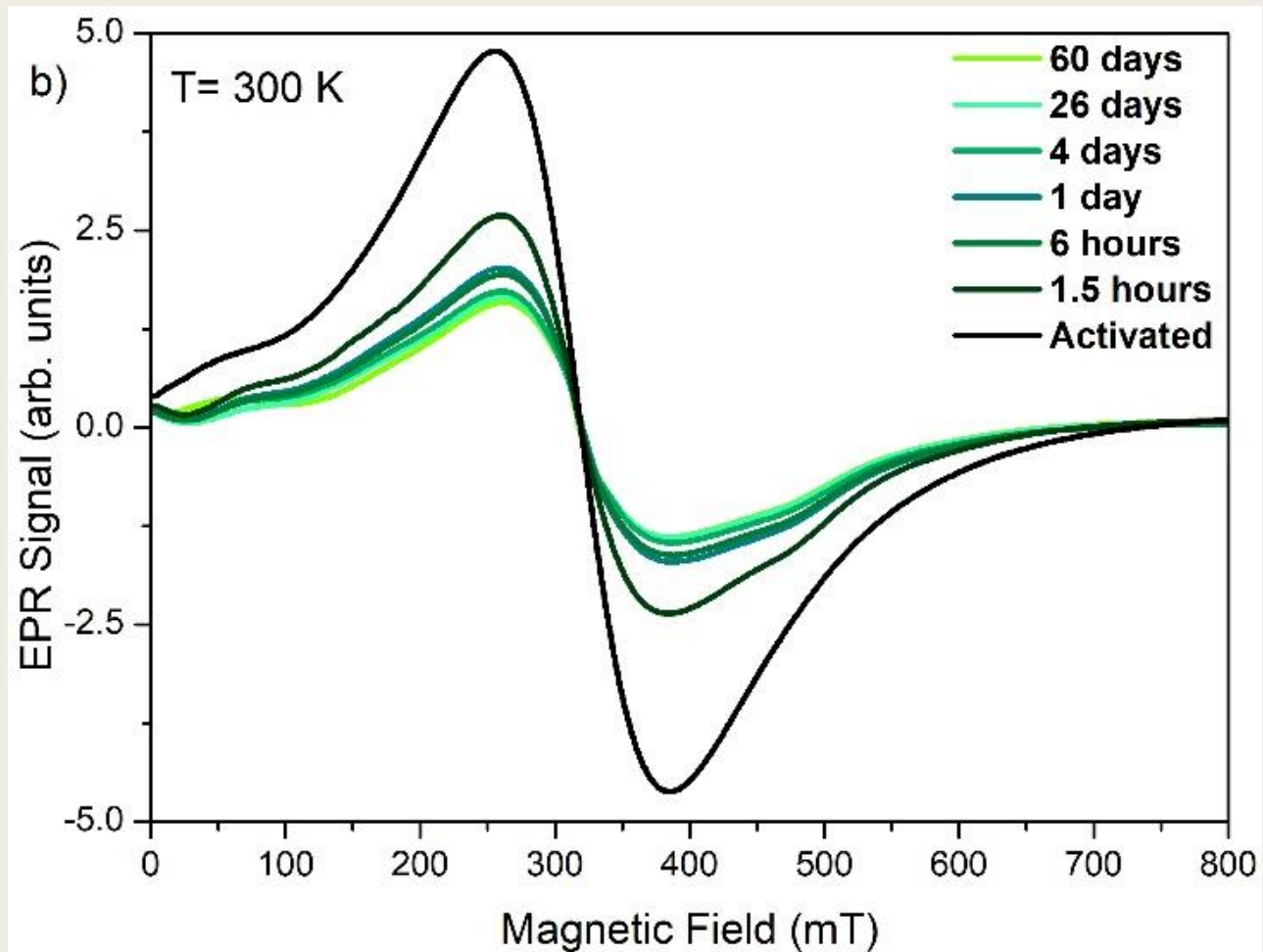
Spettro EPR STAM-17-OEt

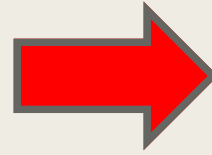


Esposizione



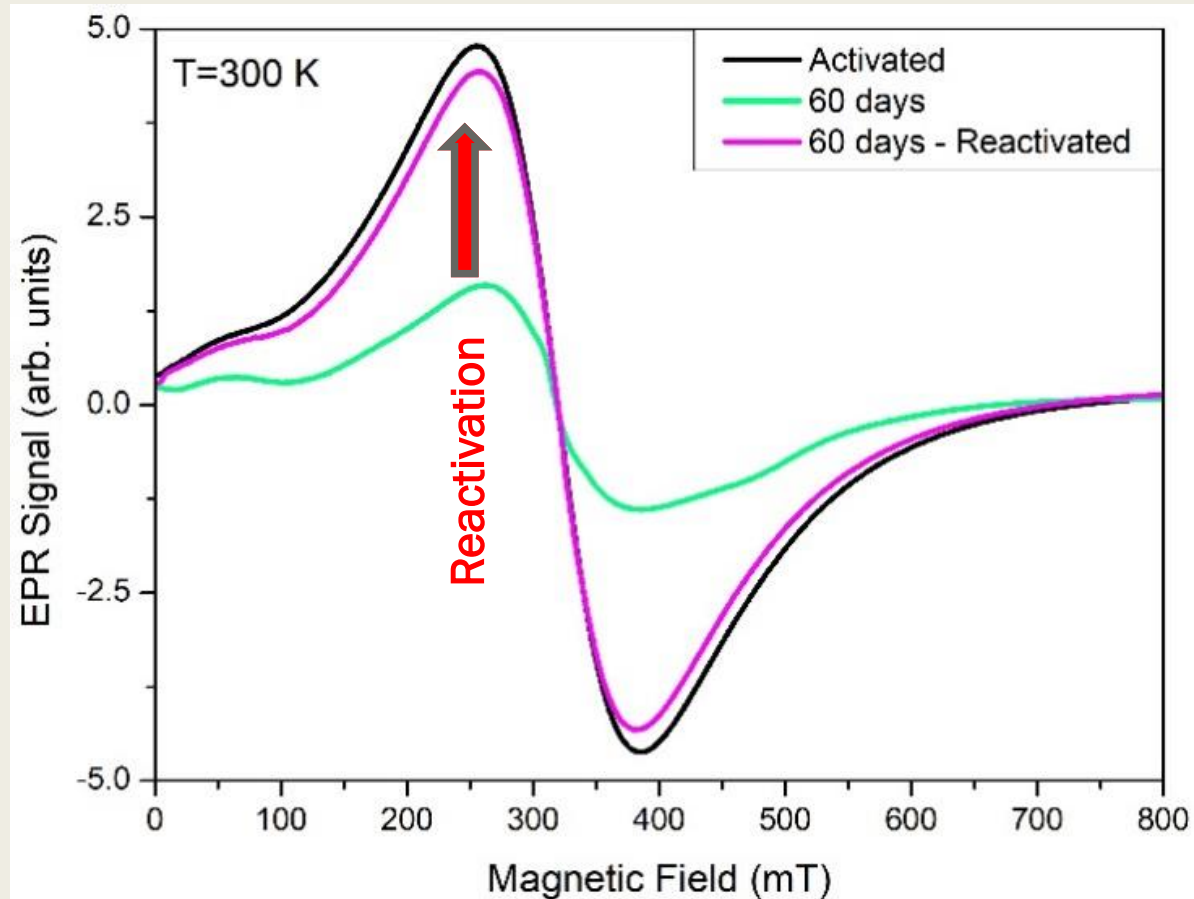
STAM-17-OEt



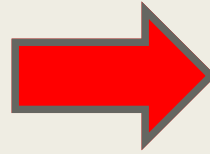


Riattivazione

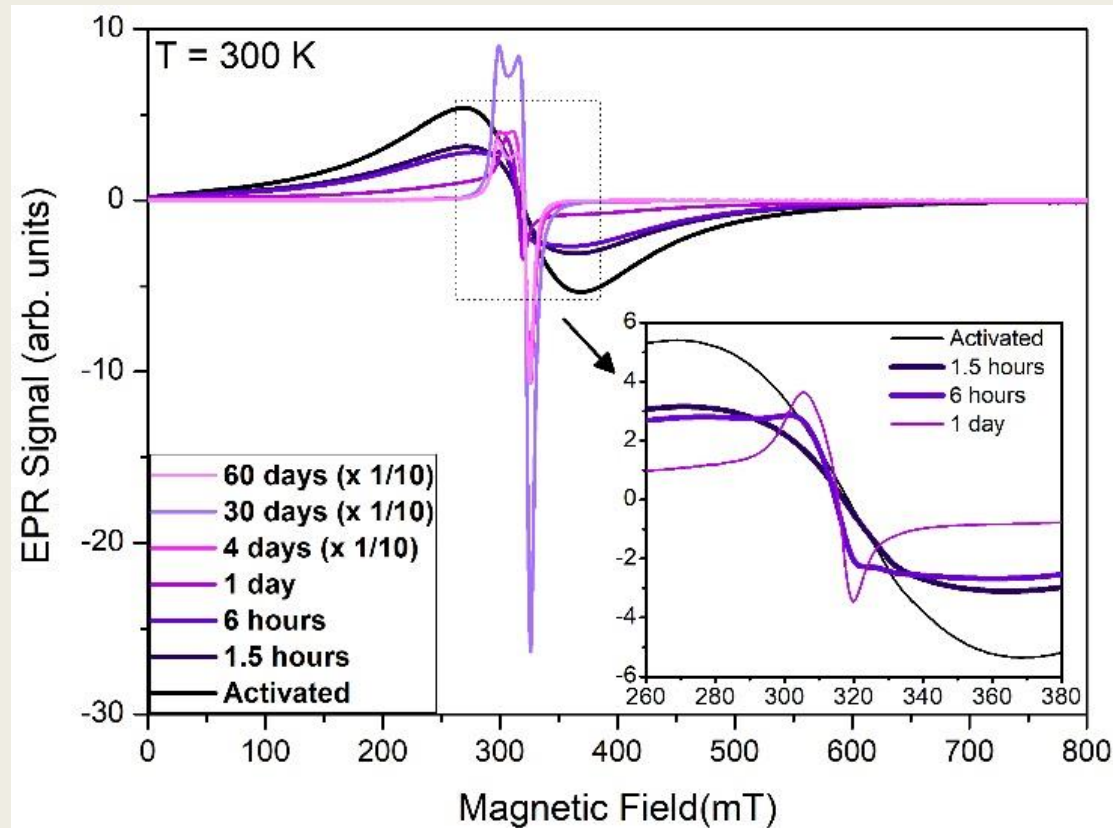
STAM-17-OEt

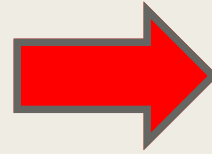


Esposizione



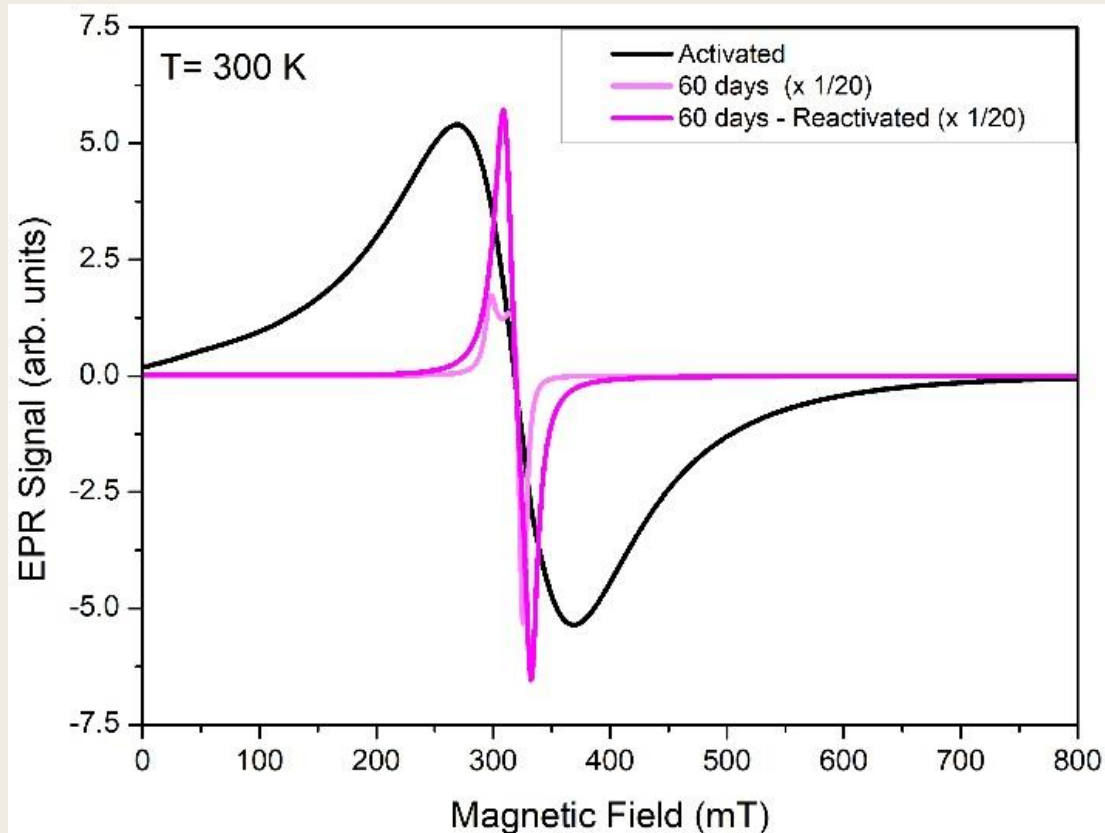
HKUST-1





Riattivazione

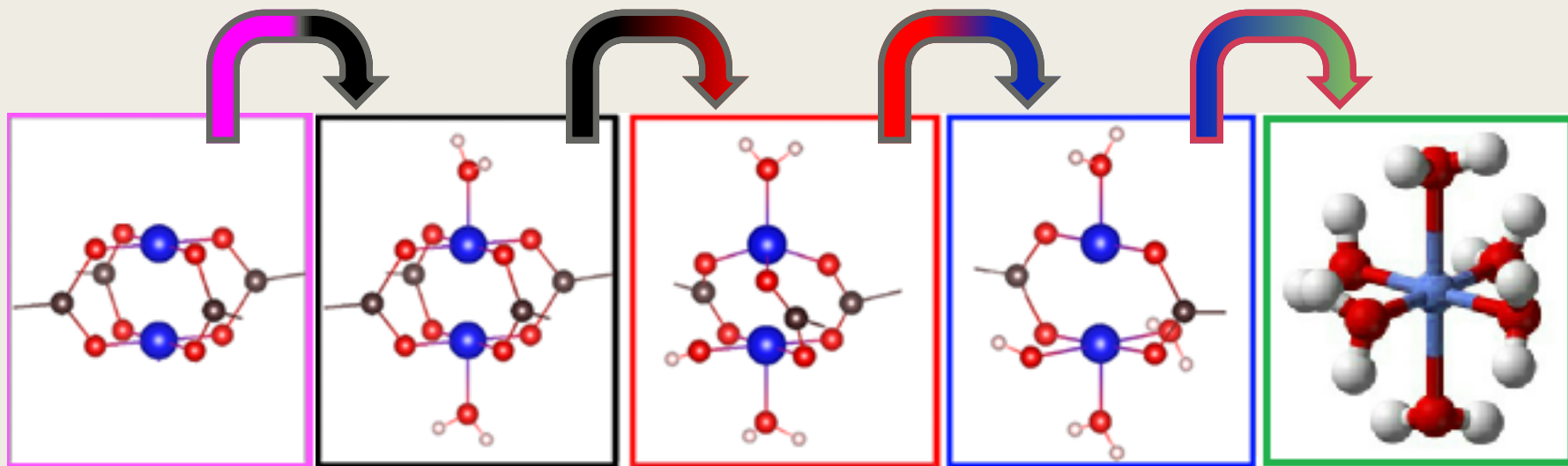
HKUST-1



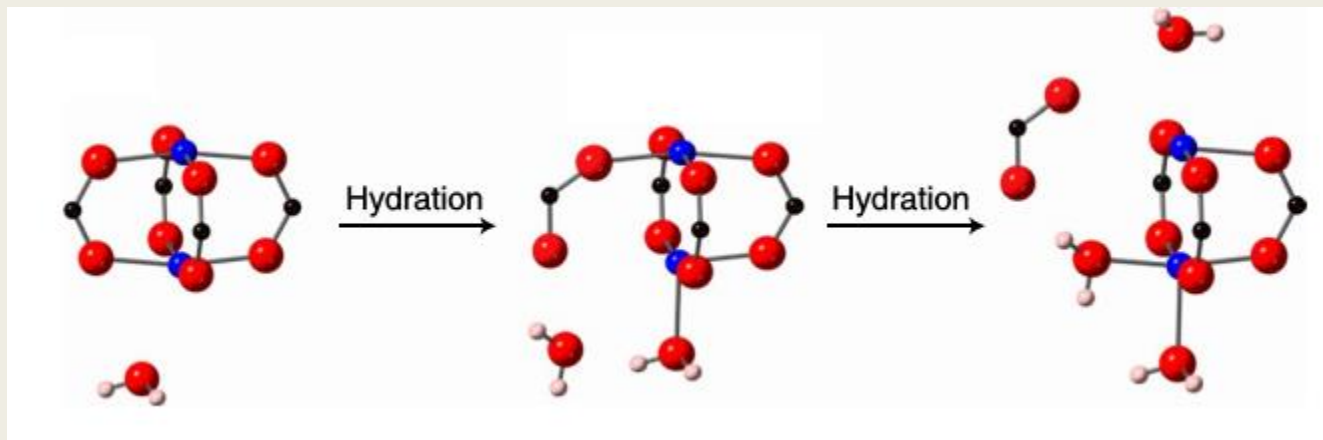
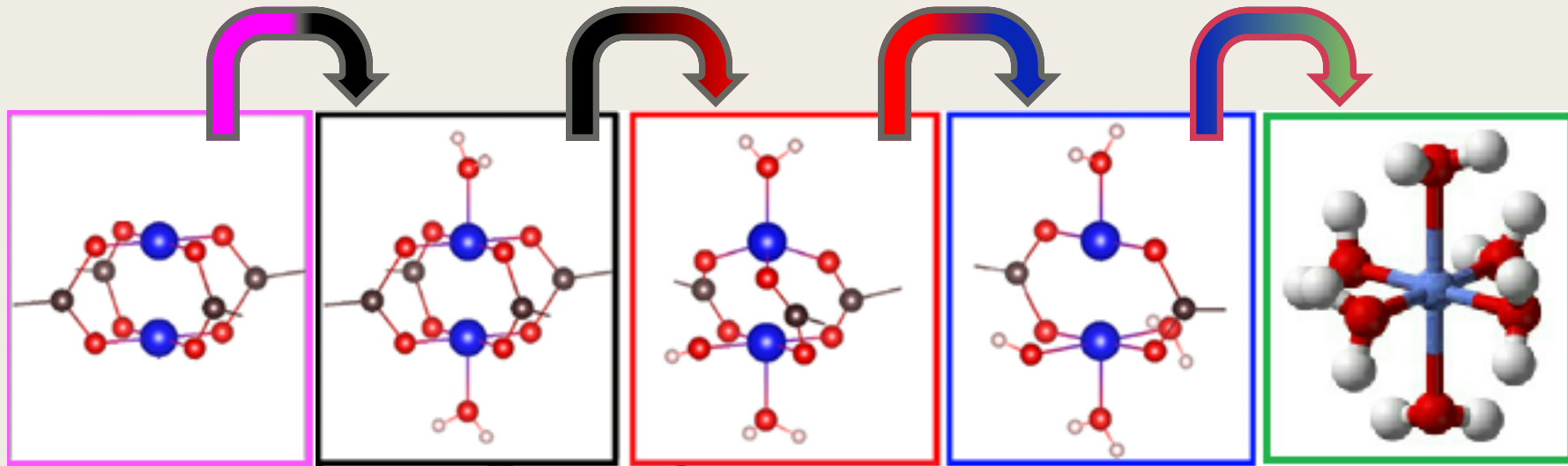
**L'acqua adsorbita
ha decomposto il
materiale
irreversibilmente!!!**

A cosa serve tutto ciò?

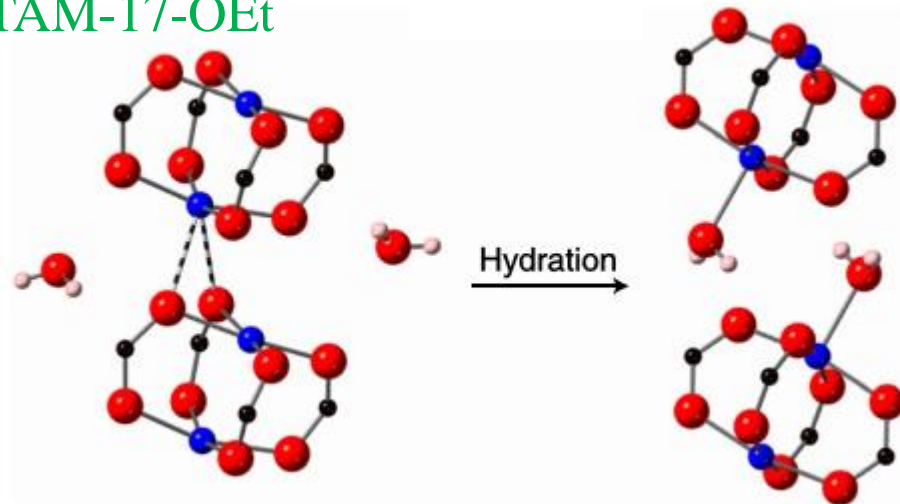
HKUST-1: modello per l'idrolisi



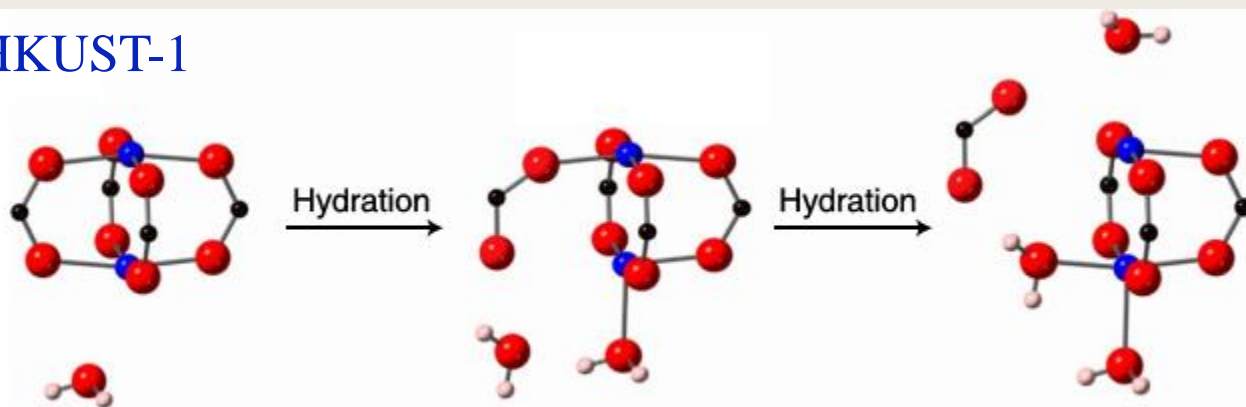
HKUST-1: modello per l'idrolisi



STAM-17-OEt



HKUST-1



FINE!