

Sistemi ad alta area superficiale

Proprietà e motivi di interesse applicativo e fondamentale

Dott. Gianpiero Buscarino

Gruppo LaBAM
Dipartimento di Fisica e Chimica
Università di Palermo

Introduzione generale

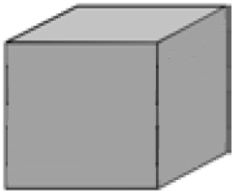
Elevato rapporto tra
superficie e massa
[superficie specifica (m^2/g)]



Facile accesso
dall'esterno a numerosi
siti del materiale



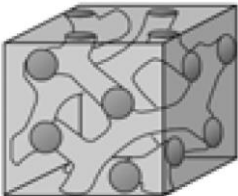
Alta reattività del
materiale



Materiale ordinario



sup. specif. $\sim 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$



Materiale ad alta area sup.



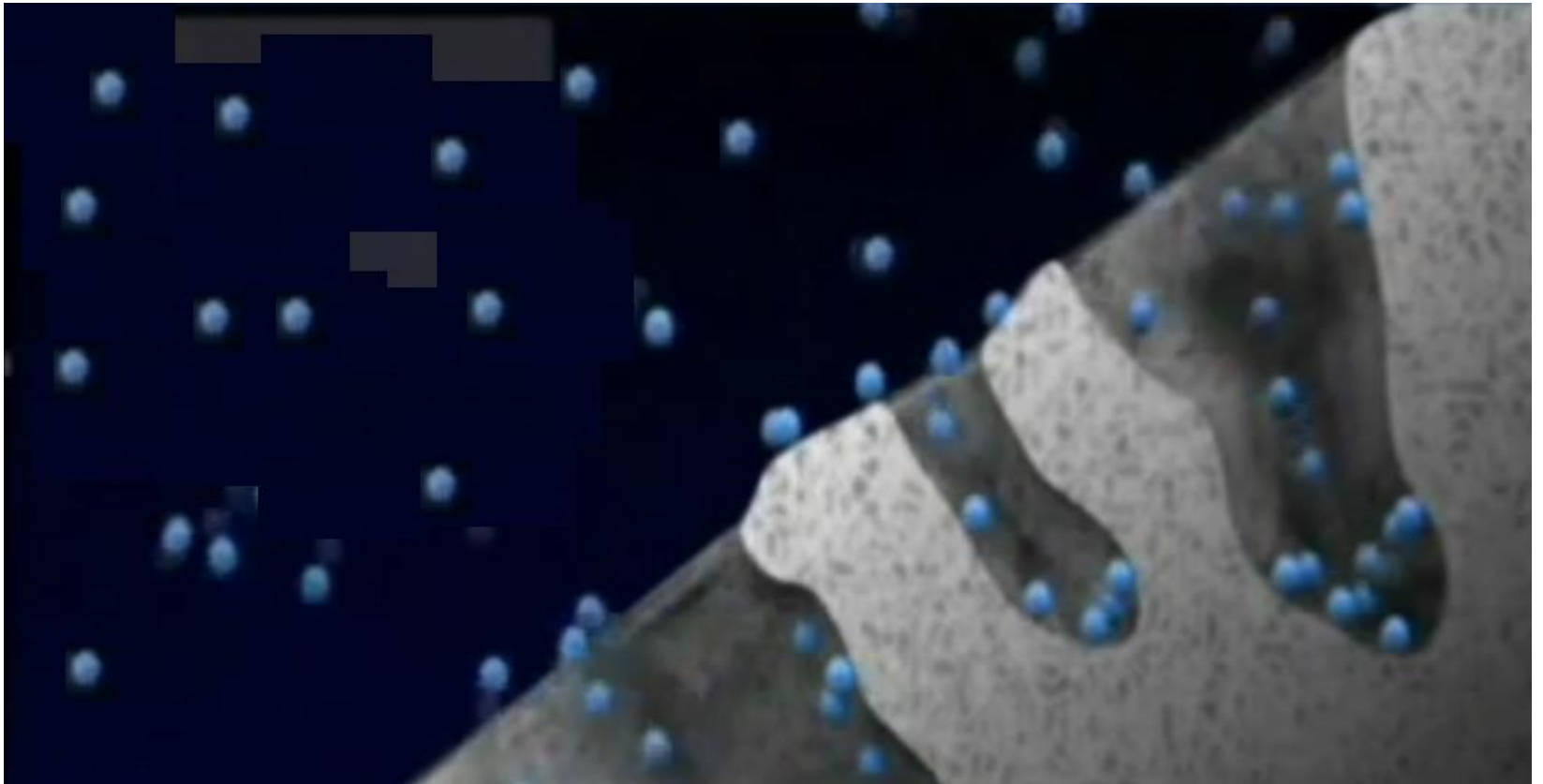
sup. specif. $> 10^{+2} \text{ m}^2/\text{g}$

Più di 5 ordini di grandezza di differenza !!!

Introduzione generale

Adsorbimento

L'adsorbimento consiste nell'adesione di molecole di un gas o di un liquido sulla superficie di un solido.



Introduzione generale

Adsorbimento

L'adsorbimento consiste nell'adesione di molecole di un gas o di un liquido sulla superficie di un solido.

Quantachrome Instruments Gas Sorption Show



The actual measurement of gas sorption begins by exposing the sample to a low pressure of "adsorptive" gas.

Introduzione generale

Adsorbimento

L'adsorbimento consiste nell'adesione di molecole di un gas o di un liquido sulla superficie di un solido.

L'efficienza di adsorbimento di un materiale dipende:

- dal materiale
- dalla molecola che deve essere adsorbita
- dalle condizioni termodinamiche a cui avviene l'adsorbimento (P, V, T, ...)

In molti casi la concentrazioni di molecole adsorbite in un materiale ad alta superficie specifica sono confrontabili con quelle della stessa molecola in forma liquida.

L'adsorbimento è il processo che *fa da sfondo* a tutte le applicazioni dei sistemi ad alta superficie specifica.

Introduzione generale

Tipologie di materiali

I più comuni materiali ad alta area superficiale sono:

zeoliti/clatrati

mesoporosi silicati

metal organic frameworks

silice porosa

nanotubi di carbonio

grafene

carbonio poroso

nanoparticelle

allumina attiva

argille

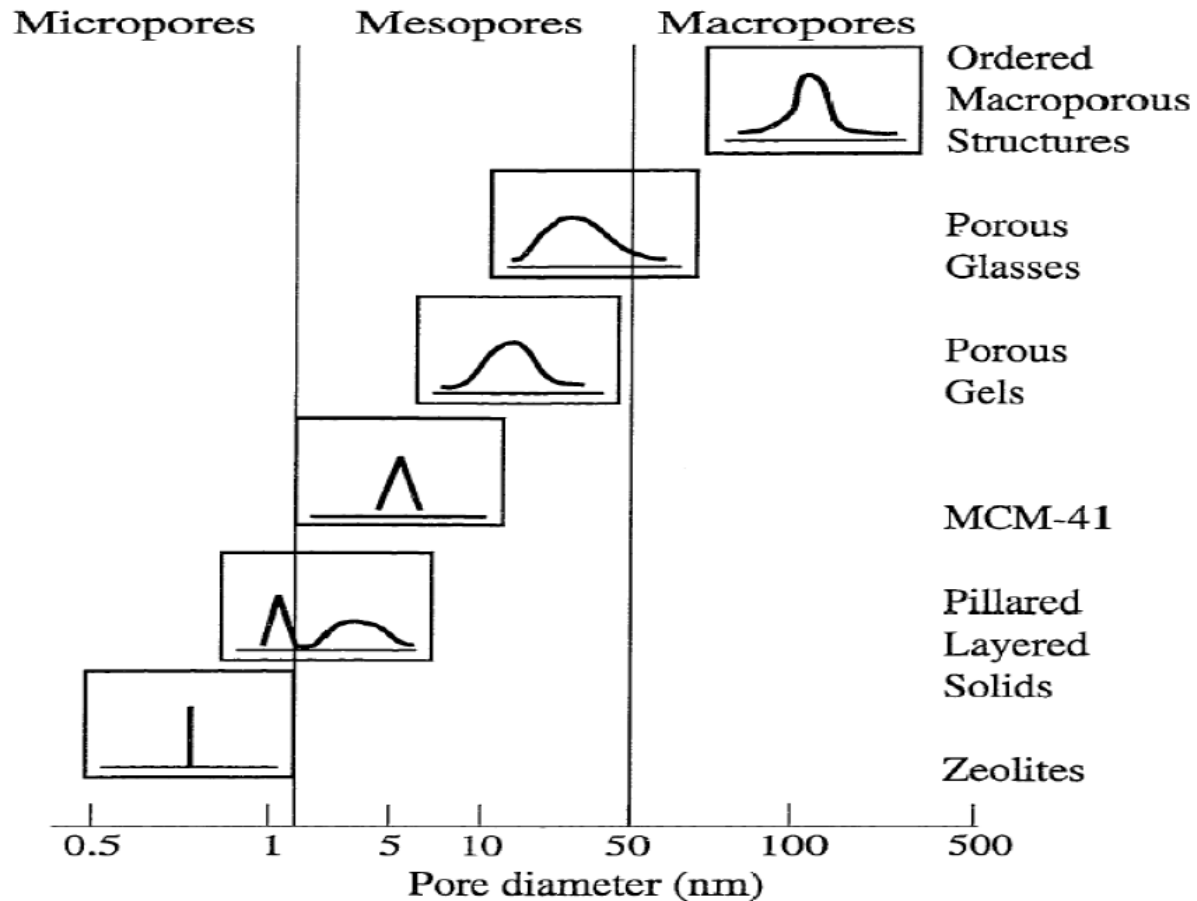
pillared layered solids

...

Inoltre, ognuno di questi materiali ammette specifica funzionalizzazione.

Introduzione generale

Classificazione per dimensioni dei pori



I diversi materiali differiscono anche per la distribuzione delle dimensioni dei pori

Introduzione generale

Tipologie di materiali

I più comuni materiali ad alta area superficiale sono:

zeoliti/clatrati

mesoporosi silicati

metal organic frameworks

silice porosa

nanotubi di carbonio

grafene

carbonio poroso

nanoparticelle

allumina attiva

argille

pillared layered solids

...

Inoltre, ognuno di questi materiali ammette specifica funzionalizzazione.

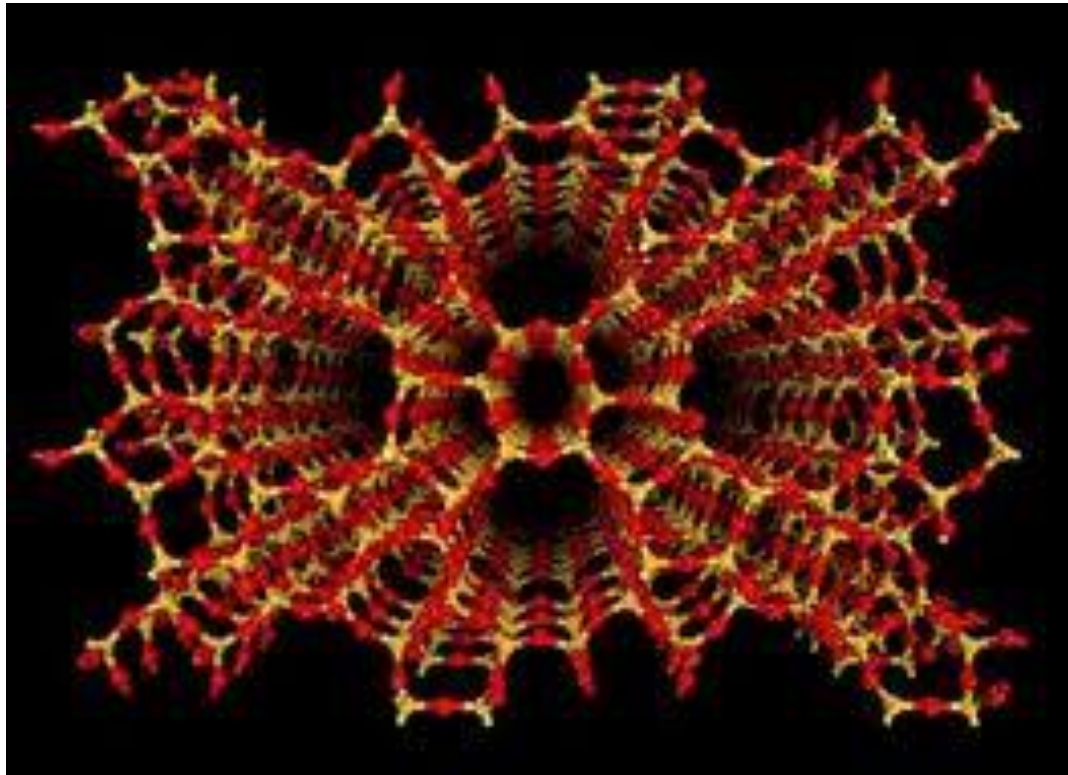
Zeoliti/Clatrati

Introduzione generale

Zeoliti/Clatrati

1756

Materiali alluminosilicati ($1 < \text{Si}/\text{Al} < \infty$) cristallini
intrinsecamente porosi ($d < 2 \text{ nm}$)



Introduzione generale

Zeoliti/Clatrati

1756

Materiali alluminosilicati ($1 < \text{Si}/\text{Al} < \infty$) cristallini
intrinsecamente porosi ($d < 2 \text{ nm}$)



Introduzione generale

Zeoliti/Clatrati

1756

**Materiali alluminosilicati ($1 < \text{Si}/\text{Al} < \infty$) cristallini
intrinsecamente porosi ($d < 2 \text{ nm}$)**

Le Zeoliti sono solitamente sintetizzate in condizioni idrotermali da soluzioni di alluminato di sodio (NaAlO_2), silicato di sodio ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$) o idrossido di sodio (NaOH).

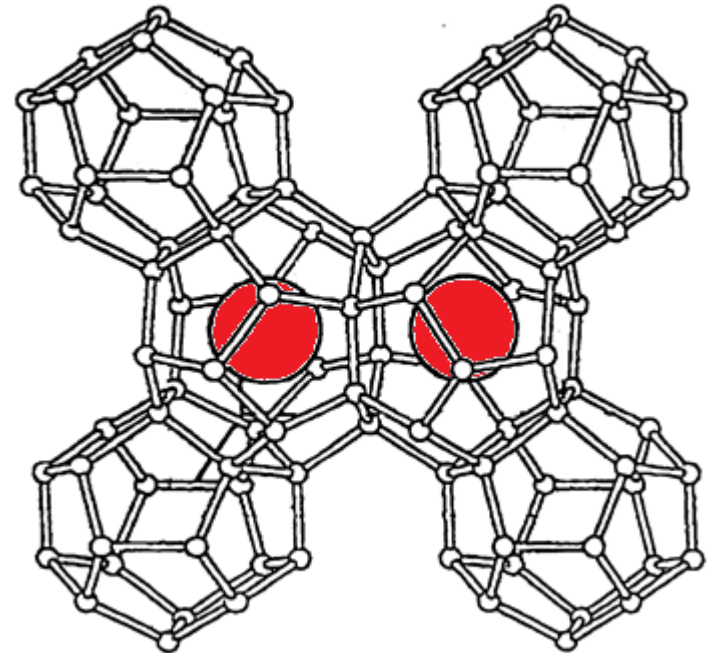
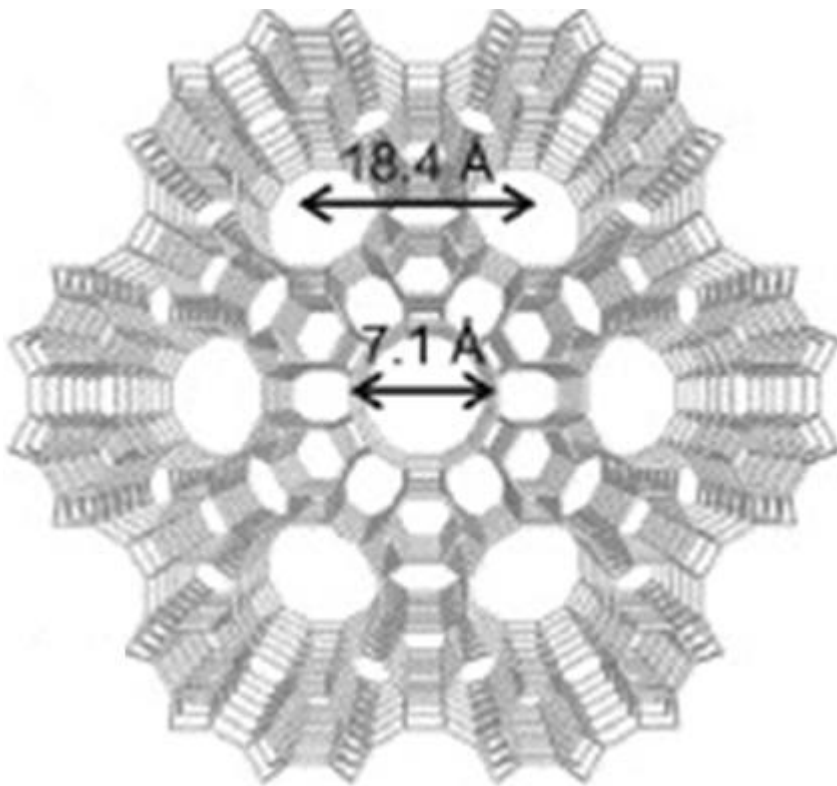
Stabilità chimica: molto alta

Stabilità termica: $T < 700 \text{ °C}$ (low silica), $T < 1300 \text{ °C}$ (high silica)

Introduzione generale

Zeoliti/Clatrati

Zeoliti: struttura dei pori a canali oppure a gabbie



Introduzione generale

Zeoliti/Clatrati

Table 2 Nomenclature of Zeolites and Molecular Sieves

Si/Al \leq 2 Low silica	2 < Si/Al \leq 5 Intermediate silica	5 < Si/Al High silica	Phosphates and other elements
ABW, Li-A(BW)	BHP, linde Q	ASV, ASU-7	ACO, ACP-1
AFG, afghanite ^a	BOG, boggsite ^a	BEA, zeolite β	AEI, AlPO ₄ -18
ANA, analcime ^a	BRE, brewsterite ^a	CFI, CIT-5	AEI, AlPO ₄ -11
BIK, bikitaite ^a	CAS, Cs-aluminosilicate	CON, CIT-1	AEN, AlPO-EN3
CAN, cancrinite ^a	CHA, chabazite ^a	DDR, dodecadelcasil 3R	AET, AlPO ₄ -8
EDI, edingtonite ^a	CHI, chiavennite ^b	DOH, dodecasil 1H	AFI, AlPO ₄ -5
FAU, NaX	DAC, dachiardite ^a	DON, UTD-1F	AFN, AlPO ₄ -14
FRA, franzinite	EAB, EAB	ESV, ERS-7	AFO, AlPO ₄ -41
GIS, gismondine ^a	EMT, hexagonal faujasite	EUO, EU-1	AFR, SAPO-40
GME, gmelinite ^a	EPI, epistilbite ^a	FER, ferrierite ^a	AFS, MAPSO-46
JBW, NaJ	ERI, erionite ^a	GON, GUS-1	AFT, AlPO ₄ -52
LAU, laumontite ^a	FAU, faujasite ^a , NaY	IFR, ITQ-4	AFX, SAPO-56
LEV, levynite ^a	FER, ferrierite ^a	ISV, ITQ-7	AFY, CoAPO-50
LIO, liottite ^a	GOO, goosecreekite ^a	ITE, ITQ-3	AHT, AlPO-H2
LOS, losod	HEU, heulandite ^a	LEV, NU-3	APC, AlPO ₄ -C
LTA, linde Type A	KFI, ZK-5	MEL, ZSM-11	APD, AlPO ₄ -D
LTN, NaZ-21	LOV, lovdarite ^b	MEP, melanopholgitite ^a	AST, AlPO ₄ -16
NAT, natrolite ^a	LTA, ZK-4	MFI, ZSM-5	ATF, AlPO ₄ -25
PAR, partheite ^a	LTL, linde L	MFS, ZSM-57	ATN, MAPO-39
PHI, phillipsite ^a	MAZ, mazzite ^a	MSO, MCM-61	ATO, AlPO-31
ROG, roggianite ^a	MEI, ZSM-18	MTF, MCM-35	ATS, MAPO-36
SOD, sodalite	MER, merlinoite ^a	MTN, dodecasil 3C	ATT, AlPO ₄ -12, TAMU
WEN, wenkite ^a	MON, montasommaite ^a	MTT, ZSM-23	ATV, AlPO ₄ -25
THO, thomsonite ^a	MOR, mordenite ^a	MTW, ZSM-12	AWO, AlPO-21
TSC, tschermertze	OFF, offretite ^a	MWW, MCM-22	AWW, AlPO ₄ -22
	PAU, paulingite ^a	NON, nonasil	BPH, beryllphosphate-H
	RHO, rho	NES, NU-87	CAN, tiptopite ^a
	SOD, sodalite	RSN, RUB-17	CGF, Co-Ga-phosphate-5
	STI, stilbite ^a	RTE, RUB-3	CGS, Co-Ga-phosphate-6
	YUG, yugawaralite ^a	RTI, RUB-13	CHA, SAPO-47
		RUT, RUB-10	CLO, cloverite
		SFE, SSZ-48	CZP, chiral zincophosphate
		SFF, SSZ-44	ERI, AlPO ₄ -17
		SGT, sigma-2	DFO, DAF-1
		SOD, sodalite	DFT, DAF-2
		STF, SSZ-35	FAU, SAPO-37
		STT, SSZ-23	GIS, MgAPO ₄ -43
		TER, terranovaite	OSI, UfO-6
		TON, theta-1	RHO, pahasapaite ^a
		ZSM-48	SAO, STA-1
		VET, VPI-8	SAS, STA-6
		VNI, VPI-9	SAT, STA-2
		VSV, VPI-7	SAV, Mg-STA-7
			SBE, UCSB-8Co
			SBS, UCSB-6GaCo
			SOD, AlPO ₄ -20
			SBT, UCSB-10GaZn
			VFI, VPI-5
			WEI, weinbeneite
			ZON, ZAPO-M1



Strutture previste su base
teorica: circa 1000

Strutture osservate: 133

...di queste, solo 40 esistono
in Natura

...di queste, una è letale per
l'uomo.

^a Natural materials.

^b Beryllosilicates (natural).

Introduzione generale

Tipologie di materiali

I più comuni materiali ad alta area superficiale sono:

zeoliti/clatrati

mesoporosi silicati

metal organic frameworks

silice porosa

nanotubi di carbonio

grafene

carbonio poroso

nanoparticelle

allumina attiva

argille

pillared layered solids

...

Inoltre, ognuno di questi materiali ammette specifica funzionalizzazione.

Mesoporosi silicati

Introduzione generale

Mesoporosi silicati

1992

Materiali costituiti da silice amorfa e che presentano cavità mesoscopiche ($2\text{nm} < d < 50\text{nm}$) tipicamente disposte in modo ordinato.

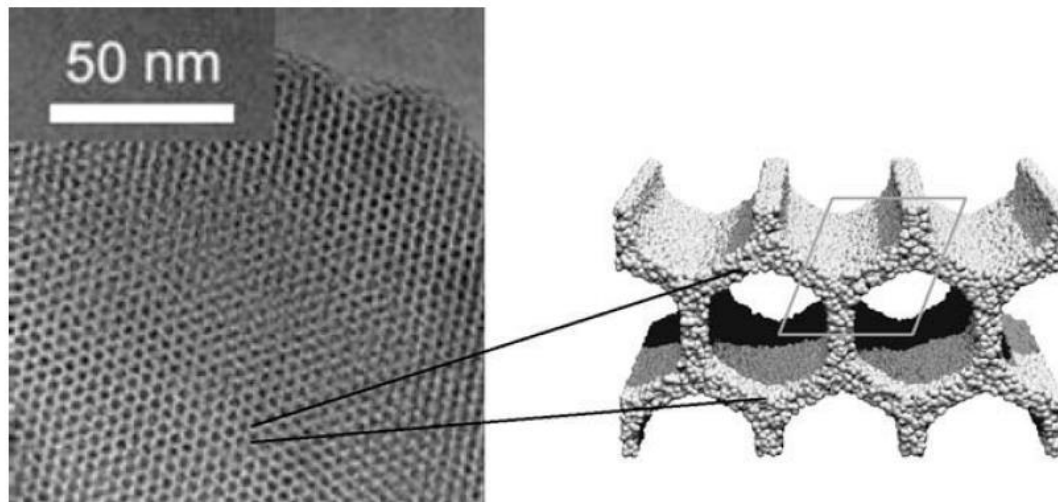


Fig. 4.3. TEM image of the honeycomb structure of MCM-41 and a schematic representation of the hexagonal shaped one-dimensional pores.

Introduzione generale

Mesoporosi silicati

1992

Materiali costituiti da silice amorfa e che presentano cavità mesoscopiche ($2\text{nm} < d < 50\text{nm}$) tipicamente disposte in modo ordinato.

Questi materiali hanno tipicamente una buona stabilità chimica ma una limitata stabilità termica ($T < 500\text{ °C}$).

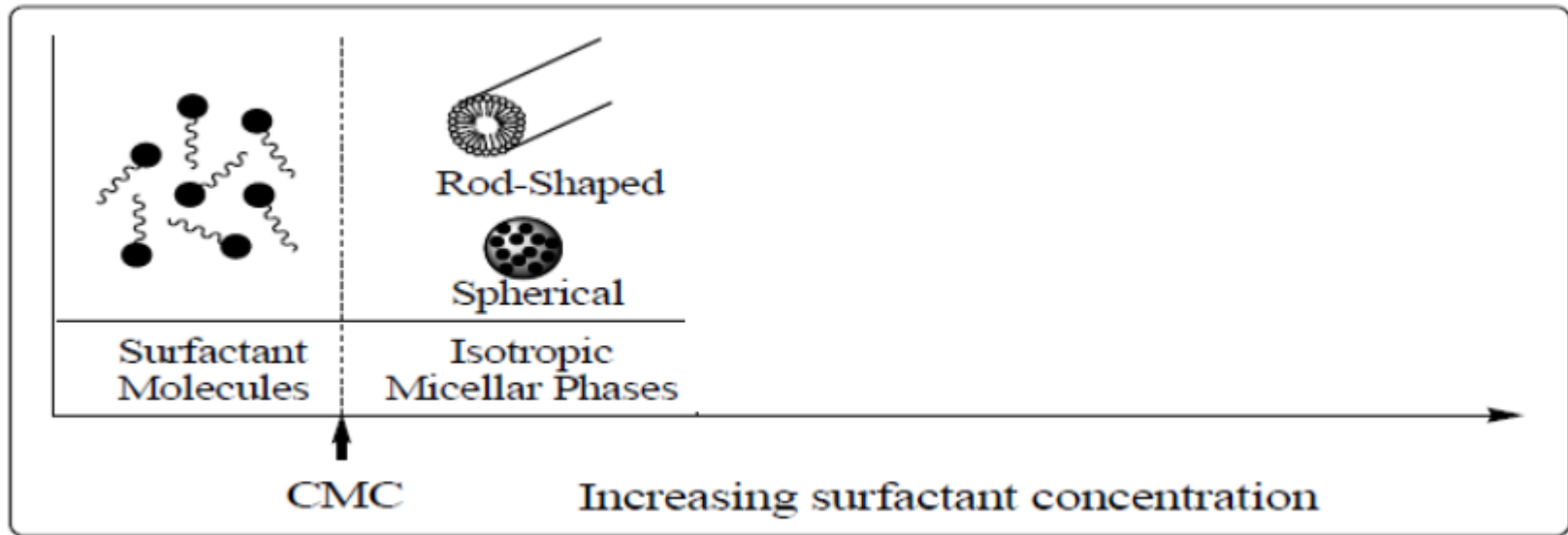
Introduzione generale

Mesoporosi silicati

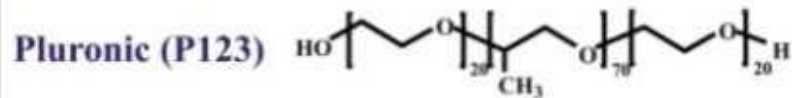


Introduzione generale

Mesoporosi silicati

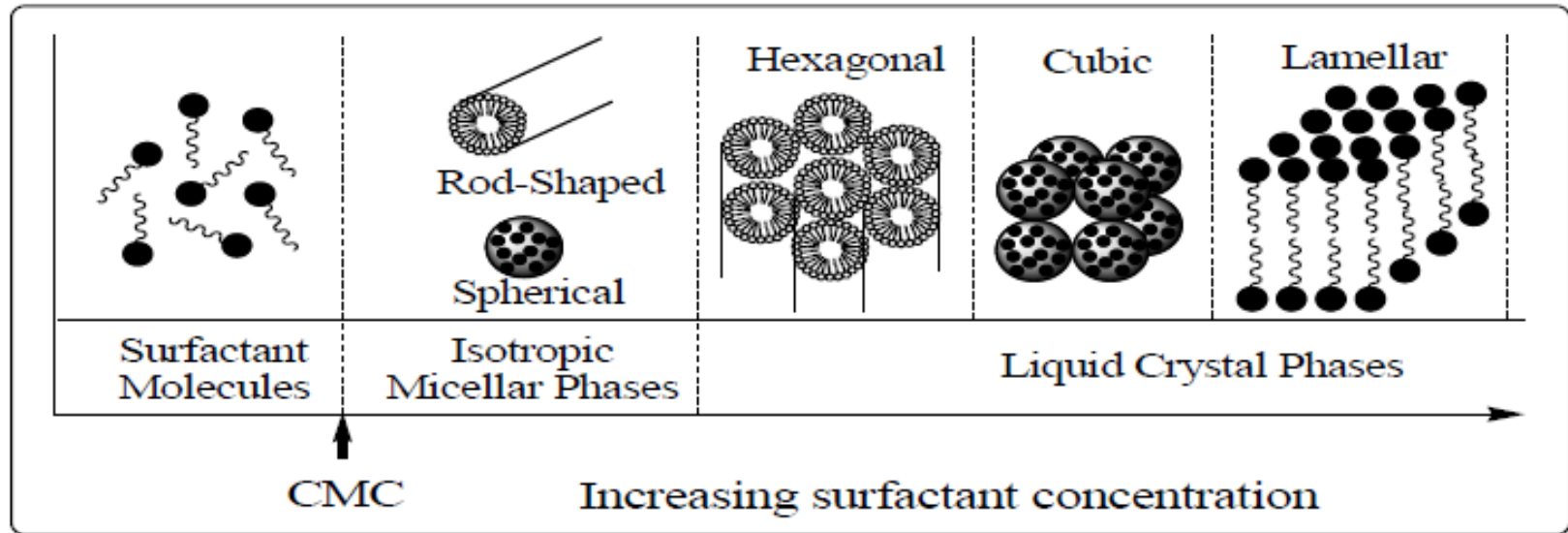


Examples of Surfactants

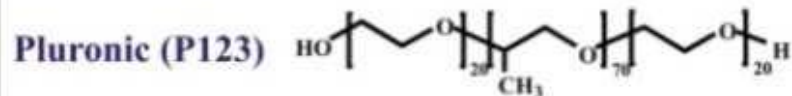


Introduzione generale

Mesoporosi silicati

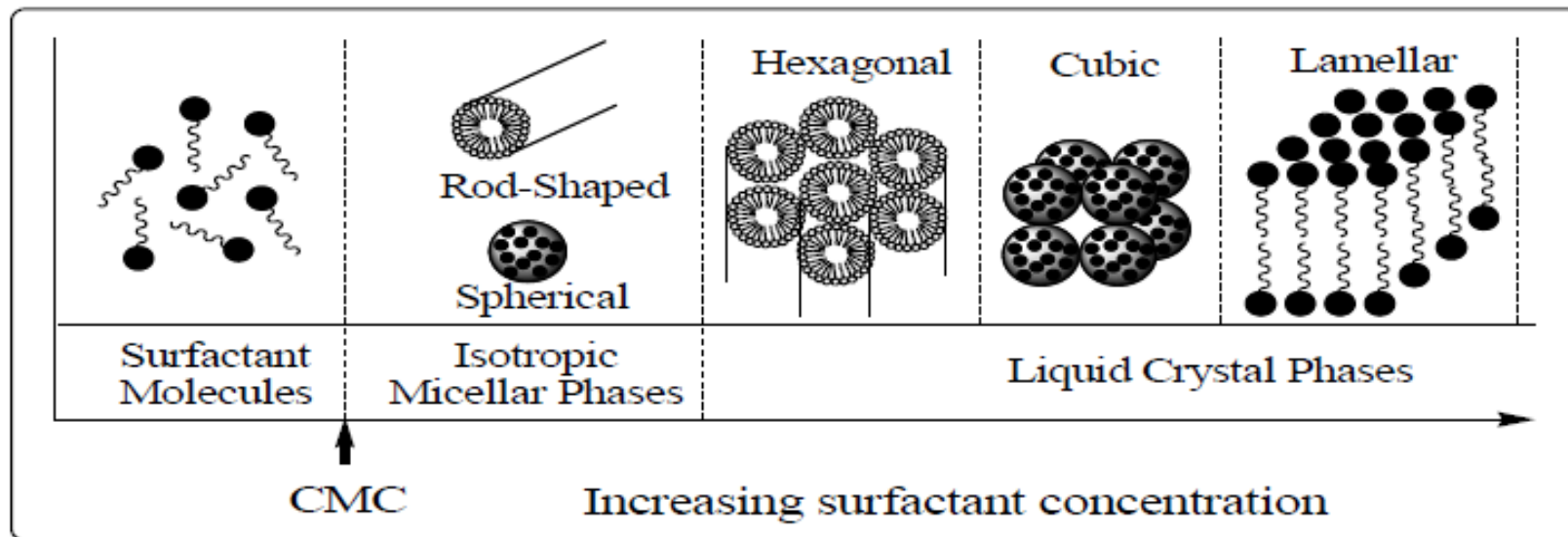


Examples of Surfactants

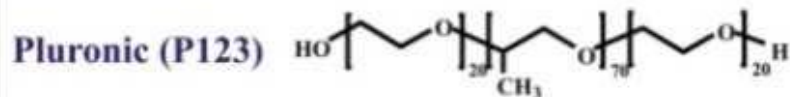


Introduzione generale

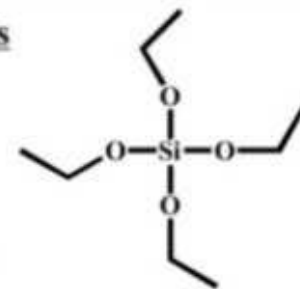
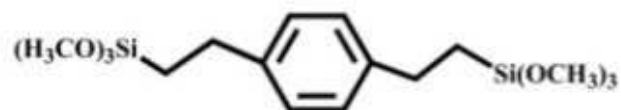
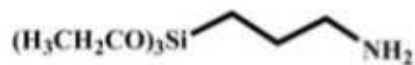
Mesoporosi silicati



Examples of Surfactants

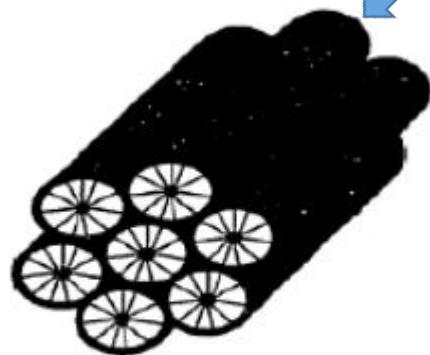
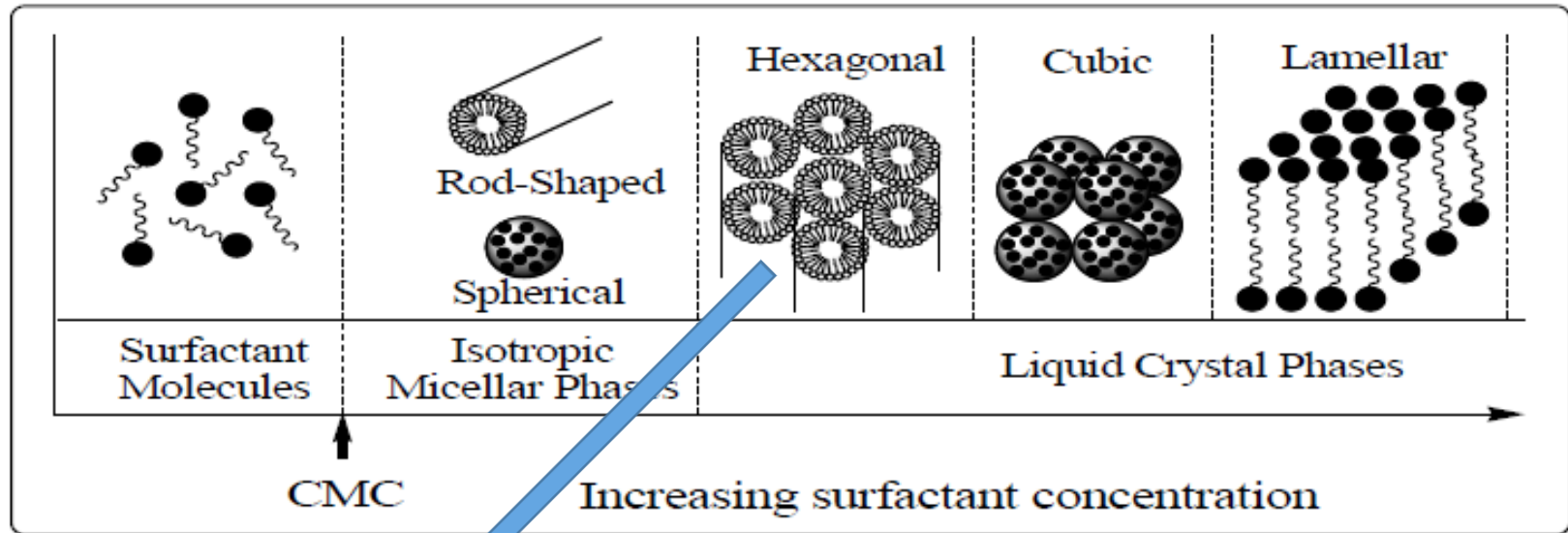


Examples of Precursors



Introduzione generale

Mesoporosi silicati

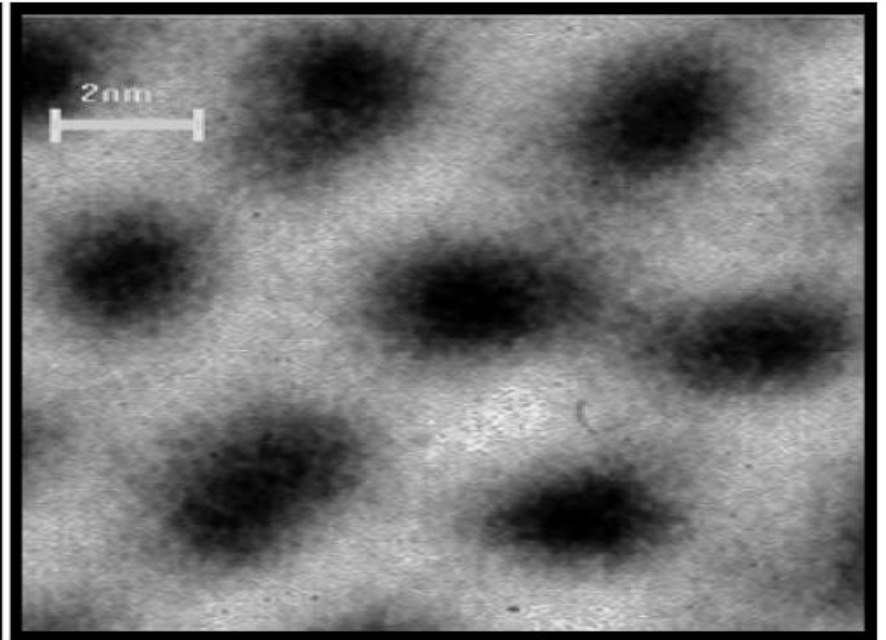
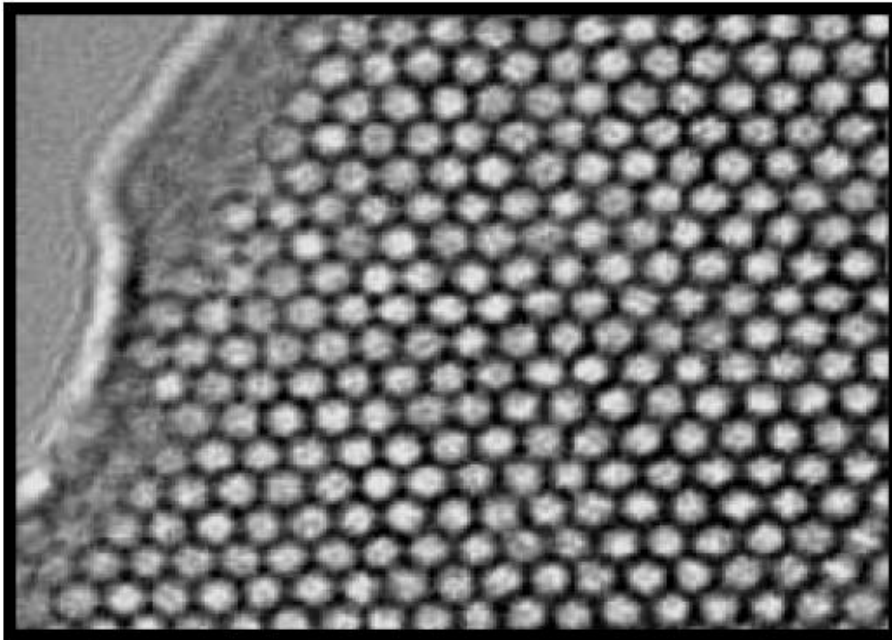


MCM-41



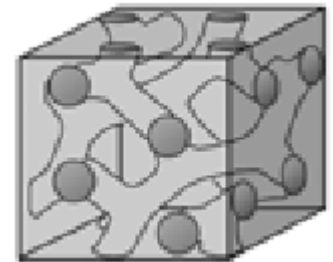
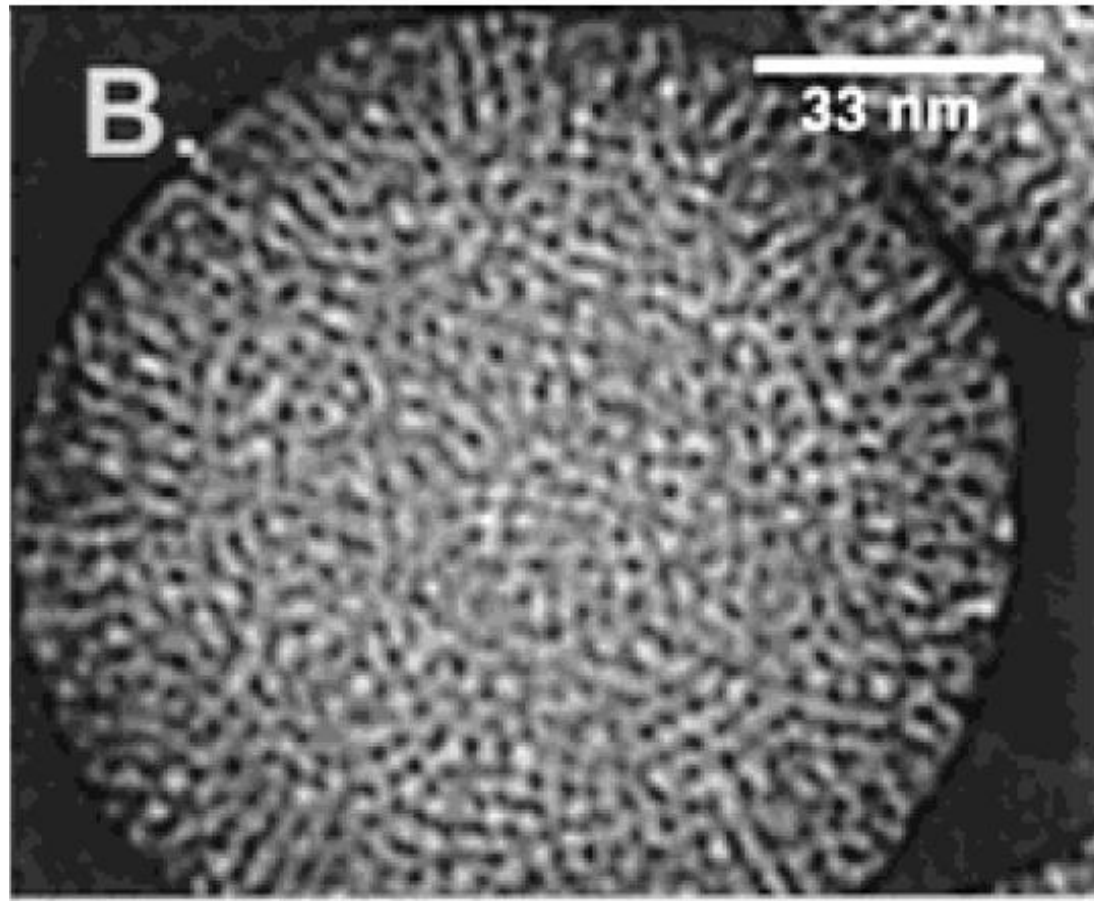
Introduzione generale

Mesoporosi silicati



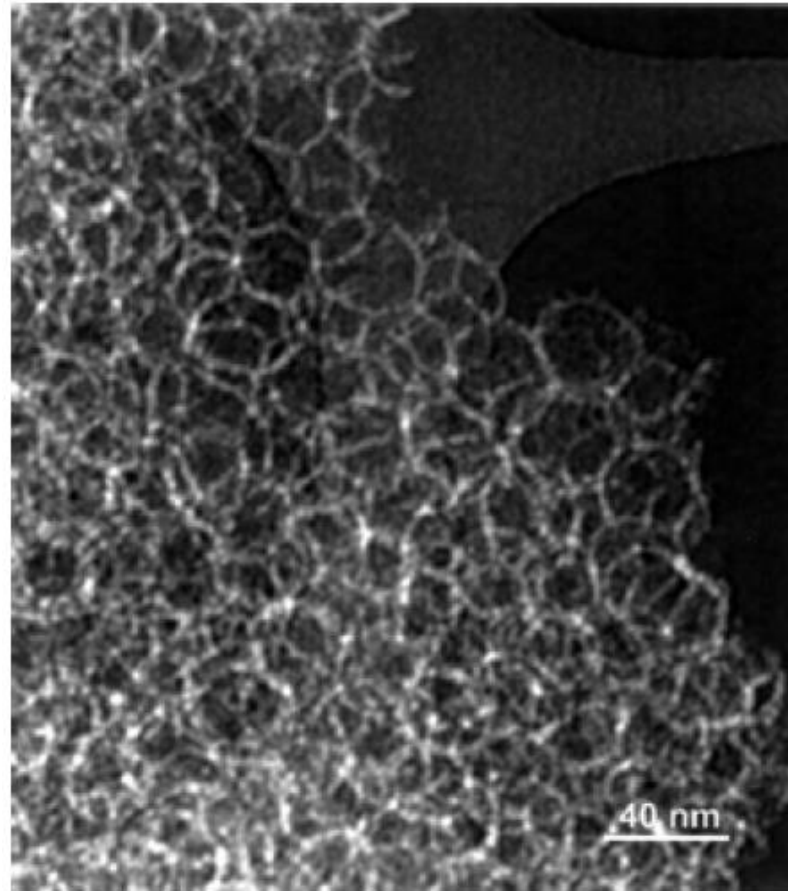
Introduzione generale

Mesoporosi silicati



Introduzione generale

Mesoporosi silicati



Introduzione generale

Tipologie di materiali

I più comuni materiali ad alta area superficiale sono:

zeoliti/clatrati

mesoporosi silicati

metal organic frameworks

silice porosa

nanotubi di carbonio

grafene

carbonio poroso

nanoparticelle

allumina attiva

argille

pillared layered solids

...

Inoltre, ognuno di questi materiali ammette specifica funzionalizzazione.

Metal Organic Frameworks

Introduzione generale

Metal Organic Frameworks

1995

Materiali ibridi composti da gruppi metallici e da molecole organiche.

Rispetto ai materiali discussi in precedenza, presentano una limitata stabilità termica ($T < 200$ °C) e chimica (H_2O , NH_4 , ...).

Strutture attualmente osservate: circa 11.000

Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?

Omar K. Farha,^{*,†,‡} Ibrahim Eryazici,^{†,‡} Nak Cheon Jeong,^{†,⊥} Brad G. Hauser,[†] Christopher E. Wilmer,[§] Amy A. Sarjeant,[†] Randall Q. Snurr,[§] SonBinh T. Nguyen,[†] A. Özgür Yazaydın,^{*,||} and Joseph T. Hupp^{*,†}

[†]Department of Chemistry and International Institute for Nanotechnology, Northwestern University, 2145 Sheridan Road, Evanston, Illinois 60208-3113, United States

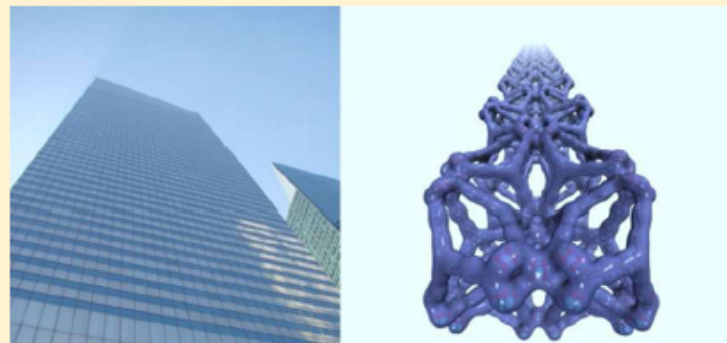
[§]Department of Chemical & Biological Engineering, Northwestern University, 2145 Sheridan Road, Evanston, Illinois 60208, United States

^{||}Department of Chemical Engineering, University of Surrey, Guildford, GU2 7XH, United Kingdom

[⊥]Department of Emerging Materials Science, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST), Daegu 711-873, Korea

Supporting Information

ABSTRACT: We have synthesized, characterized, and computationally simulated/validated the behavior of two new metal–organic framework (MOF) materials displaying the highest experimental Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas of any porous materials reported to date ($\sim 7000 \text{ m}^2/\text{g}$). Key to evacuating the initially solvent-filled materials without pore collapse, and thereby accessing the ultrahigh areas, is the use of a supercritical CO_2 activation technique. Additionally, we demonstrate computationally that by shifting from phenyl groups to “space efficient” acetylene moieties as linker expansion units, the hypothetical maximum surface area for a MOF material is substantially greater than previously envisioned ($\sim 14600 \text{ m}^2/\text{g}$ (or greater) versus $\sim 10500 \text{ m}^2/\text{g}$).

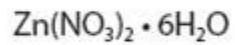
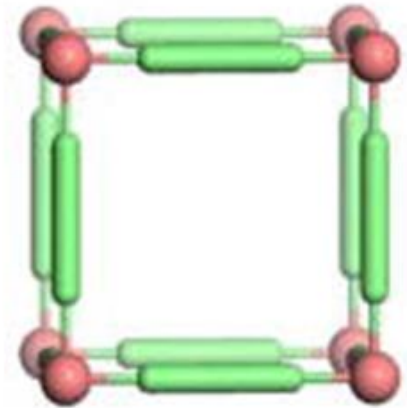


Introduzione generale

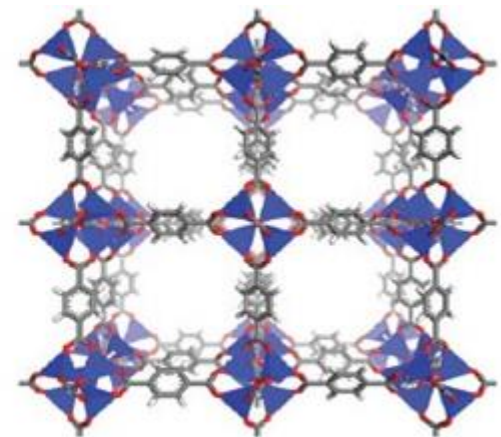
Metal Organic Frameworks



+

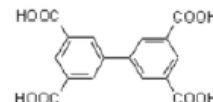
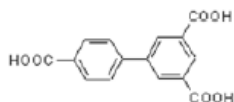
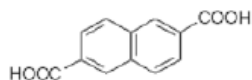
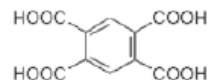
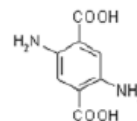
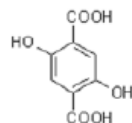
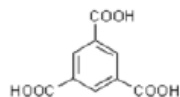
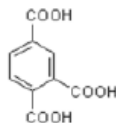
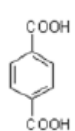


+

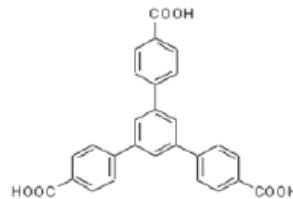
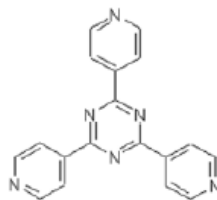
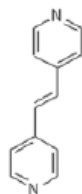
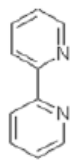
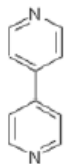


Introduzione generale

Metal Organic Frameworks



Linker

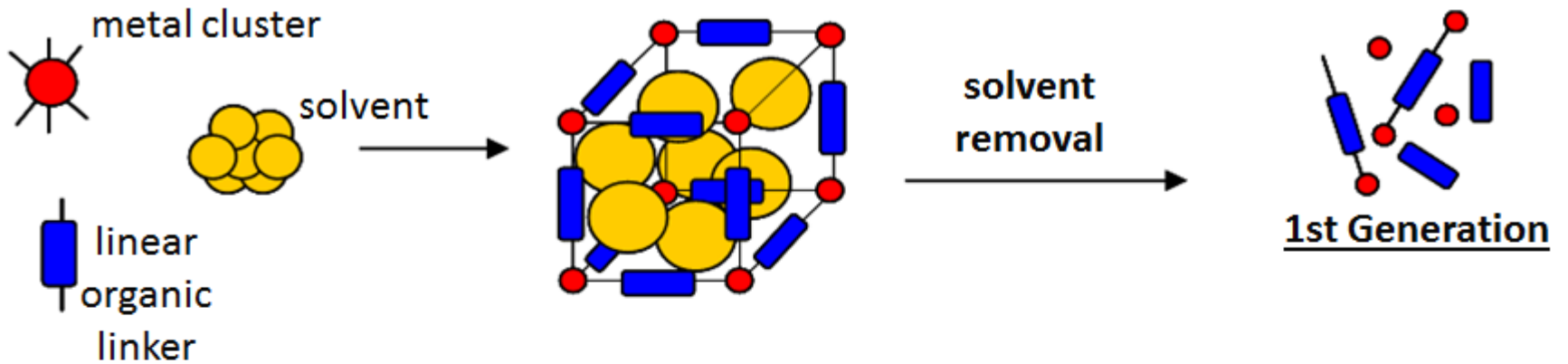


Metal

Zn, Co, Cu, Cd, Er, Fe,
Zr, Cr, Mn, Ni, Al, Ca,
Ag, Eu, Ga, Ce....

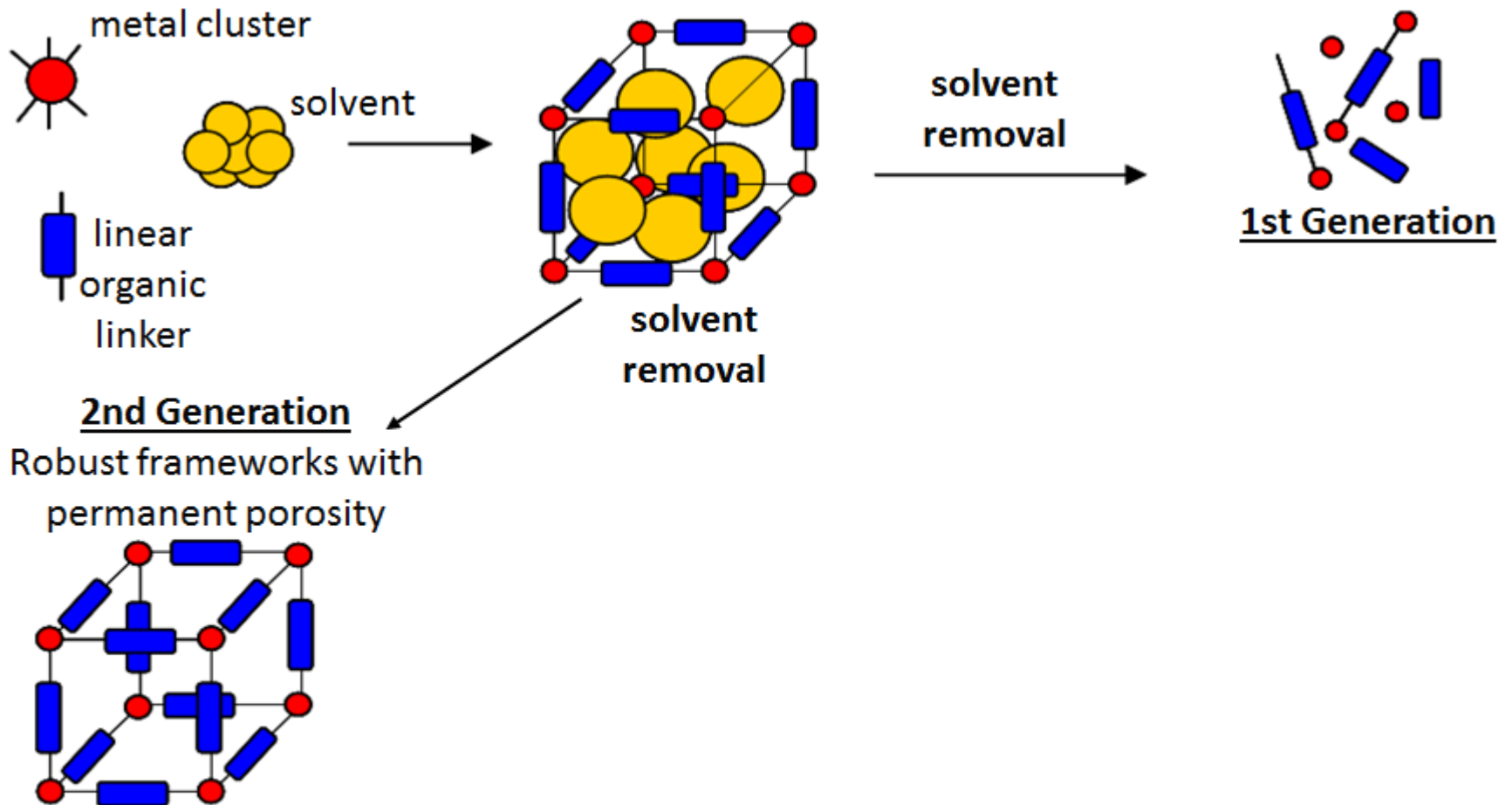
Introduzione generale

Metal Organic Frameworks



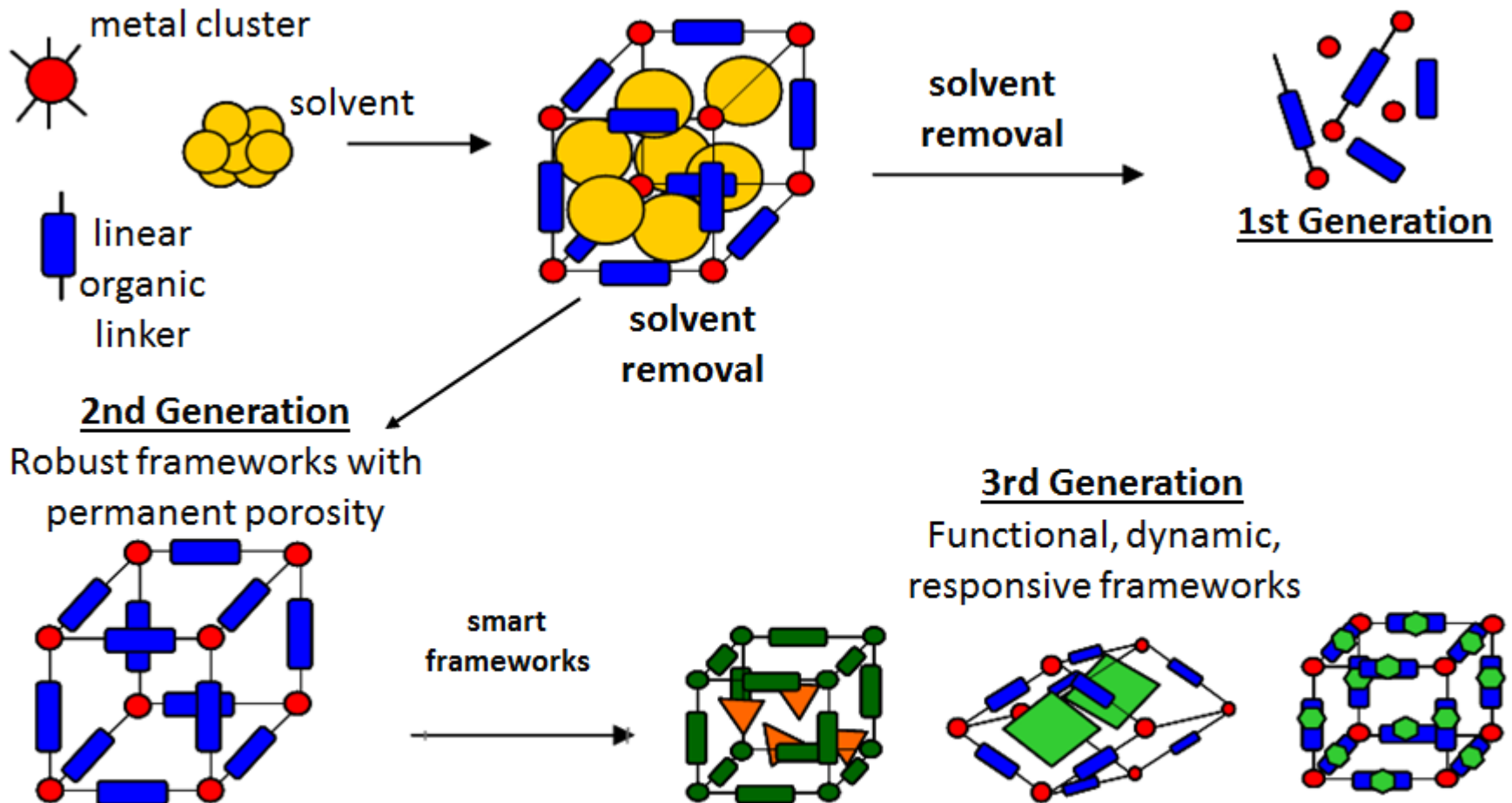
Introduzione generale

Metal Organic Frameworks



Introduzione generale

Metal Organic Frameworks



Ragioni di interesse scientifico

Introduzione generale

Ragioni di interesse scientifico

- *Motivi di interesse:*

- *Applicativo*: immagazzinamento/sequestro separazione (molecular sieves), sensoristica, drug delivery, *host-guest* per applicazioni ottiche ed elettroniche, ...
- *Fondamentale*: proprietà derivanti dalla alta area superficiale, proprietà di piccole molecole adsorbite/ingabbiate in materiali mesoporosi

Introduzione generale

Immagazzinamento/sequestro

L'immagazzinamento ed il sequestro sono dei metodi utilizzati per trattenere un grande numero di molecole per unità di volume. Il primo prevede il successivo rilascio, il secondo no.

Applicazioni:

- Immagazzinamento (per successivo rilascio):
 - H_2 , CH_4 , C_2H_2 per energy storage
 - O_2 per ottenere gas tecnico o medico
 - ...
- Sequestro:
 - CO_2 , ... per limitare gli effetti di riscaldamento globale
 - CO , VOC , NO , ... per limitare l'inquinam. atmosf. da agenti tossici
 - Rn (Radon), I (iodio), ... per nuclear waste application

Introduzione generale

Ragioni di interesse scientifico

- *Motivi di interesse:*

- *Applicativo:* immagazzinamento/sequestro, **separazione** **(molecular sieves)**, sensoristica, drug delivery, host-guest per applicazioni ottiche ed elettroniche, ...
- *Fondamentale:* proprietà derivanti dalla alta area superficiale, proprietà di piccole molecole adsorbite/ingabbiate in materiali mesoporosi

Introduzione generale

Separazione

La separazione è un meccanismo di estrazione selettiva di una determinata tipologia di molecole da una miscela di fluidi a fini di sequestro o di immagazzinamento.

La separazione selettiva di una certa sostanza è resa possibile grazie a differenze di:

- **Forma**
- **Dimensioni rispetto a quelle dei pori** (setaccio molecolare)
- **Polarità** (sono in gioco forze di natura elettrostatica)
- **Peso molecolare** (Componenti aventi peso molecolare più elevato avranno una maggiore temperatura di ebollizione, per cui, condensando prima, si depositeranno preferenzialmente sulla superficie del solido)

Introduzione generale

Separazione

La separazione è un meccanismo di estrazione selettiva di una determinata tipologia di molecole da una mistura di fluidi a fini di sequestro o di immagazzinamento.



Introduzione generale

Separazione

Applicazioni:

Common gas separation	Application
O ₂ /N ₂	Oxygen enrichment, inert gas generation
H ₂ /Hydrocarbons	Refinery hydrogen recovery
H ₂ /N ₂	Ammonia Purge gas
H ₂ /CO	Syngas ratio adjustment
CO ₂ / Hydrocarbons	Acid gas treatment, landfill gas upgrading
H ₂ O/ Hydrocarbons	Natural gas dehydration
H ₂ S/ Hydrocarbons	Sour gas treating
He/ Hydrocarbons	Helium separation
He/N ₂	Helium recovery
Hydrocarbons/Air	Hydrocarbons recovery, pollution control
H ₂ O/Air	Air dehumidification

Introduzione generale

Ragioni di interesse scientifico

- *Motivi di interesse:*
 - Applicativo: immagazzinamento/sequestro, separazione (molecular sieves), **sensoristica** drug delivery, host-guest per applicazioni ottiche ed elettroniche, ...
 - Fondamentale: proprietà derivanti dalla alta area superficiale, proprietà di piccole molecole adsorbite/ingabbiate in materiali mesoporosi

Introduzione generale

Sensoristica

Il sensore è un elemento in grado di rivelare la presenza di una determinata molecola nell'ambiente circostante.

La rivelazione avviene tipicamente attraverso una ***misura delle variazioni delle proprietà elettriche, ottiche (assorbimento e luminescenza), ecc***, del materiale in conseguenza dell'adsorbimento di una determinata molecola di interesse.

Applicazioni:

- ***Medicina***: sensori di enzimi, neurotrasmettitori, misura del PH di una soluzione, ...
- ***Ambiente***: sensori di metalli pesanti (Pb, Cd, Hg, ...) e di gas tossici (CO, NH₃, CO₂, H₂S, ...), sensori di umidità, ...
- ***Chimica***: sensori di processi elettrochimici, ...

Introduzione generale

Ragioni di interesse scientifico

- *Motivi di interesse:*

- *Applicativo*: immagazzinamento/sequestro, separazione (molecular sieves), sensoristica, **drug delivery**, host-guest per applicazioni ottiche ed elettroniche, ...
- *Fondamentale*: proprietà derivanti dalla alta area superficiale, proprietà di piccole molecole adsorbite/ingabbiate in materiali mesoporosi

Introduzione generale

Drug-delivery

Il drug-delivery è una metodologia che si propone di ottenere la cattura ed il rilascio controllato (nello spazio e nel tempo) di farmaci.

I materiali utilizzabili per drug-delivery oltre a richiedere studi sulla proprietà di adsorbimento e rilascio, **DEVONO ESSERE: biocompatibili (non tossici), inerti, stabili, semplici da somministrare e rimuovere, con struttura ordinata (se possibile, per una maggiore ripetibilità), ...**

Applicazioni:

- ***Biologia/Medicina***: uso mirato del farmaco, limitandone gli effetti indesiderati e ottimizzandone l'efficacia.

Introduzione generale

Ragioni di interesse scientifico

- *Motivi di interesse:*

- *Applicativo*: immagazzinamento/sequestro, separazione (molecular sieves), sensoristica, drug delivery, host-guest per applicazioni ottiche ed elettroniche, ...
- *Fondamentale*: proprietà derivanti dalla alta area superficiale, proprietà di piccole molecole adsorbite/ingabbiate in materiali mesoporosi

Introduzione generale

Interesse di tipo fondamentale

**Studio degli effetti di piccole interazioni (perturbative)
sulla fisica fondamentale di singole molecole.**

Fenomeni studiati:

- Effetto del confinamento sulle proprietà elettroniche e vibrazionali delle molecole/nanostrutture di guest, superconduttività derivante dalla combinazione host/guest, manipolazione di proprietà termoelettriche, ...

Introduzione generale

Tecniche sperimentali tipicamente utilizzate

- **Curve di adsorbimento**

Capacità di adsorbimento. Porosità (grado e natura)

- **Thermogravimetry**

Caratterizzazione delle proprietà di adsorbimento

- **Differential scanning calorimetry**

Caratterizzazione della capacità termica di un campione relativamente ad un riferimento

- **SEM, TEM, AFM**

Dimensioni dei grani e delle cavità, composizione chimica, ...

- **XRD**

Struttura del materiale e delle cavità ordinate, ...

- **NMR**

Struttura del materiale e delle molecole adsorbite

- **IR, Raman**

Struttura del materiale e delle molecole adsorbite

- **Tecniche ottiche (assorbimento e luminescenza)**

Caratterizzazione struttura elettronica del materiale e delle molecole adsorbite

Fine



Introduzione generale

Adsorbimento

The image is a screenshot of an educational video player interface. At the top left, there is a logo for "TutorVista.com". In the top center, the text "Absorption and Adsorption" is displayed. At the top right, there is a red "X" icon and the word "Close". Below the top bar, a blue header reads "Absorption and Adsorption - The Difference". The main content area features a cartoon boy with spiky hair, wearing a white shirt and green overalls, looking confused with his hand on his head. A speech bubble next to him contains the word "Adsorption" with a red letter 'b' above the 's', indicating a misspelling of "Absorption". At the bottom of the player, there is a progress bar and a control panel with buttons for "PAUSE", "REPLAY", "BACK", and "NEXT". The "edurite" logo is visible in the bottom left corner.

Introduzione generale

Adsorbimento



ABSORPTION AND ADSORPTION

Introduzione generale

Elevato rapporto tra
superficie e volume
[superficie specifica (m^2/g)]



Facile accesso
dall'esterno a numerosi
siti del materiale



Alta reattività del
materiale



Un libro chiuso è un sistema ad alta
area superficiale?

Due libri di pari volume e massa
posso avere diversa superficie
specifica?

How to measure nitrogen adsorption volume?

There are three ways to measure nitrogen adsorption volume by

- **Weight Method:** Use high accurate balance to measure the increased weight of nitrogen adsorbed sample, and then calculate its volume. Its accuracy is determined by the balance, normally applicable not to small surface area testing.

- **Volume Method:** In a closed system with known volume, put sample in, set a series of different nitrogen pressure, and calculate nitrogen adsorption volume according to state of equation of gas, e. g. the relationship between gas mass, temperature and pressure.

The above two methods are called static methods.

- **Dynamic Method:** Also called continuous gas chromatography, it uses chromatography technique to measure nitrogen adsorption volume on sample surface in a continuous gas running passage. This method is simple and fast, good anti-disturb, applicable widely. JW series from JWGB all adopt this dynamic method.