

---

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ  
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ  
ΥΛΙΚΩΝ

---



*«Υπολογισμός κόστους Μέταλλο-οργανικών Πολυμερών  
Συναρμογής και  
Συσχέτιση τους με Δομικές Ιδιότητες»*

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Του

**ΜΠΑΝΤΗ Νικ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ**

Επιβλέπων: Τυλλιανάκης Εμμανουήλ

Ηράκλειο, Νοέμβριος





Πανεπιστήμιο Κρήτης  
Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών  
Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών

*Υπολογισμός κόστους Μέταλλο-οργανικών  
Πολυμερών Συναρμογής και  
Συσχέτιση τους με Δομικές Ιδιότητες*

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*Του*

**ΜΠΑΝΤΗ Νικ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ**

Ηράκλειο Νοέμβριος 2015

## Περίληψη

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη του κόστους των μεταλλο-οργανικών πολυμερών και η συσχέτιση του με τις δομικές ιδιότητες. Εντοπισμός για ιδανικότερα από άποψη απόδοσης και κόστους μεταλλο-οργανικών πολυμερών στην επιστημονική κοινότητα. Τα υλικά που μελετήσαμε είναι τα MOFs και μερικές υποκατηγορίες όπως τα ZIFs και τα IRMOF. Η εύρεση της σύνθεσης τους έγινε με έρευνα σε διάφορες παλιότερες δημοσιεύσεις.

Στην συνέχεια έγινε προσπάθεια για να υπάρξει συσχέτιση των δομικών ιδιοτήτων με το κόστος παρασκευής των μεταλλο-οργανικών πολυμερών. Έγινε σύγκριση προσροφητικής ικανότητας μεταξύ των υλικών σε σχέση με το κόστος, όπως επίσης και υπολογισμός του ελεύθερου όγκου των μορίων, προσβάσιμος όγκος είναι ο ελεύθερος όγκος που μπορεί να πάει κάποιο μόριο που αποροφάται. Υπολογίστηκε η επιφάνεια επαφής και η επιλεκτικότητα η οποία σύμφωνα με την IST θεωρία για ένα συγκεκριμένο υλικό ισούται με το λόγο των Henry Constants.

Όλα αυτά δεν ήταν εύκολο να πραγματοποιηθούν γιατί εκτός από τις παραμέτρους και τον κώδικα θα έπρεπε κάθε φορά να έχουμε τις ατομικές συντεταγμένες, δηλαδή τα αρχεία CIF( Crystallographic Information File) το οποίο ήταν δύσκολο να βρούμε λόγο έλλειψης στις δημοσιεύσεις. Όλα αυτά έγινα με ένα πρόγραμμα το Materials studio.

## Λέξεις Κλειδιά

Μεταλλο-οργανικά, Πολυμερή, Κόστος, Ζεόλιθοι, MIL, Δομικές Ιδιότητες, κενός όγκος, επιφάνεια επαφής, επιλεκτικότητα, μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά, Monte Carlo, σταθερά Henry

# Abstract

The objective of this study is to investigate the cost of metallo-organic frameworks and the correlation with their structural properties. The discovery of the most ideal metallo-organic framework, in terms of performance and cost, in the scientific community. The materials studied were MOFs and some subcategories like ZIFs and IRMOF. Finding their synthesis was performed by research in several earlier scientific publications. Then an attempt was made to be a correlation between structural properties and the cost of synthesizing the metallo-organic framework. A comparison between adsorptive capacity and the materials cost, as well as a calculation of the void volume of molecules. Accessible volume is the free volume that can go a molecule that is adsorbed. The contact surface and selectivity was calculated which under the IAST theory for a particular material is the ratio of the Henry Constants. All this was not easy to place because except for the parameters and the code will have a time to have the atomic coordinates, viz the CIF files (Crystallographic Information File) which was difficult to find as a reason of the lack of publications. All this was done with a program that is called Materials studio.

## Key words

metallo-organic frameworks, Cost, Zeolite, MIL, Structural Properties, void volume, contact surface, selectivity, Iso Reticular Metal Organic Frameworks, Monte Carlo, Henry constant

*Στην οικογένεια μου ...*



# Περιεχόμενα

## Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	9
1.1    Μέταλλο-Οργανικά Πολυμερή Συναρμογής (Metal-Organic Frameworks, MOF) ...	9
1.2    Μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά IRMOF.....	16
1.3    ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΤΥΠΟΥ ZIF .....	19
1.4    Το κόστος των Μέταλλο-Οργανικών Πολυμερών Συναρμογής (Metal-Organic Frameworks, MOF).....	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ .....	26
2.1    Μέθοδος Μοριακών προσομοιώσεων Monte Carlo .....	27
2.2    Μέγεθος πόρων των Μεταλλό-οργανικών Πολυμερών Συναρμογής .....	29
2.3    Ελεύθερος όγκος νανοδομής-Voide volume.....	31
2.4    Επιφάνεια επαφής-Surface Area.....	33
2.5    Συντελεστής Henry Constant & Επιλεκτικότητα υλικών .....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Επίλογος.....	39
3.1    Συμπεράσματα .....	39
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ .....</b>	<b>41</b>



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1 Μέταλλο-Οργανικά Πολυμερή Συναρμογής (Metal-Organic Frameworks, MOF)

Τα τελευταία χρόνια η σύνθεση μιας νέας κατηγορίας πορώδων υλικών έχει δημιουργήσει ένα νέο ερευνητικό πεδίο με ιδιαίτερη δυναμική. Αυτή η κατηγορία είναι τα μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά (Metal-Organic Frameworks, MOF). Η κατηγορία των υλικών που ανήκουν ονομάζεται συναρμοσμένα πολυμερή (Coordination Polymers). Από τις δημοσιεύσεις εργασιών γύρω από αυτή την κατηγορία υλικών, παρατηρούμε το τεράστιο ενδιαφέρον που προκάλεσαν τα υλικά αυτά στην ερευνητική κοινότητα του κλάδου, κάτι το οποίο αναδεικνύει την σημαντικότητα αυτών των υλικών. Τα MOF είναι υβριδικά υλικά που αποτελούνται από ανόργανες και οργανικές δομικές μονάδες .

Τα τελευταία χρόνια αυξάνεται με γοργούς ρυθμούς σχεδιασμού νέων δομών τέτοιων υλικών, μιας και βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς όπως η αποθήκευση (αερίων), διαχωρισμός αερίων, ετερογενής κατάλυση και η μεταφορά φαρμάκων<sup>[1]-[3]</sup>

Η παρασκευή υλικών τύπου MOF ξεκίνησε στις αρχές του 1990, προσπαθώντας να κατασκευαστούν νέα υλικά τύπου Prussian Blue αντικαθιστώντας τους οργανικούς υποκαταστάτες τους <sup>[4][5]</sup>. Ένα παράδειγμα υλικών τέτοιου τύπου είναι το  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  όπου οκταεδρικά συναρμοσμένα κατιόντα  $Fe^{+2}$  και τετραεδρικά συναρμοσμένα κατιόντα  $Zn^{+2}$  συνδέονται γραμμικά με ομάδες  $CN^-$ . Αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ενός τρισδιάστατου σκελετικού υλικού που διαθέτει κοιλότητες στις οποίες φιλοξενούνται κατιόντα  $K^+$  και μόρια νερού. Θέλοντας να μεγαλώσουν τις κοιλότητες αυτές, πολλές ομάδες ερευνητών σκέφτηκαν να αντικαταστήσουν τους κυανικούς υποκαταστάτες με άλλους μεγαλύτερους, όπως νιτρίλια (nitriles), αμίνες (amines) και καρβοξυλικές ομάδες (carboxylates). Στην αρχή η παραπάνω μεθοδολογία είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολλών νέων υλικών αλλά η κατασκευή τους αντιμετώπιζε προβλήματα σταθερότητας κατά την απομάκρυνση των μορίων διαλύτη και προβλήματα όπως της αλληλοδιείσδυσης των σκελετών (lattice interpenetration). Τα τελευταία χρόνια έχει επιτευχθεί σημαντική πρόοδος στη συστηματική παρασκευή αυτών των υλικών και ένας μεγάλος αριθμός

μέταλλο-οργανικών σκελετικών δομών έγινε δυνατόν να συντεθεί, που εμφανίζει ικανοποιητική μικροπορώδη δομή όπως έχουν δείξει οι μελέτες προσρόφησης αερίων σε αυτά τα υλικά. Αυτή η επιτυχία βασίζεται κυρίως στην χρησιμοποίηση δύσκαμπτων υποκαταστατών με δι- ή τρι- καρβοξυλικών ομάδων και στην προσεκτική επιλογή πειραματικής σύνθεσης. Αν και υπάρχει πολύ μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν δομικές μονάδες, οι δομές αυτών των υλικών εξαρτώνται από τις αλλαγές στην συνθετική διαδικασία, όπως αλλαγή του pH, του τύπου του διαλύτη, της θερμοκρασίας και του χρόνου αντίδρασης παρά από την αυτή κάθε αυτή επιλογή της οργανικής δομικής μονάδας. Τα μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά παρουσιάζουν κάποιες σημαντικές διαφορές από τους ζεόλιθους, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε στοχευμένες εφαρμογές των δυο παραπάνω υλικών. Ένα παράδειγμα είναι ότι ο σκελετός των ζεόλιθων φέρουν αρνητικό φορτίο ενώ ο σκελετός των MOFs φέρουν θετικό ή ουδέτερο φορτίο συνήθως. Μια εφαρμογή που προέρχεται από την προαναφερθείσα ιδιότητα είναι η κατιοανταλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων και η ανιοντοαλλακτική ικανότητα των MOFs.

Η πυκνότητα του φορτίου του σκελετού στους ζεόλιθους και στα φωσφορικά ζεολιθικά υλικά για μια μορφολογία του σκελετού που αποτελεί το πορώδες υλικό, μπορεί να ελεγχθεί είτε μεταβάλλοντας την αναλογία ατόμων Si/Al είτε εισάγοντας δισθενή κατιόντα σαν αντισταθμιστικά των  $Al^{+3}$  του σκελετού. Η αλλαγή της υδροφιλικότητας και της υδροφοβικότητας του σκελετού μπορεί να προέλθει από την μεταβολή στην πυκνότητα φορτίου του σκελετού των ζεόλιθων. Η αλλαγή αυτή στην περίπτωση των MOFs ελέγχεται με την χρησιμοποίηση διαφορετικών οργανικών μορίων σαν δομικές μονάδες του σκελετού, το οποίο είναι δυνατό αν λάβουμε υπόψη μας τα μέλη της οικογένειας των υλικών IRMOF.

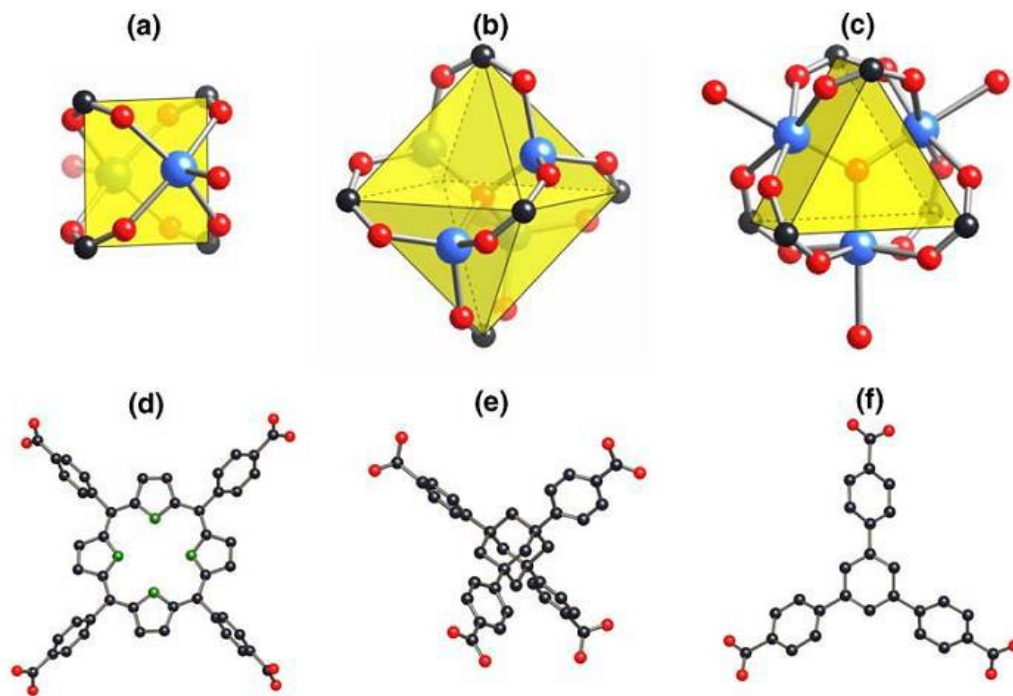
Το δεύτερο συστατικό του σκελετού ενός MOFs είναι τα διάφορα μέταλλα μετάπτωσης, ενώ οι σκελετικές δομές των οξειδίων και των χαλκογονιδίων έχουν σαν δεύτερο συστατικό τους στοιχεία της κυρίως ομάδας (main group elements), τα οποία κυριαρχούν στις κατιοντικές θέσεις του σκελετού. Έτσι τα MOFs μπορούν να δεσμεύσουν κάποιο φιλοξενούμενο εντός του πόρου μόριο μέσω αλληλεπίδρασης με κάποιο κενό d τροχιακό του μετάλλου μετάπτωσης. Αυτή η αλληλεπίδραση είναι ανύπαρκτη με τα στοιχεία της κύριας ομάδας που σχηματίζουν τον σκελετό των ζεόλιθων και των μικροπορωδών φωσφορικών υλικών, ακόμα και όταν αυτά

εμπλουτίζονται με μέταλλα μετάπτωσης που μπορεί να διαθέτουν ελεύθερα κέντρα συναρμογής.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα που εμφανίζουν τα MOFs είναι η ποικιλία των πόρων που σχηματίζουν με μέγεθος μεγαλύτερο από 10Å μεταβάλλοντας το μέγεθος της ανόργανης ή της οργανικής δομικής μονάδας. Αυτή η δυνατότητα αποδεικνύεται από την σύνθεση μιας ολόκληρης οικογένειας (isorecticular) μέταλλο-οργανικών υλικών (MOFs) ή ευρέως γνωστά ως IRMOF-n ( $n=1, \dots, 20$ ). Τα υλικά αυτά έχει υπολογιστεί ότι διαθέτουν πόρους διαμέτρου 3,9Å έως και 19,1 Å. Έχει δειχθεί ότι μπορούν να διατηρήσουν την τρισδιάστατη σκελετική μορφολογία ενώ μεταβάλλεται το μέγεθος της οργανικής δομικής τους μονάδας.

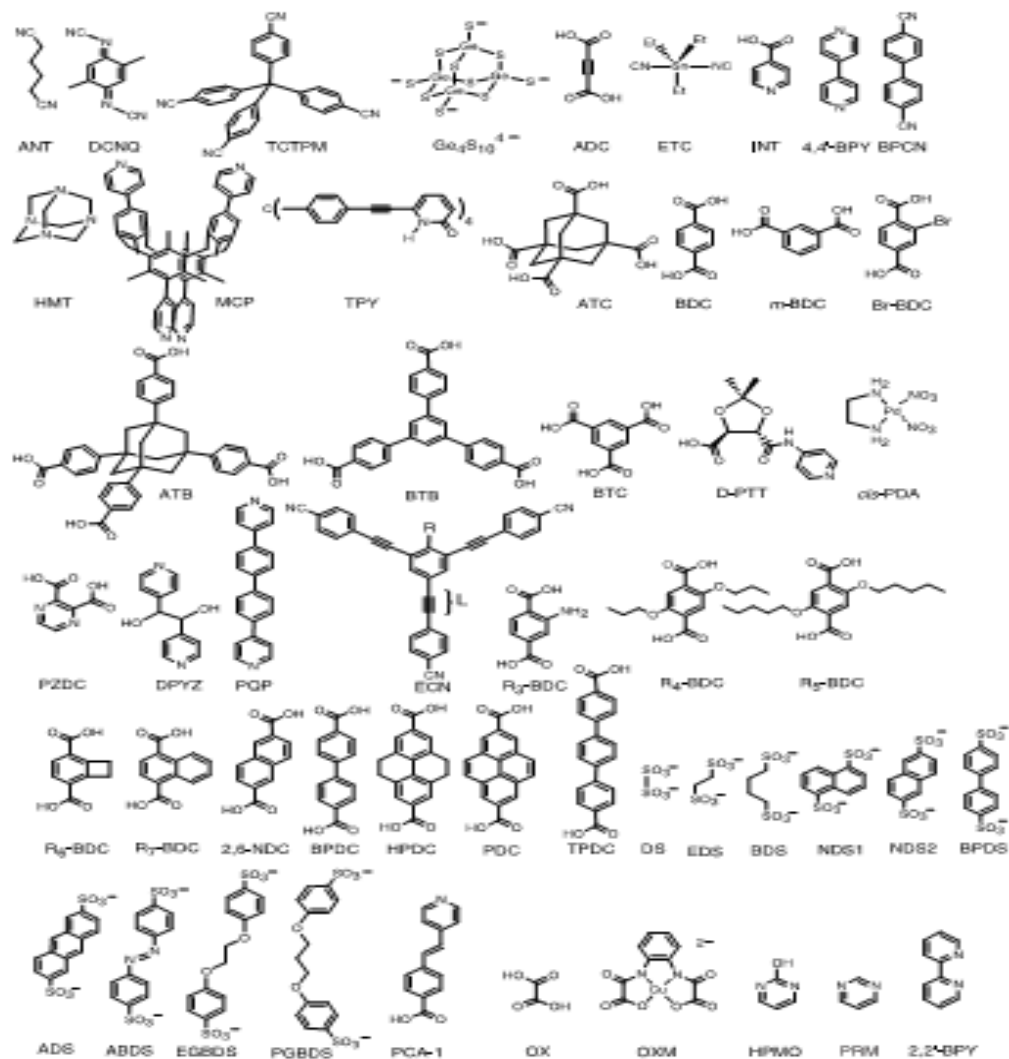
Ο επιτυχής σχηματισμός μεγάλου αριθμού MOFs και οι ενδιαφέρουσες ιδιότητες που εμφανίζουν ώθησαν στην εξερεύνηση αυτών σε διάφορες πιθανές εφαρμογές. Μια από αυτές φαίνεται να είναι και η αποθήκευση αερίων. Πολλά υλικά αυτής της κατηγορίας βρέθηκε να έχουν μεγάλη ικανότητα συγκράτησης μεθανίου στο εσωτερικό των πόρων τους. Για παράδειγμα το IRMOF-6 μπορεί να αποθηκεύει μεθάνιο σε ποσότητα  $155\text{cm}^3$  (STP)/ $\text{cm}^3$ , αυτό ισχύει για θερμοκρασία δωματίου και για πίεση 36 atm. Η ποσότητα αυτή είναι αρκετά μεγαλύτερη από άλλα κρυσταλικά πορώδη όπως ο ζεόλιθος 5A ( $87\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ). Η αυξημένη υδροφοβικότητα που προσδίδουν οι οργανικές δομικές μονάδες του σκελετού σε συνδυασμό με τον μεγάλο όγκο και μέγεθος των πόρων τους είναι ο λόγος που έχουμε υψηλή απόδοση στην αποθήκευση μεθανίου στα IRMOF.

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή οι σκελετοί των υλικών τύπου MOF αποτελούνται κυρίως από δυο βασικές δομικές μονάδες. Η πρώτη είναι η πρωτοταγής δομική μονάδα (primary building unit, PBU), η οποία έχει τον ρόλο του συνδετικού μέσου μεταξύ διαδοχικών δευτεροταγών δομικών μονάδων (secondary building unit, SBU). Εκτός αυτών των δυο βασικών ομάδων υπάρχουν και άλλα συμπληρωματικά των μερών του σκελετού συστατικά, τα οποία μπορεί να είναι μη δεσμευόμενα φιλοξενούμενα μόρια, τα οποία δρουν σαν εκμαγείο ή κάποια ανιόντα ή οργανικοί υποκαταστάτες. Ο αριθμός και η γεωμετρία συναρμογής είναι τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των PBUs και των SBUs.



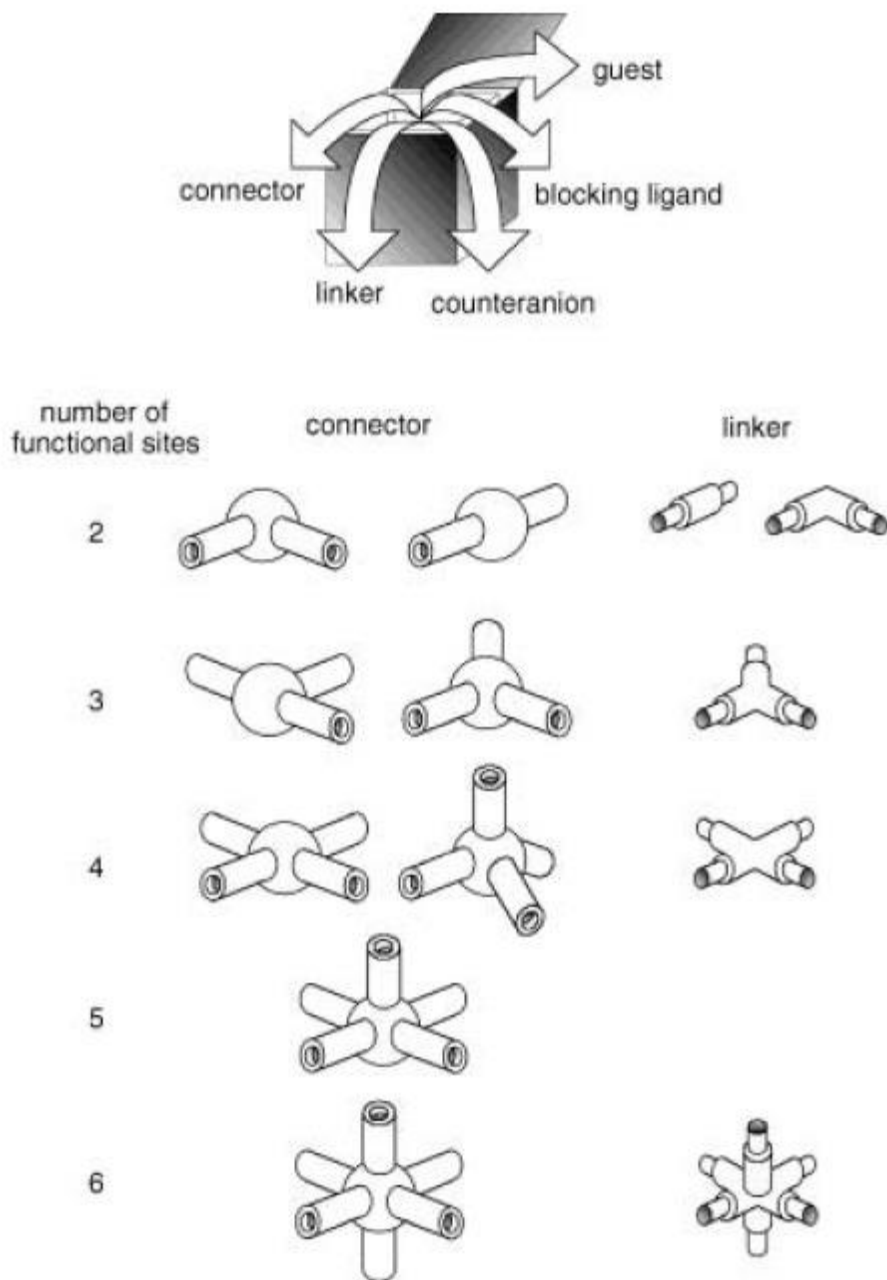
Εικόνα 1 Κάποιες δευτεροταγής δομικές μονάδες (SBU a)-c) και πρωτοταγής δομικές μονάδες (PBU d)-f) με διαφορετικό αριθμό και γεωμετρία συναρμογής

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό της πρωτοταγούς και της δευτεροταγούς δομικής μονάδας είναι ο αριθμός και ο προσανατολισμός των σημείων για την ένωση τους. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η πρωτοταγής δομική μονάδα αποτελεί το οργανικό μέρος του υλικού.



Εικόνα 2 Διάφορες πρωτοταγείς δομικές μονάδες που έχουν χρησιμοποιηθεί στο σχηματισμό σκελετικών πολυμερών συναρμογής.

Οι δευτεροταγείς δομικές μονάδες αποτελούνται από μέταλλα μετάπτωσης, τα οποία μπορεί να είναι είτε μεμονωμένα άτομα είτε κάποιο σύμπλεγμα των δυο ή περισσοτέρων από αυτών. Η δομή αυτής της δομικής μονάδας εξαρτάται από την δομή της πρωτοταγούς δομικής μονάδας (PBU), από τις συνθήκες υπό τις οποίες θα συντεθεί ο σκελετός και από το είδος των ατόμων μετάλλων μετάπτωσης που θα χρησιμοποιηθούν και την οξειδωτική τους κατάσταση. Οι παράμετροι αυτές μπορούν να οδηγήσουν σ' ένα πλήθος από διαφορετικές γεωμετρίες συναρμογής όπως βλέπουμε στην εικόνα 3.



Εικόνα 3 Τα βασικά μέρη που σχηματίζουν τα σκελετικά πολυμερή συναρμογής.

Ο συνδυασμός των διαφόρων πρωτοταγών και δευτεροταγών δομικών μονάδων που εμφανίζονται στην εικόνα 3, μπορούν να οδηγήσουν σε ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών σκελετικών δομών. Οι σκελετικές δομές αυτές μπορούν να καταταχθούν είτε βάσει της δομής του σκελετού είτε βάσει του αριθμού των διαστάσεων του πορώδους (pore dimensionality) που σχηματίζεται μέσα στη δομή τους. Κατατάσσουμε τις δομές των σκελετών αυτών των υλικών στις παρακάτω κατηγορίες:

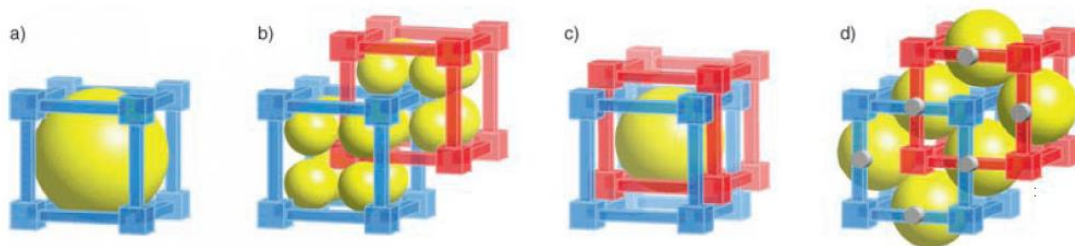
1. Δομές μονοδιάστατων αλυσίδων
2. Δομές διδιάστατων πλέγματος

### 3. Δομές τρισδιάστου πλέγματος

Οι δομές τρισδιάστατου πλέγματος μπορούν να κατηγοριοποιηθούν περαιτέρω σύμφωνα με την τοπολογική συμμετρία που κατέχει η δομή, όπως κυβική, εξαγωνική, ορθορομβική και άλλες. Ο εναλλακτικός τρόπος ταξινόμησης βάσει του αριθμού των διαστάσεων του πορώδους σχετίζεται άμεσα με την προηγούμενη ταξινόμηση και περιλαμβάνει

- i. Δομές που εμφανίζουν απομονωμένες κοιλότητες
- ii. Δομές που εμφανίζουν μονοδιάστατους πόρους
- iii. Δομές που εμφανίζουν πόρους που καταλαμβάνουν χώρο δυο διαστάσεων
- iv. Δομές με τρισδιάστατη δομή πόρων.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό δομής που βλέπουμε στην περίπτωση των 3-D δομικών σκελετών είναι η αλληλοδιείσδυση (catenation) ανάμεσα σε σκελετούς ίδιας τοπολογίας προς σχηματισμό μιας πιο σύνθετης δομής, κατά την οποία ο ένας σκελετός καταλαμβάνει τον ελεύθερο όγκο στο πορώδες του άλλου σκελετού και αντίστροφα. Η αλληλοδιείσδυση αυτή έχει δυο μορφές. Στη πρώτη τα μέρη των δύο σκελετών απέχουν μεταξύ τους την μέγιστη δυνατή απόσταση (interpenetration), στην δεύτερη οι δυο σκελετοί είναι ελάχιστα απομακρυσμένοι μεταξύ τους έτσι ώστε τα μέρη που τους αποτελούν να έχουν το μέγιστο αριθμό επαφών μεταξύ τους (interweaving). Αυτές οι σύνθετες δομές προκαλούν αλλαγές στο πορώδες αυτών των υλικών, επειδή καταλαμβάνεται ένα μέρος του πόρου με αποτέλεσμα την δημιουργία νέων πόρων μικρότερων διαστάσεων και την μείωση του ελεύθερου όγκου του υλικού.



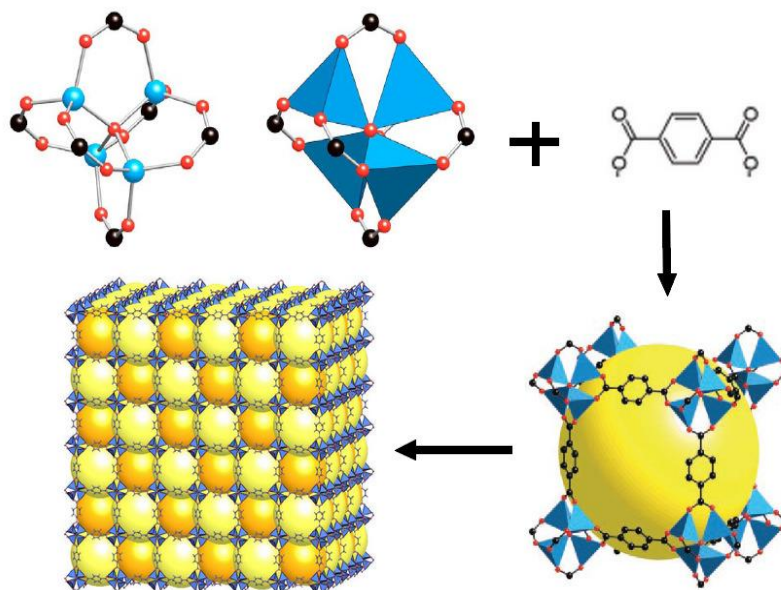
Εικόνα 4 Σχηματική αναπαράσταση δομών που προκύπτουν από αλληλοδιείσδυση σκελετικών δομών.

## 1.2 Μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά IRMOF

Τα πορώδη μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά IRMOF( IsoRecticular Metal-Organic Frameworks) αποτελούν την γνωστότερη κατηγορία υλικών τύπου MOF. Για πρώτη φορά συντέθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Yaghi στα τέλη της προηγούμενης δεκαετίας και προτάθηκαν για πρώτη φορά σαν πιθανά υλικά αποθήκευσης υδρογόνου το 2003 ακολουθώντας τις βασικές κατασκευαστικές αρχές των υλικών MOF<sup>[6][7]</sup>. Οι δομές των IRMOF προήλθαν από την στοχευμένη σκελετική στρατηγική της δικτυωτής σύνθεσης (reticular synthesis). Ως δικτυωτή σύνθεση ορίζουμε την διαδικασία προσθήκης αυστηρά σχεδιασμένων μοριακών δομικών μονάδων σε προκαθισμένα διατεταγμένα πλέγματα, δεσμευμένα μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς. Ο τρόπος δηλαδή σύνδεσης των διαφορετικών υποκαταστατών γέφυρας με τα ανόργανα τμήματα διατηρείται ο ίδιος .

Δομές IRMOF:

- ✚ Πρωτεύουσα (οργανική γέφυρα) δομική μονάδα (Primary Building Unit, PBU)
- ✚ Δευτερεύουσα δομική μονάδα (Secondary Building Unit, SBU) σχηματίζοντας ένα μέταλλο-οργανικό υλικό με τρισδιάστατο σκελετό και δίκτυο πόρων.



*Εικόνα 5 Οι δυο διαφορετικές δομικές μονάδες που συνθέτουν την βασική δομική μονάδα του IRMOF-1, η οποία επαναλαμβανόμενη στις 3 D μας δίνει την πορώδη δομή. Οι κίτρινες σφαίρες αντιστοιχούν στον κενό χώρο μέσα στους πόρους.*

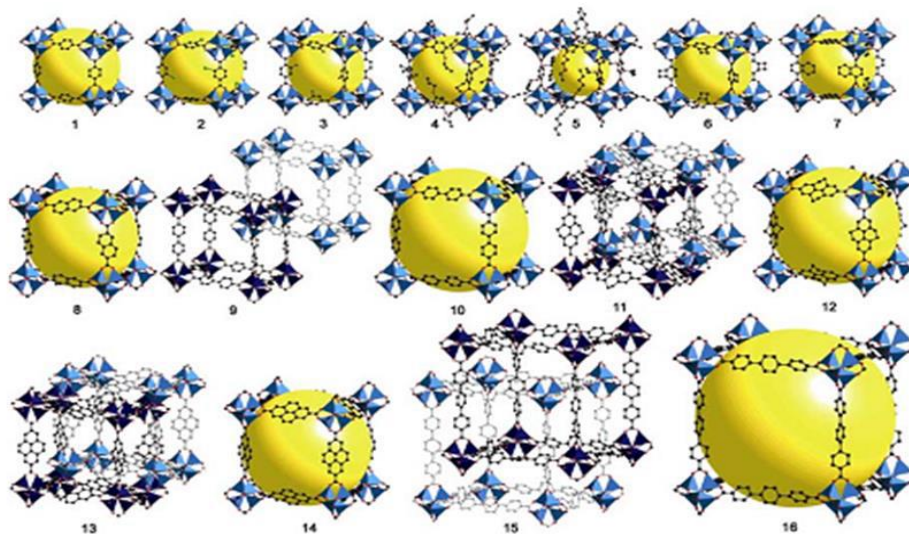
Η οργανική γραμμική γέφυρα συνδέει τα μεταλλικά ιόντα που αποτελούν τις δευτερογενείς δομικές μονάδες ώστε να δώσει στο υλικό την τρισδιάστατη μορφολογία του. Τα υλικά IRMOF αποτελούνται από άκαμπτες γραμμικές οργανικές γέφυρες που συνδέουν τις οκταεδρικά συναρμοσμένες δευτεροταγείς δομικές μονάδες, οδηγώντας σε σκελετικά υλικά που εμφανίζουν την ίδια πρωτογενή κυβική τοπολογία. Η



πρωτοταγή δομική μονάδα αποτελείται από αρωματικό ή πολυαρωματικό οργανικό μόριο που διαθέτει δύο καρβοξυλικές ομάδες σε συμμετρικά αντίθετες θέσεις ενώ η δευτερεύουσα δομική μονάδα έχει μοριακό τύπο  $Zn_4O^{+6}$  όπου υπάρχει ένα κεντρικό άτομο οξυγόνου τετραεδρικά συναρμοσμένο ( $\mu_4-O$ ) από τέσσερα ιόντα ψευδαργύρου. Κάθε άτομο Zn είναι τετραεδρικά συναρμοσμένο με τέσσερα άτομα οξυγόνου, το οποίο το ένα είναι το κεντρικό άτομο οξυγόνου του μεταλικού συμπλόκου ( $\mu_4-O$ ) και από άλλα τρία άτομα οξυγόνου που προέρχονται από τις καρβοξυλικές ομάδες που έχουν οι οργανικές γέφυρες προς συναρμογή. Κάθε δευτερεύουσα δομική μονάδα διαθέτει 8 οργανικές γέφυρες συνολικά από κοινού μαζί με τις γειτονικές δευτερεύουσες δομικές μονάδες, σχηματίζοντας κυβική τοπολογία που μπορεί να επεκταθεί και στις τρεις διαστάσεις.

Όλες οι δομές της οικογένειας των IRMOF (IRMOF-1 έως και IRMOF-20) συντίθενται έχοντας την ίδια δευτεροταγής δομική μονάδα και αλλάζοντας μόνο την πρωτοταγής δομική μονάδα και την ίδια κυβική τοπολογία, με μεταβολή μόνο της οργανικής γέφυρας. Μετά την σύνθεση του IRMOF-1 (ή MOF-5) που σαν οργανική γέφυρα χρησιμοποιούσε ένα μόριο βενζολίου δικαρβοξυλικού οξέος (benzene dicarboxylate, BDC), δημιουργήθηκαν και τα υπόλοιπα μέλη χρησιμοποιώντας υποκατεστημένες με λειτουργικές ομάδες οργανικές γέφυρες βενζολίου, πολυαρωματικές οργανικές γέφυρες και οργανικές γέφυρες εμπλουτισμένες με ετεροάτομα στον κύριο κορμό τους (άτομο S στο IRMOF-20).

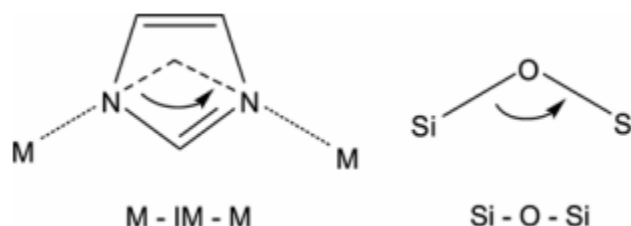
Η χρήση οργανικών γεφυρών μεγαλύτερου μεγέθους από του βενζολίου όπως για παράδειγμα αυτών που χρησιμοποιήθηκαν στο IRMOF-10 και των αντιστοιχών για πιο μεγάλα μέλη της οικογένειας, είναι δυνατόν να οδηγήσει σε σύνθετες αλληλοδιεισδυόμενες (catenated) σκελετικές δομές. Εξαιρώντας το IRMOF-8 που δεν εμφανίζει αλληλοδιεισδυόμενη σκελετική δομή, τα IRMOF που χρησιμοποιούν σαν οργανικές γέφυρες τα μόρια BPDC, HPDC, PDC και TPDC εμφανίζουν διπλά αλληλοδιεισδυόμενες σκελετικές δομές. Αλληλοδιεισδυόμενη δομή εμφανίζει και το IRMOF-0 που συντέθηκε πρόσφατα, το οποίο έχει σαν οργανική γέφυρα είναι το ακετυλένιο.



*Εικόνα 6 Οικογένεια των υλικών iRMOF 1-16 , τα υλικά αυτά διατηρούν ίδια την δευτεροταγή δομική μονάδα  $Zn_4O(CO_2)_6$  αλλάζοντας μόνο τις οργανικές γέφυρες που αποτελούν τις πρωτοταγής δομικές μονάδες*

### 1.3 ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΤΥΠΟΥ ZIF

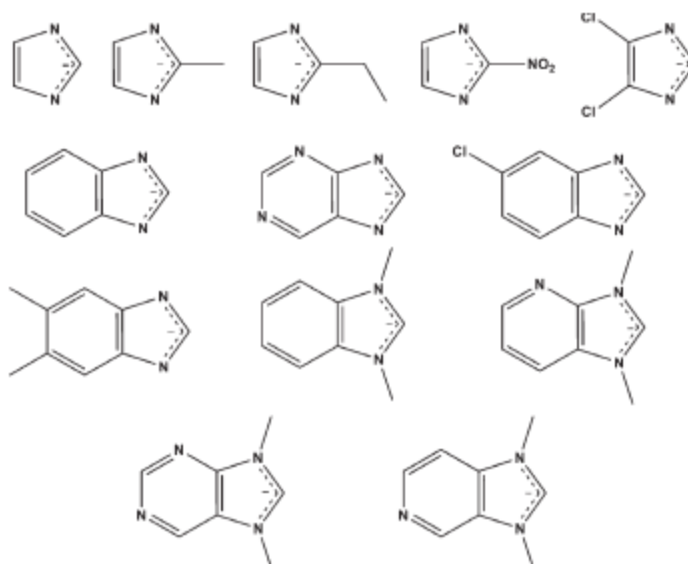
Το ιμιδαζόλιο (ImH) θεωρείται τις περισσότερες φορές ως βάση αλλά στην πραγματικότητα έχει αμφοτερική φύση και ενώσεις με Cu, Zn και Co είναι γνωστές χρόνια αλλά ήταν μη πορώδες δομές και με υψηλή πυκνότητα. Οι ενώσεις M-Im-M έχουν μεγάλη γωνία ( $145^\circ$ ) και πολύ κοντά με αυτή των πυριτικών, συνεπώς γεννήθηκε η ιδέα πως με την χρήση τετραεδρικών μετάλλων M μπορεί να υπάρξει κρυσταλική πορώδη δομή.



Εικόνα 7 Σύγκριση γωνίας των ZIF με την γωνία των ζεόλιθων

Τα ZIF ή Zeolitic Imidazole Frameworks είναι μια κατηγορία των μέταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών τα οποία έχουν παρόμοια τοπολογία και δομή με τους ζεόλιθους<sup>[8][9]</sup>, υπάρχουν όμως μερικές δομές που δεν είναι γνωστές με παραδοσιακές δομές ζεόλιθων<sup>[10]</sup>.

Τα ZIFs μπορούν να έχουν πόρους που φέρουν μεγάλο εύρος από λειτουργικές ομάδες λόγω τον μεγάλο αριθμό υποκατεστημένων δομών ιμιδαζολίων που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση των ZIFs



Εικόνα 8 Διάφορες ιμιδαζολικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση των ZIF's

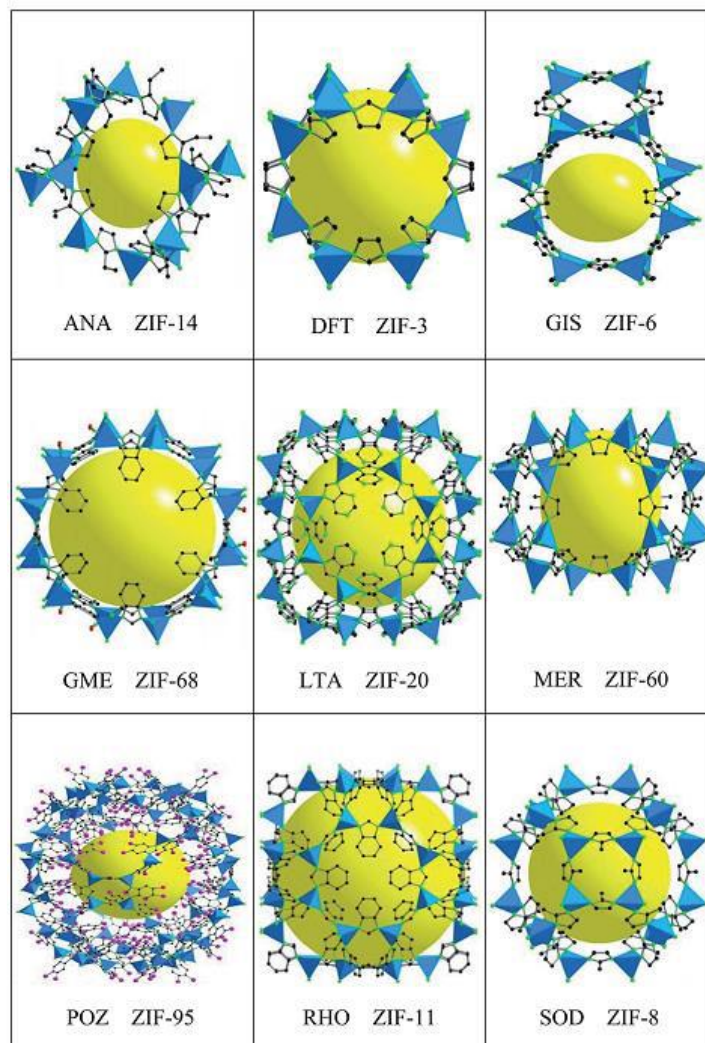
Τα ZIF έχουν ταυτόχρονα χαρακτηριστικά και από τα MOF και από τους ζεόλιθους, οι ιδιότητες τους συνδυάζουν τα προτερήματα και των δύο δηλαδή<sup>[11]-[13]</sup>:

- Πολύ μεγάλη επιφάνεια
- Μονοτροπικούς πόρους
- Υψηλή κρυσταλλικότητα
- Πληθώρα λειτουργίες
- Εξαιρετική θερμική σταθερότητα
- Εξαιρετική χημική σταθερότητα

Εξαιτίας των παραπάνω χαρακτηριστικών τα ZIFs έχουν τις εξής εφαρμογές<sup>[14]-[17]</sup>:

- ❖ Κατάλυση
- ❖ Διαχωρισμό και αποθήκευση αερίων

Χαρακτηριστικά παραδείγματα υλικών ZIF φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 9 Κρυσταλικές δομές ZIF [18]

Το υψηλό πορώδες, η χημική και θερμική σταθερότητα τους και το μεγάλο εύρος από λειτουργικές ομάδες που είναι διαθέσιμες ως οργανικές γέφυρες τα καθιστά ελπιδοφόρα υλικά για αποθήκευση υδρογόνου.<sup>[19]</sup>

Ο Morris και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν την πρώτη συνδυαστική πειραματική και υπολογιστική μελέτη σχετικά με την επίδραση της τοπολογίας τεσσάρων ZIFs (ZIF-7, ZIF-11, ZIF-93, και ZIF-94) στη συνολική πρόσληψη CO<sub>2</sub> ως συνάρτηση της πίεσης. Τα ZIF-7 και ZIF-94 διαθέτουν τοπολογία sod, ενώ, τα ZIF-11 και ZIF-93, τοπολογία rhο και μεγαλύτερο μέγεθος πόρων σε σχέση με τα πρώτα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα μικρότερου πόρου ZIF (ZIF-7 και ZIF-94) έδωσαν μεγαλύτερη προσρόφηση από τα αντίστοιχά ZIF-11 και ZIF-93 σε χαμηλές πιέσεις (bar<1), ωστόσο, οι δομές μεγαλύτερου πόρου είχαν σημαντικά υψηλότερη προσρόφηση σε υψηλότερες πιέσεις.<sup>[20]</sup>

## 1.4 Το κόστος των Μέταλλο-Οργανικών Πολυμερών Συναρμογής (Metal-Organic Frameworks, MOF)

Στην έρευνα μας λοιπόν αρχικά φτιάχτηκε ένας κατάλογος με τα μέταλλο-οργανικά πολυμερή. Η συγκέντρωσή τους δεν έγινε με κάποια συγκεκριμένα κριτήρια αλλά εντελώς τυχαία. Αφού λοιπόν φτιάξαμε τον πίνακα με το σύνολο των MOFs, ZIFs και των IRMOFs, στον οποίο περιείχε στο σύνολο 206 μέταλλο-οργανικά πολυμερή, ξεκίνησε η βασική δουλειά για να υπολογιστεί το κόστος για την παρασκευή τους του καθένα ξεχωριστά ανάλογα με τα υλικά που απαιτούνται.

Έγινε λοιπόν εντοπισμός για την λήψη δημοσιεύσεων για την τα υλικά που είναι κατασκευασμένο το καθένα MOF. Από τις πρώτες δημοσιεύσεις παρατηρήσαμε λοιπόν τον τρόπο για την δημιουργία τους. Κάθε μέταλλο-οργανικό πολυμερές έχει στην πρωτοταγή του ομάδα ένα άλας και στην δευτεροταγή του ομάδα ένα οργανικό μόριο το οποίο είναι πάντα ένα οξύ. Συνήθως η πλειοψηφία των δημοσιεύσεων ήταν γραμμένες για κάθε υλικό MOF ξεχωριστά, γι' αυτό το λόγο εντοπίσαμε το πιο σωστό άλας για το καθένα μέσω των δημοσιεύσεων. Βρίσκοντας λοιπόν τα βασικά υλικά για την παρασκευή των υλικών ερευνήθηκε το κόστος ανά γραμμάριο του καθενός και στην συνέχεια έγινε υπολογισμός του κόστους παρασκευής για το κάθε μέταλλο-οργανικό πολυμερές μας.

Στη συνέχεια βλέπουμε το συνολικό διάγραμμα του κόστους όλων των μέταλλο-οργανικών πολυμερών που μελετήσαμε.



Παρατηρούμε μια ομοιομορφία στις τιμές των MOFs, IRMOFs, MIL και ZIFs. Βλέπουμε ότι υπάρχει ποικιλία στις τιμές ανά κατηγορία, δηλαδή από χαμηλές τιμές ως και πολύ υψηλές ανάλογα με τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του κάθε υλικού.

Σε πολλές των περιπτώσεων το κόστος τους είναι ιδιαίτερα ψηλό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το ZIF-7 το οποίο σύμφωνα με την έρευνα μας κοστολογείται 3497805,98 €/mole. Το ZIF-7 αποτελείται από Zinc nitrate hydrate 890 €/mole (sigma-aldrich) και BIM 3496915,80 €/mole (sigma-aldrich). Υπάρχουν βέβαια και υλικά σύμφωνα με την έρευνα μας τα οποία έχουν χαμηλό κόστος όπως για παράδειγμα το MIL-79 το οποίο αποτελείται από 2,6-dimethylpyridine και Iron(III) chloride και κοστίζει 12,72 €/mole (sigma-aldrich).

Η μεγάλη διασπορά που παρατηρήθηκε στο διάγραμμα εκτιμήθηκε μήπως σχετίζεται με κάποια δομικά χαρακτηριστικά και το κόστος σύνθεσης τους, τα οποία υπολογίσαμε στην συνέχεια της έρευνας μας με σκοπό να γίνει κάποια συσχέτιση της τιμής του κόστους των υλικών και των ιδιοτήτων τους.

Στο μέλλον, μπορούμε να βελτιώσουμε τον ελεύθερο όγκο, την επιφάνεια επαφής, την επιλεκτικότητα και την ικανότητα προσρόφησης των MOF. Θα πρέπει να μειωθεί η τιμή της σύνθεσης των MOFs σε κλίμακα της βιομηχανίας για τη μαζική ανάπτυξη τους. Προκειμένου τα MOFs να χρησιμοποιηθούν στο κομμάτι της εναλλακτικής ενέργειας έχουμε ακόμη να διανύσουμε πολύ δρόμο ούτως ώστε να γίνει συμφέρουσα η χρήση τους.

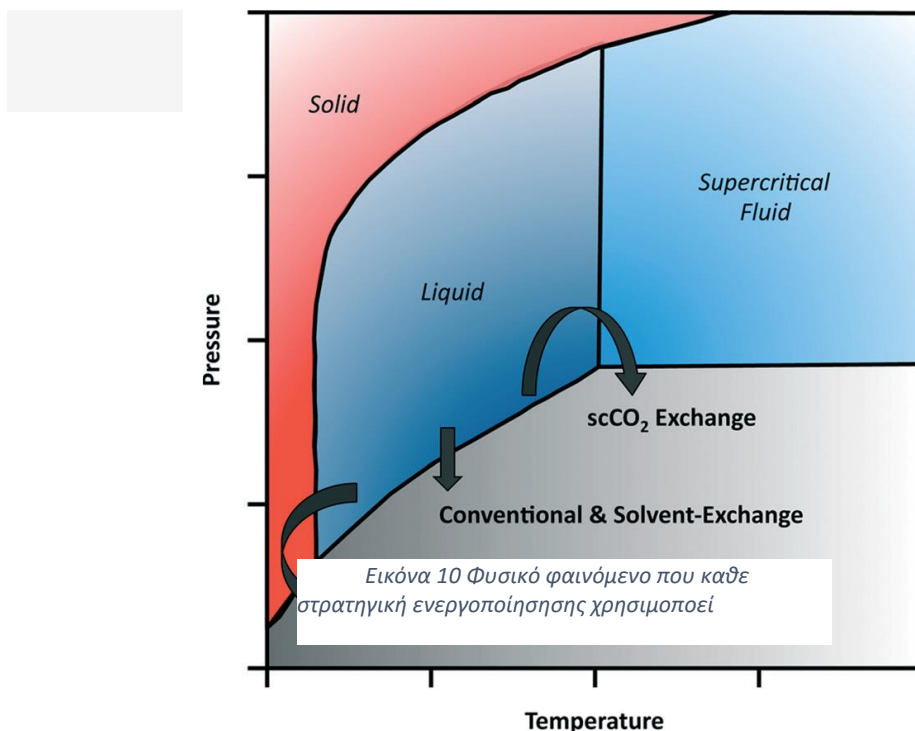
Το κόστος όλων των υλικών για την παρασκευή των MOFs τα υπολογίσαμε μέσω της βάσης δεδομένων Sigma-Aldrich εκτός μερικών εξαιρέσεων που έγιναν μέσω της Alpha. Με την βοήθεια των δύων αυτών ιστοσελίδων βρήκαμε τα κόστη όλων των υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή κάποιου MOF-IRMOF ή ZIF. Με την βοήθεια του προγράμματος Microsoft excel περάσαμε για κάθε στοιχείο την τιμή του ανά γραμμάριο και έπειτα υπολογίσαμε το κόστος κάθε υλικού ανά mol,

Πέρα όμως από την τιμή που καθορίζετε από τα υλικά που χρησιμοποιήσαμε, υπάρχουν κι άλλα σημαντικά στοιχεία που δεν λάβαμε υπόψη μας. Αυτά είναι ο διαλύτης (Activation), η απόδοση (return), το Post synthetic και η αγορά μικρών ποσοτήτων υλικών, αναλυτικά ακολουθεί περιγραφή για το καθένα.

#### – ΔΙΑΛΥΤΗΣ (Activation)

Το τελικό βήμα για την δημιουργία ενός MOF είναι ο διαλύτης και η απομάκρυνση του από το MOF χωρίς να θέτει σε κίνδυνο την δομική ακεραιότητα του υλικού. Αυτό δυσκολεύει όταν οι κοιλότητες γεμίζουν με διαλύτες που έχουν υψηλό σημείο βρασμού, όπως το DMF και το DEF που απαιτούνται για την σύνθεση ενός MOF. Παρόλα αυτά εμείς στην έρευνα μας δεν ασχοληθήκαμε με το είδος και το κόστος των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία των MOF που μελετήσαμε.

Οι στρατηγικές για την αφαίρεση (activating) από τα MOF και την αύξηση του πορώδους είναι οι εξής: α) συμβατική θέρμανση και κενό (conventional heating and vacuum) β) διαλύτη – ανταλλαγή (solvent – exchange) γ) supercritical CO<sub>2</sub> processing δ) λυοφιλίωσης (freeze-drying) και ε) χημική επεξεργασία (chemical treatment)



## – ΑΠΟΔΟΣΗ

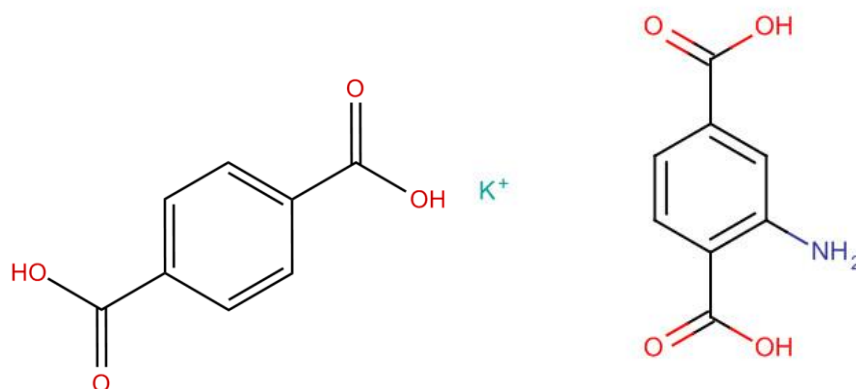
Η απόδοση αντίδρασης, είναι η ποσότητα του προϊόντος που παίρνεται σε μια χημική αντίδραση. Όμως η πραγματική απόδοση είναι πολύ συχνά μικρότερη (η ποσοστιαία απόδοση είναι μικρότερη από 100%) για πολλά αίτια:

- Πολλές αντιδράσεις είναι ατελείς και τα αντιδρώντα δεν μετατρέπονται πλήρως σε προϊόντα. Αν λαμβάνει χώρα η αντίστροφη αντίδραση, η τελική κατάσταση περιέχει τα αντιδρώντα και τα προϊόντα σε μια κατάσταση χημικής ισορροπίας.
- Δύο ή περισσότερες αντιδράσεις μπορεί να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, έτσι ώστε κάποιο αντιδρόν να μετατρέπεται σε ανεπιθύμητα παραπροϊόντα.
- Απώλειες συμβαίνουν κατά τον διαχωρισμό και καθαρισμό του επιθυμητού προϊόντος από το μείγμα της αντίδρασης.

Για τους λόγους αυτούς και επειδή σε κάθε αντίδραση ακόμη και ίδιων ακόμη υλικών η απόδοση αλλάζει, δεν την λάβαμε υπόψη για τον υπολογισμό του κόστους και την ορίσαμε ίση με την μονάδα δηλαδή την απόλυτη απόδοση. Να σημειωθεί ότι άλλος ένας σημαντικός λόγος είναι η αναφορά στη βιβλιογραφία της απόδοσης για την πλειοψηφία των Μεταλλο-οργανικών Πολυμερών Συναρμογής



– Μετασυνθετική τροποποίηση



Μια άλλη παράμετρο που δεν έχει ληφθεί υπόψη στην κοστολόγηση για την παρασκευή του κάθε MOF είναι η σύνθεση από τα βασικά υλικά και η αναλογία που χρησιμοποιήσαμε για την παρασκευή του. Τα δυο βασικά στοιχεία για την δημιουργία και παρασκευή ενός MOF-ZIF-IRMOF είναι το βασικό άλας μετάλλου (metal source) και το συνδετικό οργανικό υλικό (linker).

Στην ερευνά μας βρήκαμε για κάθε MOF την σύνθεση του από τα δυο αυτά βασικά συστατικά προκειμένου να υπολογίσουμε το κόστος αλλά δεν υπολογίσαμε την αναλογία του κάθε υλικού λόγω έλλειψης δημοσιεύσεων.

– Μεγάλες ποσότητες

Όπως αναφέρθηκε στη προηγούμενη παράγραφο ένα MOF αποτελείται από το οργανικό μόριο και το άλας. Ο υπολογισμός της τιμής κόστους για το καθένα από αυτά έγινε μέσω των ιστοσελίδων δυο μεγάλων εταιριών, της Sigma-Aldrich Chemie GmbH που βρίσκεται στο Taufkirchen της Γερμανίας και την Alfa Aesar που βρίσκεται στις ΗΠΑ. Αυτές οι δύο εταιρίες παρέχουν όμως μικρές ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιούνται καθώς προορίζονται για πειραματικές μελέτες και όχι για την βιομηχανία και τα μεγάλα εργοστάσια που χρησιμοποιούν τα υλικά. Υπάρχουν λοιπόν κάποιες εταιρίες στην Ινδία και τη Κίνα που παράγουν τα συγκεκριμένα υλικά καθαρά για βιομηχανικούς σκοπούς και παρέχονται σε μεγάλες ποσότητες. Συνεπώς όσο πιο μεγάλες ποσότητες αγοράζεις τόσο πιο οικονομικά θα είναι. Αυτός είναι λοιπόν άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει τον υπολογισμό του κόστους κάθε MOF.

Οι τέσσερις αυτοί παράγοντες που δεν λάβαμε υπόψη μας έγινε προσπάθεια να υπολογιστούν αλλά δεν θα μπορούσε να βγάλουν ασφαλές αποτέλεσμα εφόσον δεν είχαμε πληροφορίες από την βιβλιογραφία σχετικά με την δημιουργία του κάθε MOF. Επειδή λοιπόν οι συγκεκριμένοι παράγοντες δεν είναι σταθεροί και μπορεί να αλλάξουν δεν τους λάβαμε υπόψη διότι δεν επηρεάζουν την μελλοντική έρευνα μας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Η υπολογιστική χημεία είναι ένας κλάδος της Χημείας που σαν στόχο έχει την επίλυση χημικών προβλημάτων μέσω προσομοιώσεων σε υπολογιστές κάνοντας χρήση διάφορες μεθόδους τις θεωρητικής χημείας που έχουν υλοποιηθεί σε πακέτα υπολογιστικών προγραμμάτων. Για την προσομοίωση μοριακών συστημάτων υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες υπολογιστικών προσεγγίσεων.

### 1) ΕΜΠΕΙΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ (ΜΟΡΙΑΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ-ΔΥΝΑΜΙΚΗ)

Σε αυτή την κατηγορία μεθόδων χρησιμοποιούνται ορισμένοι εμπειρικοί κανόνες για να υπολογιστεί η ενέργεια και η δομή των μορίων. Τέτοιοι κανόνες είναι απλά δυναμικά αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων, όπως δυναμικά που περιγράφουν την έκταση δεσμών, τις κάμψεις γωνιών, ηλεκτροστατικές έλξεις, αλληλεπιδράσεις van der Waals κ.α. Τα δυναμικά αυτά μπορούν να περιγράψουν ομοιοπολικούς και μη ομοιοπολικούς δεσμούς. Είναι προσομοιώσεις εύχρηστες και γρήγορες σε σχέση με της κβαντομηχανικές μεθόδους ενώ βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι η ακρίβεια των υπολογισμών εξαρτάται από τις παραμέτρους που χρησιμοποιούν.

### 2) ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΒΑΝΤΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

Σε αυτές τις μεθόδους λαμβάνεται υπόψη η ηλεκτρονιακή δομή των μορίων στην λύση της εξίσωσης Schrödinger για όλα τα ηλεκτρόνια των πυρήνων. Για την χρήση αυτών των μοντέλων απαιτούνται μεγαλύτερες απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ σε σχέση με την μοριακή δυναμική. Οι μέθοδοι αυτοί μπορούν να υποδιαιρεθούν σε δύο κατηγορίες:

- a. Ημι-Εμπειρικές Μέθοδοι (Semi-Empirical Methods)
- b. Μέθοδοι από "Πρώτες Αρχές" (Ab-initio Methods)

## 2.1 Μέθοδος Μοριακών προσομοιώσεων Monte Carlo.

Για να μελετήσουμε τις ιδιότητες μοριακών συστημάτων που απαρτίζονται από χιλιάδες άτομα, ιδανική μέθοδος είναι των μοριακών προσομοιώσεων. Τέτοιες μέθοδοι χρησιμοποιούν δεδομένα που έχουν εξαχθεί από υπολογισμούς από πρώτες αρχές σε μεμονωμένα μέρη των μοριακών συστημάτων που μας ενδιαφέρει και εξάγοντας από αυτές μακροσκοπικές ιδιότητες των συστημάτων αυτών. Οι μοριακές προσομοιώσεις χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη προσροφητικών ιδιοτήτων απλών αερίων σε θεωρητικά αλλά και υπαρκτά υλικά, γι' αυτό αυτές οι μέθοδοι είναι πολύ χρήσιμα εργαλεία για την κατανόηση των προσροφητικών ικανοτήτων σκελετικών πορωδών υλικών και πως επηρεάζονται από φυσικοχημικά και δομικά τους χαρακτηριστικά, όπως της ειδικής επιφάνειας, τον όγκο, το μέγεθος και του σχήματος των πόρων της δομής. Κατανοώντας τον ρόλο που συντελεί το καθένα χαρακτηριστικό της δομής στην προσροφητική ικανότητα αερίων μας επιτρέπει να πάρουμε συμπεράσματα για την τελειότητα συνθετικών και προτεινόμενων υλικών, όπως επίσης και την επιλογή της καταλληλότερης στρατηγικής για την βελτίωση των προσροφητικών ικανοτήτων των υλικών αυτών. Βασική μέθοδος μοριακών προσομοιώσεων για την μελέτη προσρόφησης αερίων που χρησιμοποιείται ευρέως είναι η Grand Canonical Monte Carlo (GCMC), που αποτελεί ένα από τα στατιστικά σύνολα που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις Monte Carlo.

Η μέθοδος Monte Carlo αναπτύχθηκε από τους von Neumann, Ulam και Metropolis, στο τέλος του 2ου Παγκοσμίου πολέμου, προκειμένου να εξετάσουν το φαινόμενο σκέδασης και απορρόφησης νετρονίων σε σχάσιμα υλικά. Το όνομα προέρχεται από την ομώνυμη πόλη, καθώς η μέθοδος στηρίζεται στη χρήση τυχαίων αριθμών. Οι δημιουργοί της μεθόδου, διαπίστωσαν ότι αιτιοκρατικά μαθηματικά προβλήματα, μπορούν να αντιμετωπιστούν με την χρήση στοχαστικής δειγματοληψίας από ανάλογο σύνολο πιθανοτήτων. [21]

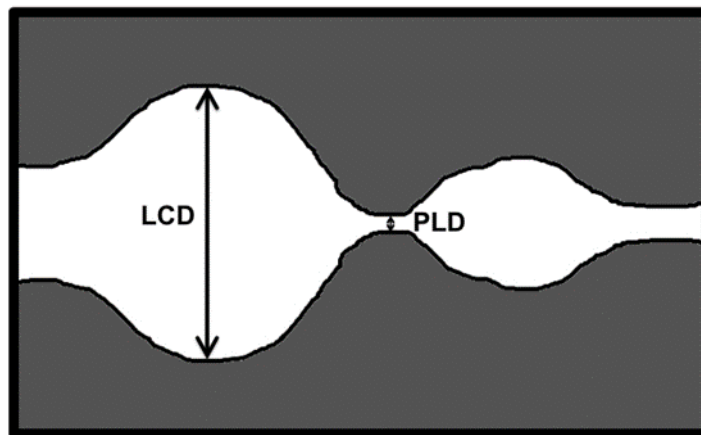
Οι προσομοιώσεις Monte Carlo χρησιμοποιούν ένα στατιστικό σύνολο κατά το οποίο το χημικό δυναμικό  $\mu$ , ο όγκος του συστήματος  $V$  και η θερμοκρασία  $T$  παραμένουν σταθερά (στατιστικό σύνολο  $(\mu, V, T)$ ), επιτρέποντας το συνολικό αριθμό των σωματιδίων  $N$  να μεταβάλλεται. Η δυνατότητα του αριθμού  $N$  να μεταβάλλεται κάνει χρήσιμη τη μέθοδο στον προσδιορισμό των προσροφητικών ικανοτήτων ενός συγκεκριμένου αερίου σε ένα συγκεκριμένο μέσο, αρκεί να γνωρίζουμε το χημικό δυναμικό για την επιθυμητή θερμοκρασία  $T$  και την επιθυμητή πίεση  $P$ .

Τα δεδομένα που είναι απαραίτητα για να πραγματοποιηθεί μια προσομοίωση ενός συστήματος με GCMC είναι η μοριακή δομή τόσο του προσροφούμενου σωματιδίου όσο και του υλικού στο οποίο προσροφάται και το δυναμικό που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων. Στην περίπτωση που έχουμε καλά καθορισμένη κρυσταλλική δομή, το μοριακό μοντέλο που χρησιμοποιείται μπορεί να προέλθει κατευθείαν από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα που είναι διαθέσιμα για τη δομή. Η μοριακή δομή που μοντελοποιεί το πορώδες υλικό θεωρείται ως άκαμπτη (οι συντεταγμένες των ατόμων που την αποτελούν είναι αμετάβλητες) και δεν πραγματοποιείται κανένας υπολογισμός για ζεύγη ατόμων που σχηματίζουν την

δομή του. Για την αποφυγή συνοριακών ή επιφανειακών φαινομένων και για να μπορούν οι υπολογισμοί να είναι έγκυροι σε μια εκτεταμένη μορφή του κρυσταλλικού πλέγματος, στις προσομοιώσεις τέτοιων υλικών χρησιμοποιούνται περιοδικές συνοριακές συνθήκες έτσι ώστε οι προσομοιώσεις να αντιστοιχούν σε προσομοιώσεις σε άπειρο κρυσταλλικό δίκτυο.

## 2.2 Μέγεθος πόρων των Μεταλλό-οργανικών Πολυμερών Συναρμογής

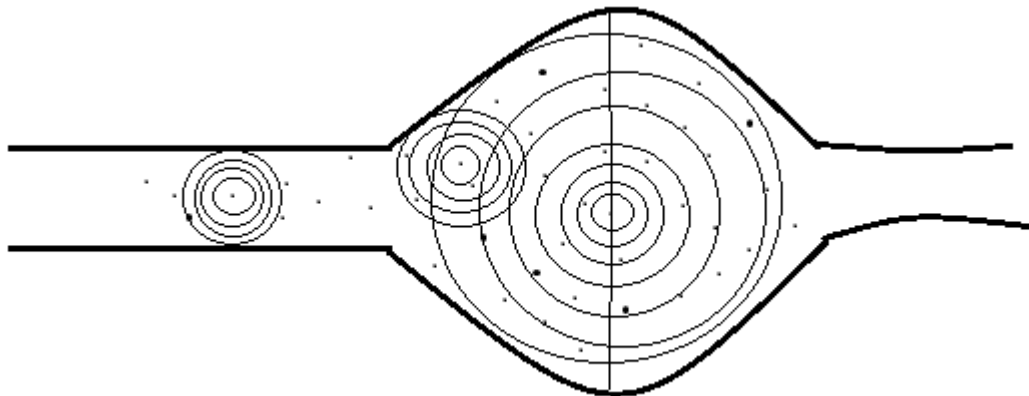
Η μεγαλύτερη διάμετρο κοιλότητας (Large Cavity Diameter) του υλικού είναι η διάμετρος της μεγαλύτερης σφαίρας που μπορεί να εισαχθεί εντός του πορώδους υλικού χωρίς να επικαλύψει οποιοδήποτε από τα άτομα του υλικού. Η διάμετρος μικρότερου πόρου (Pure Limiting Diameter), είναι η διάμετρος της μεγαλύτερης σφαίρας που μπορεί να διαχυθεί μέσω των πόρων διασχίζοντας και τα στενότερα περάσματα του υλικού χωρίς να αλληλεπικαλύπτει τα άτομα (εικόνα 13).



Εικόνα 11 Απεικόνιση διαμέτρου κοιλότητας

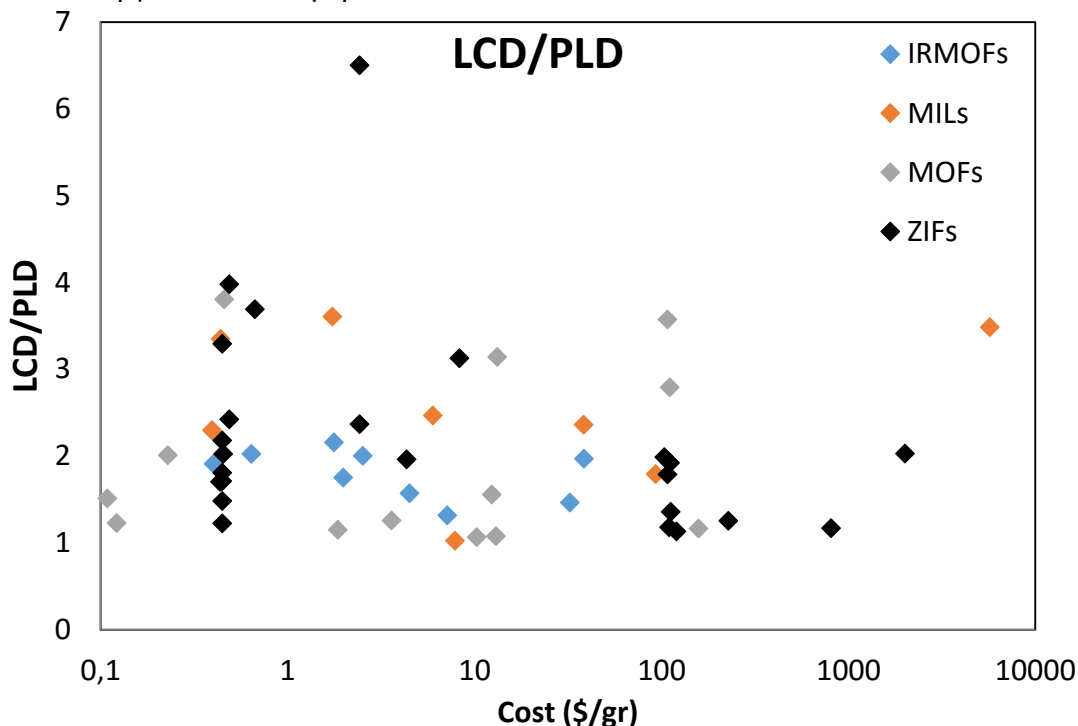
Για να υπολογίσουμε λοιπόν τον λόγο τους, ο οποίος θέλουμε να είναι κοντά στη μονάδα για κάποιο υλικό ούτως ώστε να είναι ιδανικό και έχει παρόμοιες διαμέτρους πόρων πρέπει να γνωρίζουμε και τη μεγαλύτερη διάμετρο και την μικρότερη. Για οποιονδήποτε υπολογισμό χρειαζόμαστε το  $\sigma$  δηλαδή το πόσο μεγάλο είναι το μόριο μας, με το δυναμικό Lennard-Jones.

Ο υπολογισμός της απόστασης έγινε με την μέθοδο του grid points devalue spheres όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 12 Απόσταση πόρων από το υλικό.

Παρακάτω ακολουθεί το διάγραμμα αναλογίας PLD/LCD σε σχέση με το κόστος των μεταλλο-οργανικών πολυμερών.



Ιδανικά υλικά σχετικά με την προσροφητική ικανότητα τους σύμφωνα με το διάγραμμα μας είναι τα MOFs και ορισμένα ZIFs. Στόχος μας για κάθε μεταλλο-οργανικό πολυμερή ο λόγος LCD και PLD να είναι κοντά στη μονάδα, διότι έτσι ο μικρός και ο μεγάλος πόρος του υλικού μπορεί να δεχτεί όμοιες σφαίρες σχετικά με το μέγεθος τους. Οι συγκεκριμένες κατηγορίες έχουν αρκετά υλικά τα οποία έχουν πολύ χαμηλή τιμή και βρίσκονται στην κατηγορία που προαναφέρθηκε. Σε μια ενδιάμεση κατάσταση βρίσκονται τα IRMOF ενώ τα MIL είναι σε πολύ μεγάλη απόσταση από τα ζητούμενα αποτελέσματα μας.

## 2.3 Ελεύθερος όγκος νανοδομής-Voide volume

Κενός όγκος είναι ο λόγος τιμής του πραγματικού ελεύθερου όγκου του υλικού προς το συνολικό όγκο. Το κλάσμα όγκου  $V_{\text{free}}$  ή Void Volume δίνεται από την αναλογία του κενού όγκου προς το υλικό και υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$V^g = \frac{\frac{1}{m} \int \exp(-V(r))}{K_B T} dr$$

Όπου  $V$  είναι η αλληλεπίδραση υγρού προσροφητικού ενός ατόμου ηλίου He, ενώ όπου  $m$  είναι η μάζα του προσροφητικού και  $T$  η θερμοκρασία. Με το συνολικό όγκο της κυψελίδας προσομοίωσης του πορώδους υλικού  $\rho_{\text{free}}$  που ορίζεται ως το void volume/mass του προσροφητικού και η κρυσταλλική πυκνότητα  $\rho_{\text{crys}}$

Από τη βιβλιογραφία ένα πορώδες υλικό θεωρείται κατάλληλο για απορρόφηση ή διαχωρισμό ελαφρών μορίων αν έχει τις κατάλληλες ιδιότητες. Οι ιδιότητες που χρειάζονται είναι οι εξής:

- Υψηλή προσβάσιμη περιοχή της επιφάνειας  $S_{\text{acc}}$
- Υψηλό ελεύθερο όγκο  $V_{\text{free}}$
- Χαμηλής πυκνότητας προσροφητικό πλαίσιο  $P_{\text{crys}}$
- Ισχυρή ενεργητική αλληλεπίδραση με το προσροφημένο άζωτο (μπορεί να χαρακτηρίζεται από ισοστέρικη θερμότητα προσρόφησης σε χαμηλό φορτίο  $Q_{\text{st}}$ )

Βέλτιστη διάμετρος πόρου είναι η ενέργεια που θα έχει το πρώτο μόριο του αερίου που μας ενδιαφέρει όταν απορροφηθεί από την επιφάνεια στο πιο ευνοϊκό σημείο.

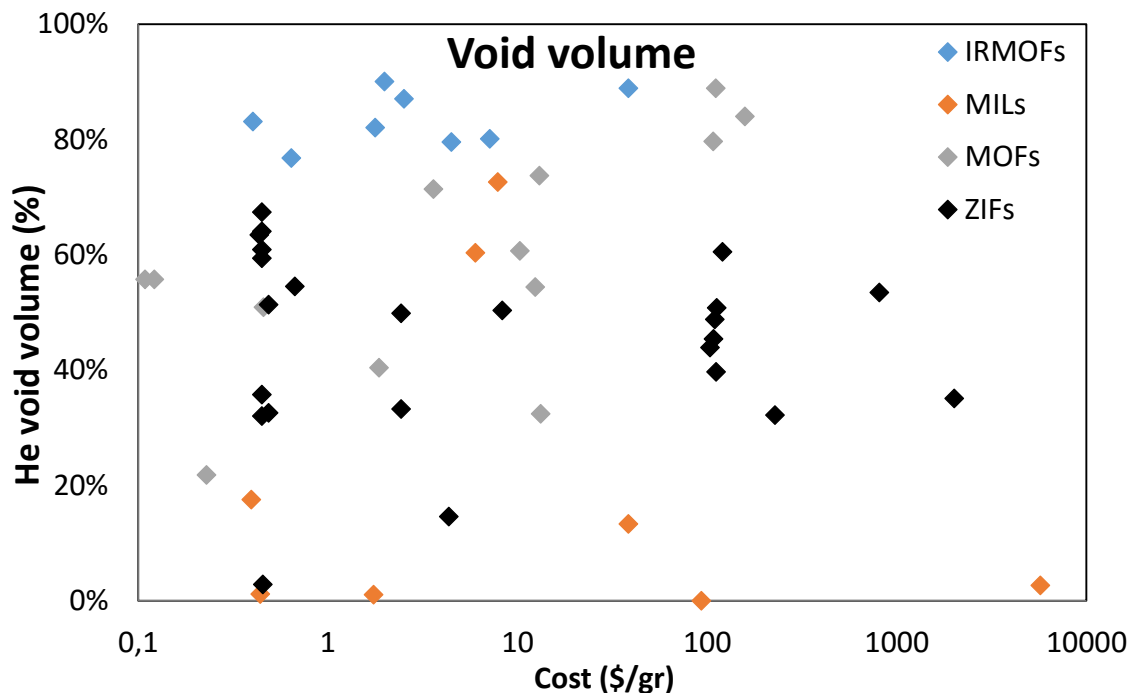
Συμπερασματικά το ιδανικό υλικό θε πρέπει να έχει

- Μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας
- Υψηλό ελεύθερο όγκο
- Χαμηλής πυκνότητας πλαίσιο
- Υψηλή ενεργειακή αλληλεπίδραση με μεθάνιο

Τέλος αν αλλάξουμε το μέγεθος των πόρων για να βελτιωθεί μια από αυτές τις ιδιότητες του υλικού, είναι πολύ πιθανό να επηρεάσει και άλλα με πολύπλοκο τρόπο.

Ο υπολογισμός του ελεύθερου όγκου για τα MOF που μελετήσαμε έγινε με την τακτική των grid points not overlapping. +++++. Και είναι ο λόγος των grid points not overlapping προς το total grid point. Χρειαστήκαμε για τον υπολογισμό μας το  $\sigma$  δηλαδή το πόσο μεγάλο είναι το μεταλλο-οργανικό πολυμερές το οποίο βρήκαμε από το Universal Force Field (UFF)

Μελετήσαμε το void volume ορισμένων μεταλλο-οργανικών πολυμερών λόγω έλλειψης των αρχείων CIF στη παγκόσμια βιβλιογραφία. Οι περισσότερες δημοσιεύσεις δεν μας παρείχαν την κρυσταλλική δομή ή είχαν σημαντικά λάθη, έτσι σε όσες περιπτώσεις ήταν εφικτό βρήκαμε μόνοι μας ενώ σε κάποια από υπόλοιπα δημιουργήσαμε μόνοι μας, το πρόγραμμα που χρησιμοποιήσαμε για να δημιουργήσουμε τα αρχεία CIF των μέταλλο-οργανικών πολυμερών ονομάζεται Materials Studio. Ανακτώντας λοιπόν αυτές τις πληροφορίες καταφέραμε να δημιουργήσουμε κάποια διαγράμματα πολύ βασικά για την έρευνα μας.



Στο παραπάνω διάγραμμα του Void Volume λοιπόν βλέπουμε την γραφική αναπαράσταση όσων μεταλλό-οργανικών πολυμερών βρήκαμε τα αρχεία CIF. Παρατηρούμε λοιπόν για κάθε MOF την αναλογία κόστους ανα γραμμάριο με το void volume του (%). Αναλύοντας το διάγραμμα βλέπουμε ότι τα ιδανικότερα υλικά από άποψη τιμής / γραμμάριο και απόδοσης του void volume είναι τα IRMOF, τα οποία έχουν πολύ υψηλό void volume το οποίο σημαίνει ότι έχουν μικρούς πόρους. Από άποψη τιμής τα IRMOF είναι σε χαμηλές τιμές έως ενδιάμεσες. Αμέσως επόμενα είναι τα MOFs και τα ZIFs τα οποία είναι σε μια ενδιάμεση κατάσταση. Ενώ τα χειρότερα υλικά από στο συγκεκριμένο διάγραμμα είναι τα MIL τα οποία έχουν μηδενικό ποσοστό Void Volum.

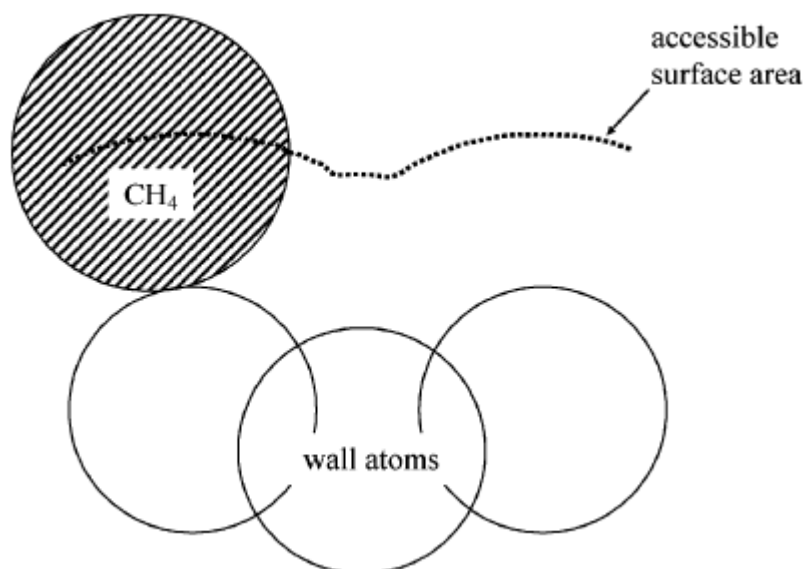


## 2.4 Επιφάνεια επαφής-Surface Area

Η επιφάνεια επαφής είναι σημαντική στη χημική κινητική και απορρόφηση. Η αύξηση της επιφάνειας μιας ουσίας γενικά αυξάνει το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης και την απορρόφηση. Επίσης όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια τόσο πιο γρήγορα μπορεί να απορροφηθεί η ουσία.

Για να χαρακτηριστεί η δομή των διάφορων προσροφητικών, υπολογίζουμε το εμβαδό επιφάνειας και την κατανομή του μεγέθους των πόρων

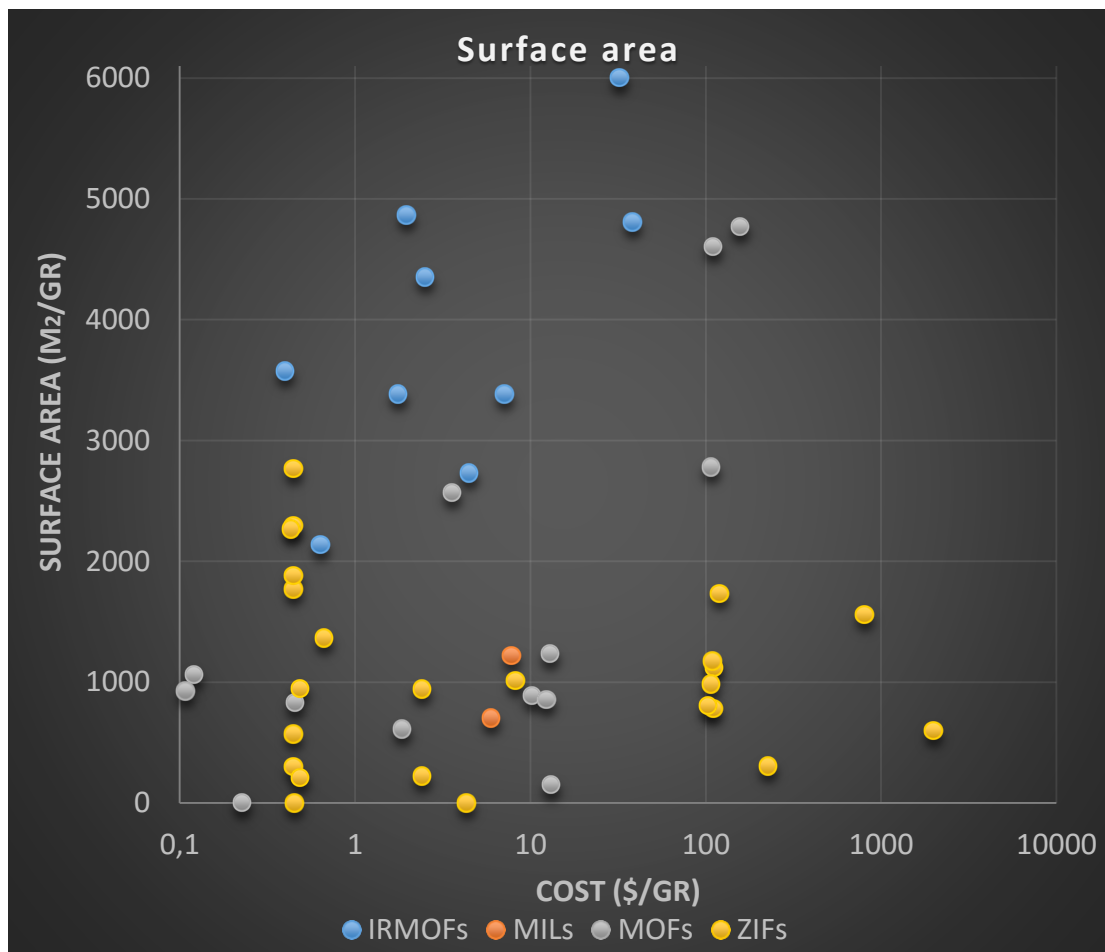
Χρησιμοποιώντας μια απλή προσομοίωση Monte Carlo παίρνουμε την επιφάνεια προσιτή σε μόρια αζώτου.  $S_{aac}$ , που ορίζεται από τα κέντρα των μορίων μεθανίου κύλισης στην επιφάνεια (εικόνας 14). Η επιφάνεια εξαρτάται από το μέγεθος του μορίου ανιχνευτή ( αζωτο συνήθως όπως και στην περίπτωση μας) και δεν είναι ακριβώς ισοδύναμη με την πειραματική τιμή χρησιμοποιώντας αζωτο.



Εικόνα 13 Ορισμός της προσιτής επιφάνειας

Σ' ένα δοκιμαστικό μόριο λοιπό τσουλάμε-κάνουμε roll πάνω στην επιφάνεια του, και η επιφάνεια του κέντρου του που διαγράφεται είναι η επιφάνεια επαφής. Και σε αυτή την περίπτωση χρειαζόμαστε το  $\sigma$  το οποίο βρήκαμε από το UFF.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται το διάγραμμα surface area σε σύγκριση με το κόστος. Όπως προαναφέρθηκε στη έρευνα μας στόχος μας είναι η μεγάλη επιφάνεια επαφής να είναι όσο γίνεται μεγαλύτερη.



## 2.5 Συντελεστής Henry Constant & Επιλεκτικότητα υλικών

Συντελεστής Henry είναι, στο όριο της μηδενικής πίεσης η ποσότητα που απορροφάται από ένα αέριο είναι ανάλογη της πίεσης. Η σταθερά αναλογίας είναι ο συντελεστής Henry. Για να γίνει υπολογισμός του συντελεστή Henry, βάζουμε ένα μόριο που θέλουμε σε μια συγκεκριμένη θέση και μετράμε μια συγκεκριμένη ενέργεια, έπειτα βάζουμε σε πολλές διαφορετικές θέσης ένα μόριο του ρευστού και μετράμε την ενέργεια σε κάθε θέση και από μία σχέση παίρνουμε τον συντελεστή HENRY. ++++

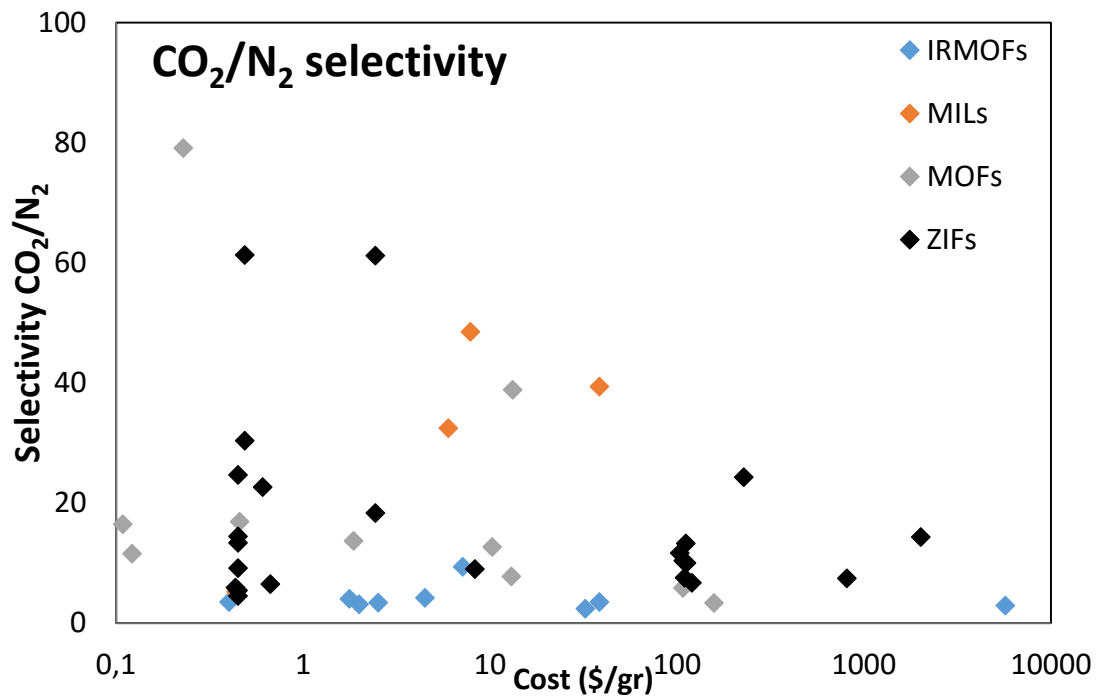
Η επιλεκτικότητα των υλικών ισούται με το λόγο των σταθερών Henry Constant για κάθε αέριο σύμφωνα με την IST θεωρία.

Ακολουθεί το διάγραμμα επιλεκτικότητας CO<sub>2</sub> ως προς το N<sub>2</sub>. Στόχος μας είναι τα πορώδες υλικά να τραβάνε πολύ διοξείδιο του άνθρακα αλλά όχι άζωτο. Για να υπολογίσουμε την επιλεκτικότητα του διοξειδίου του άνθρακα ως προς το οξυγόνο παίρνουμε τη σχέση  $S = \frac{K_{HenryCO_2}}{K_{HenryN_2}}$ . Για να υπολογίσουμε όμως την K<sub>Henry</sub> για καθένα από τα CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> παίρνουμε πρώτα τα μόρια του ρευστού και υπολογίζουμε την ενέργεια αλληλεπίδρασης με τα MOFs, στη συνέχεια δημιουργούμε ένα πίνακα των θέσεων με τις ενέργειες και μετά υπολογίζεται από την σχέση  $K_H = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{\langle N \rangle}{P}$ .

Η ενέργεια αλληλεπίδρασης υπολογίζεται από το σύνολο του δυναμικού Lennard-Jones και Coulomb.

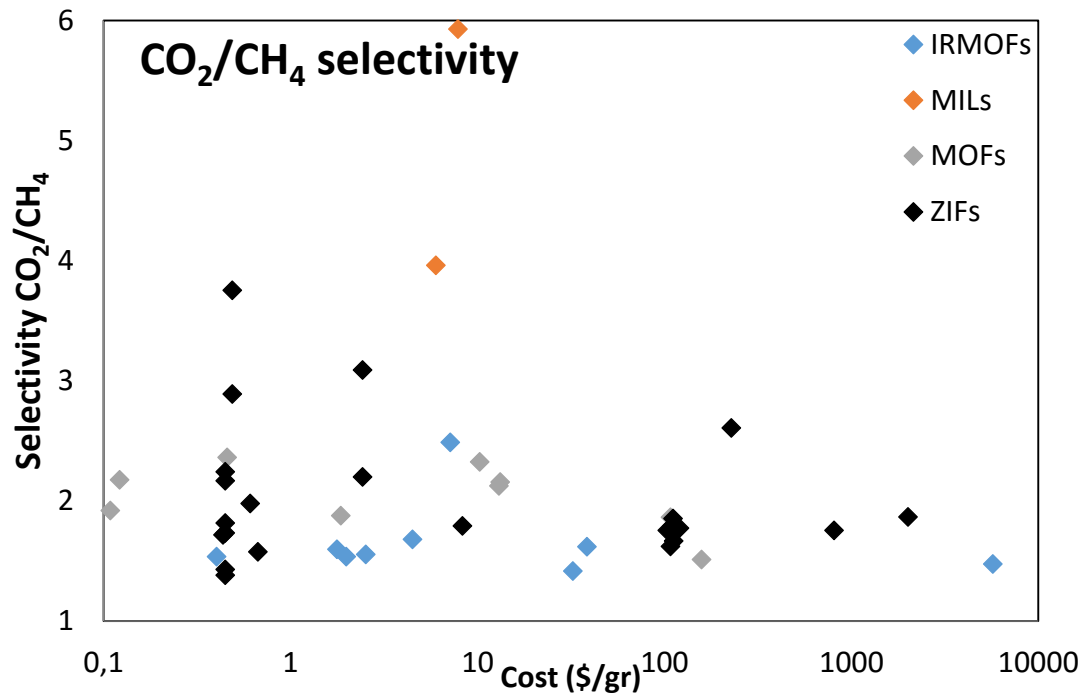
Δυναμικό Lennard-Jones υπολογίζεται από τον τύπο  $U_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$ . Όπου σ είναι το πόσο μεγάλο είναι το μόριο, r η απόσταση και ε όσο πιο μεγάλο τόσο ισχυρότερη αλληλεπίδραση. Το σ και το ε τα πήραμε από το UFF.

Το δυναμικό Coulomb υπολογίζεται από τον τύπο  $U_{coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{r_{ij}}$ . Όπου q<sub>1</sub> το φορτίο των ατόμων των μετάλλο-οργανικών πολυμερών συναρμογής το οποίο υπολογίσαμε από ένα πρόγραμμα του κυρίου Τυλλιανάκη που χρησιμοποιεί την μέθοδο Charge Equilibration (EQeq) και όπου q<sub>2</sub> είναι το άτομο του ρευστού που εξετάζουμε.



Όπως φαίνεται στο διάγραμμα και σε αυτή την κατηγορία τα ZIFs είναι τα ιδανικότερα υλικά σε αντίθεση με τα υπόλοιπα διαγράμματα άλλων ιδιοτήτων. Αυτό συμβαίνει γιατί έχουν μικρούς πόρους και αυτό τα κάνει να μπορούν να λειτουργήσουν ως μοριακή παγίδα σε αντίθεση με τα IRMOF.

Στην συνέχεια ακολουθεί το διάγραμμα επιλεκτικότητας CO<sub>2</sub> ως προς το CH<sub>4</sub>. Κρατάμε το διοξείδιο του άνθρακα αλλά απελευθερώνουμε μεθάνιο. Αυτό χρησιμεύει στη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα στο φυσικό αέριο. Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με παραπάνω.



Όπως φαίνεται στο διάγραμμα και σε αυτή την κατηγορία τα ZIF είναι τα ιδανικότερα υλικά.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Επίλογος

### 3.1 Συμπεράσματα

Όπως προαναφέρθηκε νωρίτερα η συγκεκριμένη εργασία έγινε με σκοπό να μελετηθεί το συνολικό κόστος παρασκευής των μεταλλο-οργανικών πολυμερών και να γίνει κάποιος συσχετισμός σχετικά με τις δομικές τους ιδιότητες. Βρήκαμε λοιπόν την σύνθεση των υλικών από δημοσιεύσεις της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας και φτιάξαμε μια λίστα με το κόστος κάθε μεταλλο-οργανικού πολυμερούς ανα γραμμάριο.

Αρχικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι σε κάθε κατηγορία εκ των MOFs, ZIFs, IRMOF και MIL υπάρχει μεγάλη διασπορά στην τιμή κάτι το οποίο όταν το παρατηρήσαμε σκεφτήκαμε μήπως σχετίζεται με κάποια δομικά χαρακτηριστικά τα οποία τα υπολογίσαμε και τα σχετίσαμε με το κόστος σύνθεση των υλικών μας.

Αυτή η διαδικασία ήταν ιδιαίτερα δύσκολη διότι εκτός από τις παραμέτρους τις οποίες υπολογίσαμε μέσω του Universal Force Field (UFF) και των κώδικα τον οποίο είχαμε από πρόγραμμα του κ. Τυλιανάκη, θα έπρεπε κάθε φορά να έχουμε τις ατομικές συντεταγμένες (CIF) κάτι που ήταν ιδιαίτερα δύσκολο να βρούμε μέσω των δημοσιεύσεων διότι δεν υπήρχαν. Δημιουργήσαμε λοιπόν όσες μπορούσαμε με το πρόγραμμα Materials Studio.

Αρχικά λοιπόν μελετήσαμε την προσροφητική ικανότητα των υλικών, βρήκαμε την μεγαλύτερη διάμετρο κοιλότητας (LCD) και την μικρότερη (PLD) διότι πρέπει να ξέρουμε και τις δυο για να βγάλουμε το λόγο. Από την σύγκριση προέκυψε ότι τα ιδανικότερα υλικά είναι αυτά που ο λόγος τους πλησιάζει κοντά στο ένα για να υπάρχει πιο ομοιόμορφη κατανομή πόρων.

Στην συνέχεια υπολογίσαμε τον ελεύθερο όγκο ο οποίος θέλουμε να είναι σε υψηλό ποσοστό. Ο ελεύθερος όγκος είναι αυτός που μπορεί να πάει κάποιο μόριο που απορροφάτε. Προκύπτει λοιπόν ότι μεγάλο ελεύθερο όγκο έχουν τα IRMOF και μικρό τα ZIF. Τα IRMOF προκύπτουν ιδανικά υλικά και για την επιφάνεια επαφής την οποία προτιμάμε να είναι μεγάλη για να υπάρχει απορροφητικότητα. Επίσης η επιλεκτικότητα δίνεται από τον λόγο των Henry Constant.

Μελετώντας λοιπόν το κόστος και τις δομικές ιδιότητες των μεταλλο-οργανικών πολυμερών προκύπτει η πολλαπλή χρήση τους ανάλογα με τις απαιτήσεις των εφαρμογών τους. Είναι λοιπόν ιδανικά υλικά για τα επόμενα χρόνια. Ελπίζουμε αυτή η έρευνα να βοηθήσει σε μεταγενέστερες πιο εξειδικευμένες σχετικά με την περαιτέρω ανάπτυξη των μεταλλο-οργανικών πολυμερών





## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

- [1] Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1477.
- [2] Morris, R. E.; Wheatley, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 4966.
- [3] Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-I. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 2334.
- [4] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter and A. Ludi, *Inorg. Chem.*, 1977, 11, 2704–2710
- [5] S. S. Kaye and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 6506–6507.
- [6] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, "Hydrogen Storage in Microporous Metal Organic Framework," *Science*, vol. 300, pp. 1127-1129, 2003.
- [7] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, "Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, pp. 4670-4679, 2005.
- [8] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 2006, no. 103, p. 10186–10191, 2006.
- [9] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, vol. 319, p. 939–943, 2008.
- [10] B. Wang, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, vol. 453, p. 207–211, 2008.
- [11] B. T. D. C. A. K. Moggach S. A., *Angew. Chem.*, vol. 121, p. 7221–7223, 2009.
- [12] M. S. A. W. M. T. W. P. A. P. S. D. T. Fairen-Jimenez D., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, p. 8900–8902, 2011.
- [13] T. Y. X. Y. H. Z. H. X. K. Y. Z. J. Wang F., *Chem. Commun.*, vol. 47, p. 5828–5830, 2011.
- [14] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. UribeRomo, H. Chae, M. O’Keeffe and O. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A*, vol. 103, p. 10186, 2006.
- [15] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, vol. 319, p. 939, 2008.
- [16] *Nature*, vol. 453, p. 207, 2008.
- [17] *Nat. Mater.*, vol. 6, p. 501, 2007.
- [18] D. C. J. U.-R. F. J. K. C. B. O. M. a. Y. O. M. Phan A., *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, p. 58–67, 2010.
- [19] W. H. H. M. Y. T. Zhou W., "Hydrogen and methane adsorption in metal-organic frameworks: a high-pressure volumetric study," *J Phys Chem C*, vol. 111, p. 16131–16137, 2007.
- [20] W. Morris, N. He, K. G. Ray, P. Klonowski, H. Furukawa, I. N. Daniels, Y. A. Houndonougbo, M. Asta, O. M. Yaghi and B. B. Laird, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 24084.
- [21] J. R. Banavar M. P. Allen, D. J. Tildesley. Computer simulation of liquids. *Physics Today*, 42(3):105, 1989.