

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali per l'Industria 4.0**

Tesi di Laurea Magistrale

Esplorando strategie di sintesi “green” per la preparazione di foto-catalizzatori a base di MOF UiO-66 (Ce): applicazioni in processi sostenibili



Relatore

Professoressa Serena Esposito

Candidato

Alessio Luca Giorgio Magnetti

Ottobre 2025

Indice

1) Introduzione	1
2) Metal Organic Frameworks, MOFs in catalisi	3
2.1 Descrizione generale	3
2.2 Metodi di sintesi: un valido strumento per modulare la struttura.....	4
2.3 Struttura.....	8
2.4 Proprietà	10
2.5 Applicazioni	11
2.5.1 (Foto)catalisi.....	17
2.5 MOF UiO-66 (Ce) e UiO-66(Ce)-NH ₂	19
3) Ossidazione del p-xilene	23
3.1 Introduzione all'acido tereftalico e alle sue applicazioni	23
3.2 Evoluzione storica del processo di ossidazione del p-xilene.....	23
3.3 Catalizzatori eterogenei: una strategia sostenibile.....	25
3.4 Fotocatalisi: l'approccio verde	26
3.5 Valorizzazione dei prodotti di ossidazione	28
4) Idrogeno	31
4.1 Produzione convenzionale.....	31
4.2 Produzione sostenibile.....	32
4.3 MOF e idrogeno: applicazioni catalitiche	33
4.4 Meccanismo fotocatalitico della scissione dell'acqua.....	34
4.5 Design del reattore fotocatalitico	34
4.6 Inibizione della ricombinazione elettrone-lacuna.....	35
5) Tecniche di caratterizzazione	37
5.1 Analisi XRD (X-Ray Diffraction)	37
5.1.1 Principi teorici della diffrazione.....	37
5.1.2 Dimensione cristallina: Equazione di Scherrer	38
5.1.3 Il diffrattometro	39
5.2 Analisi mediante adsorbimento/desorbimento di azoto.....	39
5.2.1 Isotherme di adsorbimento di azoto	40
5.2.2 Modello BET.....	44
5.2.3 Misure di adsorbimento.....	45
5.3 Analisi termogravimetrica (TGA)	45
5.3.1 Strumento e condizioni operative.....	47
5.4 Spettroscopia ultravioletta/ visibile e IR (spettroscopia UV-Vis, FTIR).....	47
5.4.1 Spettroscopia ultravioletta/ visibile	47

5.4.1.1 Principi e teoria	48
5.4.1.2 Strumento	49
5.4.2 Spettroscopia ad infrarossi (FTIR)	51
5.5 Microscopia elettronica a scansione (SEM)	53
5.5.1 Principio di funzionamento	53
5.5.2 Tipi di segnali e rilevatori	54
6) Procedura sperimentale	56
6.1 Sintesi MOF UiO-66 (Ce)	56
6.2 Sintesi MOF UiO-66 (Ce)-NH ₂	58
7) Caratterizzazioni	62
7.1 XRD	62
7.2 BET	67
7.3 TGA	77
7.3.1 UiO-66 (Ce)	77
7.3.2 UiO-66 (Ce)-NH ₂	79
7.4 UV-Vis	81
7.4 ATR	86
7.5 SEM	91
8) Prove di attività fotocatalitica	95
8.1 Sistemi di reazione per il fotocatalizzatore in polvere	95
8.1.1 Tecniche di analisi per la valutazione quantitativa dei reagenti e dei prodotti	97
8.1.2 Gas Cromatografo (GC)	98
8.1.3 Cromatografia Liquida ad Alta Pressione (HPLC)	100
8.2 Confronto tra campioni	101
8.3 Prove fotocatalitiche: risultati p-xilene	108
8.4 Prove fotocatalitiche: risultati produzione idrogeno	113
9) Conclusioni e prospettive future	116
Bibliografia	117

Abstract

I “metal-organic frameworks” (MOF), sono una classe di materiali cristallini porosi con ampie prospettive di applicazione in diversi settori, tra cui quello della catalisi eterogenea e della fotocatalisi. Scegliendo metalli e “linkers” organici differenti, è possibile costruire strutture 2D–3D su misura in modo da ottenere le proprietà più adatte alle diverse applicazioni. Inoltre, anche con tecniche post-sintesi, sono regolabili sia in termine di porosità che di funzionalità chimica, e ciò li rende intrinsecamente idonei in ambito catalitico e fotocatalitico, dove prestazioni elevate sono funzione di parametri cruciali come l'area superficiale, la presenza di specifici siti attivi, l'assorbimento di luce visibile unitamente a distinte proprietà ottiche. Tuttavia, ci sono ancora alcune sfide che la ricerca deve affrontare, come, ad esempio, la mancanza di metodi di sintesi applicabili su scala industriale che siano simultaneamente rispettosi dell'ambiente, rapidi ed economici. A tal fine, abbiamo selezionato un sistema promettente per reazioni di fotocatalisi in luce visibile, il MOF UiO-66-NH₂ (Ce), che, grazie ad una marcata capacità di assorbimento nella regione del visibile amplifica l'efficacia della fotocatalisi sotto irradiazione solare. Confrontato con altri tipi di MOF, come ad esempio il MIL-125(Ti)-NH₂, ha una maggiore stabilità strutturale e minor tendenza alla fotocorrosione. Il MOF-UiO-66 (Ce) è costituito da cluster [Ce₆O₄(OH)₄]¹²⁺ connessi da dodici ioni tereftalato (BDC²⁻) in una struttura cubica compatta; l'introduzione del gruppo amminico comporta una riduzione del band gap, consentendo l'assorbimento di fotoni ad energia più bassa. Il lavoro di tesi si è focalizzato sull'analisi approfondita dell'impatto dei parametri di sintesi sulla formazione del MOF stesso e sulle proprietà chimico-fisiche correlate. In particolare, sono stati preparati sia il MOF UiO-66 (Ce) che il MOF UiO-66-NH₂ (Ce), modulando i seguenti parametri: il rapporto tra i reagenti, il tempo di miscelazione, e il tipo e la concentrazione dell'acido monocarbossilico. Per entrambi i materiali è stato utilizzato un protocollo di sintesi green a temperatura ambiente. Per studiarne le proprietà chimico-fisiche sono state effettuate diverse caratterizzazioni: diffrazione a raggi X delle polveri, la misurazione delle aree superficiali, l'analisi termogravimetrica, la spettroscopia UV-Vis, ATR ed infine la fotoluminescenza. Successivamente, sono state analizzate nel dettaglio la reazione alla quale i materiali sintetizzati sono destinati: l'ossidazione fotocatalitica del p-xilene e la produzione di H₂ da soluzioni acquose di metanolo in presenza di luce visibile. I test catalitici sono stati condotti in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Salerno.

Indice figure

Figura 2.1: sintesi solvotermale	4
Figura 2.2: sintesi assistita da microonde	5
Figura 2.3: sintesi sonochimica	6
Figura 2.4: sintesi meccanochimica	7
Figura 2.5: sintesi elettrochimica	7
Figura 2.6: strutture mono-, bi- e tridimensionale dei MOF	8
Figura 2.7: strutture di diversi MOF ottenuti dallo stesso legante ma diversi cluster metallici	9
Figura 2.8: a) Isostruttura del M-MOF-74. b) Una vista del canale 1D (cilindro giallo) nel M-MOF-74. Poliedri e sfere blu, sfere rosse e sfere grigie rappresentano rispettivamente gli atomi di metallo, ossigeno e carbonio. Gli atomi di idrogeno sono omessi per chiarezza	15
Figura 2.9: strategia di sintesi e illustrazione della struttura del MOF-688	16
Figura 2.10: illustrazione schematica della fabbricazione del MOF UiO-66 (Ce)	20
Figura 3.1: applicazioni dell'acido tereftalico	23
Figura 3.2: prodotti dell'ossidazione del p-xilene	24
Figura 3.3: schematizzazione del processo AMOCO	24
Figura 3.4: metodi di sintesi dell'HMBA	30
Figura 4.1: i colori comuni dell'idrogeno	32
Figura 4.2: rappresentazione schematica dell'esperimento di Fujishima e Honda	33
Figura 4.3: tipologie di agenti sacrificali	35
Figura 5.1: rappresentazione dell'interferenza costruttiva e distruttiva	37
Figura 5.2: schema rappresentativo degli step del processo di fisisorbimento	41
Figura 5.3: diverse tipologie di isoterme	42
Figura 5.4: tipologie di isteresi secondo la IUPAC	43
Figura 5.5: tipi di curve possibili della TGA	46
Figura 5.6: spettrofotometro a singolo raggio	50
Figura 5.7: spettrofotometro a doppio raggio	51
Figura 5.8: spettrofotometro a serie di diodi	51
Figura 5.9: spettrofotometro FTIR	52
Figura 5.10: schema del microscopio elettronico a scansione	54
Figura 7.1: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ al variare della concentrazione di acido acetico, AA30 e AA60 si riferiscono al 30% e 60% rispettivamente	62
Figura 7.2: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ al variare della concentrazione di acido formico	63
Figura 7.3: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ al variare del rapporto Ce:NH ₂ -BDC	65
Figura 7.4: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ al variare del tempo di stirring	66
Figura 7.5: confronto dei diversi campioni UiO-66 (Ce)	67
Figura 7.6: confronto dei diversi campioni con il metodo BJH	68
Figura 7.7: campione UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA30-3 con il metodo DFT	69
Figura 7.8: confronto dei diversi campioni con il metodo DFT	70
Figura 7.9: isoterma del campione UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA30-3	71
Figura 7.10: isoterme dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ -1:1-AA30-3, UiO-66 (Ce)-NH ₂ -2,2:1-AA30-5 e UiO-66 (Ce)-NH ₂ -2,2:1-AA60-3	72
Figura 7.11: isoterma del campione UiO-66 (Ce)-NH ₂ -2,2:1-AF30-3	73
Figura 7.12: analisi termica del campione UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA-30-3	77
Figura 7.13: analisi termica dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ -1:1-AA-30-3 e UiO-66 (Ce)-NH ₂ -2,2:1-AA-30-3	80

Figura 7.14: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ al variare della concentrazione di acido acetico, AA30 e AA60 si riferiscono al 30% e 60% rispettivamente	81
Figura 7.15: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ al variare della concentrazione di acido formico	82
Figura 7.16: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ al variare del rapporto Ce:NH ₂ -BDC	83
Figura 7.17: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ al variare del modulatore.....	84
Figura 7.18: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ al variare del tempo di stirring	85
Figura 7.19: confronto dei diversi campioni UiO-66 (Ce)	86
Figura 7.20: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ al variare del tipo e della concentrazione di acido	87
Figura 7.21: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ al variare del rapporto Ce:NH ₂ -BDC	88
Figura 7.22: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ al variare del tempo di stirring	89
Figura 7.23: confronto del campione UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA30-3 pre e post trattamento in stufa	90
Figura 7.24: confronto di diversi campioni UiO-66 (Ce).....	91
Figura 7.25: immagine SEM del campione UiO-66 (Ce)-NH ₂ -1:1-AA30-3	92
Figura 7.26: immagine SEM del campione UiO-66 (Ce)-NH ₂ -2,2:1-AA30-3	92
Figura 7.27: immagine SEM del campione UiO-66 (Ce)-NH ₂ -3:1-AA30-3	93
Figura 7.28: immagine SEM del campione UiO-66 (Ce)-NH ₂ -2,2:1-AF30-3	93
Figura 8.1: sistema di reazione in presenza ed in assenza di acqua	95
Figura 8.2: sistema di reazione con ossigeno	96
Figura 8.3: fotocatalizzatore in polvere Ce-UiO-66-NH ₂	97
Figura 8.4: strumenti di analisi GC e HPLC	98
Figura 8.5: schema riassuntivo della GC.....	99
Figura 8.6: schema riassuntivo dell'HPLC	100
Figura 8.7: conversione del p-xilene	103
Figura 8.8: selettività e resa ad acido tereftalico	104
Figura 8.9: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ -2,2:1-AF30-3 e UiO-66 (Ce)-NH ₂ -1:1-AF30-8	105
Figura 8.10: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ -2,2:1-AF30-3 e UiO-66 (Ce)-NH ₂ -1:1-AF30-8	106
Figura 8.11: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ -2,2:1-AF30-3 e UiO-66 (Ce)-NH ₂ -1:1-AF30-8	107
Figura 8.12: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH ₂ -2,2:1-AF30-3 e UiO-66 (Ce)-NH ₂ -1:1-AF30-8	108
Figura 8.13: conversione del p-xilene in funzione del volume di H ₂ O	109
Figura 8.14: conversione del p-xilene in funzione del dosaggio di catalizzatore.....	110
Figura 8.15: conversione del p-xilene: effetto dell'O ₂	111
Figura 8.16: conversione di diverse quantità di p-xilene.....	112
Figura 8.17: rappresentazione dettagliata del sistema fotocatalitico	114
Figura 8.18: produzione di idrogeno dei diversi campioni.....	114

Indice delle tabelle

Tabella 6.1: prodotti chimici utilizzati nella sintesi del MOF UiO-66 (Ce).....	57
Tabella 6.2: sintesi del MOF UiO-66 (Ce)	58
Tabella 6.3: prodotti chimici utilizzati nella sintesi del MOF UiO-66 (Ce)-NH ₂	59
Tabella 6.4: sintesi del MOF UiO-66 (Ce)-NH ₂	60
Tabella 7.1: Aree e volumi dei diversi campioni analizzati.....	74
Tabella 7.2: dati necessari al calcolo della struttura del MOF.....	78
Tabella 7.3: risultati per il calcolo della struttura del MOF.....	79
Tabella 8.1: conversione, selettività e resa dei campioni analizzati	101
Tabella 8.2: condizioni operative utilizzate, parametri ottimali individuati e valori di conversione del p-xilene e selettività ad acido tereftalico	113

1) Introduzione

Negli ultimi decenni, l'interesse per processi chimici con un profilo sostenibile ed efficiente ha portato allo sviluppo di nuovi materiali catalitici capaci di coniugare ottime prestazioni, selettività e stabilità. In questo quadro rientra anche una particolare famiglia di materiali porosi: i Metal-Organic Frameworks (MOF) che si sono particolarmente distinti per le loro proprietà strutturali e funzionali.

I MOF sono materiali cristallini costituiti da nodi metallici o "oxocluster" metallici coordinati a leganti organici, capaci di generare reticoli tridimensionali ordinati e porosi. La straordinaria flessibilità nella progettazione delle loro proprietà rende i MOF materiali unici per una pluralità di applicazioni, quali l'adsorbimento e la separazione di gas, la sensoristica e, con particolare rilevanza, la catalisi eterogenea. L'elevata area superficiale specifica, la possibilità di funzionalizzazione della superficie, la presenza di centri attivi ben definiti e, infine, il loro carattere ibrido rappresentano, dunque, un indubbio vantaggio rispetto ad altri materiali porosi tradizionali. In particolare, i MOF contenenti cerio (alcuni esempi sono Ce-BTC, Ce-MOF-808 e Ce-UiO-66) hanno recentemente attirato una crescente attenzione per la loro attività fotocatalitica. Le loro proprietà distintive, come la presenza di orbitali 4f a bassa energia e la coppia redox Ce(III)/Ce(IV), sono fondamentali perché facilitano la separazione delle cariche e le reazioni redox. Proprio per queste caratteristiche, i Ce-MOF si sono rivelati estremamente promettenti in diverse applicazioni fotocatalitiche, tra cui la scissione dell'acqua (water splitting) per la produzione di idrogeno, la riduzione della CO₂ e la degradazione di inquinanti organici.[1]-[5] La fotocatalisi rappresenta un approccio particolarmente interessante nel contesto della chimica sostenibile, in quanto consente di promuovere reazioni chiave sfruttando l'energia luminosa come forza motrice. Inoltre, la possibilità di modulare le proprietà elettroniche attraverso la funzionalizzazione dei leganti e la formazione di eterogiunzioni con altri MOF o semiconduttori amplia ulteriormente le potenzialità applicative dei Ce-MOF.[2]

Nel contesto della necessità di processi sostenibili, la produzione fotocatalitica di idrogeno attraverso la scissione dell'acqua è uno dei più studiati in quanto è fondamentale per effettuare la transizione all'economia dell'idrogeno green. Tuttavia, i catalizzatori per questo tipo di reazione presentano ancora una serie di criticità come l'ampio band gap, la scarsa separazione delle cariche fotogenerate e la bassa selettività che inibiscono l'efficienza complessiva.[6] Un altro processo sostenibile è quello che coinvolge l'ossidazione del p-xilene ad acido tereftalico, composto di fondamentale importanza per la produzione di polimeri come il PET.[7],[8] Questo processo può trarre notevoli benefici dall'uso della luce, migliorando l'efficienza del processo e riducendo al contempo l'impatto ambientale. L'uso della luce e di fotocatalizzatori efficienti potrebbe rappresentare un'interessante alternativa green in grado di migliorare le rese e di ridurre la necessità di forti ossidanti chimici. Diventa, quindi, sempre più urgente progettare nuovi fotocatalizzatori in grado di rispondere simultaneamente alle sfide dell'efficienza, della stabilità e della sostenibilità ambientale sia nella produzione di idrogeno sia nell'ossidazione selettiva di un composto organico come il p-xilene. È quindi importante elaborare diverse vie di sintesi green per

MOF catalitici, e allo stesso tempo in grado di assicurare il controllo di proprietà chimico fisiche e rilevanti per la fotocatalisi come il band gap, la morfologia e la stabilità del materiale. Questo lavoro di tesi si prefigge di affrontare entrambe queste sfide mediante la sintesi e lo studio di MOF al cerio, in particolare della famiglia UiO 66, funzionalizzati con leganti in grado di migliorare le prestazioni fotocatalitiche. Un primo obiettivo sarà quello, partendo da processi di notevole interesse industriale, di sviluppare protocolli di sintesi riproducibili e green nella famiglia dei MOF UiO 66 (Ce). La struttura, la stabilità e le proprietà ottiche e tessiturali saranno investigate mediante l'impiego di diverse tecniche sperimentali complementari. I materiali preparati saranno successivamente testati nei processi di fotoproduzione di idrogeno e foto-ossidazione del paraxilene presso i laboratori del Prof. Vaiano del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Salerno.

2) Metal Organic Frameworks, MOFs in catalisi

2.1 Descrizione generale

I metal-organic frameworks (MOF), sono una classe di materiali che si distingue principalmente: per l'elevata porosità e la loro possibilità di essere sintetizzati partendo da diversi componenti organici ed inorganici ottenendo un'ampia gamma di strutture diverse tra loro.[9]

Generalmente sono costituiti da due parti principali: un cluster metallico inorganico (a cui spesso si fa riferimento come SBU, cioè secondary-building unit) e una molecola organica che svolge il ruolo di legante.

La fase di progettazione reticolare mira al collegamento di queste unità base di costruzione attraverso legami direzionali forti in modo da produrre strutture cristalline estese stabili.

I MOF sono caratterizzati da un'elevata area superficiale interna e la forma dei pori, unita alla dimensione e alla periodicità del MOF stesso sono le caratteristiche che fanno sì che esso si adatti ad una determinata applicazione piuttosto che un'altra.[9]

Un'ulteriore proprietà fondamentale dei MOF che li contraddistingue dalla maggior parte degli altri materiali allo stato solido è la possibilità che essi vengano modificati anche in post-sintetizzazione.[10]

Questa classe di materiali nasce alla fine degli anni Novanta, in particolare il termine “Metal-Organic Frameworks” è stato coniato da Omar M. Yaghi, chimico giordano e professore all'università della California-Berkeley. I suoi primi tentativi di sintesi risalgono al 1995, quando riuscì a dimostrare la possibilità di creare legami chimici tra ioni metallici e leganti organici, ottenendo strutture stabili e ben definite. Un traguardo significativo fu raggiunto nel 1999 con la sintesi del MOF-5, realizzato utilizzando nitrato di zinco e acido tereftalico come precursori. Questo materiale venne riconosciuto come il primo MOF ad alta porosità, con una superficie specifica pari a 2900 m²/g. Successivamente, nel 2010, Yaghi sintetizzò un nuovo materiale, il MOF-210, caratterizzato da una superficie specifica eccezionalmente elevata, superiore ai 10.000 m²/g.[11] Negli ultimi decenni sono state intraprese molteplici opportunità di sintesi reticolare culminate in una vasta gamma di MOF (>100000) con proprietà uniche.[12] È bene sottolineare come nell'attribuzione del nome a ciascun materiale non si segua una linea guida ben definita ma generalmente i MOF vengono chiamati in base al nome dell'università in cui vengono sintetizzati per la prima volta. Ad esempio, l'UiO prende il nome dall'Universitet i Oslo, mentre il MIL dal Material Institute Lavoisier o ancora l'HKUST dall'Hong Kong University of Science and Technology.

Nonostante l'ampio sviluppo e le molteplici possibili applicazioni, per far sì che questa classe di materiali possa essere utilizzata efficacemente a favore della società, è necessario far fronte ad una serie di problemi. Uno dei principali è lo sviluppo di protocolli di sintesi “verde” (limitando le emissioni di gas serra e utilizzando energia proveniente da fonti rinnovabili) su larga scala.[13]-[15]

2.2 Metodi di sintesi: un valido strumento per modulare la struttura

I MOF vengono ottenuti mediante la formazione di legami chimici tra leganti organici, che agiscono da “ponti”, e ioni metallici o oxocluster metallici, che fungono da nodi. I MOF traggono uno dei loro maggiori vantaggi dalla straordinaria flessibilità nella progettazione della struttura. Questa flessibilità deriva dalla possibilità di modulare sistematicamente sia il nodo metallico (cluster inorganico) che il legante organico. Variando questi componenti costitutivi, è possibile modulare le proprietà chimico-fisiche e strutturali del materiale, consentendo di adattarlo a specifiche applicazioni.[16]

Le diverse possibili metodologie di sintesi dei MOF comprendono: sintesi solvotermale, assistita da microonde, sonochimica, meccanochimica ed elettrochimica. Questi sono classificati come metodi solvotermali convenzionali, metodi non convenzionali e metodi alternativi.[17]

Il metodo solvotermale è quello più ampiamente utilizzato per la preparazione di MOF. Ciò è dovuto al fatto che si tratta di una tecnica semplice e comoda da usare che permette di ottenere sia un'ottima cristallinità sia un rendimento elevato.[18] Per la sintesi vengono utilizzati solventi organici aprotici come ad esempio toluene e N, N dimetilformammide (DMF) o solventi organici protici come metanolo ed etanolo. Nel solvente vengono disciolti il precursore del metallo, generalmente un sale, il legante organico e, per alcune strutture, un modulatore di reticolo; è possibile utilizzare una miscela di solventi per migliorare il processo di solubilizzazione. I modulatori di reticolo sono generalmente acidi carbossilici a catena corta che, bloccando alcune direzioni di crescita, influenzano la struttura finale.[19] La miscela così ottenuta viene versata in un recipiente chiuso a pressione e temperature elevate per diverse ore o addirittura giorni. In particolare, la temperatura deve essere superiore a quella del punto di ebollizione del solvente. La cristallizzazione avviene direttamente da una soluzione e perciò prevede due fasi: la nucleazione dei cristalli e la successiva crescita. Uno schema rappresentativo di questa metodologia di sintesi è riportato in Figura 2.1.

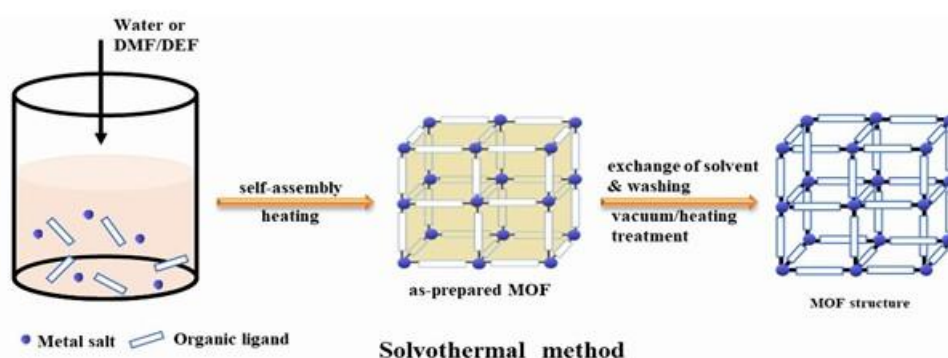


Figura 2.1: sintesi solvotermale [20]

La limitazione di questo processo è dovuta all'utilizzo di solventi tossici e al lungo tempo richiesto. Una possibile soluzione è l'utilizzo di acqua come solvente. In questo caso si parla di sintesi idrotermale, tuttavia, la problematica legata alle lunghe tempistiche può costituire un limite.

Allo scopo di diminuire i tempi di sintesi, si può ricorrere all'approccio assistito da microonde che viene ampiamente applicato per la sintesi rapida di MOF in condizioni idrotermali. Questa tecnica permette

di ottenere dimensioni dei cristalli controllate, un minore consumo energetico e spesso un minore utilizzo di solventi. Oltre alla già menzionata riduzione dei tempi necessari, questo tipo di approccio garantisce un'ottima cristallinità e un'ottima purezza. Tuttavia, questo approccio non è esente da svantaggi, come la scarsa riproducibilità su larga scala.[21] Le ridotte capacità dei reattori a microonde non arginano quello che è un altro problema di questo approccio, ovvero il fatto che è possibile che le microonde generino gradienti di temperatura locali (hot spots), che rendono difficile un controllo preciso e riproducibile della reazione, influenzando sulla dimensione, sulla morfologia e sulla cristallinità dei cristalli ottenuti. Di conseguenza, il controllo della cinetica di crescita è meno flessibile. Infine, anche i costi sono più elevati dato che gli appositi reattori a microonde sono più cari costosi rispetto agli strumenti convenzionali. Una rappresentazione della sintesi assistita da microonde è riportata in Figura 2.2.

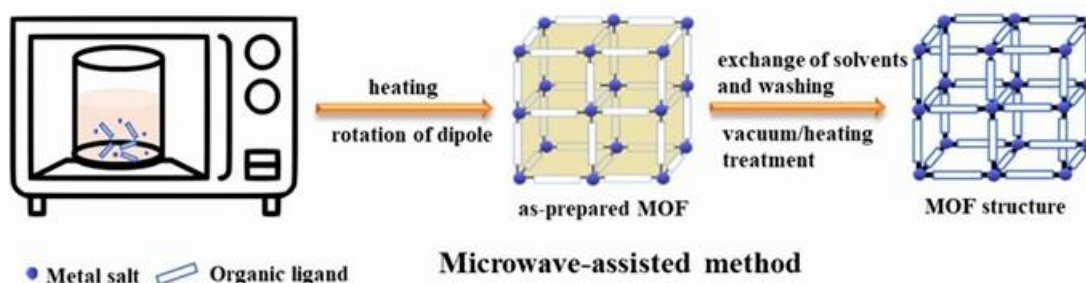


Figura 2.2: sintesi assistita da microonde [20]

Un'altra metodologia per ottenere una sintesi rapida dei MOF è quella sonochimica. Si tratta di una tecnica innovativa che sfrutta gli ultrasuoni per facilitare la formazione di queste strutture porose, offrendo un'alternativa più rapida ed ecologica rispetto ai metodi tradizionali. Il metodo si basa sulla vibrazione meccanica ciclica e il primo passo operativo consiste nell'inserire la miscela di precursore metallico e legante organico in un contenitore di vetro Pyrex. Oltre al mix, viene inserita una barra sonica o sonicatore e grazie al fatto che si tratta di un processo molto rapido non è necessario un raffreddamento esterno. Gli ultrasuoni generati formano bolle microscopiche nel liquido che crescono e collassano velocemente creando condizioni estremamente elevate di temperatura e pressione locali che tuttavia garantiscono la formazione di cristalli molto piccoli e ben definiti. I vari step della sintesi sono schematizzati nella Figura 2.3.

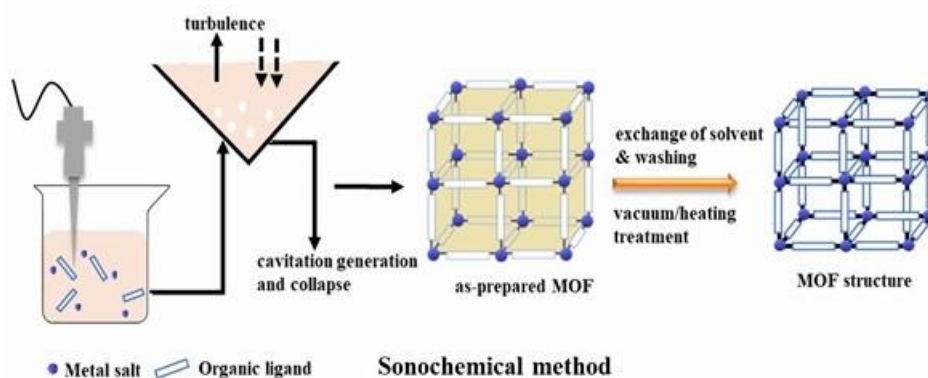


Figura 2.3: sintesi sonochimica [20]

È una tecnica versatile che consente l'uso di una ampia scelta di metalli e di leganti organici, inoltre le quantità di solventi e di energia richieste sono inferiori rendendola più sostenibile. Tuttavia, anche questo metodo è difficile da estendere su scala industriale in quanto la cavitazione avviene su piccoli volumi e il controllo che si ha sulla temperatura e sulla pressione è limitato, portando a possibili variazioni nella dimensione e morfologia dei cristalli. Inoltre, i costi per l'attrezzatura sono elevati e il sonificatore è abbastanza energivoro.

Un problema che accomuna un po' tutte le tipologie di sintesi presentate fino a questo punto è l'utilizzo di solventi. Ad esempio, nel metodo solvotermale questi sono prevalentemente dannosi/tossici, mentre un limite del metodo assistito da microonde risiede nella sua compatibilità selettiva con i solventi, dato che non tutti mostrano un assorbimento efficiente delle microonde. Oltre alla sintesi idrotermale, un'altra tipologia che risolve questa criticità è la sintesi meccanochimica. In questa tecnica non c'è l'uso di un solvente e si basa esclusivamente sull'energia meccanica. Il precursore metallico ed il legante organico vengono macinati in un mortaio con un pestello o in un mulino a biglie a temperatura ambiente e, successivamente, la miscela può venire leggermente scaldata per rimuovere le sostanze volatili e l'acqua. Il MOF viene formato spesso in pochi minuti o ore grazie all'energia meccanica che rompe i legami intermolecolari e ciò permette la formazione di nuovi legami e quindi la creazione della struttura del MOF. Tuttavia, anche se è un metodo rapido, green e che permette di essere impiegato su larga scala, l'assenza di solvente è determinante poiché limita il numero di tipi di MOF che possono essere sintetizzati. Lo schema rappresentativo della tecnica è riportato in Figura 2.4.

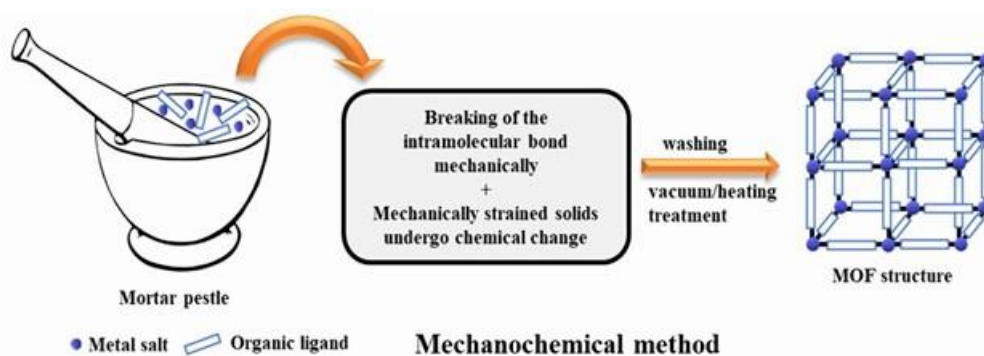
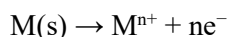


Figura 2.4: sintesi meccanochimica [20]

Infine, un'altra tecnica di sintesi dei MOF considerata rispettosa dell'ambiente è quella elettrochimica. Come dice il nome stesso, è una tecnica che sfrutta una reazione elettrochimica per generare ioni metallici direttamente da un elettrodo metallico, che poi reagiscono con il legante organico in soluzione, formando la struttura del MOF. In particolare, si immerge un elettrodo metallico in una soluzione contenente il legante, un elettrolita ed un solvente protico, si applica una differenza di potenziale e l'anodo metallico si ossida, rilasciando ioni M^{n+} , secondo la reazione:



Gli ioni metallici rilasciati reagiscono immediatamente con il legante formando il MOF sulla superficie dell'elettrodo o in soluzione. L'utilizzo del solvente protico evita che il metallo si depositi sul catodo ma può portare allo sviluppo di idrogeno gassoso (H_2) come sottoprodotto. La sintesi elettrochimica può spesso essere condotta a temperatura ambiente e pressione atmosferica. Questo riduce la necessità di attrezzature complesse e costose, oltre a migliorare la sicurezza del processo rispetto a metodi che richiedono alte temperature o pressioni (come la solvotermica/idrotermica). Anche i tempi di reazione sono ridotti, spesso in pochi minuti o ore, rispetto alle ore o giorni richiesti da altri metodi. Questo accelera la ricerca e lo sviluppo di nuovi materiali. L'assenza di solventi organici tossici o la possibilità di utilizzare quantità minori contribuisce a rendere il processo più ecosostenibile. Uno schema di questa tecnica di sintesi è riportato in Figura 2.5.

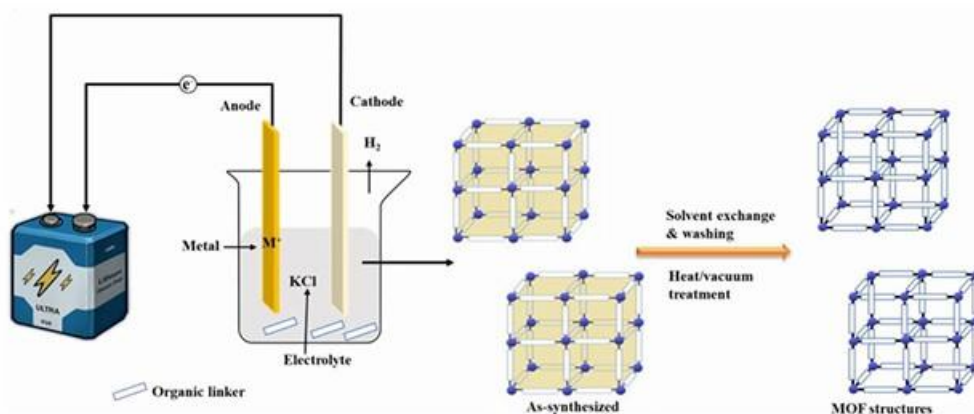


Figura 2.5: sintesi elettrochimica [20]

I problemi di questa tecnica risiedono nella complessità dell'attrezzatura elettrochimica necessaria e, soprattutto, nell'esigenza di un controllo estremamente rigoroso dei parametri di sintesi. Nonostante l'ottimizzazione, le tipologie di MOF sintetizzabili con questo metodo rimangono piuttosto limitate. La selezione degli elettroliti e dei solventi è cruciale, poiché eventuali contaminanti o sottoprodotti indesiderati dalla reazione elettrolitica possono depositarsi sul MOF o influire sulla sua purezza. Inoltre, è da considerare il continuo consumo di materiale metallico se si utilizzano anodi sacrificali.

In conclusione, la scelta del metodo di sintesi è un aspetto cruciale che va ponderato sulla base delle caratteristiche che si intendono ottenere e sull'applicazione finale del MOF stesso.

2.3 Struttura

A differenza di altri materiali porosi come le zeoliti, che sono inorganici tradizionali con cristalli e struttura rigida, i MOF sono materiali ibridi (organici-inorganici), con una struttura molto più flessibile e personalizzabile. La grande libertà di progettazione è data dal fatto che ci sono meno vincoli topologici, cioè meno limitazioni nella forma o disposizione dei pori, e ciò si traduce nel fatto che si possono creare molte strutture diverse con forme e funzioni specifiche, per scopi diversi. L'unico vero e proprio svantaggio che i MOF mostrano rispetto alle zeoliti è la minore stabilità termica e chimica a pH elevati.

Le unità di base dei MOF, ovvero il precursore metallico, Secondary Building Unit (SBU), e il legante organico, Primary Building Unit (PBU), si legano insieme per formare strutture mono-, bi- o tridimensionali.[22] Le strutture 1D sono catene lineari in cui il legante collega i nodi metallici formando catene unidimensionali. Le strutture 2D sono formate da catene che si collegano lateralmente formando fogli, mentre nelle strutture 3D questi fogli si impilano o si collegano in tutte le direzioni, formando un reticolo tridimensionale con pori accessibili. Queste tre tipologie di strutture sono riportate in Figura 2.6.

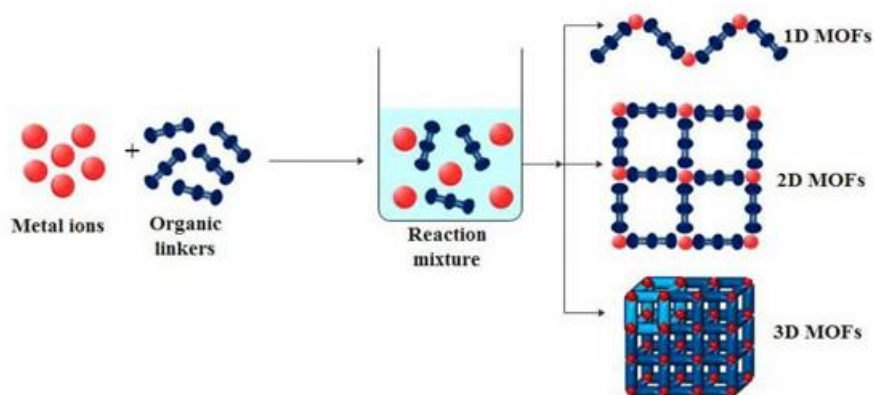


Figura 2.6: strutture mono-, bi- e tridimensionale dei MOF [22]

Gli esempi tipici di legante organico sono gli acidi dicarbossilici o tricarbossilici, come l'acido tereftalico, o gruppi simili all'imidazolo, mentre i centri metallici variano da ioni monoatomici come

Fe^{3+} o Cu^{2+} , ad unità più complesse come oxocluster metallici (ad esempio Zr_6O_4 , Ce_6O_4) le quali conferiscono maggiore stabilità strutturale al reticolo. La scelta dei metalli e dei leganti si basa sul principio HSAB (Hard and Soft Acids and Bases), ovvero ioni metallici duri come Al^{3+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} preferiscono legarsi a basi dure come i gruppi carbossilici. Al contrario, metalli morbidi come Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ preferiscono legarsi a basi morbide come i gruppi imidazolici.[23] Ciò è anche dovuto al valore della pK_a del legante. Questa selettività influisce sulla stabilità e sulle proprietà del MOF risultante.

Inoltre, la natura dell'ione metallico, il suo stato di ossidazione e le sue proprietà chimiche influenzano direttamente sia la geometria di coordinazione sia il numero di leganti necessari per bilanciare la carica complessiva. Utilizzando, quindi, lo stesso legante organico ma diversi cluster metallici si ottengono strutture differenti. Un esempio è dato in Figura 2.7.

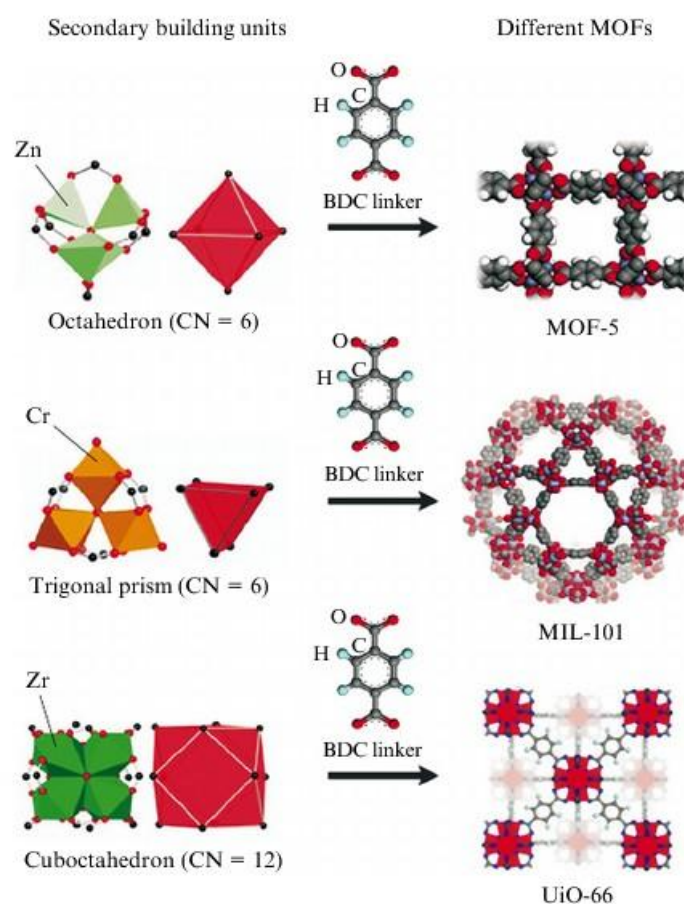


Figura 2.7: strutture di diversi MOF ottenuti dallo stesso legante ma diversi cluster metallici [24]

La struttura finale del MOF è quindi strettamente legata sia alla geometria del cluster metallico ma anche dal numero e tipo di connessioni tra metallo e legante. Tutti questi elementi determinano se il MOF sarà, ad esempio, un reticolo cubico, o esagonale, piramidale trigonale, bipiramidale, tetraedrico, ottaedrico o a reticolato aperto.[25] In particolare, la struttura dei MOF consente sia l'accesso dei reagenti ai siti catalitici, sia la diffusione dei prodotti. Le dimensioni, forma e distribuzione dei pori, insieme ai difetti

strutturali e all'elevata area superficiale sono i fattori che influenzano le proprietà catalitiche in quanto possono agire come centri attivi.

2.4 Proprietà

I MOF presentano molteplici proprietà peculiari che li rendono una valida alternativa ai materiali porosi tradizionali, come i carboni attivi e le zeoliti. I MOF si distinguono per la loro superficie specifica eccezionalmente elevata, che può raggiungere valori significativi, tipicamente compresi tra 500 e 7000 m²/g. Questa caratteristica è intrinsecamente legata alla loro architettura: una struttura porosa e altamente ordinata, che deriva dall'auto-assemblaggio di centri metallici e leganti organici. Tale organizzazione spaziale non solo conferisce ai MOF questa vasta area superficiale accessibile, ma ne determina anche in maniera precisa le proprietà chimico-fisiche, influenzando direttamente le loro funzionalità in svariati contesti applicativi. Queste sono influenzate dalla natura dei leganti organici, dai centri metallici e dalla presenza di gruppi funzionali come -CH₃, -OH, -NH₂ e -COOH, i quali influenzano la dimensione e la forma dei pori e, di conseguenza, l'intera reattività e funzionalità del materiale.[26] La porosità può essere suddivisa a seconda della dimensione dei pori in base alla classificazione

IUPAC:

microporosità (pori di diametro < 2 nm), è caratteristica della maggior parte dei MOF e consente una grande area superficiale e facilita l'adsorbimento di piccole molecole. Mesoporosità (pori tra 2 e 50 nm di diametro), che è la tipologia di alcuni MOF difettosi o appositamente modificati, e che promuove il percorso delle molecole di più grande dimensione e migliora la diffusione delle stesse all'interno del materiale. In minore misura, alcuni MOF mostrano anche macroporosità (> 50 nm), di utilità per determinate applicazioni.[27]

Tra le varie classi, esempi tipici che presentano pori di dimensioni inferiori a 2 nm includono i MOF della famiglia UiO, i MIL e i MOF-5 a base di Zn. Questi presentano strutture altamente ordinate e la mesoporosità li rende adatti all'inclusione di piccole molecole. Tuttavia, quando si tratta di molecole più grandi o la realizzazione di processi catalitici in fase liquida la sola presenza di pori così piccoli può essere un ostacolo. Per ovviare a questo limite, sono state sviluppate diverse strategie di modificazione della struttura con l'obiettivo di introdurre pori di dimensione compresa tra 2 e 50 nm (mesoporosità) all'interno della matrice. Tali strategie includono, ad esempio, la rimozione controllata di leganti per creare difetti strutturali, l'uso di modulatori stericamente ingombranti durante la sintesi o l'impiego di template micellari o hard templating. L'introduzione controllata di difetti nella struttura del MOF UiO-66 può portare a mesoporosità. Uno studio condotto da Shearer *et al.* [28] ha mostrato che tramite modulazione con acido acetico è possibile formare pori di dimensione maggiore, migliorando in questo modo la diffusione dei reagenti e l'accessibilità dei siti attivi nella catalisi eterogenea. Analogamente, Gu *et al.* [29] hanno utilizzato un approccio con tensioattivi per sintetizzare un MIL-101(Cr)

mesoporoso, ottenendo un materiale con migliore performance nell'adsorbimento di molecole organiche voluminose.

L'introduzione della mesoporosità nei MOF risulta quindi vantaggiosa in applicazioni catalitiche, in particolare in reazioni che coinvolgono substrati di grandi dimensioni o in cui è cruciale una rapida diffusione di reagenti e prodotti all'interno del materiale. Per modulare la struttura dei pori è possibile agire sul legante e la porosità ha effetto sui siti funzionali dei MOF aprendo loro la strada per una vasta gamma di applicazioni.

L'intima connessione tra struttura e proprietà determina la versatilità dei MOF in numerose applicazioni, ma allo stesso tempo pone sfide importanti. Ad esempio, la stabilità termica e meccanica di molti MOF è ancora limitata. Quando sono sottoposti a stress termici o meccanici, molti framework tendono a degradarsi o a perdere la propria porosità.[30] Per affrontare tali limiti, sono state sviluppate diverse strategie di miglioramento, tra cui la modifica post-sintesi e lo scambio ionico, che rinforzano i legami di coordinazione senza alterare la struttura cristallina.[31] Anche la stabilità in acqua è particolarmente critica per i MOF che spesso subiscono idrolisi a causa della sostituzione del legante con molecole di acqua o ioni OH^- , il che compromette l'integrità strutturale. Per migliorare la resistenza all'acqua, si ricorre a ioni metallici ad alta carica (es. Zr^{4+} , Cr^{3+}) e leganti fortemente coordinanti come i carbossilati o i fosfonati, che generano legami più robusti. Il MOF UiO-66(Zr), ad esempio, mostra un'eccellente stabilità in acqua e ad alte temperature, grazie alla presenza di 12 forti legami di coordinazione con lo zirconio.[32] Un altro esempio significativo è il MOF-808 a base di zirconio (Zr-MOF-808). La sua stabilità in ambiente acquoso, anche in un ampio intervallo di pH, è stata oggetto di studi approfonditi. In particolare, è stata analizzata e documentata in un recente lavoro dal gruppo di ricerca della professoressa Esposito.[33] La stabilità in acqua dei Metal-Organic Frameworks (MOF) rappresenta un fattore di cruciale importanza per la loro applicazione in settori strategici come la degradazione di inquinanti e il "water splitting" (scissione dell'acqua).

Infine, i MOF possono essere modificati per conferire loro proprietà di luminescenza altamente selettive. Questa capacità di "brillare" in modo differenziato permette di utilizzarli come sensori in grado di rilevare specifici analiti o di rispondere a determinate interazioni.[34-35].

2.5 Applicazioni

Tra le applicazioni dei MOF possiamo menzionare lo stoccaggio e la separazione dei gas. Al giorno d'oggi, per ridurre l'inquinamento da emissioni di CO_2 e quindi l'utilizzo di fonti energetiche quali carbone e petrolio, si è indirizzati verso l'uso di combustibili gassosi (idrogeno, metano).[36] Uno dei principali vantaggi nell'impiego di gas è quello di una maggiore efficienza energetica. Tuttavia, il loro utilizzo comporta delle significative criticità legate soprattutto alle fasi di trasporto, stoccaggio e conversione a causa dell'elevato apporto energetico richiesto. Tutto ciò si traduce in un inferiore bilancio energetico netto e in delle condizioni operative più complesse.

L'idrogeno è considerato un vettore energetico pulito e ad alta densità gravimetrica (123 MJ/kg), ciò lo rende adatto per applicazioni come le celle a combustibile. Tuttavia, le tecnologie convenzionali di stoccaggio come la liquefazione a -253 °C o compressione ad alte pressioni ($>350\text{ bar}$), sono energeticamente onerose e strutturalmente complesse.[37],[38] In aggiunta, la sua bassa densità volumetrica in condizioni ambientali e la natura debolmente interagente con i materiali adsorbenti rendono il suo stoccaggio sicuro ed efficiente una sfida significativa. I MOF si distinguono in questo ambito perché in grado di lavorare efficacemente nelle condizioni di adsorbimento estreme che prevedono che avvenga a temperature criogeniche (tipicamente 77 K) e alta pressione (fino a 100 bar).[38] Ciò è possibile grazie alla loro area superficiale estremamente elevata (fino a $6200\text{ m}^2/\text{g}$ in MOF-210), porosità regolabile e possibilità di ingegnerizzazione dei siti attivi. Esempi come il MOF-5 e il MOF-210 mostrano capacità di adsorbimento di H_2 di circa $10\text{--}17,6\text{ wt\%}$ a 77 K , grazie al loro elevato volume poroso. Quando invece si lavora a temperatura ambiente, le interazioni MOF- H_2 sono prevalentemente di tipo van der Waals ($\approx 4\text{--}6\text{ kJ/mol}$), e sono troppo deboli per uno stoccaggio efficace. Studi teorici indicano che è necessario un calore isosterico, ovvero scambiato da un sistema durante una trasformazione a volume costante, di adsorbimento di almeno 15 kJ/mol per ottenere un'adeguata capacità di adsorbimento reversibile a temperatura prossima all'ambiente.

Per aumentare l'affinità tra H_2 e il framework, sono state adottate diverse strategie. Un esempio è l'integrazione di siti metallici insaturi (OMS), come nel MOF $\text{Ni}_2(\text{m-dobdc})$, dove i siti Ni(II) polarizzati aumentano l'interazione con H_2 e permettono capacità volumetriche fino a $11,0\text{ g/L}$ a 25 °C . Inoltre, è possibile ottimizzare le dimensioni dei pori, con diametri comparabili al diametro cinetico dell'idrogeno ($\approx 2,89\text{ Å}$), per sfruttare effetti di confinamento spaziale che amplificano l'adsorbimento.[39]

Nonostante i recenti sviluppi, i criteri del Dipartimento dell'Energia statunitense (DOE) per l'utilizzo su veicoli a celle a combustibile ($4,5\text{ wt\%}$, 30 g/L) non sono ancora del tutto soddisfatti da alcun MOF a temperatura ambiente. Tuttavia, gli eccellenti risultati raggiunti a basse temperature fanno dei MOF un mezzo promettente per progressi futuri nell'immagazzinamento dell'idrogeno.[38]

Un'altra tipologia di applicazione per cui la comunità scientifica è molto attiva, riguarda la progettazione di MOF come adsorbenti per la cattura della CO_2 che è il principale gas serra associato al riscaldamento globale. Per farlo esistono diverse strategie. Prima fra tutte è quella della post-combustione che si basa sul separare l'anidride carbonica dall'azoto presenti nei fumi di scarico prodotti tipicamente dalle centrali elettriche. Questi presentano una composizione di $73\text{--}77\%$ di N_2 e del $15\text{--}16\%$ di CO_2 alla pressione totale di circa 1 bar . Il primo step consiste nel separare gli ossidi di zolfo e poi si attende che i materiali adsorbenti entrino in contatto con l'anidride carbonica. Un MOF adatto a lavorare nelle condizioni tipiche per queste reazioni, ovvero temperature nel range $40\text{--}60\text{ °C}$ e pressioni basse ($0,15\text{ bar}$), e che mostra una capacità di adsorbimento di $5,28\text{ mmol/g}$ di CO_2 è il Mg-MOF-74 .[40] Ciò che lo rende tale è la presenza di open metal sites (OMS) che presentano forti interazioni con le molecole di CO_2 ma al contempo risultano più affini con l'acqua. Questo è un problema non trascurabile in quanto circa il 7% dei fumi di scarico prodotti dalle centrali è vapore acqueo ed è necessario garantire che i

MOF mantengano elevata selettività per la CO₂ anche in condizioni umide. Per superare tale limitazione, sono stati sviluppati MOF funzionalizzati con gruppi amminici, come mmen-Mg₂(dobpdc), capaci di catturare la CO₂ tramite chemisorbimento cooperativo, mantenendo al contempo buona rigenerabilità e stabilità in ambiente umido.[41]

Un'altra strategia è quella che prevede la cattura della CO₂ in condizioni di pre-combustione. Tale operazione richiede la decarbonizzazione dei combustibili con produzione simultanea di idrogeno (H₂) e anidride carbonica e quest'ultima deve essere separata da mix di gas ad alta pressione (5–40 bar) in modo che la successiva combustione sia ad emissioni zero. Un metodo con grande potenzialità per effettuare la separazione è basato sulla differenza dimensionale tra la specie, in quanto i diametri cinetici dell'H₂ sono di 2,89 Å, mentre quelli della CO₂ di 3,30 Å. La problematica principale sorge nel momento in cui si deve preparare una membrana che sia selettiva. Tale obiettivo si può realizzare partendo da un MOF lamellare, Zn₂(bIm)₄ (dove *bIm* = benzimidazolato), e ottenendo setacci molecolari nanometrici mediante macinazione a umido e successiva esfoliazione. I canali di una singola lamella di Zn₂(bIm)₄ sono stati stimati in 2,9 Å, sufficientemente grandi da consentire il passaggio dell'H₂, ma troppo stretti per la CO₂, che viene quindi efficacemente bloccata. Oltre all'elevata selettività, i canali rettilinei, costruiti da quattro molecole planari di benzimidazolo, agevolano anche un trasporto rapido dell'idrogeno, garantendo un'elevata permeabilità dell'H₂. Questi risultati rendono possibile una separazione più efficiente rispetto alla post-combustione

La combustione oxy-fuel, o ossicombustione, è un processo di combustione che utilizza ossigeno puro al posto dell'aria come comburente. Questo porta a una serie di vantaggi, tra cui temperature più elevate, maggiore efficienza e una più alta concentrazione di anidride carbonica (CO₂) nei gas di scarico, facilitando la sua cattura e sequestro. I MOF basati su Co²⁺ mostrano proprietà fondamentali per la progettazione di futuri adsorbenti selettivi per l'O₂, quali buona riciclabilità e stabilità in presenza di umidità.[42]

Le stesse qualità che rendono in generale i MOF dei candidati promettenti per applicazioni di adsorbimento e di separazione consentono loro di essere sfruttati nella realizzazione di sensori chimici sensibili e selettivi.[9] Negli ultimi anni, infatti, la ricerca ha saputo sfruttare i cambiamenti chimici, fisici e strutturali che i MOF subiscono quando interagiscono con molecole "ospiti" per la preparazione di sensori avanzati. Questo ha aperto la strada a un impiego efficace nel rilevamento di una vasta gamma di contaminanti ambientali, inclusi metalli pesanti, composti organici e gas tossici.[43]

I MOF si sono dimostrati anche ottimi candidati per applicazioni in batterie,[44], celle a combustibile [45], supercondensatori [46] e altri dispositivi [47]-[51] che richiedono conducibilità elettronica, ionica o una combinazione delle due. Nello specifico, è importante fare una distinzione nel contesto della conduzione elettronica e ionica. Infatti, anche se per entrambe il concetto che sta alla base è analogo, cioè, fornire percorsi per il passaggio della corrente elettrica attraverso un materiale, essi sono fenomeni che presentano notevoli differenze a livello fondamentale.

Classicamente, i MOF, sono scarsi conduttori elettronici a causa di diverse loro proprietà che sono sfavorevoli per il trasporto di elettroni come i grandi pori e i legami legante – metallo prevalentemente ionici.[52] Ciononostante, esistono strategie volte ad ovviare a queste problematiche, come ad esempio l'implementazione di percorsi continui di piccola dimensione di trasporti di carica in modo da ovviare ai pori che possono interrompere il flusso di corrente elettrica. Riuscire ad impartire ai MOF la capacità di condurre elettroni, ha aperto loro la strada per essere impiegati come elettrodi.[44] Infatti, elettrodi conduttori di elettroni consentono uno stoccaggio e un recupero della carica più veloce e a più alta potenza nelle batterie. Un esempio di batterie in cui i MOF sono applicabili come materiali catodici sono quelle al litio-ossigeno (LOB). Infatti, grazie alla loro struttura porosa, ai canali regolari e alle funzionalità chimiche regolabili, i MOF sono utili per accogliere prodotti scarichi come Li_2O_2 , facilitare il trasporto di massa, offrire interazioni specifiche e promuovere reazioni redox. Il catodo Mn-MOF-74-Super-P ha presentato una capacità di scarica pari a quattro volte quella del catodo privo di MOF.[53] I M-MOF-74 (M=Mg, Mn, Co) sono dei MOF sintetizzati a partire da diversi ioni metallici divalenti e acido diidro tereftalico (H_4DOBDC) ma aventi la stessa struttura esagonale 1D. Un esempio è riportato in Figura 2.8a, mentre in Figura 2.8b si può osservare la struttura di un canale 1D. La serie M-MOF-74 è ideale per studiare come diversi siti metallici aperti influenzano la capacità di scarica delle corrispondenti batterie Li- O_2 . Infatti, essi presentano canali 1D uniformi di diametro pari a 11 Å (Figura 2.8b), abbastanza grandi da permettere l'ingresso di molecole di ossigeno e agire come serbatoi di O_2 per alimentare la reazione.

Tra questi analoghi con simile comportamento adsorbente verso O_2 , il Mn-MOF-74 ha raggiunto la massima capacità di scarica rispetto ai MOF contenenti Mg e Co, mostrando possibile attività catalitica dei siti Mn. Tuttavia, è la combinazione di MOF e carbon black (Super-P) come materiali catodici che produce capacità di scarica superiore rispetto al solo Super-P. In particolare, il Mn-MOF-74-Super-P offre una capacità primaria di 9420 mAh/g a temperatura ambiente sotto 1 atm di O_2 . Questo valore è pari a quattro volte quello ottenuto da una cella senza MOF. Di conseguenza, è stato dimostrato come l'accesso ai siti metallici aperti nei canali uniformi ha migliorato la popolazione delle molecole di ossigeno nei pori assistendo la reazione verso un'elevata capacità, implicando che i MOF rappresentano una valida opzione come materiali catodici nelle batterie Li- O_2 .

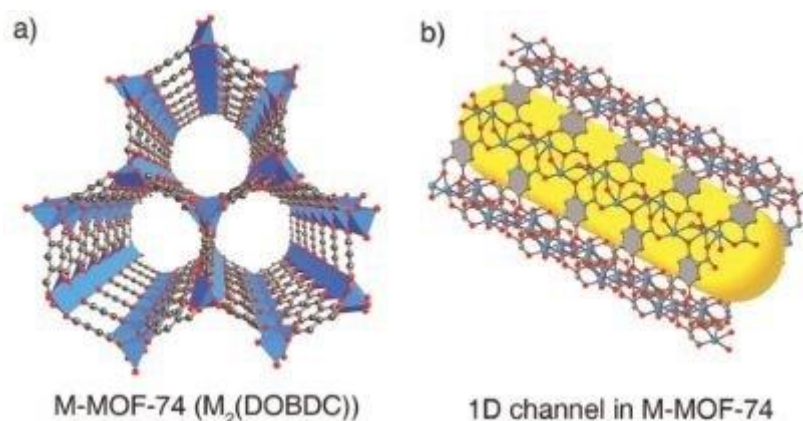


Figura 2.8: a) Isostruttura del M-MOF-74. b) Una vista del canale 1D (cilindro giallo) nel M-MOF-74. Poliedri e sfere blu, sfere rosse e sfere grigie rappresentano rispettivamente gli atomi di metallo, ossigeno e carbonio. Gli atomi di idrogeno sono omessi per chiarezza [53]

Per quanto riguarda lo studio di conduttori ionici, esso è di norma concentrato su materiali che, nel caso delle batterie, mirano ad essere impiegati come elettroliti. Di conseguenza, è fondamentale che il MOF consenta un flusso di ioni (e.g. Na^+ , Li^+), ma non di corrente elettrica.[10] I MOF, il cui studio come conduttori ionici si concentra generalmente sul trasporto cationico [9], stanno prendendo sempre più piede come base di progettazione per nuovi elettroliti solidi grazie alla loro struttura porosa e grazie alla loro bassa conducibilità elettronica.

Gli elettroliti allo stato solido sono estremamente importanti nelle batterie a ioni metallici e nelle celle a combustibile. Ambedue, infatti, richiedono basse conducibilità elettroniche per evitare perdite di corrente e nel caso delle batterie per abbassare la velocità di autoscarica. Nelle celle a combustibile gli elettroliti solidi sono ampiamente utilizzati per bloccare gas o altri reagenti/prodotti solubili.

Gli elettroliti devono essere isolanti elettronici in modo da separare l'anodo e il catodo e prevenire cortocircuiti. In particolare, gli elettroliti a stato solido mirano ad avere diversi vantaggi tra cui eliminare il rischio di avere un materiale liquido infiammabile all'interno della batteria, migliorando la sicurezza. Parallelamente, un elettrolita allo stato solido può consentire l'immobilizzazione degli anioni del bilanciamento di carica e ciò consentirebbe la massimizzazione del numero di trasferimento cationico. Inoltre, un elettrolita solido con sufficiente resistenza meccanica può incoraggiare una placcatura uniforme in fase di carica e scarica, impedendo così la formazione di dendriti nelle batterie con anodo metallico.

La funzionalizzazione dei pori è quindi necessaria per la progettazione dei MOF come conduttori ionici e sono necessari studi più sistematici per determinarne l'apertura ottimale per un dato ione metallico.[54] Anche il miglioramento dell'adsorbimento degli ioni metallici e del numero di trasferimento tramite le interazioni ospite-ospite degli ioni metallici è attualmente in fase di sviluppo nella chimica dei MOF ionicamente conduttivi.[55] Questo viene generalmente fatto sfruttando siti metallici non coordinati occupati originariamente da solventi facilmente rimovibili. Tali siti legano gli anioni lasciando cationi metallici liberi all'interno dei pori.[9] Generalmente questi tipi di MOF hanno carica neutra e all'interno dei pori non vi sono ioni metallici. Questi, infatti, vengono introdotti post-

sinteticamente come componenti di sali semplici e ciò comporta sia vantaggi che svantaggi. Il lato positivo maggiore risiede nel fatto che tale approccio consente il campionamento di una grande quantità di materiali conosciuti. Un difetto sostanziale è che gli anioni dei sali metallici introdotti sono anch'essi spesso mobili. Ciò influenza negativamente il numero di trasferimento cationico. Per ovviare al problema, è possibile adottare una soluzione che consiste nell'utilizzare reticoli anionici che richiedono naturalmente cationi per equilibrare la carica e il MOF-688 è un esempio particolarmente efficace di questo approccio.[56]

Questo particolare MOF viene sintetizzato legando un poliossometallato di Anderson, cioè una classe importante di strutture con composti a cluster polimetallici a ponte di ossigeno, altamente caricati con quattro unità di tetrakis(4-formilfenil)metano (TFPM) attraverso un processo di condensazione imminica. Tale processo è illustrato nella Figura 2.9. Esso mostra un'alta conducibilità ionica a 20 °C pari a $3.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ e una bassa resistenza interfacciale contro il litio metallico.

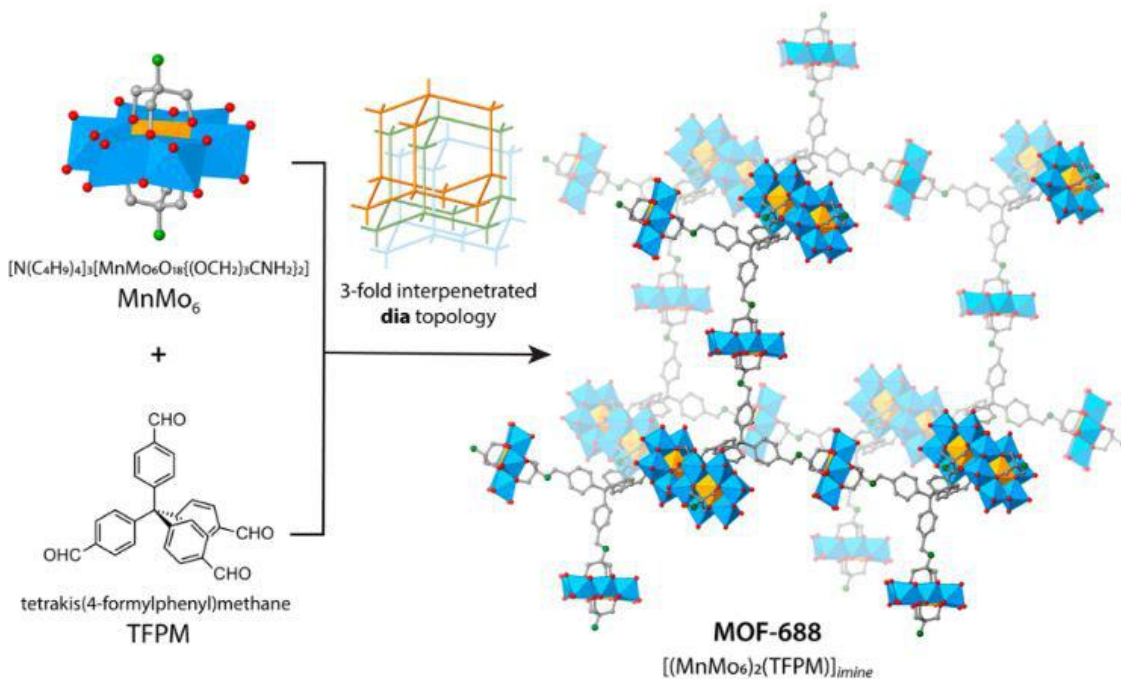


Figura 2.9: strategia di sintesi e illustrazione della struttura del MOF-688 [56]

Ogni gruppo MnMo_6 derivato dal poliossometallato porta con sé tre cariche negative che vengono bilanciate da tre cationi di tetrabutylammonio (TBA^+). Lo scambio tra questi cationi e gli ioni Li^+ è stato effettuato mediante l'immersione di cristalli di MOF-688 in una soluzione di acetonitrile di LiTFSI a temperatura ambiente. Tale scambio comporta una perdita di cristallinità che però viene recuperata quando i cationi TBA^+ vengono reintrodotti nel reticolo.

Una procedura che è diventata di uso comune per aumentare la conducibilità ionica della struttura è quella di aggiungere sali di litio esterni nel reticolo. Misurandola partendo da una temperatura di -40°C fino ad arrivare a 60°C con intervalli di 10°C si è visto come i risultati ottenuti per il MOF-688 con l'aggiunta dei sali esterni era di un ordine di grandezza superiore rispetto ai reticoli privi dell'elettrolita di litio esterno. Tuttavia, questa è una pratica indesiderabile in quanto rende la misurazione di tali sistemi

intrinsecamente difettosi poco corretta a causa delle difficoltà nel valutare il contributo dell'elettrolita solido e quello dell'elettrolita esterno tra particelle cristalline.

Per studiare la compatibilità del MOF-688 con i materiali catodici, è stata assemblata una batteria a moneta basata su un anodo di litio metallico e un catodo LiFePO_4 , affinché i risultati relativi alle prestazioni del MOF come elettrolita solido fossero veritieri non sono stati aggiunti sali di litio esterni. La batteria è stata fatta lavorare ad una tensione compresa tra i 3 V ed i 3,8 V con una densità di corrente pari a 30 mA/g. La capacità di carica iniziale è risultata essere pari a 149 mAh/g, cioè l'88 % di quella teorica del materiale catodico, mentre la capacità di scarico iniziale è risultata pari a 125 mAh/g e ciò indica che non tutto il materiale del catodo è stato utilizzato. Dopo 10 cicli la capacità di scarico aumenta leggermente restando poi stabile fino al duecentesimo ciclo, dopo il quale diminuisce di poco.[56]

2.5.1 (Foto)catalisi

La fotocatalisi è un processo attivato dalla luce in cui un materiale semiconduttore agisce da catalizzatore, promuovendo reazioni chimiche sulla propria superficie. Quando il semiconduttore viene irradiato con luce di energia pari o superiore al suo band gap, gli elettroni nella banda di valenza vengono eccitati nella banda di conduzione, lasciando delle lacune (hole) nella banda di valenza. Queste coppie elettrone-lacuna possono migrare verso la superficie del materiale e partecipare a reazioni di ossidazione e riduzione con le specie adsorbite. L'efficacia del processo fotocatalitico dipende da diversi fattori, tra cui le proprietà ottiche ed elettroniche del semiconduttore, la superficie specifica, la morfologia e la capacità di separare efficacemente le cariche fotogenerate, evitando la loro ricombinazione.

Le zeoliti sono state tra i primi materiali porosi impiegati nella fotochimica eterogenea. Sebbene agiscano in gran parte passivamente, la polarità dei loro vuoti interni può favorire il trasferimento di elettroni fotoindotto tra molecole ospiti eccitate e specie donatrici o accettori incorporate.[57]

In parallelo, la fotocatalisi inorganica, dominata dal biossido di titanio (TiO_2), si è concentrata sulla degradazione degli inquinanti. Il TiO_2 genera separazione di carica quando irradiato, con elettroni e lacune che reagiscono con i substrati adsorbiti sulla superficie. Una sfida costante in questo campo è stata la limitata risposta di molti semiconduttori alla luce visibile ed il basso tempo di vita dei portatori di carica fotoindotti. Strategie come la sensibilizzazione con coloranti, il drogaggio e gli effetti quantistici di dimensione sono state sviluppate per superare questa limitazione, mirando a sfruttare meglio lo spettro solare.

I MOF stanno emergendo come materiali particolarmente promettenti per applicazioni fotocatalitiche, grazie alla possibilità di combinare componenti organici e inorganici in strutture altamente ingegnerizzabili. Questa versatilità consente di integrare funzionalità ottiche e catalitiche in un'unica architettura, sfruttando i progressi ottenuti sia nella fotochimica organica che in quella inorganica. Inoltre, a differenza delle zeoliti che hanno esclusivamente il ruolo di supporti, i MOF possono partecipare attivamente alle reazioni. Dal punto di vista meccanicistico, l'assorbimento di luce da parte dei MOF può avvenire tramite i ligandi organici, i nodi metallici o entrambi, portando alla formazione di coppie

elettrone-lacuna. Queste cariche possono essere separate spazialmente grazie alla struttura ordinata del reticolo e trasferite verso la superficie del materiale, dove partecipano a reazioni redox con le specie adsorbite.

In alcuni MOF, la presenza di transizioni di tipo *ligand-to-metal charge transfer* (LMCT) permette di estendere l'assorbimento nello spettro del visibile, aumentando l'efficienza sotto luce solare. Inoltre, la porosità e la funzionalizzazione delle cavità interne facilitano l'adsorbimento e migliorano l'accesso ai siti catalitici e la selettività delle reazioni.[58],[59]

Ciononostante, bisogna tenere in considerazione anche e soprattutto quelli che sono i fattori limitanti di questi materiali. La loro stabilità ad alte temperature, generalmente, non è buona ed inoltre i solventi polari come l'acqua possono causare danni alla struttura. Infine, considerando l'interazione con la luce, un fenomeno possibile che è necessario inibire è la foto-ossidazione causata dalla degradazione delle molecole organiche. Viste tutte queste problematiche, prima di poter utilizzare efficacemente un MOF, è necessario sottoporlo a diversi test che simulino le condizioni di lavoro alle quali sarà sottoposto così da verificarne l'effettiva funzionalità. Tuttavia, l'ampia libertà che si ha in termini di strutture ottenibili, variando ed incorporando leganti organici e metalli di transizione, fa sì che sia spesso possibile incrementare le proprietà fotocatalitiche dei MOF. Tutto questo apre la strada alla possibilità di selezionare il range di assorbimento che nella più totale idealità dovrebbe ricadere nel visibile, così da sfruttare il 46% della luce solare che raggiunge la Terra.[58]

Per farlo non sono necessari solo gruppi funzionali che siano in grado di assorbire tale radiazione, ma è necessario favorire la generazione di coppie elettrone-lacune ed inibirne la ricombinazione. Grazie alla struttura rigida e al fatto che leganti e nodi metallici siano vicini la generazione è favorita nei MOF; tuttavia, la ricombinazione rimane un problema non indifferente. Questi materiali si sono dimostrati promettenti in applicazioni come la produzione fotocatalitica di idrogeno e la riduzione della CO₂, soprattutto grazie all'inserimento di un gruppo amminico per aumentare il range di assorbimento. Un altro ambito promettente è quello che prevede la rimozione fotocatalitica degli inquinanti organici dalle acque. Ad esempio, per degradare coloranti industriali come il metilarancio, il blu di metilene e la rhodamina B possono essere utilizzati MOF contenenti metalli come Zr, Fe, Ti e Cu.[60] In particolare il NH₂-MIL-125(Ti) combina leganti amminici con nodi di titanio e viene spesso impiegato in quasi tutte le applicazioni sopracitate fatta eccezione per la riduzione della CO₂ per la quale sono necessari leganti aromatici così da convertirla in prodotti utili come il metanolo, l'acido formico o il monossido di carbonio. Il campo delle potenziali applicazioni si estende anche ad altre reazioni fotoindotte, come l'ossidazione selettiva di composti organici o la riduzione di nitroderivati. Ad esempio, i MOF della serie MIL come il MIL-53(Fe) e il MIL-100(Fe), hanno dimostrato di avere notevoli capacità fotocatalitiche nella degradazione di antibiotici e pesticidi, rendendoli così particolarmente attraenti per il trattamento delle acque reflue.[60]

Tuttavia, nonostante tutte le potenzialità finora elencate, i MOF che sono attualmente utilizzati nella fotocatalisi non sono nati appositamente per essere utilizzati in tale ambito ma spesso si tratta di materiali

già noti che vengono poi modificati. Questo chiaramente, nonostante sia un approccio efficace, limita quelle che sono le vere potenzialità di questi materiali. Pertanto, è auspicabile una transizione a sintesi di materiali progettati ad hoc per queste applicazioni, in cui le scelte del metallo, del legante e della struttura siano dettate dai requisiti della fotocatalisi. Non solo, anche la dimensione cristallina, la morfologia superficiale e la presenza di co-catalizzatori dovrebbero essere ottimizzate in fase di progettazione. Per farlo esistono diverse strategie: è possibile integrare i MOF con altri materiali semiconduttori o plasmonici, [60], si possono progettare dei cluster metallici capaci di accumulare più di un elettrone come avviene nei sistemi naturali, oppure si possono realizzare delle catene di nodi metallici in grado di facilitare il trasporto di carica.[58]

Per valutare l'efficacia di questi sistemi si può ricorrere ad una serie di esperimenti sistematici, mentre per capire appieno i meccanismi fotocatalitici nei MOF così da poter ampliare e integrare lo sviluppo di nuovi materiali è necessaria che tali esperimenti siano combinati con la modellistica teorica.

La possibilità di sintetizzare MOF in modo efficiente e su larga scala è diventata un obiettivo centrale nella ricerca attuale, in quanto rappresenta una condizione necessaria per il loro impiego concreto in applicazioni fotocatalitiche su scala industriale. L'ottimizzazione dei metodi di sintesi, unitamente al controllo della morfologia e della cristallinità, costituisce dunque un aspetto cruciale per tradurre le promettenti proprietà dei MOF in tecnologie reali.

2.5 MOF UiO-66 (Ce) e UiO-66(Ce)-NH₂

Come è stato illustrato nel paragrafo precedente, tra le numerose applicazioni in cui il MOF emerge come materiale dalle prestazioni eccellenti, un ambito strategico è la fotocatalisi.

Secondo recenti studi, diverse strutture di MOF sono in grado di esibire proprietà di semiconduttori e il legante organico, insieme agli ioni metallici o ai nodi costituiti dai cluster metallici nelle loro strutture, possono assorbire luce visibile o UV. Il risultato è il trasferimento degli elettroni dal livello HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) al LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Nel campo della fotocatalisi, i fotocatalizzatori basati sui MOF, possono essere personalizzati per garantire la riuscita di specifiche reazioni catalitiche grazie alla possibilità di modulare i nodi metallici e i leganti, alla progettazione accurata di band gap e siti catalitici attivi e ad efficienti percorsi di trasferimento di carica. Attualmente, diversi ricercatori sono stati in grado di sintetizzare e applicare efficacemente diversi tipi di MOF per ottenere la riduzione fotocatalitica di CO₂ e N₂. I MOF utilizzati sono ad esempio i ZIF-8, UiO-66 e i MIL-101.[61]

In particolare, alcuni MOF a base di cerio, come l'UiO-66(Ce), si sono dimostrati notevolmente efficienti nei processi di fotocatalisi. Questo capitolo approfondisce le caratteristiche strutturali e funzionali di UiO-66(Ce) in relazione alla sua attività fotocatalitica.

I primi MOF della serie UiO sono stati sintetizzati nel 2008 ed erano a base zirconio.[62] I MOF a base di zirconio, in particolare quelli della famiglia UiO (University of Oslo), sono noti per la loro eccezionale stabilità chimica, termica e idrotermale. Questa elevata stabilità è attribuita alla forte coordinazione tra

gli ioni zirconio(IV) e i leganti organici carbossilati, che formano cluster metallo-ossigeno $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (spesso con 12 siti di coordinazione). I legami Zr-O sono particolarmente robusti, superando in stabilità quelli di MOF basati su altri metalli di transizione come zinco o cobalto. Questa architettura ad alta connettività conferisce ai MOF di zirconio, come l'UiO-66, una notevole resistenza all'idrolisi e alla degradazione anche in presenza di acqua e a temperature elevate.[63]

Successivamente, la ricerca ha esplorato la sostituzione dello zirconio con il cerio nella struttura UiO-66, dando origine a materiali come l'UiO-66(Ce). Questa modifica è stata motivata dalla possibilità di ottenere vantaggi nella sintesi e di sfruttare le proprietà redox uniche del cerio. In letteratura, è riportato che la sintesi di MOF a base di cerio può avvenire in condizioni più blande, spesso a temperature inferiori e con tempi di reazione più brevi, rispetto ai corrispettivi a base di zirconio.[64] Questo si traduce in processi produttivi potenzialmente più rapidi ed efficienti dal punto di vista energetico, grazie anche alla maggiore reattività del cerio in determinate condizioni. I primi a realizzare questo tipo di MOF sono stati Lammert *et al.* nel 2015.[64] In particolare, hanno ottenuto un Ce-UiO-66-BDC (Figura 2.10), in cui cluster $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$ sono organizzati in una disposizione cubica compatta e collegati da dodici gruppi BDC²⁻, dando la formula strutturale $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6]$. Si ottiene una struttura cubica compatta con pori interconnessi tetraedrici e ottaedrici di diametro rispettivamente 8 e 11 Å.[64]

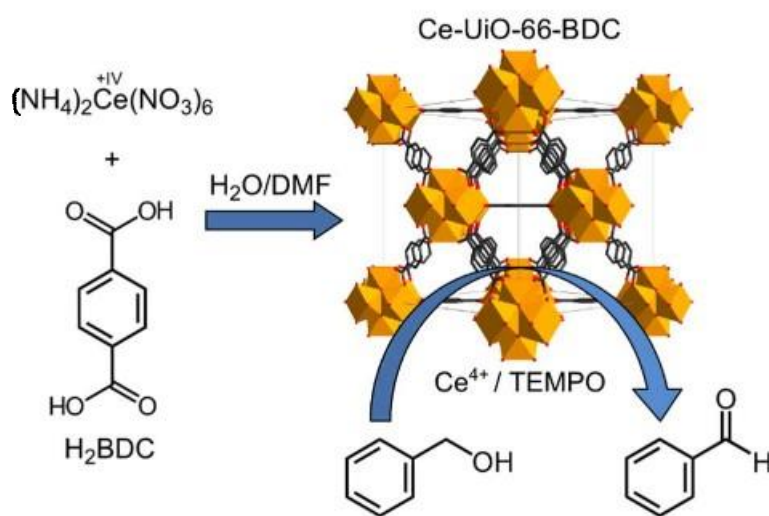


Figura 2.10: illustrazione schematica della fabbricazione del MOF UiO-66 (Ce) [64]

Questo MOF ha mostrato un'eccellente stabilità chimica e termica e che può essere utilizzato come co-catalizzatore con il 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl, più comunemente noto con il nome di TEMPO, nelle ossidazioni degli alcoli.[64]

Il passaggio dallo zirconio al cerio nella struttura ha aperto quindi nuove prospettive, soprattutto grazie alle proprietà redox del $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, che possono facilitare processi catalitici mediati da trasferimenti elettronici. La scelta di utilizzare Ce^{4+} è strategica in quanto non solo ha la stessa carica degli ioni zirconio garantendo quindi lo stesso tipo di coordinazione, ma la chimica redox degli ossidi di cerio è ben nota. Infatti, lo ione cerio è in grado di passare agevolmente dallo stato Ce^{4+} a quello Ce^{3+} e viceversa ed è questo scambio di elettroni che consente al MOF di partecipare a reazioni redox. Questo aspetto lo

rende utile nella catalisi ossidativa soprattutto nella fotocatalisi, in cui, quando il MOF viene eccitato da un fotone, si genera una coppia elettrone-lacuna ed il Ce^{4+} può accettare l'elettrone (diventando Ce^{3+}), stabilizzando le cariche e riducendo la ricombinazione. Successivamente, può poi ritornare a Ce^{4+} cedendo l'elettrone in una reazione redox creando così un ciclo continuo.

Nonostante le proprietà redox del Ce^{4+} e del Ce^{3+} conferiscano al MOF un notevole potenziale in ambito fotocatalitico, l'assorbimento della luce resta prevalentemente limitato alla regione degli UV. Per migliorare lo sfruttamento della luce solare, la ricerca si è concentrata sulla modifica strutturale volta ad estendere l'assorbimento proprio verso il visibile. Tra le varie strategie, la funzionalizzazione tramite gruppi amminici rappresenta una delle soluzioni più promettenti.

Inoltre, l'UiO-66 (Ce) conserva l'elevata stabilità strutturale tipica della famiglia, un'ampia superficie specifica e una buona versatilità dei percorsi di sintesi. Come molto spesso accade, tuttavia, presenta anche alcune limitazioni significative come appunto ad esempio il fatto che l'assorbimento della luce sia confinato nella regione UV, riducendone l'efficienza in condizioni di irradiazione solare o visibile. Alla luce di queste criticità, sono state sviluppate strategie di funzionalizzazione mirate a migliorare le proprietà ottiche e catalitiche del materiale. Tra queste, la modifica con gruppi amminici ha dimostrato particolare efficacia, dando origine al composto UiO-66(Ce)- NH_2 . L'obiettivo è quello di migliorare l'assorbimento nella regione visibile, diminuire il band gap e potenziare l'attività fotocatalitica complessiva. Il gruppo NH_2 viene inserito grazie al legante che passa dal classico acido tereftalico (BDC) all'acido amminotereftalico (NH_2 -BDC) che possiede un doppietto elettronico sull'azoto grazie al quale si alza l'energia della banda di valenza.[65]

La presenza di gruppi funzionali nei solidi Ce-UiO-X consentono la diminuzione del band gap. Di conseguenza, il materiale è in grado di assorbire fotoni meno energetici, quindi verso il visibile e così l'assorbimento della luce solare è favorito. Inoltre, permette anche la modulazione dei livelli energetici HOCO (highest occupied crystal orbital) e LUCO (lowest unoccupied crystal orbital) in base alla reazione fotocatalitica di interesse. Tuttavia, nonostante l'interesse a livello teorico, sono ancora necessari altri studi pratici per stabilire una correlazione tra le prestazioni nella scissione dell'acqua e la natura del gruppo funzionale nei sistemi Ce-UiO-66-X. Aumentando il numero di fotoni assorbiti, aumenta anche il numero di coppie elettrone-lacuna che si formano, il che si traduce in una maggiore velocità di reazione. La separazione dei portatori di carica fotogenerati contribuisce ad inibire la ricombinazione: la lacuna resta localizzata sul legante organico, mentre l'elettrone migra verso il nodo metallico di cerio, dove temporaneamente può essere stabilizzato attraverso la riduzione da Ce^{4+} a Ce^{3+} . Il carattere riducibile del Ce(IV) rende ancora più complessa la sua combinazione con leganti redox-attivi nelle tipiche condizioni di reazione solvotermiche. Ad esempio, l' NH_2 -BDC, è un tipico legante commerciale donatore di elettroni, che favorisce uno spostamento dell'assorbimento ottico verso il visibile e a un miglioramento sia del trasferimento di carica legante-metallo (Ligand-Metal Charge Transfer, LMCT) sia della separazione di elettroni e lacune, in seguito a fotoeccitazione, rispetto al classico BDC privo del gruppo aminico. Minore ricombinazione significa un tempo più lungo di

interazione con il substrato. Per quanto riguarda il Ce-UiO-66-NH₂, recenti sforzi si sono concentrati su due tipi di sintesi: quella tramite la metodologia SALE, ovvero solvent-assisted linker exchange, che consiste nella sostituzione fino al 85% del legante classico (BDC) con l'NH₂-BDC in presenza di DMF. L'altra tipologia si basa sull'uso di oxcluster di Ce₆ preformati, sempre in presenza di DMF. Di conseguenza, lo sviluppo di una sintesi green e semplice di questo MOF resta una sfida aperta.[66]

3) Ossidazione del p-xilene

3.1 Introduzione all'acido tereftalico e alle sue applicazioni

Un'importante area di ricerca industriale è quella che comprende lo studio e lo sviluppo di un catalizzatore eterogeneo ecologico che, oltre ad avere un basso costo, sia altamente efficiente per la produzione dell'acido tereftalico (benzene-1,4-dicarboxylic acid) dall'ossidazione aerobica del p-xilene. In particolare, quest'acido è ampiamente utilizzato nella fabbricazione di poliesteri, comunemente dalla reazione con etilenglicole per produrre polietilene tereftalato (PET) che viene poi convertito in fibre, film, contenitori, materiali da imballaggio, articoli stampati e beni di consumo domestici.[67] Inoltre, l'acido tereftalico è un componente principale nell'industria del poliestere ed è utilizzato nella fabbricazione di polietilene tereftalato (PET). Una visione generale delle sue possibili applicazioni è riportata in Figura 3.1.

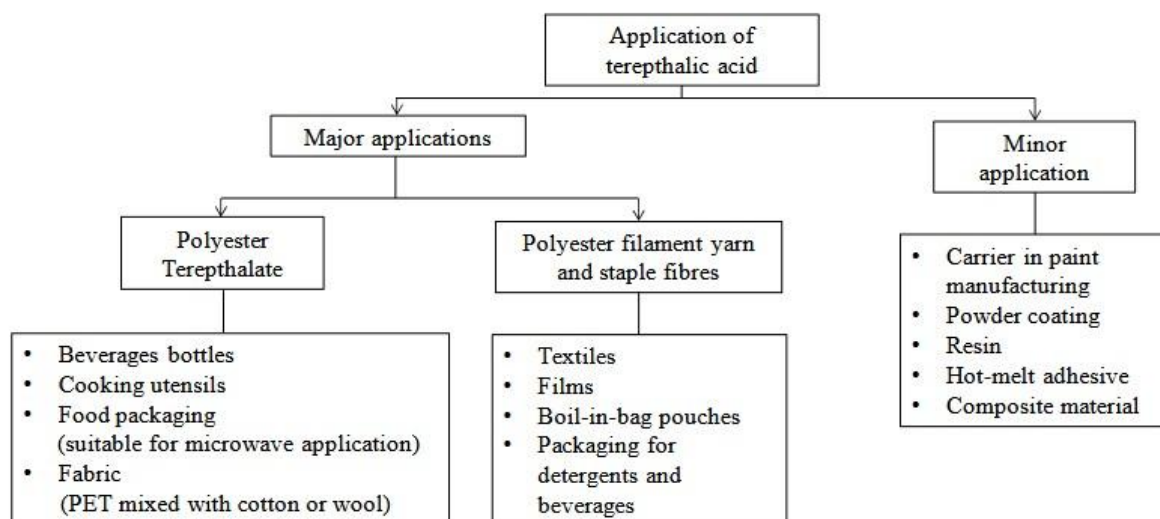


Figura 3.1: applicazioni dell'acido tereftalico [68]

Circa il 70% dell'acido tereftalico utilizzato nella fabbricazione del PET è prodotto dal processo di ossidazione del p-xilene.[7],[8]

3.2 Evoluzione storica del processo di ossidazione del p-xilene

La prima traccia di questo tipo di processo risale al lavoro di Ciamician and Silber del 1912 [69] nel quale hanno studiato l'effetto della luce sull'ossidazione di alcuni derivati del benzene, tra cui il p-xilene. L'ossigeno molecolare è stato utilizzato come ossidante e questi derivati sono stati esposti alla luce solare per un anno. Di conseguenza, l'acido tereftalico è stato prodotto come uno dei prodotti oltre acido paratoluico. È bene sottolineare infatti, che l'acido tereftalico non è l'unico prodotto derivante dall'ossidazione del p-xilene. Tutti i possibili prodotti sono riportati nella Figura 3.2.

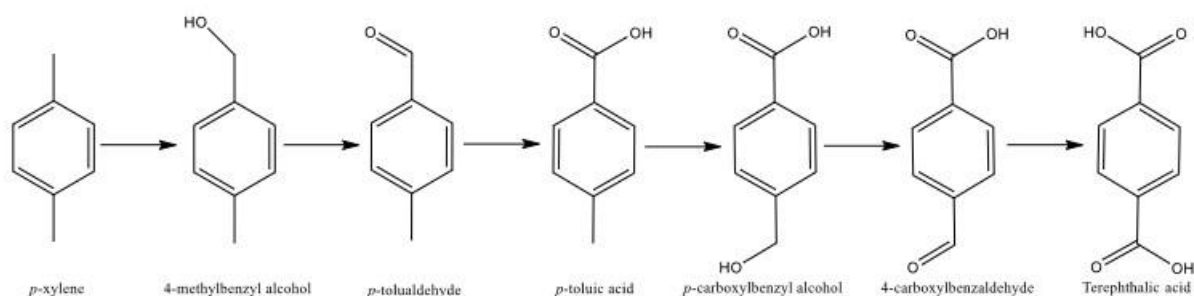


Figura 3.2: prodotti dell'ossidazione del p-xilene [70]

Nel 1926, un altro ricercatore, Stephens, modificò il processo di ossidazione cambiando l'esposizione alla luce, passando da quella solare a quella di una luce attenuata. Tale ricerca ha contribuito allo studio del meccanismo di ossidazione rivelando che i reagenti (idrocarburi e alcani) subiscono un'ossidazione graduale e danno come intermedi aldeidi e chetoni. Inoltre, Stephens ha mostrato anche l'effetto inibitorio dell'acqua nel processo di ossidazione.[71] Tuttavia, va sottolineato come entrambi gli studi citati richiedessero un tempo di reazione estremamente lungo il che li rende inadatti all'applicazione industriale. Pertanto, è chiaro come risulti necessario lo sviluppo ed il conseguente utilizzo di un catalizzatore per l'ossidazione del p-xilene.

Alla fine degli anni '70 è stato commercializzato il processo AMOCO in cui l'acido tereftalico viene prodotto mediante ossidazione catalitica aerobica del p-xilene usando acido acetico come solvente, ossigeno (aria) come agente ossidante e catalizzata da composti di cobalto, manganese e bromo. In particolare, gli ioni bromuro arrivano generalmente da acido bromidrico (HBr) e bromuro di sodio (NaBr). La schematizzazione del processo è riportata in Figura 3.3.

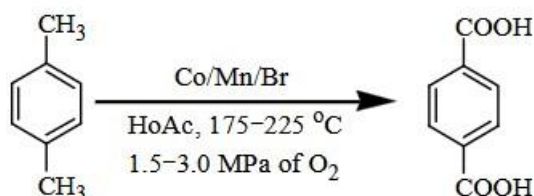


Figura 3.3: schematizzazione del processo AMOCO [72]

La reazione avviene a 175-225 °C e 1,3- 3,0 MPa di ossigeno. In generale, il processo a AMOCO è molto promettente poiché più del 98% del p-xilene reagisce e la resa dell'acido tereftalico è circa del 95% in un tempo di reazione relativamente breve che va tra le 8 e le 24 ore.[72] Ciò è possibile grazie al fatto che l'acido tereftalico si forma principalmente sotto forma di solido a causa della sua bassa solubilità nell'acido acetico. Tuttavia, a causa della natura corrosiva, nociva e pericolosa da manipolare delle fonti di bromo precedentemente citate, fa sì che le condizioni di reazione siano pericolose. Pertanto, sono stati compiuti sforzi per applicare catalizzatori differenti che idealmente abbiano una temperatura di ossidazione inferiore, che riducano il tasso di corrosione del reattore e che non siano corrosivi ad alte temperature.

Inoltre, un altro aspetto da considerare è la natura non ecologica dell'acido acetico. L'acqua è stata studiata come solvente per risolvere questa problematica. Tuttavia, l'acqua comporta una minore solubilità del p-xilene comportando un basso rendimento di acido tereftalico e soprattutto il fatto che sia necessaria una temperatura più elevata. Tramite questa metodologia si possono ottenere rese discrete di acido tereftalico (>50%) [73], tuttavia, per le applicazioni industriali non solo l'energia, la natura dei prodotti chimici e i costi operativi sono troppo elevati ma le temperature e le pressioni applicate sono tutt'altro che sicure.

3.3 Catalizzatori eterogenei: una strategia sostenibile

Quelli citati fino a questo punto sono tutti processi omogenei, ciononostante i catalizzatori omogenei presentano alcune limitazioni come la precipitazione del metallo che impedisce l'efficace prestazione del catalizzatore, il fatto che sia necessario un processo di separazione dopo il completamento del processo ed infine il fatto che la possibilità di applicare catalizzatori che siano riutilizzabili sia estremamente limitata. Al contrario, catalizzatori eterogenei non solo sopperirebbero a queste problematiche ma la loro applicazione sarebbe migliore rispetto a quella di un catalizzatore omogeneo perché sono facili da separare dal prodotto di destinazione, possono essere riciclati e per lo più non richiedono la presenza di uno ione bromuro o di una sostanza chimica corrosiva come promotore.

Già nel recente passato era stato preso in considerazione l'utilizzo di questo tipo di catalizzatori. In particolare, sono state usate zeoliti di Co-Y e Mn-Y che però hanno portato a basse rese di acido tereftalico (<15%).[74] Un punto di svolta si è avuto nel 2001 quando il gruppo di Chavan ha ottenuto una resa del 98,9% di acido tereftalico con una conversione del p-xilene del 100% in sole due ore di reazione.[75] Nonostante tale resa portasse con sé alcune criticità come il fatto che fosse stata prodotta ad una pressione superiore di quella utilizzata nel processo commerciale, questo risultato ha dimostrato che catalizzatori eterogenei sono effettivamente applicabili per l'ossidazione del p-xilene.

È sempre bene tenere a mente che la resa di una reazione non è l'unica cosa ad avere rilevanza, in quanto le condizioni e gli agenti impiegati sono ugualmente se non addirittura più importanti. È proprio sotto questo aspetto che si è basato l'utilizzo di catalizzatori eterogenei a base cerio. CeO_2 è uno dei degli ossidi più studiati e ampiamente applicati sia in forma di bulk che di nanoparticella. Nella maggior parte delle applicazioni catalitiche del CeO_2 per altri tipi di reazioni, è stato notato che un aumento dell'attività catalitica deriva da difetti che dipendono dalla pressione parziale di ossigeno.[76]-[78] I principali difetti di interesse sono le vacanze di ossigeno e i piccoli polaroni, ovvero elettroni localizzati su cationi del cerio. Nel caso dei difetti di ossigeno, l'aumento del tasso di diffusione dell'ossigeno nel reticolo provoca un aumento dell'attività catalitica e un aumento della conduttività ionica, rendendo la ceria un candidato interessante come catalizzatore in varie reazioni importanti. Inoltre, la maggior parte dei rapporti sull'attività catalitica di CeO_2 ha riferito l'attività preferenziale di alcune superfici rispetto ad altre. In particolare, quelle che spiccano sono la (100), la (110) e la (111).[79] Queste tre hanno alta selettività verso i reagenti oppure alto tasso di fisisorbimento o di chemisorbimento oppure ancora

possono agire come supporto stabile per altro materiale. Il lavoro svolto da K. Deori *et al.* [80] illustra la sintesi di nanocristalli di CeO_2 a dimensione controllata con esposta la superficie (100) o (111) e la loro applicazione catalitica dell'ossidazione aerobica di p-xilene ad acido tereftalico in condizioni ambientali favorevoli. L'ossidazione in fase liquida con ossigeno molecolare è stata effettuata utilizzando acqua come solvente in condizioni di reazioni miti ad una temperatura compresa tra i 40 e i 95 °C ad una pressione di ossigeno di 1 bar. Inoltre, nel loro lavoro non è stato utilizzato alcun promotore corrosivo. Un altro aspetto fondamentale di tale preparazione è che, grazie al fatto che è eterogeneo, è stato possibile recuperare il catalizzatore dalla miscela di reazione liquida, lavarlo, essiccarlo e riutilizzarlo senza una perdita significativa di attività. Pertanto, la motivazione principale della sintesi di nanocristalli CeO_2 con dimensioni e morfologia controllate è la possibilità di sviluppare materiali catalitici aventi un'elevata superficie e piani cristallini esposti ben definiti che esibiscano la migliore attività catalitica possibile.

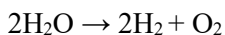
Nonostante i significativi vantaggi introdotti dall'impiego di catalizzatori eterogenei, permangono alcune limitazioni, soprattutto legate alla necessità di temperature comunque elevate e alla selettività verso prodotti intermedi. È soprattutto in questo contesto che l'ossidazione fotocatalitica ha suscitato crescente interesse come tecnologia innovativa e sostenibile, in quanto capace di operare in condizioni blande e con l'utilizzo diretto della luce come fonte di energia. Tale approccio si inserisce perfettamente nel panorama della chimica verde, mirando ad una trasformazione efficiente del p-xilene in prodotti ossidati con minore impatto ambientale e maggiore facilità di gestione del processo.

3.4 Fotocatalisi: l'approccio verde

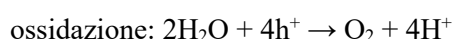
L'ossidazione fotocatalitica di molecole organiche, accompagnata dalla produzione di idrogeno, rappresenta un approccio efficace ed ecocompatibile per ottenere simultaneamente energia pulita e prodotti di ossidazione di interesse. Si tratta di un processo redox attivato dalla luce, in cui i protoni vengono ridotti a idrogeno molecolare, mentre l'ossidazione avviene a carico dell'acqua, generando ossigeno. Tuttavia, una delle principali sfide di questo sistema è la rapida ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna generate dall'eccitazione luminosa, che limita l'efficienza del processo e ostacola la produzione di ossigeno. Per ovviare a questo problema, si ricorre spesso all'impiego di agenti sacrificali, ovvero composti in grado di "catturare" le lacune, impedendo la ricombinazione e aumentando la disponibilità di elettroni per la produzione di idrogeno. In questo modo si ottiene un duplice vantaggio: la produzione di idrogeno come vettore energetico e la valorizzazione di molecole organiche in composti ossidati utili, riducendo al contempo l'impatto ambientale complessivo del processo.

È proprio sulla produzione di energia verde e prodotti di ossidazione ad alto valore aggiunto attraverso un percorso verde che si è concentrato il lavoro di Cheng Guo *et al.* [81] Come è ormai ben noto la crisi energetica e l'inquinamento ambientale sono due problemi difficili per gli esseri umani e l'idrogeno rappresenta una sostanza chimica commerciale molto importante essendo un combustibile pulito che permette di immagazzinare l'energia per utilizzarla in un secondo momento. Attualmente gran parte della

produzione di idrogeno è basata su fonti non rinnovabili, mentre la percentuale più elevata ottenuta da fonti rinnovabili è basata sulla separazione fotocatalitica dell'acqua. [82]-[85] Si tratta di una reazione chimica che utilizza un fotocatalizzatore, ovvero un materiale in grado di assorbire la luce, per scindere le molecole d'acqua in idrogeno e ossigeno secondo la reazione:



Il catalizzatore in questione assorbe fotoni dalla luce solare, questo eccita gli elettroni che saltano dalla banda di valenza alla banda di conduzione creando coppie elettrone-lacuna. L'elettrone (e^-) partecipa alla reazione di riduzione formando idrogeno mentre la lacuna (h^+) partecipa alla reazione di ossidazione formando ossigeno secondo le seguenti reazioni di ossidoriduzione:



Come già detto in precedenza il problema principale di questo meccanismo è la ricombinazione delle coppie elettrone-lacune. In laboratorio vengono spesso utilizzati i cosiddetti agenti sacrificali che servono per semplificare il processo e migliorare le prestazioni. I principali agenti comunemente usati per le lacune sono: trietanolamina, [86] solfuro di sodio, [87] acido lattico [88] e metanolo. [89] Nonostante la loro introduzione favorisca non solo la produzione di idrogeno ma permetta di studiare solo una parte del sistema (ad esempio solo la reazione di riduzione) e stabilizzi il fotocatalizzatore, essi non sono presenti nella versione ideale del sistema, ovvero quella completamente autosufficiente con sola acqua e luce. Ciò è dovuto al fatto che provocano inquinamento ambientale ed inoltre vengono consumati e non permettono un sistema a ciclo chiuso. Di conseguenza non sono sostenibili su larga scala e non sono adatti per applicazioni pratiche. Una possibile soluzione consiste nel sostituire l'agente sacrificale con composti organici. Un esempio viabile di questi composti è l'alcol benzilico uno dei composti alcolici più semplici e basici.[90] Dalla sua ossidazione, inoltre, si ottengono prodotti come la benzaldeide e l'acido benzoico che sono materie prime industriali essenziali, nonché importanti intermedi per la sintesi di sostanze chimiche fini, prodotti farmaceutici e pesticidi.[91]

Un altro composto organico di particolare interesse è il p-xilene, utilizzato sia come solvente sia come materia prima per la produzione di numerosi intermedi chimici e materiali di largo impiego, la cui ossidazione può portare a una varietà di prodotti complessi. Ciò che nello sviluppo di nuovi metodi di ossidazione del p-xilene ha un ruolo chiave è sicuramente il catalizzatore. Un possibile esempio è l'uso di nanosheets di TiO_2 con una struttura mesoporosa, preparati facendo uso di un MOF a base titanio (MIL-125) come precursore.[81] Il TiO_2 poroso preparato è stato modificato con CdS e Ni metallico, ottenendo in questo modo il catalizzatore a doppia funzione $\text{TiO}_2\text{-CdS/Ni}$. Nel loro studio Il $\text{TiO}_2\text{-CdS/Ni}$ è stato utilizzato come fotocatalizzatore per produrre idrogeno in presenza di agente sacrificale, di p-xilene, di toluene o di alcol benzilico. I risultati ottenuti hanno mostrato una generazione di idrogeno di 6,6 mmol/g*h nel primo caso. Quando p-xilene, toluene ed alcol benzilico sono stati usati per

sostituire l'agente sacrificale, l'efficienza di generazione dell'idrogeno più alta è stata ottenuta nel sistema in cui si è utilizzato l'alcool benzilico ed ha raggiunto le 1,6 mmol/g*h, e l'alcool benzilico è stato ossidato allo stesso tempo per ottenere benzaldeide con una resa di 4,2 mmol/g. Nel sistema in cui è stato usato il di p-xilene, l'efficienza di generazione dell'idrogeno è stata di 0,0819 mmol/g*h, ed il p-xilene è stato ossidato a p-metilbenzaldeide con una resa di 0,5212 mmol/g. Alcuni dei materiali utilizzati nella sintesi del catalizzatore, ovvero CdS e TiO₂, appartengono entrambi ai semiconduttori di tipo N, che hanno attività fotocatalitica grazie alla loro eccellente stabilità chimica e alla struttura adatta della banda energetica. Tuttavia, la loro applicazione nella fotocatalisi è stata molto limitata a causa della suscettibilità alla fotocorrosione e della bassa efficienza di separazione della lacuna elettronica fotogenerata. L'unico modo per superare queste carenze è stato sintetizzare il materiale composito. La giunzione di Schottky formata nel TiO₂-CdS/Ni e l'introduzione del Ni sono state dimostrate responsabili per il miglioramento delle prestazioni fotocatalitiche del catalizzatore composito.

3.5 Valorizzazione dei prodotti di ossidazione

Un altro prodotto estremamente importante dell'ossidazione del p-xilene è l'acido 4-idrossimetil benzoico (HMBA). Esso viene impiegato come intermedio nella sintesi di farmaci, in particolare nei derivati benzoici o composti bioattivi ed inoltre serve come blocco di costruzione per molecole con attività antinfiammatoria, antibatterica o antiossidante.[92]-[95] Non solo, l'HMBA grazie alla sua struttura bifunzionale è particolarmente interessante anche come legante. Il gruppo carbossilico (-COOH) può formare legami ionici o covalenti con superfici metalliche o polimeri, mentre il gruppo idrossimetilico (-CH₂OH) può partecipare a reazioni di reticolazione (crosslinking) o polimerizzazione. Quest'ultimo gruppo in particolare può reagire con formaldeide o altre aldeidi per formare reticolazioni tridimensionali, migliorando resistenza meccanica e stabilità termica. Come legante l'HMBA viene anche impiegato in formulazioni di vernici o rivestimenti in cui serve un legante capace sia di formare una matrice resistente attraverso reazioni di esterificazione o policondensazione, sia di aderire bene a superfici metalliche, vetrose o polimeriche, e viene impiegato anche nella preparazione di sensori di dolcezza con membrane lipidiche/polimeriche sviluppate per valutare la dolcezza degli zuccheri e degli alcoli di zucchero o polioli.[96] Anche in formulazioni di adesivi tecnici, l'HMBA può agire da legante attivo, partecipando sia all'adesione superficiale (grazie al -COOH) sia alla coesione interna (via -CH₂OH) e spesso viene usato con altri agenti reticolanti o in sistemi senza solvente. Viene anche impiegato in applicazioni come le dye-sensitized solar cells (DSSC), ossia particolari celle fotoelettrochimiche formate da due vetri conduttori, che fungono da elettrodi che sono separati da uno strato di biossido di titanio (TiO₂), dal materiale attivo e dalla soluzione elettrolitica.[97] Infine, l'acido 4-idrossimetil benzoico può essere utilizzato sia in coating fotocatalitici o funzionali sia in fotocatalizzatori.[98] Nel primo caso il gruppo acido può legarsi ad alcuni ossidi metallici come, ad esempio, TiO₂ o ZnO creando un buon ancoraggio e successivamente il gruppo -CH₂OH può essere usato per ulteriore funzionalizzazione o per migliorare la compatibilità con le matrici organiche. Il problema principale dell'HMBA è la sua sintesi che, ad oggi, è per la maggior parte realizzata tramite

alogenazione e idrolisi dell'acido p-toluico (Figura 3.4(A)). In letteratura si possono trovare altre metodologie di sintesi, come ad esempio quella proposta da Annen *et al.* [99] e riportata in (Figura 3.4(B)). Questa si basa sulla deidrogenazione catalitica aerobica del 1,4-benzenedimetanolo utilizzando il complesso di rodio (I) con amido e carbene N-eterociclico come catalizzatore in condizioni alcaline. Questo complesso è un complesso organometallico in cui il rodio (I) si lega ad un carbene che stabilizza il metallo tramite donazione di elettroni dal carbonio e ad un amido che agisce da base forte. Tuttavia, il rendimento di HMBA ottenuto tramite questa sintesi è stato molto basso (soltanto 27%). Inoltre, la selettività del prodotto è scarsa, il che si traduce in grandi quantità di rifiuti non gestibili e soprattutto questi metodi richiedono sempre condizioni critiche, come reazioni in più fasi, alta temperatura, alta pressione e lungo tempo. Una strategia di sintesi più recente per l'ottenimento dell'HMBA è basata sull'ossidazione del p-xilene utilizzando catalizzatore particolare (Figura 3.4(C)). Nello specifico si tratta del monoossigenasi dello xylene, ovvero un enzima ossidoreduttasi che catalizza la monoossigenazione degli isomeri dello xylene (ortho-, meta- e para-xylene), cioè aggiunge un atomo di ossigeno alle molecole di xylene.[100] L'applicazione di questa strategia ha però riscontrato diverse problematiche come il lungo tempo di reazione, la resa bassa e soprattutto l'elevato numero di sottoprodotti come l'alcol 4-metilbenzilico, la p-tolualdeide e l'acido p-toluico. Infine, un'ulteriore strategia di sintesi è quella presentata da Ying Lia *et al.* [101] che permette di ottenere l'HMBA a partire sempre dal p-xilene tramite un'ossidazione selettiva one-step in condizioni miti, utilizzando come catalizzatore un Cu-MOF. Lo schema della procedura è riportato nella Figura 3.4(D).

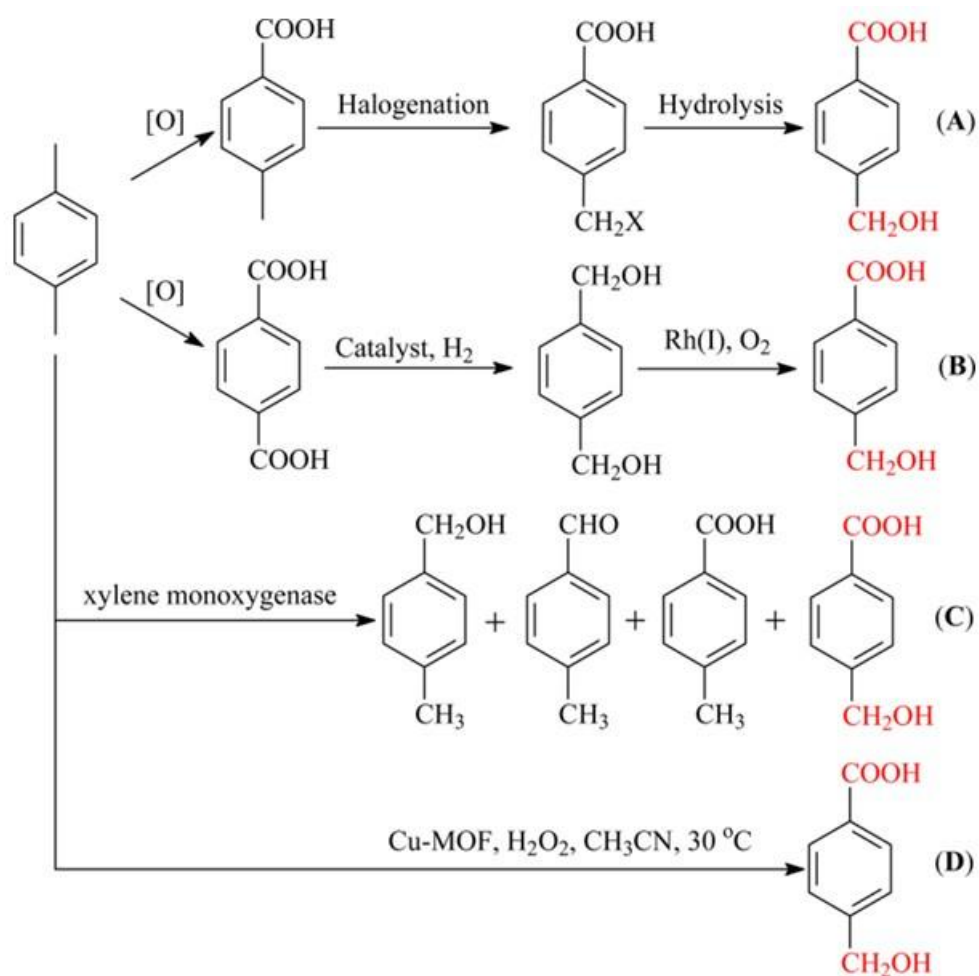


Figura 3.4: metodi di sintesi dell'HMBA [101]

Durante il loro lavoro hanno anche studiato la temperatura di reazione, la quantità di H_2O_2 utilizzato come ossidante, tipi e quantità di solventi, quantità e stabilità termica e quantità di catalizzatore. I risultati ottenuti sono stati una resa del 85,5% con una selettività del 99,2%. Questi, insieme a tutti gli altri risultati ottenuti nelle diverse condizioni testate hanno dimostrato che il Cu-MOF mostra un grande potenziale come catalizzatore per l'ossidazione altamente selettiva di C-H stabile a composti ad alto valore aggiunto contenenti due diverse bande di C-O in condizioni miti.

Come si evince da quanto detto fino a questo punto i MOF rappresentano un potenziale punto di svolta come catalizzatori nell'ossidazione del p-xilene.

4) Idrogeno

Con la continua crescita dei trend socioeconomici legata all'incremento della popolazione, anche i consumi energetici sono in continuo aumento. Al fine di poter continuare a garantire quantomeno le stesse condizioni a cui si è ad oggi abituati, è chiaro come la transizione verso nuove fonti energetiche ricopra un ruolo centrale. Sotto questo aspetto l'idrogeno sta sempre più assumendo il ruolo di assoluto protagonista come vettore energetico non solo grazie alla potenzialità come fonte combustibile ma anche e soprattutto per via del fatto che se si considera il suo intero ciclo di vita può essere neutro o addirittura negativo in termini di emissioni di carbonio.

Un vettore energetico è una sostanza o un sistema che trasporta energia dalla fonte all'utilizzatore, permettendo di immagazzinare, trasportare e rilasciare energia in un secondo momento e in un luogo diverso. L'idrogeno è il gas più abbondante nell'universo, ma sulla Terra non si trova libero in forma molecolare. L'interesse verso i suoi confronti è nato grazie alla sua versatilità in quanto è possibile utilizzarlo in diverse maniere: come combustibile per i mezzi di trasporto, direttamente come materia prima nel settore industriale e addirittura come mezzo di accumulo per energie rinnovabili intermittenti come quella solare o quella eolica. Esistono diverse metodologie per la produzione di idrogeno, ed è questo il vero punto focale su cui si sta concentrando la ricerca affinché questo gas possa essere efficacemente utilizzato.

4.1 Produzione convenzionale

L'idrogeno viene convenzionalmente diviso in “colori” a seconda del metodo di produzione utilizzato (Figura 4.1). Attualmente a livello globale circa il 97% di idrogeno viene prodotto tramite processi basati su fonti fossili. Ad esempio, tramite la gassificazione del carbone si ottiene l'idrogeno marrone. Si tratta di un processo che avviene a temperature elevate e in presenza di un agente ossidante puro, una procedura molto energivora. Anche l'idrogeno grigio è ottenuto a partire da fonti fossili. Nello specifico il processo generale è chiamato “steam reforming” e consiste nella Produzione di idrogeno tramite una reazione endotermica tra il vapore acqueo e il gas naturale. Come prodotto si ha anche il CO che verrà in un secondo momento convertito ad anidride carbonica e H_2 tramite un processo di water gas shift. Questi metodi sono molto competitivi dal punto di vista delle rese e di conseguenza dal punto di vista economico. Tuttavia, sono estremamente inquinanti e responsabili di significative emissioni di gas serra equiparabili a circa 10 tonnellate di CO_2 per ogni tonnellata di idrogeno prodotta per il solo idrogeno grigio. A tal proposito sono state proposte diverse soluzioni che inizialmente comprendevano la cattura e lo stoccaggio (CCS) o la cattura e il riutilizzo (CCU) della CO_2 . [102] L'idrogeno prodotto secondo questa metodologia è classificato come idrogeno blu; tuttavia, il CCS e il CCU non hanno fatto altro che arginare il problema delle emissioni. Se a tutto questo si aggiunge il fatto che i costi energetici dei

processi convenzionali sono estremamente elevati, lo sviluppo di alternative green e sempre più urgente.

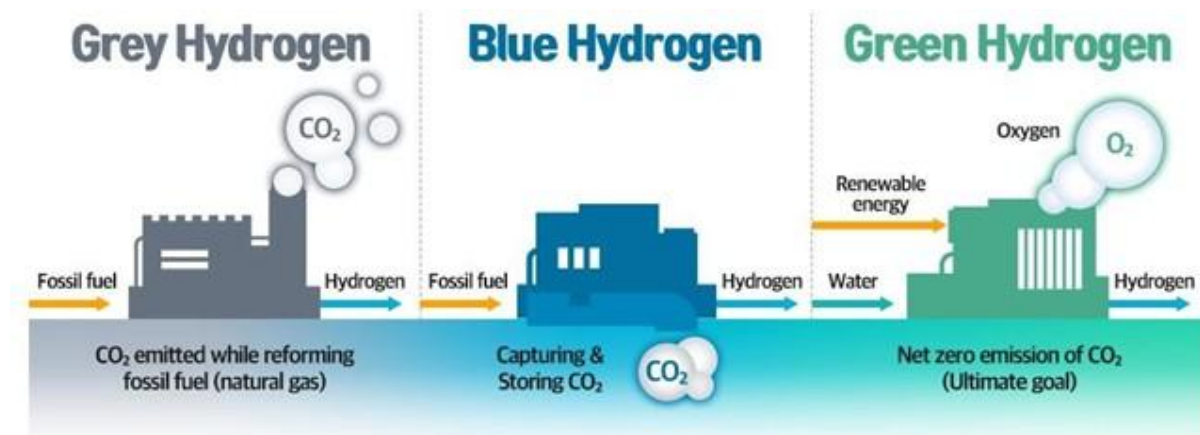


Figura 4.1: i colori comuni dell'idrogeno [103]

4.2 Produzione sostenibile

L'idrogeno può essere prodotto tramite l'elettrolisi alimentata da fonti rinnovabili ottenendo così l'idrogeno verde. L'energia necessaria può derivare da sole, dal vento, dall'acqua, può essere energia geotermica o derivante dalle biomasse. All'interno di questo processo gioca un ruolo chiave l'elettrolizzatore che può essere di diversi tipi: proton exchange membrane (PEM), solid oxide Electrolyzer Cell (SOEC), e alkaline (ALK) ognuno dei quali offre vantaggi e svantaggi.[102] Ciò che rende problematica la produzione di idrogeno verde è sia l'elevato costo delle apparecchiature ma anche e soprattutto la necessità di energia da fonti rinnovabili. Un metodo in rapida ascesa che consente lo sfruttamento efficiente dell'energia solare è la fotocatalisi. In questo caso la scissione dell'acqua è indotta dalla luce in presenza di un catalizzatore e, almeno in teoria, la produzione di idrogeno non comporta alcuna emissione inquinante. Come per tutti i processi anche questo ha le sue limitazioni e la principale è sicuramente l'efficienza dei tradizionali catalizzatori in aggiunta alla loro scarsa stabilità nel corso del tempo. Convenzionalmente vengono utilizzati ossido di titanio (TiO_2), l'ossido di tungsteno (WO_3) e l'ossido di zinco (ZnO).[93] Per questo motivo la ricerca e il conseguente utilizzo di nuovi materiali da utilizzare in questo ambito è fondamentale per effettuare la completa transizione alla fotocatalisi per la produzione di idrogeno. Procedendo in ordine cronologico la prima volta che l'idrogeno è stato prodotto attraverso questa metodologia è stato nel 1972 a seguito di una crisi petrolifera. Il lavoro effettuato da Fujishima e Honda è schematizzato nella Figura 4.2.

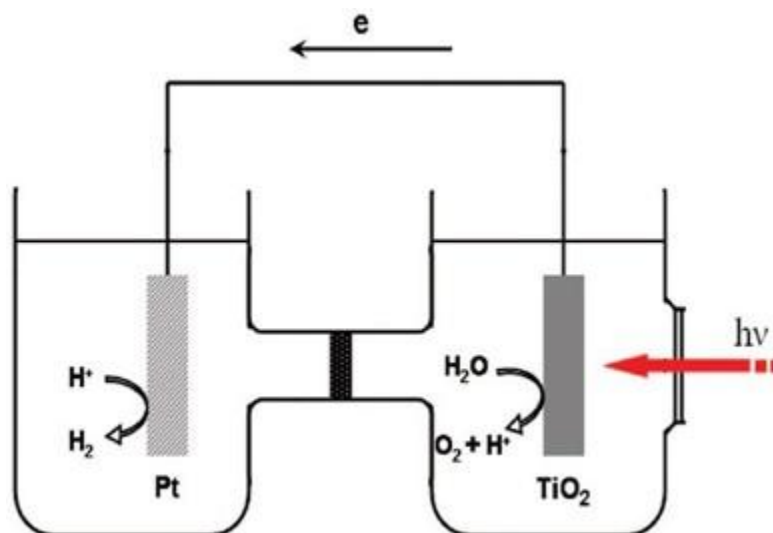


Figura 4.2: rappresentazione schematica dell'esperimento di Fujishima e Honda [98]

Per farlo hanno sfruttato una cella fotoelettrochimica (PEC) costituita da un elettrodo di ossido di titanio e un elettrodo di platino nero, collegati da un carico elettrico. Irradiando l'anodo in titania avviene il passaggio di corrente dall'elettrodo al platino (il catodo) all'elettrodo di TiO_2 : la direzione della corrente rivela che la reazione di ossidazione, ossia l'evoluzione dell'ossigeno, avviene sull'anodo mentre la reazione di riduzione, ovvero l'evoluzione dell'idrogeno, avviene sul catodo.

A seguito di questo lavoro pionieristico il mondo scientifico si è concentrato sull'utilizzo della titania, nonostante tutte le sue forme cristalline siano caratterizzate da un elevato band gap che limita l'attivazione alla sola radiazione UV.[35] Un altro svantaggio di questo materiale è l'elevata ricombinazione elettrone-lacuna che rappresenta una grave perdita di energia all'interno del sistema catalitico. Per via di tutte queste criticità nel corso degli anni sono stati provati diversi materiali per ricoprire più efficacemente il ruolo di fotocatalizzatori. Trai vari, i MOF hanno catturato l'attenzione.

4.3 MOF e idrogeno: applicazioni catalitiche

Grazie alla loro struttura cristallina porosa, i MOF, si sono dimostrati potenzialmente efficaci nella produzione di idrogeno tramite fotocatalisi. Ciò che li rende particolarmente attraenti è la vasta gamma di possibilità per quanto riguarda l'ottenimento di strutture diverse, andando ad ottimizzare porosità, area superficiale e siti attivi in base alle diverse necessità richieste dal processo di applicazione. All'interno delle famiglie di MOF, una di quelle maggiormente studiate è quella dell' UiO-66 che, come già detto in precedenza, nasce a base zirconio salvo poi essere modificata con il cerio. Quest'ultimo, grazie al fatto che è stabile in stati di ossidazione diversi: Ce^{4+} e Ce^{3+} , è in grado di facilitare la produzione di idrogeno in quanto l'interconversione tra i due stati di ossidazione promuove la formazione di lacune di ossigeno e di difetti reticolari, che aumentano la vita media dei portatori di carica fotogenerati, migliorando così l'efficienza del processo. Queste possono agire come centri attivi andando a favorire l'adsorbimento di molecole di acqua.[47]

4.4 Meccanismo fotocatalitico della scissione dell'acqua

Il meccanismo tramite cui l'acqua viene scissa è quello di un classico processo fotocatalitico. L'assorbimento della luce da parte della materia fa sì che venga generato il trasferimento di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione, lasciando così in quest'ultima una lacuna. Questo crea una coppia elettrone-lacuna, che può partecipare ad alcune reazioni che avvengono sui siti attivi del fotocatalizzatore. Gli elettroni eccitati sono a questo punto in grado di reagire con i protoni riducendoli fino alla formazione di H_2 . Parallelamente, le lacune di carica (hole) ossidano le molecole d'acqua, portando alla formazione di ossigeno molecolare. Questa fase di ossidazione, spesso complessa e cineticamente lenta, rappresenta la principale fase limitante nel processo di water splitting. Per superare questa difficoltà e migliorare l'efficienza complessiva, vengono comunemente impiegati agenti sacrificali, come il metanolo, che agiscono da donatori di elettroni alternativi, facilitando il quenching delle lacune e riducendo la ricombinazione delle cariche.

4.5 Design del reattore fotocatalitico

Ciò che è ugualmente importante per il processo, soprattutto ricordando che l'obiettivo della produzione dell'idrogeno è quello di utilizzarlo come vettore energetico su scala globale, è il reattore in cui la reazione si svolge. In generale, questi vengono suddivisi in due macrocategorie:

- Reattori slurry
- Reattori a letto fisso

I primi sono reattori in cui le particelle di fotocatalizzatore sono in sospensione in uno slurry, ovvero disperse in un ambiente acquoso. Queste tendono in un secondo momento ad aggregarsi all'interno della soluzione stessa, andando così a formare cluster di dimensione dell'ordine di 1 μm . Affinché non si generino zone stagnanti è presente una girante. Questa deve ruotare ad una velocità sufficientemente elevate e variabile fino a quando l'efficienza della conversione non varia. Nel caso in cui si voglia evitare l'utilizzo di una girante, è possibile sostituire lo slurry con un gas inerte avente la funzione di strippaggio. Così facendo si riesce ad ottenere una buona miscelazione ed inoltre la separazione dei prodotti gassosi è notevolmente più facile. Indipendentemente dal tipo di fluido utilizzato, la possibilità che questi reattori vengano utilizzati per lotti fa sì che siano largamente impiegati nella fotocatalisi. Tuttavia, a valle è necessaria un'unità di separazione per le particelle catalitiche esauste che causa notevoli difficoltà nel rendere questi sistemi continui. Per questo motivo, talvolta si opta per reattori a letto fisso. Questi sistemi vengono detti immobilizzati per via del fatto che il fotocatalizzatore è posto su un supporto inerte. Generalmente si cerca di adottare portate elevate in quanto in grado di generare forti turbolenze che favoriscono il trasferimento di materia. Con questa configurazione, il sistema è composto da pannelli inclinati volti ad avere un'elevata trasmissione ottica, un'ottima resistenza meccanica e un'alta resistenza alla degradazione chimica. Per questo motivo sono spesso costituiti da polimetilmetacrilato.[12]

Un parametro fondamentale a prescindere dal tipo di reattore utilizzato è l'illuminazione. Questa può essere diretta o diffusa, ciò che cambia è che nel primo caso i fotocatalizzatori vengono attivati direttamente dai fotoni senza l'intermezzo di altri strumenti. Nell'altro caso ci sono deflettori parabolici di luce che generano percorsi diffusivi che a loro volta garantiscono che il massimo volume possibile sia sottoposto ad illuminazione. Il grande punto a sfavore dell'illuminazione diffusa sono i costi operativi più elevati.[13]

4.6 Inibizione della ricombinazione elettrone-lacuna

Come detto, cercare di ridurre al minimo la ricombinazione tra elettrone lacuna è fondamentale per minimizzare le perdite energetiche all'interno del processo e di conseguenza migliorare l'efficienza. Una fra le diverse strategie possibili è quella di utilizzare agenti sacrificali. Di questi ne esistono di due tipi quelli volti ad interagire con gli elettroni e quelli volti ad interagire con le lacune, ovvero agendo come accettori o donatori di elettroni (Figura 4.3).

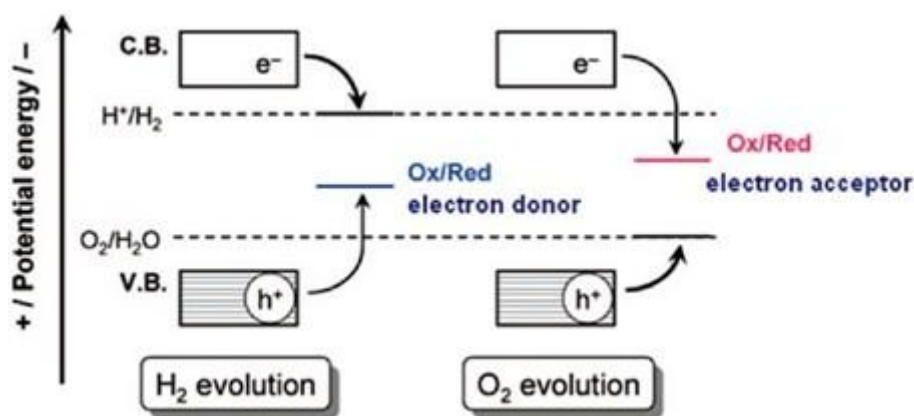


Figura 4.3: tipologie di agenti sacrificali [98]

Nello contesto del lavoro svolto sono stati utilizzati agenti donatori, ovvero sostanze in grado di fornire al sistema elettroni aggiuntivi che reagiscono con le lacune fotogenerate permettendo così elettroni attivati di concentrarsi sulla riduzione dei protoni.[17] Di fatto, l'agente sacrificale è un agente riducente vero e proprio che promuove la riduzione dell'acqua compensando le lacune che altrimenti si ricombinerebbero con fotoelettroni. Un vantaggio altrettanto importante che deriva dal loro impiego è che l'ossigeno non viene prodotto e pertanto la resa finale di idrogeno è aumentata dall'inibizione della reazione inversa che produrrebbe acqua. Va tuttavia considerato che, come tutti gli agenti riducenti, anche queste sostanze si ossidano con il relativo rilascio di prodotti. Questi possono reagire con l'idrogeno dando il via a reazioni secondarie indesiderate.[15]

Un'altra suddivisione possibile è quella tra agenti donatori organici ed inorganici. Mentre questi ultimi si basano principalmente sugli ioni solfuro S^{2-} e sugli ioni solfito SO_3^{2-} , quelli organici comprendono una vasta gamma di composti. Nello specifico del lavoro effettuato è stato utilizzato il metanolo. Questo alcol, nonostante la sua tossicità, è l'ideale per la produzione di idrogeno per diversi motivi. Primo fra tutti è il più semplice alcol e questo significa minor numero di atomi di carbonio e di idrogeno, la cui

decomposizione rilascia, oltre all'idrogeno, prodotti indesiderati come l'anidride carbonica. Pertanto, anche se l'obiettivo è quello di ridurre al minimo la presenza di un agente sacrificale così da ridurre i costi e le emissioni di carbonio, questa semplicità molecolare ne consente un ampio utilizzo. Inoltre, non solo il numero di atomi di carbonio è limitato, ma il rapporto idrogeno/carbonio è elevato e non sono presenti legami carbonio-carbonio. Infine, il metanolo può essere ricavato dalle biomasse ed è in grado di catturare le lacune più velocemente sia dell'etanolo che del 2-propanolo.[17] Riassumendo il processo: l'elettrode riduce i protoni ad H_2 e il metanolo compensa la buca che altrimenti si ricombinerebbe con l'elettrode. L'utilizzo di questo agente fa sì che venga abbattuto (mineralizzazione dell'inquinante) e questo apre la strada verso impieghi futuri che consentirebbero la rimozione di tensioattivi o prodotti nocivi nelle acque di scarto di processi industriali.

5) Tecniche di caratterizzazione

Per studiare in modo approfondito quelle che sono le diverse proprietà che contraddistinguono un materiale da un altro sono necessarie diverse tecniche di caratterizzazione. Grazie ad esse, è possibile non solo determinare l'esatta composizione ma anche la morfologia e tutti gli altri aspetti che influenzano le prestazioni e le potenziali applicazioni. Le tecniche che verranno analizzate in questo capitolo sono: la diffrazione dei raggi X (XRD), l'analisi mediante adsorbimento/desorbimento di azoto (BET), l'analisi termogravimetrica (TGA), la spettroscopia ultravioletta/ visibile (spettroscopia UV-Vis), la spettroscopia ad infrarossi (FTIR) e la microscopia elettronica a scansione (SEM).

5.1 Analisi XRD (X-Ray Diffraction)

La diffrazione a raggi X è una tecnica non distruttiva largamente utilizzata per la caratterizzazione strutturale di materiali cristallini. Tramite essa, è possibile determinare con grande precisione diversi parametri, tra cui le fasi presenti, la cristallinità, l'orientazione dei cristalli, i difetti strutturali e la dimensione media dei cristalliti.

5.1.1 Principi teorici della diffrazione

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche ad alta energia, con lunghezza d'onda compresa tra i 10 nm e 1 pm. Nello spettro elettromagnetico si collocano tra gli ultravioletti e i raggi gamma e, grazie all'alta energia compresa tra i 200 eV e 1 MeV, vengono classificati come radiazioni ionizzanti, in quanto capaci di strappare elettroni dagli atomi neutri, generando ioni. Quando un'onda interagisce con una struttura avente dimensioni paragonabili alla sua lunghezza d'onda, si verifica il fenomeno della diffrazione. In particolare, nel caso dei raggi X, tali strutture corrispondono ai piani atomici di un cristallo e quando un raggio X monocromatico incide su un materiale cristallino, viene diffratto dagli atomi disposti nei reticoli cristallini. L'interazione tra le onde diffratte genera interferenze costruttive o distruttive, in base alla loro fase relativa.[104],[105] L'interferenza costruttiva si verifica quando le onde diffratte dai piani del cristallo si sovrappongono in fase, ovvero la loro differenza di fase è multiplo di 2π , mentre è distruttiva quando non si verifica questa condizione. Una rappresentazione dei due tipi di interferenza è riportata in Figura 5.1

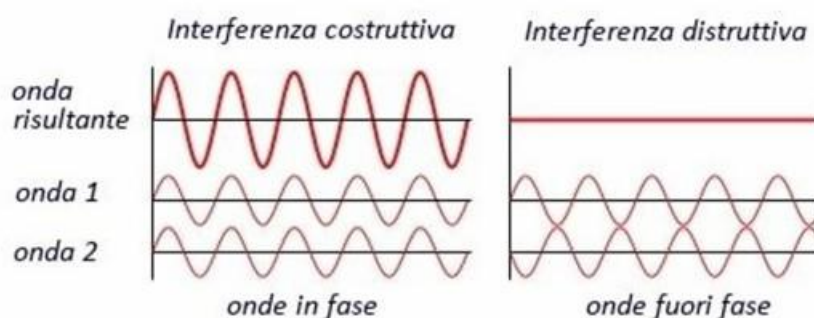


Figura 5.1: rappresentazione dell'interferenza costruttiva e distruttiva [106]

La condizione di interferenza costruttiva, cioè quella che genera un picco di diffrazione osservabile nel diffrattogramma, è descritta dalla legge di Bragg (Eq.1):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

dove:

- n è un numero intero (ordine di diffrazione),
- λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,
- d è la distanza interplanare tra i piani del reticolo cristallino,
- θ è l'angolo d'incidenza/diffrazione.

Questa relazione è fondamentale perché consente di calcolare i parametri reticolari del materiale a partire dagli angoli ai quali si osservano i picchi di diffrazione.

Nei cristalli a simmetria cubica, la distanza d_{hkl} tra i piani reticolari può essere calcolata con (Eq.2):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

dove a è il parametro di cella e (hkl) sono gli indici di Miller. Ogni picco dello spettro di raggi X è associato a un piano cristallino specifico, descritto da un set specifico di questi indici (h, k, l). Da questa equazione è sia possibile ricavare l'espressione della legge di Bragg per i cristalli con un reticolo cubico (Eq.3), sia ottenere la formula per il calcolo diretto del parametro di cella (Eq.4) sostituendola nella legge di Bragg:

$$n\lambda = \frac{2a\sin\theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\sin\theta} \quad (4)$$

Generalmente, si effettua una media aritmetica dei valori di a ottenuti da più picchi per avere una stima più accurata del parametro reticolare.

5.1.2 Dimensione cristallina: Equazione di Scherrer

Un altro dato ottenibile dallo spettro XRD è la dimensione media dei cristalliti che formano il reticolo, cioè le dimensioni dei domini coerenti di diffrazione all'interno del materiale. Questo parametro, utile ad esempio per monitorare come varia la granulometria in seguito a diversi trattamenti, è stimato mediante la formula di Scherrer (Eq.5):

$$L = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (5)$$

dove:

- L è la dimensione media dei cristalliti in nanometri),
- K è un fattore di forma (tipicamente 0,9),
- λ è la lunghezza d'onda dei raggi X in nanometri,
- β è la larghezza a metà altezza (FWHM) del picco in radianti,
- θ è l'angolo di diffrazione. [107]

La larghezza del picco può essere influenzata sia da effetti strumentali sia da fenomeni fisici come la ridotta dimensione dei cristalliti o le deformazioni reticolari. Per isolare il contributo del campione si utilizza (Eq.6):

$$\beta_d^2 = \beta_m^2 - \beta_i^2 \quad (6)$$

dove:

- β_d è il valore corretto, usato nell'equazione di Scherrer,
- β_m è l'allargamento misurato,
- β_i è l'allargamento strumentale (calibrato con uno standard).[108]

5.1.3 Il diffrattometro

L'analisi XRD viene effettuata tramite uno strumento che prende il nome di diffrattometro a raggi X. Esso è costituito dai seguenti elementi principali:

- un tubo a raggi catodici, dove un filamento (tipicamente in tungsteno) genera elettroni che colpiscono un bersaglio (di solito fatto di rame) generando raggi X con lunghezza d'onda caratteristica,
- un portacampione, dove viene posizionato il materiale da analizzare.
- un rivelatore, che registra l'intensità dei raggi X diffratti.

Durante la misura, il campione ruota di un angolo θ , al contempo il rivelatore si muove di 2θ , permettendo di esplorare tutte le possibili direzioni di diffrazione del reticolo. I dati raccolti vengono registrati come intensità in funzione dell'angolo 2θ , generando il diffrattogramma del materiale.

Nel nostro caso, le analisi sono state condotte utilizzando un diffrattometro X'Pert Philips PW3040, impostando una radiazione Cu K α (con lunghezza d'onda pari a 1,541874 Å e differenza di potenziale applicata pari a 40 kV), facendo variare l'angolo 2θ tra 5° e 50°, con uno step di 0,026° della durata di 340 secondi ciascuno. Nell'equazione di Scherrer è stato utilizzato K pari a 0,9 per il calcolo della dimensione dei cristalliti.

5.2 Analisi mediante adsorbimento/desorbimento di azoto

Questa tecnica di caratterizzazione viene comunemente chiamata BET, acronimo degli Brunauer, Emmett e Teller che, nel 1938, svilupparono il modello che attualmente è il metodo più utilizzato per descrivere l'adsorbimento fisico (fisisorbimento) di gas su superfici solide e stimare le proprietà testurali di materiali porosi, come l'area superficiale specifica, il volume dei pori e la distribuzione dimensionale dei pori.[109] Questo approccio rappresenta un'estensione della teoria di Langmuir, che considera l'adsorbimento limitato a un singolo strato (monostato), introducendo invece la possibilità della formazione di strati multipli.

Il modello di Langmuir si basa su 3 assunzioni:

- (1) ogni sito di adsorbimento ha la stessa energia;
- (2) ogni sito attivo può ospitare solo una molecola di adsorbato;
- (3) si crea un legame forte tra l'adsorbente e le molecole della sostanza adsorbita.

Un parametro chiave di questo modello è il grado di ricoprimento, indicato con θ . Esso rappresenta il rapporto tra i siti attivi occupati e quelli totali sulla superficie dell'adsorbente. Tale parametro può essere espresso in funzione della capacità di adsorbimento, secondo l'equazione (Eq.7):

$$\theta = \frac{q_e}{q_{max}} \quad (7)$$

dove:

- q_{eq} è la quantità di adsorbato per unità di massa di solido all'equilibrio;
- q_{max} è la capacità massima di adsorbimento, corrispondente alla saturazione di tutti i siti disponibili.

All'equilibrio, le velocità di adsorbimento e desorbimento si eguagliano, portando alla condizione (Eq.8):

$$k_{ads}C_{ads}N(1 - \theta) = -k_{des}N\theta \quad (8)$$

dove:

- N è il numero totale di siti attivi;
- C_{ads} è la concentrazione dell'adsorbato in fase liquida;
- k_{ads} e k_{des} sono, rispettivamente, le costanti cinetiche dei processi di adsorbimento e desorbimento.

Sviluppando l'equazione (8) e sostituendo θ , si ottiene l'equazione dell'isoterma di Langmuir (Eq.9):

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

dove:

- K_L è la costante di Langmuir, legata all'energia di adsorbimento;
- C_e è la concentrazione dell'adsorbato all'equilibrio.

Infine, sostituendo θ nell'equazione (9), si ottiene l'equazione di Langmuir nella sua forma linearizzata (Eq.10):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (10)$$

Questa forma permette di ottenere graficamente i parametri q_{max} e K_L a partire dai dati sperimentali.

5.2.1 Isotherme di adsorbimento di azoto

Anche il modello BET si basa su delle ipotesi fondamentali:

1. L'equazione di Langmuir può essere applicata a ciascun singolo strato di molecole adsorbite.
2. L'adsorbimento e il desorbimento avvengono solo su siti superficiali esposti.
3. Esiste un equilibrio dinamico tra l'adsorbimento dello strato i -esimo e il desorbimento dello strato i -esimo +1.

4. Il calore molare di adsorbimento del primo strato è maggiore rispetto agli strati successivi, per i quali è equivalente al calore di liquefazione del gas adsorbito. [109]

Queste assunzioni permettono di modellare il comportamento dell'adsorbimento fisico di gas come l'azoto a 77 K, utilizzato comunemente per la caratterizzazione dei materiali nanoporosi.

A livello molecolare, il meccanismo di adsorbimento fisico può essere riassunto in quattro stadi (Figura 5.2).

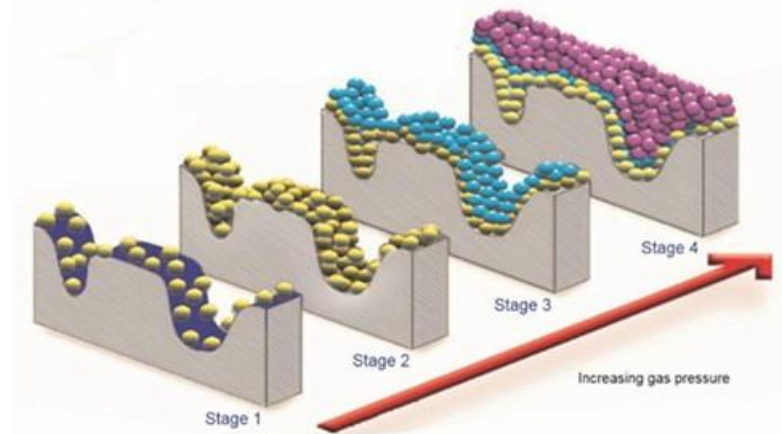


Figura 5.2: schema rappresentativo degli step del processo di fisisorbimento [110]

Stage 1: a basse pressioni, molecole di gas vengono adsorbite su siti attivi isolati distribuiti sulla superficie del materiale.

Stage 2: con l'aumento della pressione, cresce il numero di molecole adsorbite fino alla formazione di un monostrato completo sulla superficie solida.

Queste prime due fasi forniscono informazioni fondamentali sull'area superficiale del materiale. Tuttavia, per ottenere dati relativi alla porosità, è necessario proseguire l'analisi fino a pressioni prossime alla saturazione.

Stage 3: aumentando ulteriormente la pressione, le molecole iniziano a formare strati multipli (multistrato), a partire dal riempimento dei micropori, fino ad arrivare progressivamente a quelli di dimensioni maggiori.

Stage 4: raggiungendo pressioni elevate, si assiste alla completa copertura del materiale da parte del gas e al riempimento totale dei pori, fenomeno noto come condensazione capillare. [111]

Dai dati ottenuti nelle diverse fasi si possono estrarre utili informazioni. Ad esempio, è possibile calcolare il volume dei micropori grazie alle pressioni più basse (stage 1 ed inizio stage 3) che sono associate al loro riempimento. Invece, dalla formazione del monostrato (stage 2) si ricava l'area superficiale specifica. Infine, la presenza di isteresi fra il ramo di adsorbimento e quello di desorbimento, fornisce indicazioni sulla presenza e sulla distribuzione dei mesopori.[112]

Come accennato, le isoterme sono curve che descrivono la quantità di gas adsorbita da un materiale in funzione della pressione a temperatura costante. Nel caso di sistemi solido-gas, queste curve sono fondamentali per comprendere le proprietà superficiali e strutturali dei materiali.

La quantità di gas adsorbito da una massa nota di solido dipende da vari fattori come la pressione di equilibrio, la temperatura e la natura chimico-fisica del sistema adsorbente-adsorbato.

La forma dell'isoterma riflette le interazioni tra adsorbato e superficie adsorbente e fornisce informazioni dirette sulla dimensione, forma e distribuzione dei pori, nonché sull'affinità tra il materiale e il gas. Tra i gas più comunemente impiegati in tali analisi vi sono argon e, soprattutto, azoto a 77 K.

Durante il processo di misura i pori più piccoli si riempiono a pressioni relative più basse e successivamente seguono i pori più grandi, che vengono colmati solo a pressioni più elevate.

Nella Figura 5.3 sono riportate le diverse tipologie di isoterme.

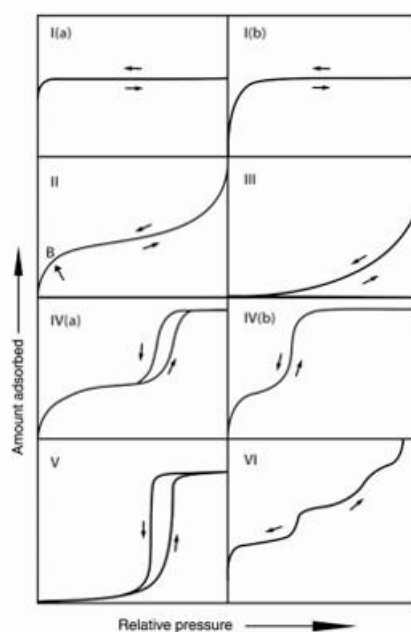


Figura 5.3: diverse tipologie di isoterme [113]

Esse presentano in ascissa la pressione relativa (p/p_0), dove p_0 indica la pressione di saturazione dell'adsorbente, e in ordinata la quantità di gas adsorbita.

Isoterme di tipo I: sono legate all'adsorbimento in micropori e sono caratteristiche di solidi microporosi con una superficie esterna relativamente piccola. Si vede come la quantità adsorbita aumenti a basse pressioni e si mantenga successivamente costante. In particolare, le isoterme di tipo I(a) sono associate a materiali microporosi con dimensione dei pori sotto gli 0,7 nm; quelle di tipo I(b) sono di materiali con pori più ampi (0,7-2 nm).

Isoterme di tipo II: sono tipiche di materiali non porosi o macroporosi.

Isoterme di tipo III: sono caratteristiche di sistemi in cui le interazioni tra il materiale adsorbente e il gas adsorbato sono deboli. In questi casi non si osserva la formazione di un monostrato ben definito.

Isoterme di tipo IV: sono associate alla presenza di mesopori, ovvero pori di dimensione tra i 2 e i 50nm. Si vede come l'adsorbimento avvenga in modo più graduale rispetto alle isoterme di tipo I. Nei materiali mesoporosi, l'adsorbimento avviene inizialmente tramite la formazione di strati multipli di molecole sulle pareti interne dei pori. Con l'aumento della pressione relativa, si verifica la condensazione

capillare, ovvero la condensazione del gas all'interno dei pori. Questo fenomeno è influenzato sia dalle interazioni azoto-superficie, sia dalle interazioni tra le molecole di azoto stesse, che modificano le condizioni di condensazione. La IV(a) mostra un ciclo di isteresi, tipico di pori più grandi, e indica un processo non completamente reversibile, mentre la curva IV(b) è associata a un processo reversibile. L'isteresi dipende dalla tensione di vapore ridotta nei pori (legge di Kelvin) e dalla geometria dei pori, fornendo indicazioni sulla struttura interna del materiale.

Isoterme di tipo V: si osservano tipicamente nell'adsorbimento dell'acqua su materiali idrofobici dotati di strutture micro- e mesoporose. Anche in questo caso, le interazioni iniziali sono deboli, ma aumentano man mano che si riempiono i pori.

Isoterme di tipo VI: sono tipiche di sistemi non porosi altamente uniformi, in cui l'adsorbimento avviene per strati successivi ben definiti, con salti discreti di quantità adsorbita per ciascun livello.

Per effettuare un'analisi completa del fisisorbimento non è sufficiente misurare l'adsorbimento ma è necessario anche monitorare come avviene il processo di desorbimento, ovvero il rilascio del gas, precedentemente adsorbito, grazie ad una diminuzione della pressione. Quando le curve di adsorbimento e desorbimento non coincidono è visibile il fenomeno dell'isteresi.

Per una analisi completa del fisisorbimento è necessario anche monitorare come avviene il processo di desorbimento, cioè il rilascio del gas adsorbito dovuto a una nuova diminuzione della pressione. L'isteresi si ha quando le curve di adsorbimento e desorbimento non coincidono. La IUPAC (international Union of Pure Applied Chemistry) ha classificato sei tipi differenti di isteresi e sono riportate in Figura 5.4.

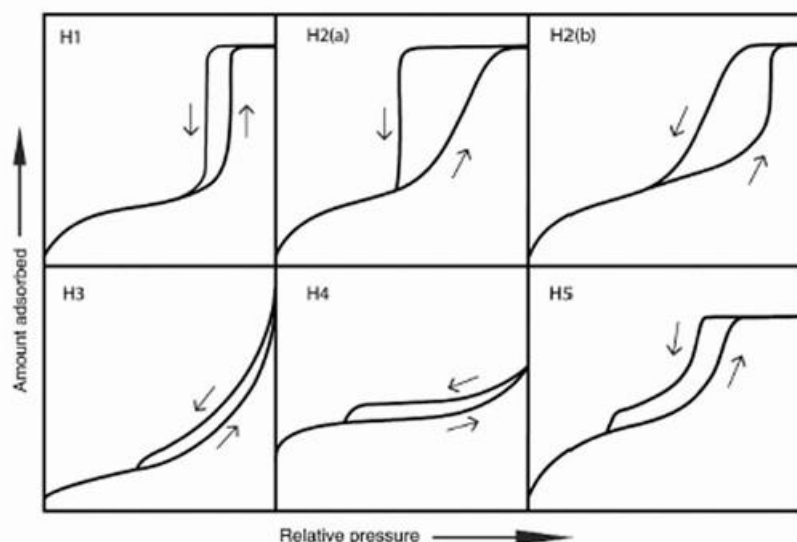


Figura 5.4: tipologie di isteresi secondo la IUPAC [114]

Tipo H1: tipico di materiali che presentano mesopori uniformi e con dimensioni simili. Di conseguenza, l'adsorbimento non è influenzato dalla rete di pori.

Tipo H2: indica una struttura porosa complessa, spesso associata a fenomeni che ostacolano il completo svuotamento dei pori durante il desorbimento come il blocco dei pori o l'evaporazione per cavitazione.

Tipo H3: tipico di aggregati non rigidi, come strutture lamellari, dove l'adsorbimento avviene su superfici aperte senza una vera chiusura capillare.

Tipo H4: caratteristico di materiali come zeoliti e carboni attivati micro-mesoporosi, dove coesistono micropori e mesopori.

Tipo H5: rappresenta strutture porose in cui sono presenti sia pori aperti che parzialmente ostruiti, indicando un accesso eterogeneo o limitato alla rete porosa interna.[115]

Tramite queste analisi è possibile ricavare informazioni sulla struttura porosa del materiale, effettuando un confronto tra le curve di adsorbimento classificate dalla IUPAC e quelle ottenute dalle proprie analisi.[112]

5.2.2 Modello BET

L'equazione BET nella sua forma lineare è la seguente (Eq. 11):

$$\frac{x}{Q(1-x)} = \frac{(C-1)x}{C+Q_m} + \frac{1}{CQ_m} \quad (11)$$

dove:

- Q è la quantità adsorbita alla pressione relativa $x = p/p_0$, con p pressione di equilibrio e p_0 la pressione di saturazione dell'azoto;
- Q_m è la capacità del monostrato, ovvero la quantità di gas necessaria a formare un singolo strato di molecole sulla superficie del solido;
- C è una costante correlata all'energia di adsorbimento del primo strato rispetto al calore di liquefazione degli strati successivi. [111]

Per determinare Q_m e C , si costruisce un grafico di $x/Q(1-x)$ in funzione di x (nota come *plot BET*), nel range di pressione relativa $0,05 < p/p_0 < 0,30$, all'interno del quale l'equazione è ritenuta valida. Per valori di pressione relativi maggiori, la teoria BET non è più applicabile a causa della presenza di condensazione capillare e riempimento completo dei pori.

Una volta ottenuto il valore di Q_m , è possibile calcolare l'area superficiale specifica BET (a_s) mediante la formula (Eq. 12):

$$a_s = \frac{Q_m L \sigma_m}{m} \quad (12)$$

dove:

- L è la costante di Avogadro;
- σ_m è la sezione trasversale media di una molecola adsorbita (per l'azoto vale circa $0,162 \text{ nm}^2$);
- m è la massa del campione.

L'area superficiale così calcolata rappresenta l'area accessibile alla molecola sonda, ovvero la superficie effettivamente disponibile all'adsorbimento del gas. Questo parametro è fondamentale per la caratterizzazione dei materiali porosi, sia microporosi che mesoporosi. [115]

5.2.3 Misure di adsorbimento

Un aspetto fondamentale al fine di ottenere misurazioni affidabili nel processo di fisisorbimento è quello di preparare adeguatamente il materiale adsorbente, rimuovendo ogni specie precedentemente adsorbita sulla superficie. Questo processo avviene attraverso una degassificazione, effettuata in vuoto spinto o in presenza di un gas inerte ad alta temperatura, fino a raggiungere pressioni inferiori a 1 Pa. Tale trattamento consente di liberare la superficie da impurità e garantire condizioni iniziali controllate per l'adsorbimento. Nel nostro caso specifico la strumentazione consisteva in un macchinario modello "Quantachrome AUTOSORB I" e il processo di degas è stato effettuato a 100 °C per una durata complessiva di 5h alla pressione di 0,0001μPa.

Tra i gas impiegati per le analisi troviamo l'argon liquido (87 K). Esso rappresenta una scelta ideale grazie alla sua inerzia chimica che ne limita l'interazione con i gruppi funzionali presenti sulla superficie del solido. Questo lo rende particolarmente adatto per materiali sia microporosi che mesoporosi, assicurando una stima accurata della superficie specifica e della distribuzione dei pori.

Un metodo altrettanto se non maggiormente diffuso prevede l'utilizzo di azoto liquido a 77 K, efficace soprattutto per la caratterizzazione di materiali mesoporosi. Tuttavia, a differenza dell'argon, l'azoto può stabilire interazioni specifiche con la superficie del solido, in particolare con gruppi polari o ossidrilici. Tali interazioni possono influenzare l'orientamento delle molecole adsorbite e modificare la pressione a cui avviene il riempimento dei micropori, introducendo variabili da considerare nell'interpretazione dei risultati. [116]

Inoltre, nonostante la sua ampia diffusione, la teoria BET presenta delle limitazioni. Prima fra tutte è il fatto che è applicabile con affidabilità solo alle isoterme di tipo II e IV, secondo la classificazione IUPAC. In aggiunta, se vengono considerati materiali microporosi, l'interpretazione dei dati può risultare problematicamente ambigua. In questi casi, infatti, è difficile separare l'adsorbimento multistrato dal riempimento dei micropori, portando a una sovrastima dell'area superficiale se il modello viene applicato in modo improprio. Infine, il modello BET assume l'assenza di interazioni tra gli strati adsorbiti. Questa è un'ipotesi semplificativa che non sempre riflette la realtà dei sistemi porosi complessi.

5.3 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'Analisi Termogravimetrica (TGA) è una tecnica analitica che appartiene alla categoria delle analisi termiche. Viene utilizzata per misurare le variazioni di massa di un campione in funzione della temperatura o del tempo, durante un ciclo di riscaldamento controllato. Questa tecnica fornisce informazioni fondamentali sulla stabilità termica dei materiali, sulla loro composizione, sul contenuto di umidità e di composti volatili, e permette di studiare i processi di decomposizione, ossidazione e altre trasformazioni chimico-fisiche. [117]

Il risultato dell'analisi è un termogramma, ovvero una curva che riflette le modifiche di peso associate ai processi fisici e chimici subiti dal materiale durante il riscaldamento. È grazie a questa curva che è possibile dedurre tutte le informazioni fondamentali precedentemente citate.

In un termogramma tipico si distinguono tre fasi principali a tre diversi intervalli di temperatura:

- < 150 °C: perdita di massa associata al desorbimento di acqua fisisorbita, di composti volatili, di solventi residui e di gas intrappolati.
- 150–250 °C: rilascio di acqua chemisorbita e di altri componenti a basso peso molecolare.
- > 250 °C: inizio della vera e propria decomposizione del materiale.

Le curve TGA possono essere classificate in base all'andamento della perdita o dell'aumento di massa.

Le varie tipologie sono riportate in Figura 5.5.

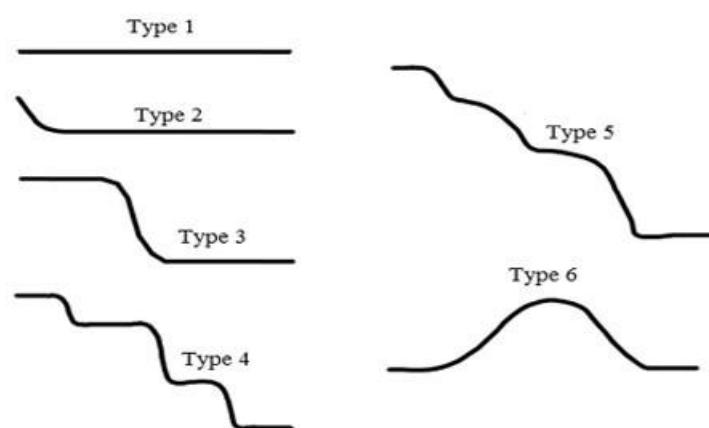


Figura 5.5: tipi di curve possibili della TGA [118]

Nel tipo 1 non si osserva alcuna variazione, di conseguenza, la stabilità termica è elevata. Nel tipo 2 si vede una perdita iniziale, dovuta al rilascio di umidità o solventi volatili, seguita da un profilo lineare che è indice di stabilità. Nel tipo 3 è presente una decomposizione in un solo stadio, mentre nel tipo 4 c'è una decomposizione in più stadi da cui si evince la presenza di più componenti o processi successivi. Il tipo 5 è dovuto a reazioni di ossidazione sulla superficie. Infine, la curva di tipo 6 è tipica di decomposizioni a temperature elevate.

In generale, al termine della decomposizione, il residuo è costituito da ceneri inorganiche e metalli. È bene precisare che, nel caso in cui l'analisi avvenga in atmosfera ossidante, i metalli si ossidano ulteriormente, provocando un aumento di massa.

Il grado di conversione, indicato con α , può essere calcolato secondo l'equazione (Eq.13):

$$\alpha = \frac{W_0 - W(t)}{W_0 - W_\infty} \quad (13)$$

dove:

- $W(t)$ è la massa al tempo t ,
- W_0 rappresenta la massa iniziale,
- W_∞ è la massa finale.

Questo parametro è strettamente legato alla variazione di peso e di conseguenza è utile per quantificare le variazioni di massa in ciascuno step termico e ricostruire la formula chimica del composto analizzato.

5.3.1 Strumento e condizioni operative

Lo strumento TGA è costituito da una microbilancia di precisione, solitamente al quarzo, collocata all'interno di un forno a temperatura controllata. Durante l'analisi, il campione viene riscaldato in un'atmosfera controllata a una portata costante di gas (generalmente tra 20 e 200 mL/min). Il flusso può essere costituito da un gas ossidante o da un gas inerte. I gas ossidanti, come l'aria o l'O₂, favoriscono la combustione dei materiali organici e l'ossidazione dei metalli, aumentando la massa del campione. Al contrario, i gas inerti come azoto, argon o elio non reagiscono con il materiale, rendendoli ideali per studiare la stabilità termica. Utilizzando questa tipologia di gas si osserva una perdita di materiale, tuttavia, possono lasciare residui carboniosi nel crogiolo, influenzando nel tempo le misure successive. In generale, il flusso di gas, Inerte od ossidante che sia, serve a rimuovere i prodotti di decomposizione volatili, evitando la condensazione all'interno dello strumento.

L'analisi viene di norma condotta a pressione atmosferica e la temperatura è monitorata da una termocoppia.

Affinché sia possibile garantire un riscaldamento omogeneo, la quantità di campione deve essere piccola (tipicamente 50–500 µL). Campioni troppo grandi possono presentare gradienti di temperatura interni che alterano la precisione dell'analisi. Un'ulteriore fonte di incertezza deriva dalla non omogeneità del campione: per ovviare, è consigliabile prelevare materiale da punti diversi del bulk per ottenere un campione rappresentativo. Inoltre, l'affidabilità dei risultati dipende anche dalla sensibilità della bilancia.

Nel caso specifico analizzato, la stabilità termica di un materiale metallorganico è stata valutata con una rampa termica di 10 °C/min fino a 1000 °C, in atmosfera di aria, utilizzando lo strumento STA PT 1600 – HDSC Type S Measuring System.

Nonostante alcune limitazioni, la TGA resta una tecnica fondamentale per la caratterizzazione termica e composizionale dei materiali, in particolare nel campo dei MOF e dei materiali porosi, per i quali permette anche di stimare il volume poroso accessibile ai solventi. [119]

5.4 Spettroscopia ultravioletta/ visibile e IR (spettroscopia UV-Vis, FTIR)

5.4.1 Spettroscopia ultravioletta/ visibile

La spettroscopia ultravioletta-visibile riguarda le interazioni tra radiazione elettromagnetica nella regione ultravioletta-visibile e materia. La regione ultravioletta (UV) copre approssimativamente l'intervallo tra 10-380 nm dello spettro elettromagnetico. Tale intervallo è comunemente diviso in tre principali sotto regioni, che sono: UVA nel 320-380 nm; UVB nel 280-320 nm; e UVC nel 100-280 nm. Inoltre, l'intervallo 10-200 nm è anche chiamato ultravioletto a vuoto (VUV), in quanto viene esplorato

solo se le misurazioni vengono effettuate sottovuoto perché l'ossigeno atmosferico copre i segnali delle altre sostanze. La regione del visibile (Vis) comprende l'intervallo spettrale 380-750 nm.

La spettroscopia UV-Vis è legata all'eccitazione degli elettroni più esterni degli atomi, che sono coinvolti nella formazione delle molecole, e viene quindi spesso definita "spettroscopia elettronica".[120] Questi elettroni possono essere:

- Elettroni di tipo sigma (σ): sono localizzati lungo l'asse che congiunge i nuclei atomici e caratterizzano i legami semplici. Sono fortemente legati al nucleo e richiedono elevate energie per essere eccitati.
- Elettroni di tipo pi-greco (π): si trovano in regioni elettroniche poste al di sopra e al di sotto dell'asse di legame, come nei legami doppi e tripli. Essendo meno vincolati, necessitano di una minore energia per passare a stati eccitati.

Ad esempio, per eccitare gli elettroni π dell'etilene è sufficiente una radiazione di circa 180 nm (ultravioletto vicino), mentre per eccitare gli elettroni σ occorrono radiazioni più energetiche, intorno ai 120 nm (ultravioletto lontano).

5.4.1.1 Principi e teoria

Le radiazioni ultraviolette e visibili che colpiscono una superficie possono interagire con la materia in modi diversi: possono essere trasmesse, diffuse, riflesse, assorbite, assorbite ed emesse sotto forma di fotoluminescenza (fluorescenza e fosforescenza) o lateralmente diffusa a lunghezze d'onda diverse da quelle della radiazione monocromatica incidente (diffusione o effetto Raman).[121] Se la frequenza della radiazione incidente corrisponde alla differenza di energia di una transizione tra due livelli di energia, tale frequenza specifica viene assorbita dal materiale causando un'eccitazione di risonanza che genera una variazione nella distribuzione della densità elettronica (spettroscopia elettronica).

In generale, quando la materia assorbe una parte della radiazione incidente, viene eccitata a livelli di energia più elevati. Questo stato può esistere per $10^{-13} - 10^{-3}$ secondi perché non sono stabili e la specie tende a ritornare allo stato di equilibrio iniziale. Per raggiungere lo stato fondamentale è necessario un processo di disattivazione che può avvenire ad esempio o con l'emissione spontanea di radiazioni aventi energia inferiore a quella della radiazione assorbita o senza emissione di radiazioni o ancora con processi fotochimici.

Nonostante siano altre le tecniche che meglio si prestano ad analisi qualitative, è possibile realizzarle anche con la spettroscopia UV-Vis. Si fa uso di raggi policromatici a spettro continuo. Tramite monocromatori questi raggi vengono separati nelle varie componenti diventando radiazioni monocromatiche che vengono fatte passare, una alla volta, attraverso la sostanza in esame. Quest'ultima assorbirà in modo diverso, cioè con diversa intensità, le diverse radiazioni. Grazie a questo è possibile costruire un grafico lunghezza d'onda-assorbimento, ottenendo così lo spettro di assorbimento della sostanza esaminata. Grazie agli spettri è possibile identificare ogni sostanza, dato che ciascuna è caratterizzata da uno spettro tipico.

Più comune è l'analisi quantitativa che viene realizzata grazie a raggi monocromatici. In particolare, a seconda della concentrazione di una soluzione cambia quanto una radiazione che la attraversa viene assorbita. Di conseguenza, se si è in grado di misurare l'assorbimento si risale facilmente alla concentrazione della soluzione. Quanto una radiazione viene assorbita lo si misura grazie al rivelatore, ovvero un apposito strumento in grado di misurare l'intensità del flusso luminoso che permette a sua volta di definire la trasmittanza, ovvero, la frazione di luce trasmessa, rispetto a quella incidente (*Eq.15*):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (15)$$

dove:

- I = intensità della radiazione monocromatica iniziale;
- I_0 = intensità della radiazione monocromatica dopo che ha attraversato il campione.

Tuttavia, è più comune esprimere quanto una radiazione è stata assorbita non tanto con il valore della trasmittanza ma con quello dell'assorbanza, A , ovvero l'intensità di radiazione elettromagnetica che viene assorbita dal corpo e che si esprime (*Eq.16*):

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T} \quad (16)$$

Lambert e Beer hanno sviluppato una relazione che correla l'intensità di un assorbimento con la concentrazione e lo spessore della specie assorbita (*Eq.17*):

$$A = \epsilon bc = -\log T = \log \frac{1}{T} \quad (17)$$

dove:

- A = assorbanza;
- ϵ = coefficiente di assorbimento molare;
- b = spessore del campione;
- c = concentrazione;
- T = trasmittanza.

È bene tuttavia sottolineare che questa relazione è valida solo per soluzioni molto diluite.

5.4.1.2 Strumento

La configurazione ottica di base per uno spettrometro che lavora nella regione UV-Vis comprende una o più sorgenti luminose policromatiche, uno o due monocromatori per dividere la radiazione nelle sue diverse lunghezze d'onda, e uno o più rivelatori per misurare la radiazione che interagisce con il campione.[120],[122],[123] Una rappresentazione schematica è riportata in Figura 5.6. Lo strumento utilizzato in laboratorio è un “UV-Vis spectrophotometer (Thermo Scientific Evolution 201)”. Gli spettri di riflettività sono di solito misurati utilizzando una sfera integrativa collegata allo spettrometro per lavorare in modalità di riflettività totale e/o diffusa.

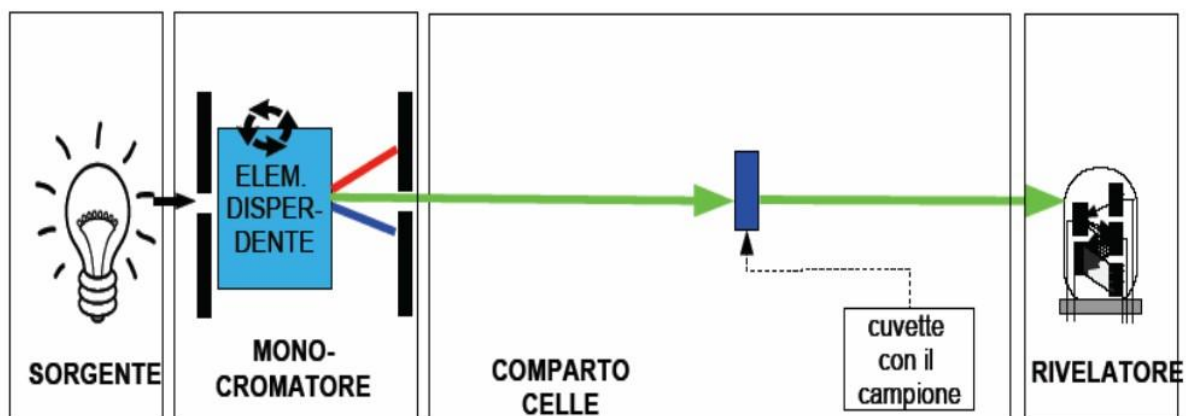


Figura 5.6: spettrofotometro a singolo raggio [124]

Le principali tipologie di sorgenti utilizzate sono le lampade a incandescenza, più precisamente al tungsteno, nel caso invece in cui si voglia coprire più efficacemente anche l'ultravioletto le lampade più indicate sono quelle al deuterio e quelle allo xeno. Dopo la sorgente è posta inoltre la fenditura di ingresso che serve a rendere paralleli i raggi ed evitare luce diffusa nello strumento. Successivamente si trova il monocromatore e le tipologie principalmente utilizzate sono costituite o da filtri che bloccano una parte della luce e lasciano passare solo la parte desiderata oppure da un prisma o un reticolo che separano le varie componenti della radiazione e ne permettono la successiva selezione della banda desiderata. Quest'ultima tipologia è quella attualmente più utilizzata. Di seguito poi si trova la cella, ovvero la zona destinata ad accogliere il campione. Generalmente l'analisi viene fatta su delle soluzioni poste in delle cuvette trasparenti alla lunghezza d'onda alla quale si lavora. Questi piccoli recipienti hanno la forma di un parallelepipedo con spessore di 1 cm e generalmente sono fatti di quarzo. Nonostante lavorare con campioni liquidi sia la tipologia più comune, quando si tratta di MOF come nel caso specifico analizzato, si utilizza un campione solido in cui non si ha una vera e propria trasmissione del fascio luminoso attraverso una soluzione, come avviene per i liquidi. Dopo il campione c'è il rivelatore, tra cui i più usati sono dispositivi fotosensibili che sfruttano l'effetto fotoelettrico.

Oltre allo spettrofotometro a singolo raggio esistono anche delle altre versioni. Il principio su cui si basano è il medesimo ma ambiscono ad ovviare alla problematica di quelli a singolo raggio, ovvero che non sono comodi per ottenere spettri di assorbimento. Nei sistemi a doppio raggio, infatti, si ha una misura continuativa della differenza di assorbanza tra il campione e il bianco e ciò permette di ottenere uno spettro di assorbimento continuo. In particolare, per questa tipologia esistono due versioni: una che richiede la presenza di due rivelatori in quanto è presente un sistema di specchi che indirizza il raggio riflesso e quello trasmesso al riferimento e al campione. L'altra versione, grazie alla presenza di un chopper, ovvero uno specchio rotante che sdoppia il raggio, si limita all'utilizzo di un singolo rivelatore. Questa seconda tipologia è schematizzata nella Figura 5.7.

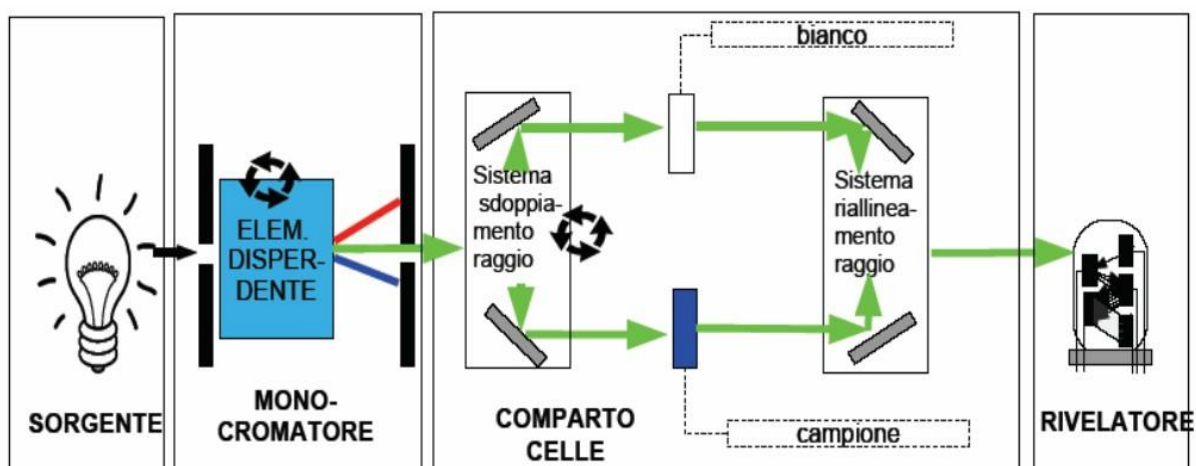


Figura 5.7: spettrofotometro a doppio raggio [124]

Un'altra tipologia di strumento è quella a serie di diodi che vengono utilizzati unicamente nel campo dell'UV-Vis. Uno schema di questa apparecchiatura è riportato in Figura 5.8.

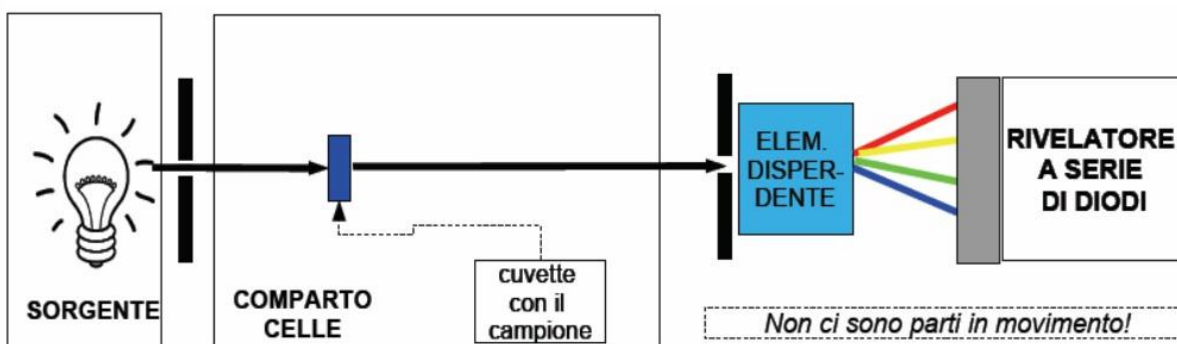


Figura 5.8: spettrofotometro a serie di diodi [124]

Infine, quando si lavora nell'IR esiste un sistema in cui non è presente un monocromatore ma si basa su un interferometro e sulla trasformata di Fourier.

5.4.2 Spettroscopia ad infrarossi (FTIR)

La spettroscopia ultravioletta-visibile riguarda le interazioni tra radiazione elettromagnetica nella regione infrarossa e materia. La regione infrarossa (IR) copre approssimativamente l'intervallo tra 780 nm e 1 mm dello spettro elettromagnetico.[125]

Come nel caso della spettroscopia UV-Vis viene misurata la frazione di radiazione incidente che viene assorbita dal campione ad una particolare energia e ad ogni picco dello spettro IR risultante corrisponde una quantità di energia pari alla frequenza di vibrazione di uno specifico gruppo funzionale presente nella struttura del campione analizzato.[125] Inoltre, anche in questo caso è possibile l'intensità di un picco alla concentrazione di una delle specie chimiche presenti nel campione tramite la legge di Lambert-Beer

Questa analisi di spettroscopia viene effettuata mandando radiazioni IR su un campione e determinando qual è la frazione di radiazione incidente che viene assorbita dal campione ad una particolare energia. Ad ogni picco dello spettro IR risultante corrisponde una quantità di energia pari alla frequenza di vibrazione di uno specifico gruppo funzionale presente nella struttura del campione analizzato.[125] L'analisi FTIR è utile per determinare le concentrazioni di specie chimiche: è possibile correlare l'intensità di un picco spettrale alla concentrazione di una delle specie chimiche presenti nel campione tramite la legge di Lambert-Beer (*Eq. 17*).

Come detto, in questa tipologia di analisi non è presente un monocromatore, e l'acquisizione dei dati è velocizzata applicando la trasformata di Fourier all'interferogramma, ovvero una rappresentazione complessa dell'interazione tra luce e materia nel dominio del tempo. Grazie a questa operazione è possibile ottenere uno spettro che rappresenta l'assorbimento in funzione della frequenza o della lunghezza d'onda.[125] Uno schema dello spettrometro FTIR è riportato in Figura 5.9.

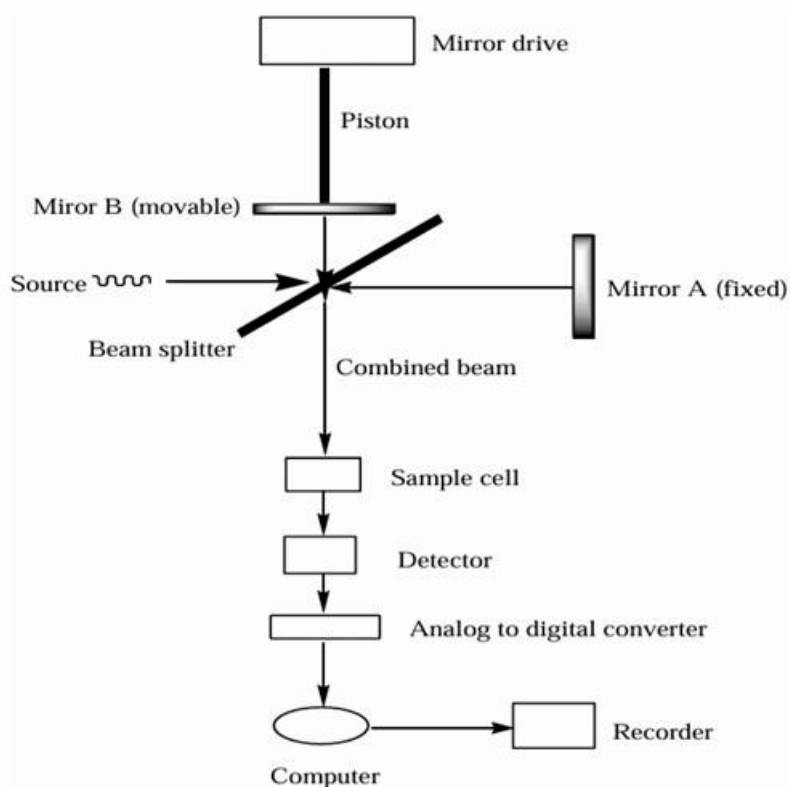


Figura 5.9: spettrofotometro FTIR [126]

Questo strumento funziona facendo passare la radiazione infrarossa attraverso un separatore di fascio, solitamente realizzato in KBr, che divide il raggio IR in due parti. Una di queste viene diretta verso uno specchio fisso, l'altra verso uno specchio mobile. Entrambi i fasci, una volta riflessi dai rispettivi specchi, vengono ricombinati nel separatore di fascio.

Durante la misura, si crea una differenza di cammino ottico tra i due raggi grazie allo spostamento dello specchio mobile, provocando variazioni di fase che, al momento della ricombinazione, generano fenomeni di interferenza costruttiva o distruttiva, a seconda della lunghezza d'onda e della distanza

percorsa. Il raggio risultante attraversa quindi il campione in esame, che ne assorbe parte dell'intensità, prima di raggiungere il rivelatore e dato che l'intensità del raggio che colpisce il campione varia nel tempo, il segnale registrato è un interferogramma. Tramite la trasformata di Fourier, l'interferogramma viene convertito in uno spettro IR, che mostra l'assorbanza in funzione della frequenza (o numero d'onda, in cm^{-1}). Questo spettro consente di identificare le vibrazioni molecolari caratteristiche del materiale analizzato.

Una delle modalità più comuni e pratiche per effettuare analisi FTIR è l'impiego della tecnica ATR (Attenuated Total Reflectance), che consente di acquisire spettri IR direttamente da campioni solidi o liquidi senza la necessità di preparazioni complesse. Questa tecnica sfrutta il fenomeno della riflessione totale attenuata su un cristallo ad alto indice di rifrazione, permettendo l'analisi di campioni anche poco trasparenti alla radiazione IR e migliorando notevolmente la semplicità e rapidità della misura.

Le misurazioni sono state effettuate tramite lo spettrometro Bruker Tensor 27. I lati positivi di questa tecnica sono l'elevata precisione e la grande quantità di informazioni strutturali che ricavano. D'altra parte, è difficile l'analisi di miscele complesse e la grande banda di assorbimento dell'acqua. Per queste risulta migliore l'analisi con spettroscopia Raman. [77].

5.5 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica analitica estremamente potente, utilizzata per studiare la morfologia superficiale e la composizione elementare dei materiali solidi. Essa permetta ingrandimenti che vanno da 1000x a oltre 500.000x con un'elevata risoluzione spaziale, fino a 1 nm. La sua capacità di fornire immagini dettagliate e informazioni composizionali la rende uno strumento fondamentale nello studio dei nanomateriali e di sistemi complessi su scala micro- e nanometrica.

5.5.1 Principio di funzionamento

La microscopia elettronica a scansione è possibile grazie al microscopio elettronico a scansione in cui avviene l'interazione tra un fascio di elettroni ad alta energia e la superficie del campione. Il fascio elettronico è generato da una sorgente di elettroni (electron gun) e viene accelerato da un potenziale che può variare tipicamente tra 0,1 e 30 kV. Questo fascio attraversa una serie di lenti elettromagnetiche (condenser e objective lenses) che lo focalizzano in un unico punto con diametro inferiore a 10 nm, detto punto di scansione, garantendo così l'elevata risoluzione dell'immagine. Una rappresentazione dell'apparecchiatura è riportata in Figura 5.10. Il microscopio opera in condizioni di vuoto, per evitare che le molecole dell'aria interagiscano con il fascio elettronico e ne alterino la traiettoria o l'energia.

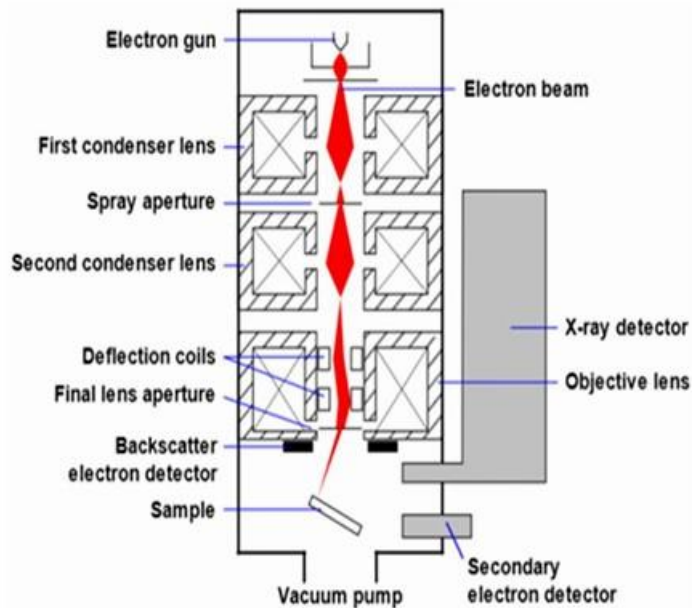


Figura 5.10: schema del microscopio elettronico a scansione [127]

Una volta focalizzato, il fascio viene diretto sul campione. Gli elettroni penetrano fino a circa $1\text{ }\mu\text{m}$ di profondità e interagiscono con gli atomi del materiale, generando diversi tipi di segnali che vengono raccolti per ottenere un'immagine. Le bobine di scansione muovono il fascio punto per punto su un'area rettangolare della superficie del campione, generando così un'immagine bidimensionale che rappresenta le variazioni spaziali delle caratteristiche morfologiche e composizionali. Infine, gli elettroni emessi dal campione dopo la scansione vengono individuati da rilevatori.

5.5.2 Tipi di segnali e rilevatori

Durante l'interazione tra il fascio elettronico e il campione non viene generato un unico segnale ma bensì molteplici, ciascuno di quali contiene informazioni specifiche e viene captato da uno specifico rilevatore. I principali segnali utili generati sono elettroni secondari (SE), elettroni retrodiffusi (BSE) e raggi X caratteristici (EDS o EDX).

Gli elettroni secondari sono emessi dagli strati più superficiali del campione e forniscono immagini dettagliate della morfologia superficiale. Gli elettroni retrodiffusi sono riflessi dagli atomi del campione con energia elevata e danno informazioni sulla composizione, favorendo la distinzione di aree con elementi di diverso numero atomico. I raggi X caratteristici sono emessi a seguito della diseccitazione degli atomi colpiti e vengono rivelati grazie ad un rivelatore a dispersione di energia (EDS). Essi sono molto utili in quanto non solo permettono l'identificazione qualitativa e semi-quantitativa degli elementi presenti nel campione ma consentono anche di creare mappe di distribuzione elementare che mostrano la distribuzione degli elementi chimici sulla superficie dello stesso. [128]

Tutti questi segnali raccolti vengono infine visualizzati su un monitor su cui è possibile regolare contrasto, luminosità e ingrandimento, migliorando così sia la leggibilità e sia l'interpretazione dei dati. Il SEM è tuttavia correlato ad alcuni fattori dai quali dipendono fortemente le prestazioni. La tensione di accelerazione, ad esempio, è un parametro critico in quanto più è alta, maggiore è la penetrazione

degli elettroni e la risoluzione, ma maggiore è anche il rischio di danneggiare il campione. Un altro fattore è la corrente del fascio che influisce sulla quantità di segnali generati, migliorando la qualità dell'immagine ma potenzialmente compromettendo la risoluzione. Anche il diametro della sonda gioca un ruolo centrale in quanto un diametro minore consente una maggiore risoluzione. Infine, la distanza di lavoro e l'apertura dell'obiettivo influenzano la profondità di campo e la nitidezza.

In aggiunta a tutto ciò, nonostante l'elevata versatilità, la tecnica SEM presenta alcune vere e proprie limitazioni. Ad esempio, i campioni devono essere conduttivi, oppure devono essere ricoperti da uno strato sottile di materiale conduttivo (come oro o carbonio) per evitare l'accumulo di cariche elettriche che può provocare distorsioni nelle immagini. Inoltre, la preparazione dei campioni può essere complessa, e l'interpretazione delle immagini richiede esperienza da parte dell'operatore. Infine, anche i costi legati all'acquisto alla manutenzione e al corretto funzionamento dello strumento sono generalmente elevati e di conseguenza non trascurabili. [129],[130]

Nel presente lavoro, la morfologia e la distribuzione elementare dei campioni sono stati analizzati mediante un microscopio elettronico a scansione Merlin FESEM instrument (Carl-Zeiss AG, Oberkochen, Germany). Le analisi sono state eseguite a 15 kV, e per evitare fenomeni di carica e migliorare la qualità delle immagini, i campioni sono stati ricoperti con un sottile strato d'oro prima delle misure.

6) Procedura sperimentale

L'UiO-66(Ce), e in particolare la sua variante funzionalizzata UiO-66(Ce)-NH₂, presenta un notevole potenziale come fotocatalizzatore, grazie alla combinazione di nodi di cerio attivi nel redox, elevata robustezza strutturale e, nel caso del legante contenente gruppi -NH₂, un'estensione dell'assorbimento nello spettro visibile e una migliore affinità con le molecole donatrici di elettroni, come metanolo o acido formico, che favorisce processi di trasferimento di carica più efficienti. Per trasformare questo potenziale in applicazioni concrete, è però essenziale disporre di procedure sintetiche riproducibili, scalabili e, se possibile, più sostenibili rispetto a quelle tradizionali. La letteratura offre già un ventaglio di approcci, che impiegano diversi precursori di cerio (IV) (nitrato cerico di ammonio, tetraacetilacetato), modulatori acidi, media solvotermici "green", microonde o reattori in flusso, nonché strategie di modifica post-sintesi per introdurre il gruppo -NH₂ o dopanti metallici.

Il capitolo successivo offrirà un'analisi critica di diverse metodologie di sintesi, confrontando condizioni operative, rese, eco-compatibilità e impatto sulle proprietà finali del materiale. L'obiettivo è definire un processo di sintesi ottimizzato, in grado di favorire l'applicazione industriale di questi MOF ad alto potenziale.

Questa tesi si propone di esplorare l'utilizzo dell'UiO-66(Ce) e della sua variante funzionalizzata UiO-66(Ce)-NH₂, focalizzandosi su due ambiti applicativi di grande interesse: la produzione di idrogeno tramite water splitting e l'ossidazione selettiva del p-xilene. Entrambi i processi rappresentano sfide attuali nel contesto della transizione verso tecnologie più sostenibili e a basso impatto ambientale.

L'obiettivo è quindi duplice: da un lato, valutare l'efficacia del MOF in questi due sistemi reattivi, approfondendo il ruolo del cerio e della funzionalizzazione chimica nella fotocatalisi; dall'altro, indagare come le condizioni di sintesi, tra cui solventi, temperatura, tempo di reazione e tipo di legante, influenzino le proprietà strutturali e le prestazioni catalitiche finali del materiale.

Particolare attenzione sarà dedicata anche al tema della scalabilità, spesso trascurato ma cruciale per un reale impiego industriale: verranno infatti analizzate metodologie di sintesi che puntano a essere più semplici, riproducibili e soprattutto compatibili con approcci "green".[131]-[133]

Nel complesso, il lavoro intende offrire una visione integrata che metta in relazione struttura, sintesi e applicazione, con l'obiettivo di contribuire allo sviluppo di materiali fotocatalitici più efficienti e sostenibili.

6.1 Sintesi MOF UiO-66 (Ce)

Come primo campione è stato preparato il MOF UiO-66 (Ce). L'elenco dei prodotti chimici utilizzati per queste sintesi è riportato nella Tabella 6.1.

Tabella 6.1: prodotti chimici utilizzati nella sintesi del MOF UiO-66 (Ce)

Prodotto	N° CAS	Casa produttrice
Ammonium cerium(IV) nitrate	16774-21-3	Sigma Aldrich, $\geq 98,5\%$
Acetic acid	64-19-7	Sigma Aldrich, $\geq 99,7\%$
Terephthalic acid (BDC)	100-21-0	Sigma Aldrich
N,N-Dimethylformamide (DMF)	68-12-2	Scharlau
Ethanol	64-17-5	Sigma Aldrich, $\geq 99,5\%$
Methanol	67-56-1	Scharlau
Acetone	67-64-1	Scharlau

Per la prima sintesi è stata preparata una soluzione acquosa (10 mL) 0,53 M di nitrato cerico di ammonio, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Ne sono stati prelevati 4,58 mL che sono stati sottoposti ad un trattamento di vortex seguito da bagno di ultrasuoni per garantire la massima dispersione possibile. A questa soluzione sono stati poi aggiunti 15 mL di acido acetico (CH_3COOH) al 30% (v/v) ed il tutto è stato posto in agitazione a circa 200 rpm per 2 minuti. Trascorso questo tempo, sono stati aggiunti 30 mL di etanolo, seguiti da 0,27 g di BDC. A questo punto la soluzione è mantenuta in agitazione a circa 200 rpm per 3 ore a temperatura ambiente. Successivamente, la soluzione è stata centrifugata a 10000 rpm per 10 minuti, in modo da separare il solido dai reflui. Dopodiché sono stati effettuati 3 lavaggi, i primi due con 20 ml di acqua distillata e l'ultimo con 15 ml di etanolo. Infine, il solido è stato essiccato per una notte in stufa a 80 °C, macinato tramite un mortaio e nuovamente essiccato in stufa per 2 ore a 100 °C. Al termine di questo passaggio è stato possibile collezionare il materiale pesandolo. Il campione ottenuto è stato denominato UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA30-3, dove, nell'ordine, i numeri indicano il rapporto Ce:BDC, il tipo e la concentrazione di modulatore utilizzato e il tempo di stirring.

Un'altra sintesi è stata effettuata al fine di valutare l'effetto della procedura sulle caratteristiche del MOF UiO-66 (Ce). Per questa procedura è stato utilizzato il DMF come solvente per il legante acido tereftalico, non è stato impiegato un modulatore ed è stato variato il rapporto Ce:BDC.[134] Per prima cosa sono stati dissolti 0,531 mg di BDC in 12 mL di DMF. La soluzione così ottenuta è stata sottoposta a diversi passaggi di vortex seguiti da ultrasuoni finché non si è ottenuta una soluzione nella quale non fossero visibili residui solidi. Dopodiché è stata trasferita in una bottiglia da 60 mL e vi sono stati aggiunti 6 mL di una soluzione 0,533 M di $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, ottenendo un rapporto Ce:BDC 1:1. A questo punto la soluzione è stata scaldata a 100 °C per 15 minuti. Terminato questo passaggio, si è provato a filtrare la soluzione sottovuoto prima con metanolo e poi con acetone. In questo modo la polvere si è addensata rallentando la filtrazione. Per questo motivo è stata collezionata nuovamente e centrifugata a 10000 rpm per 10 minuti. Una volta separati i reflui, sono stati effettuati 2 lavaggi con 20 ml di metanolo ciascuno e un lavaggio con 15 ml di acetone. Il campione è stato poi messo in stufa a 80

°C per una notte e successivamente collezionato. Al termine della sintesi abbiamo quindi ottenuti due campioni: uno tramite filtrazione e uno a seguito dei lavaggi. Il primo è stato denominato UiO-66 (Ce)-1:1-DMF-0,25-filt, mentre il secondo UiO-66 (Ce)-1:1-DMF-0,25-lav.

Nella Tabella 6.2, sono state riportate tutte le sintesi effettuate. La data riportata all'interno della tabella fa riferimento al giorno in cui il campione è stato collezionato.

Tabella 6.2: sintesi del MOF UiO-66 (Ce)

Codice Campione	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆		DMF	Acido acetico	BDC		Rapporto molare Ce:BDC	Tempo e temperatura di reazione	Lavaggi	Massa teorica	Massa ottenuta
	mL	mmol			g	mmol				mg	mg
UiO-66 (Ce)- 1,5:1- AA30-3 2/4/25	4,58	2,4	-	15	0,27	1,6	1,5:1	3 h 25 °C	H ₂ O Etanolo	814	276
UiO-66 (Ce)-1:1- DMF- 0,25-filt 16/4/25	6	3,2	12	-	0,531	3,2	1:1	15 min 100 °C	Metanolo Acetone	814	225
UiO-66 (Ce)-1:1- DMF- 0,25-lav 16/4/25	6	3,2	12	-	0,531	3,2	1:1	15 min 100 °C	Metanolo Acetone	814	353

Il valore della massa teorica è stato ottenuto tramite la formula del MOF riportata in letteratura, ovvero [Ce₆O₄(OH)₄(BDC)₆].[64] Il numero di moli di (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ è stato diviso per 6 e successivamente moltiplicato per la massa molare del MOF.

6.2 Sintesi MOF UiO-66 (Ce)-NH₂

Il primo campione preparato con NH₂-BDC, che sarà denominato UiO-66 (Ce)-1:1-AF30-8, è stato quello sintetizzato seguendo il protocollo riportato da Yang Zhou *et al.*, all'interno del laboratorio della professoressa Esposito.[135] In particolare, è stato tralasciato lo step di attivazione del campione.

La sintesi del MOF UiO-66 (Ce) con il legante NH₂-BDC è stata ottimizzata attraverso una serie di preparazioni, alterando un singolo parametro per volta per isolarne e comprenderne l'effetto.

L'elenco dei composti chimici utilizzati è riportato nella Tabella 6.3, mentre l'elenco delle sintesi effettuate nella Tabella 6.4.

Tabella 6.3: prodotti chimici utilizzati nella sintesi del MOF UiO-66 (Ce)-NH₂

Prodotto	N° CAS	Casa produttrice
Ammonium cerium(IV) nitrate	16774-21-3	Sigma Aldrich, ≥ 98,5 %
Acetic acid	64-19-7	Sigma Aldrich, ≥ 99,7 %
2-Aminoterephthalic acid (NH ₂ -BDC)	10312-55-7	Sigma Aldrich, ≥ 99,0 %
Ethanol	64-17-5	Sigma Aldrich, ≥ 99,5 %

Di seguito è riportata la procedura di sintesi di riferimento tratta dalla letteratura [136], successivamente adattata e modificata nel corso di questo lavoro. Il primo passo per la sintesi prevede la preparazione di una soluzione 0,53 M di (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. Di questa, ne sono stati prelevati 4,58 mL che sono stati sottoposti ad un trattamento di vortex seguito da bagno di ultrasuoni per la completa dissoluzione. A questa soluzione sono stati poi aggiunti 15 ml di CH₃COOH al 30% (v/v) ed il tutto è stato posto in agitazione a circa 200 rpm per 2 minuti. Trascorso questo tempo, si aggiungono 30 ml di etanolo, seguiti da 0,2 g di NH₂-BDC. A questo punto la soluzione è mantenuta in agitazione a circa 200 rpm per 3 ore a temperatura ambiente. Successivamente, la soluzione è stata centrifugata a 10000 rpm per 10 minuti, in modo da separare il solido dal surnatante. Dopodiché sono stati effettuati 3 lavaggi, i primi due con 20 ml di acqua distillata e l'ultimo con 15 ml di etanolo. Infine, il solido è stato essiccato per una notte in stufa a 80 °C, macinato tramite un mortaio e nuovamente asciugato in stufa per 2 ore a 100 °C. Al termine di questo passaggio è stato possibile collezionare il materiale pesandolo. Il campione ottenuto è stato denominato UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3 dove, nell'ordine, i numeri indicano il rapporto Ce:NH₂-BDC, il tipo e la concentrazione di modulatore utilizzato e il tempo di stirring. La prima modifica apportata alla procedura è stata la preventiva dissoluzione dei 0,2 g di NH₂-BDC nell'etanolo, prima dell'aggiunta nella soluzione di (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ e CH₃COOH. Il campione ottenuto è stato denominato UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3_v2. Sono stati poi modificati in ordine i rapporti Ce:NH₂-BDC portandoli da 2,2:1 a 1:1 (campione UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3) e poi a 3:1 (campione UiO-66 (Ce)-NH₂-3:1-AA30-3). Successivamente, si è provato a modificare la concentrazione dell'acido acetico portandola dal 30 % (v/v) al 60 % (v/v), ottenendo il campione UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA60-3. È stato poi aumentato il tempo di agitazione, da 3 ore a 5, infine a 8 ore. I campioni ottenuti sono stati siglati come UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-5 e UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-8. Dopodiché, il rapporto Ce:NH₂-BDC è stato modificato a 1:2 ed è stato ottenuto il campione UiO-66 (Ce)-NH₂-1:2-AA30-3. Sono state poi effettuate due ulteriori sintesi provando in un caso ad utilizzare come modulatore acido acetico puro e nell'altro acido formico anch'esso puro. Sono stati così ottenuti i campioni UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA100-3 e UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF100-3. La sigla "AF" indica proprio acido formico. Infine, sono stati sintetizzati due campioni utilizzando acido formico al 30% (v/v) e acido formico al 60% (v/v), ottenendo UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3 e UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF60-3.

Le modifiche hanno riguardato principalmente:

1. Modalità di aggiunta del legante:

Dissoluzione preventiva dell'acido 2-ammino-1,4-benzenedicarbossilico (NH₂-BDC) in etanolo prima dell'aggiunta alla soluzione contenente cerio e modulatore.

Campione ottenuto: UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3_v2

2. Variazione del rapporto molare Ce:NH₂BDC:

1:1 → Campione: UiO-66(Ce)-NH₂-1:1-AA30-3

3:1 → Campione: UiO-66(Ce)-NH₂-3:1-AA30-3

1:2 → Campione: UiO-66(Ce)-NH₂-1:2-AA30-3

3. Modifica della concentrazione del modulatore (acido acetico):

Dal 30% (v/v) al 60% (v/v)

Campione: UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AA60-3

4. Variazione del tempo di agitazione:

Da 3 ore a:

5 ore → Campione: UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-5

8 ore → Campione: UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-8

5. Modifica del tipo e della concentrazione del modulatore:

Acido acetico puro (100%) → Campione: UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AA100-3

Acido formico puro (100%) → Campione: UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AF100-3

Acido formico al 30% (v/v) → Campione: UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3

Acido formico al 60% (v/v) → Campione: UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AF60-3

Tabella 6.4: sintesi del MOF UiO-66 (Ce)-NH₂

Codice Campione	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆		Modulatore	NH ₂ -BDC		Rapporto molare Ce:NH ₂ - BDC	Tempo e temperatura di reazione	Lavaggi	Massa teorica	Massa ottenuta
	mL	mmol		g	mmol				mg	mg
UiO-66 (Ce)-NH ₂ - 1:1-AF30- 8	-	7,5	13 (30% v/v) acido formico	1,36	7,5	1:1	8 h 25 °C	H ₂ O Etanolo	-	-
UiO-66 (Ce)-NH ₂ - 2,2:1- AA30- 3_v2	4,58	2,4	15 (30% v/v) acido acetico	0,2	1,1	2,2:1	3 h 25 °C	H ₂ O Etanolo	814	105
UiO-66 (Ce)-NH ₂ - 2,2:1- AA30-3	4,58	2,4	15 (30% v/v) acido acetico	0,2	1,1	2,2:1	3 h 25 °C	H ₂ O Etanolo	814	105

UiO-66 (Ce)-NH ₂ - 1:1-AA30- 3	4,58	2,4	15 (30% v/v) acido acetico	0,44	2,4	1:1	3 h 25 °C	H ₂ O Etanolo	814	173
UiO-66 (Ce)-NH ₂ - 3:1-AA30- 3	4,58	2,4	15 (30% v/v) acido acetico	0,15	0,8	3:1	3 h 25 °C	H ₂ O Etanolo	814	115
UiO-66 (Ce)-NH ₂ - 2,2:1- AA60-3	4,58	2,4	15 (60% v/v) acido acetico	0,2	1,1	2,2:1	3 h 25 °C	H ₂ O Etanolo	814	149
UiO-66 (Ce)-NH ₂ - 2,2:1- AA30-5	4,58	2,4	15 (30% v/v) acido acetico	0,2	1,1	2,2:1	5 h 25 °C	H ₂ O Etanolo	814	150
UiO-66 (Ce)-NH ₂ - 2,2:1- AA30-8	4,58	2,4	15 (30% v/v) acido acetico	0,2	1,1	2,2:1	8 h 25 °C	H ₂ O Etanolo	814	160
UiO-66 (Ce)-NH ₂ - 1:2-AA30- 3	4,58	2,4	15 (30% v/v) acido acetico	0,88	4,8	1:2	3 h 25 °C	H ₂ O Etanolo	814	325
UiO-66 (Ce)-NH ₂ - 2,2:1- AA100-3	4,58	2,4	15 (100% v/v) acido acetico	0,2	1,1	2,2:1	3 h 25 °C	H ₂ O Etanolo	814	17
UiO-66 (Ce)-NH ₂ - 2,2:1- AF100-3	4,58	2,4	15 (100% v/v) acido formico	0,2	1,1	2,2:1	3 h 25 °C	H ₂ O Etanolo	814	119
UiO-66 (Ce)-NH ₂ - 2,2:1- AF30-3	4,58	2,4	15 (30% v/v) acido formico	0,2	1,1	2,2:1	3 h 25 °C	H ₂ O Etanolo	814	250
UiO-66 (Ce)-NH ₂ - 2,2:1- AF60-3	4,58	2,4	15 (60% v/v) acido formico	0,2	1,1	2,2:1	3 h 25 °C	H ₂ O Etanolo	814	181

7) Caratterizzazioni

7.1 XRD

La verifica dell'impatto dei parametri di sintesi sulle proprietà dei catalizzatori è stata condotta attraverso analisi di diffrazione a raggi X, con l'obiettivo di evidenziare eventuali modifiche nell'ordine a lungo raggio delle strutture ottenute. Per facilitare l'interpretazione dei risultati, i campioni sono stati confrontati variando un solo parametro di sintesi alla volta. Il primo confronto è stato effettuato tra campioni sintetizzati con concentrazioni diverse di acido acetico: in particolare, UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3 e UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AA60-3. Per un'accurata analisi degli spettri di diffrazione, si fa riferimento al pattern di diffrazione simulato del campione UiO-66(Ce). Questo riferimento consente un confronto diretto tra i campioni sintetizzati e la struttura attesa, facilitando l'interpretazione delle eventuali variazioni nell'ordine cristallino.

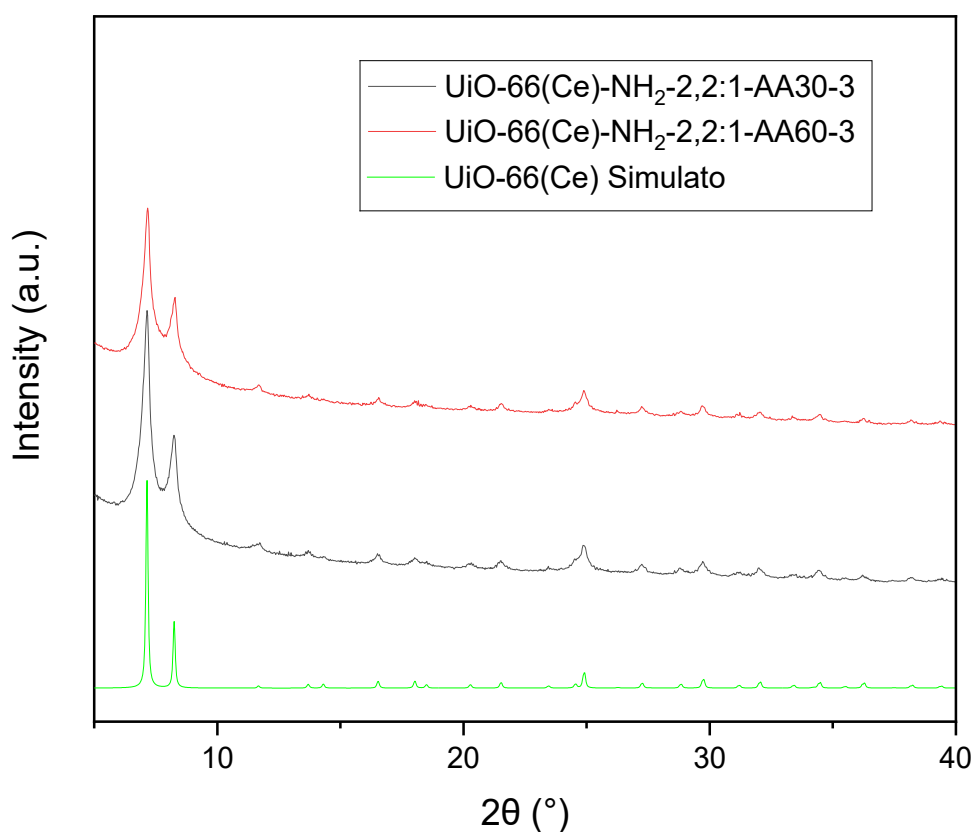


Figura 7.1: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂ al variare della concentrazione di acido acetico, AA30 e AA60 si riferiscono al 30% e 60% rispettivamente

Dalla comparazione emerge che i picchi caratteristici presenti nel campione simulato sono riconoscibili anche nei MOF sintetizzati in laboratorio, dimostrando l'efficacia della procedura di sintesi.

Entrambi i campioni presentano picchi meno intensi rispetto al campione simulato, indice di una

cristallinità inferiore e/o di una dimensione dei cristalliti ridotta. Questa differenza appare leggermente più marcata nel campione AA 60% UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AA60-3. Tra i due campioni non si notano cambiamenti di posizione o shift dei picchi che possano essere indice di variazioni nei piani reticolari. Per un'efficace valutazione dei cristalliti viene utilizzata la legge di Scherrer che è definita come:

$$\tau = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Dove τ indica la dimensione media dei cristalliti in nanometri, k è il fattore di forma, un valore generalmente considerato pari a 0,9, ma che può variare a seconda della forma dei cristalliti. λ è la lunghezza d'onda della radiazione X utilizzata, β è la larghezza del picco a metà altezza (FWHM) in radianti (dopo aver sottratto l'allargamento strumentale) ed infine θ è l'angolo di Bragg.

I valori ottenuti, 19 nm per AA 60% UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3 e 17 nm per AA 60% UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AA60-3, confermano quanto anticipato dall'analisi dei diffrattogrammi e sono in linea con le dimensioni delle nanoparticelle trovate da Ghadim *et al.*[137]

Passando poi al confronto tra i MOF UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3 e UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF60-3 si vede come dal diffrattogramma riportato in Figura 7.2 la variazione di concentrazione di acido formico porta differenze ancora minori rispetto a quanto avvenuto con l'acido acetico. Anche in questo caso non sono presenti shift significativi e la larghezza dei picchi rimane pressoché invariata.

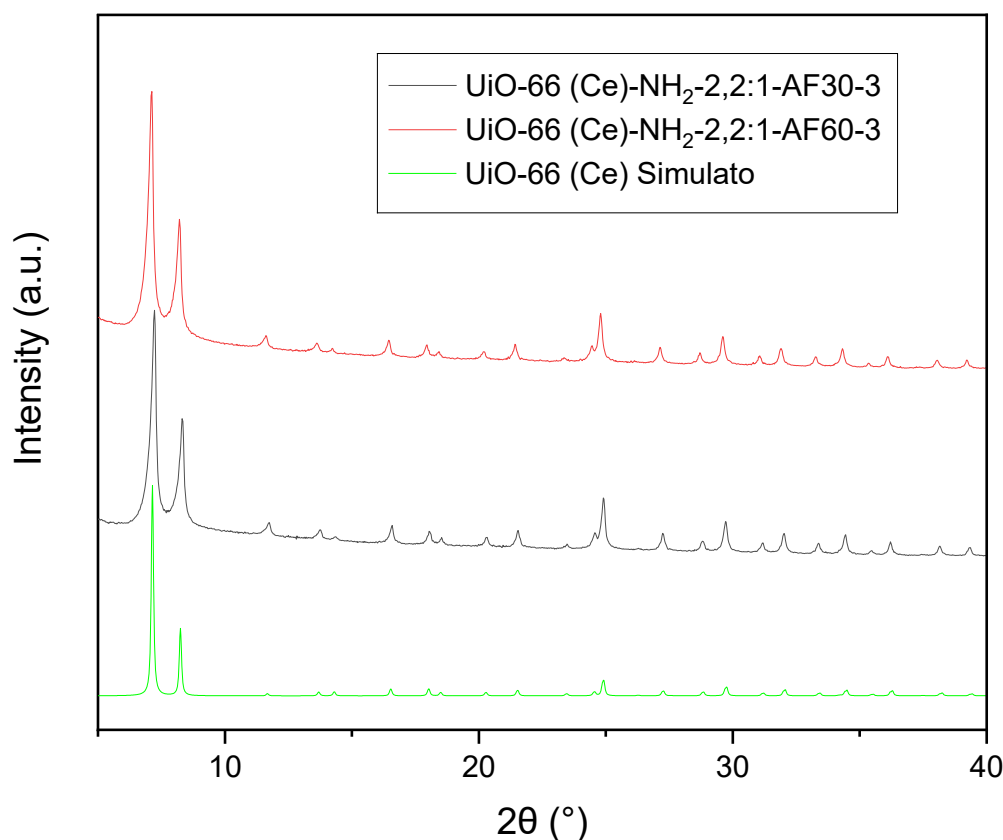


Figura 7.2: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂ al variare della concentrazione di acido formico

L'impiego dell'acido formico sembra influire in modo non trascurabile sulla dimensione dei cristalliti. Rispetto al caso precedente, in cui era stato utilizzato acido acetico e si erano ottenute dimensioni comprese tra 17 e 19 nm, l'utilizzo dell'acido formico porta a un incremento delle dimensioni cristalline fino a 28–30 nm. Questo risultato rappresenta un contributo originale di questo studio sistematico, non riportato in lavori precedenti. Un altro parametro considerato è il rapporto molare tra cerio e legante NH₂-BDC (Ce:NH₂-BDC 1:1; 2,2:1; 3:1; 1:2), mantenendo l'acido acetico come modulatore. I diffrattogrammi dei relativi campioni (MOF UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3, UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3, UiO-66 (Ce)-NH₂-3:1-AA30-3 e UiO-66 (Ce)-NH₂-1:2-AA30-3), riportati in Figura 7.3, mostrano in tutti i casi i picchi caratteristici del MOF UiO-66(Ce), a conferma della formazione della medesima fase cristallina. Tuttavia, si osservano differenze nell'intensità e nella forma dei picchi, riconducibili a variazioni nella cristallinità dei materiali.

In particolare, al variare del rapporto molare Ce:NH₂-BDC (da 2,2:1 a 3:1 fino a 1:1), i picchi risultano progressivamente meno intensi e più larghi, indicando una cristallinità inferiore. Le dimensioni cristalline confermano questa tendenza: si passa da 19 nm per UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3 a 14 nm per UiO-66(Ce)-NH₂-1:1-AA30-3.

Nel campione con rapporto 2:1 (Ce:NH₂-BDC), si nota inoltre uno *shift* verso angoli maggiori dei picchi principali e di quelli più intensi, segnale di una possibile variazione nella struttura reticolare dovuta all'eccesso di legante.

Infine, nel caso 1:2, oltre a una variazione dell'intensità dei picchi (aumento per quelli ad angoli maggiori, riduzione per i principali), emerge un nuovo picco intorno a $2\theta = 15^\circ$, che suggerisce la possibile formazione di una fase secondaria o impurezze legate a precursori residui.

L'analisi mostra che, pur mantenendo la struttura del MOF UiO-66(Ce), la variazione del rapporto Ce:NH₂-BDC influisce sulla cristallinità e sulla dimensione dei cristalliti. In particolare, il rapporto 2,2:1 favorisce la formazione di cristalli più grandi e meglio definiti, mentre un eccesso di legante (1:2) porta a cristalliti più piccoli e a possibili distorsioni reticolari o formazione di fasi secondarie.

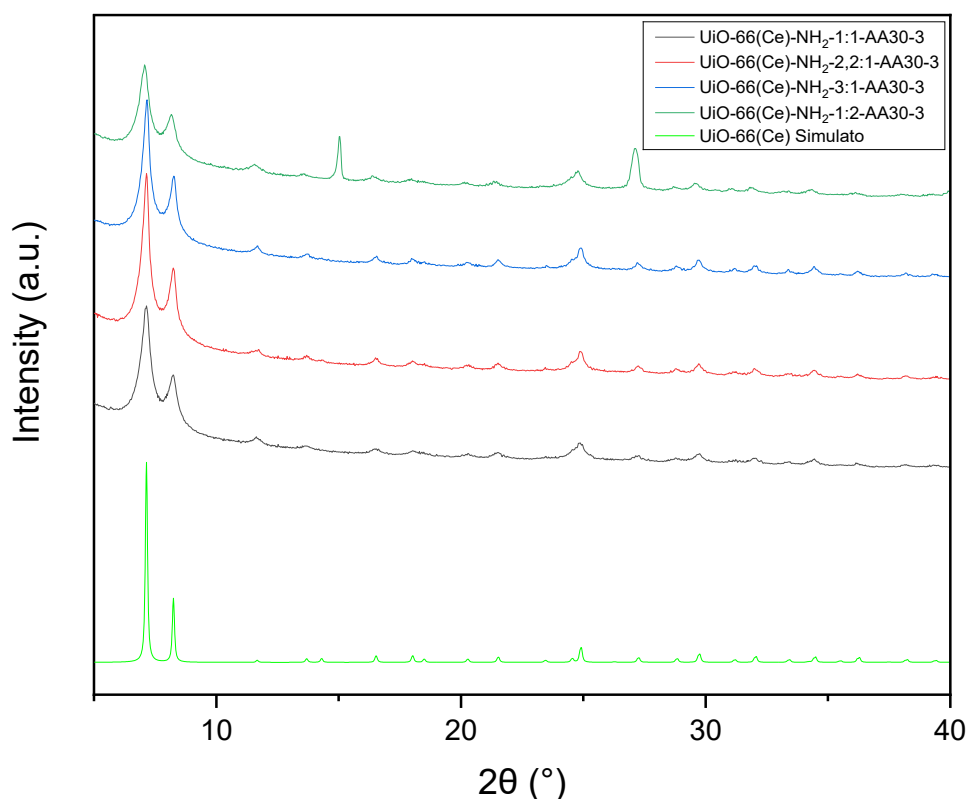


Figura 7.3: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂ al variare del rapporto Ce:NH₂-BDC

Il tempo di reazione rappresenta un parametro cruciale nella sintesi dei MOF, influenzando significativamente la crescita cristallina e la qualità strutturale del materiale ottenuto. Variando il tempo di reazione nei campioni UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3, -5 e -8, corrispondenti rispettivamente a 3, 5 e 8 ore, si osservano modifiche evidenti nella cristallinità.

Dal confronto dei diffrattogrammi (Figura 7.4) emerge chiaramente che la cristallinità tende a diminuire all'aumentare del tempo di reazione, con picchi che diventano progressivamente meno intensi e più larghi. Questo fenomeno può essere spiegato considerando che, a tempi di reazione più lunghi, si instaura un equilibrio dinamico tra crescita e dissoluzione parziale dei cristalli. Studi generali sui MOF, infatti, evidenziano come non sempre tempi più lunghi equivalgono ad una migliore cristallinità. Tuttavia, il tempo maggiore, in base al sistema e alle condizioni, può favorire la crescita di aggregati poco ordinati, la dissoluzione parziale e la formazione di difetti. Tutto ciò è sistematicamente trattato da Stock *et al.*[138]

Inoltre, la continua formazione e dissoluzione dei nuclei può introdurre difetti strutturali come vacanze di legante, coordinazioni incomplete o disordini locali nella rete cristallina. Pertanto, un tempo di reazione troppo prolungato sembra ostacolare la formazione di una rete cristallina ordinata, compromettendo la qualità del MOF prodotto. Esistono in letteratura lavori in cui sono presenti le ipotesi qui riportate e che evidenziano una diminuzione di cristallinità per tempi prolungati.[139] Ottimizzare questo parametro risulta fondamentale per ottenere materiali con elevata cristallinità e proprietà desiderate.

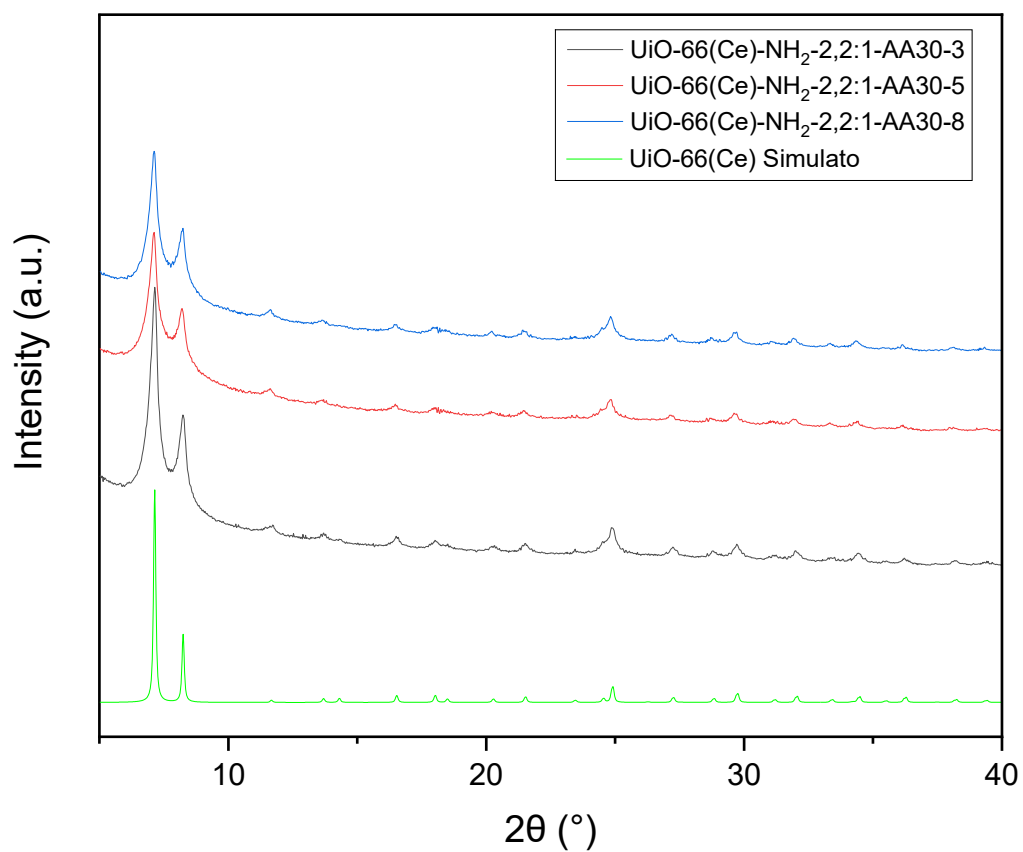


Figura 7.4: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂ al variare del tempo di stirring

Infine, sono stati messi a confronto i campioni preparati con il BDC (privo di gruppo amminico), ovvero i MOF UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA30-3 e UiO-66 (Ce)-1:1-DMF-0,25. I diffrattogrammi e le dimensioni dei cristalliti sono stati riportati rispettivamente nella Figura 7.5.

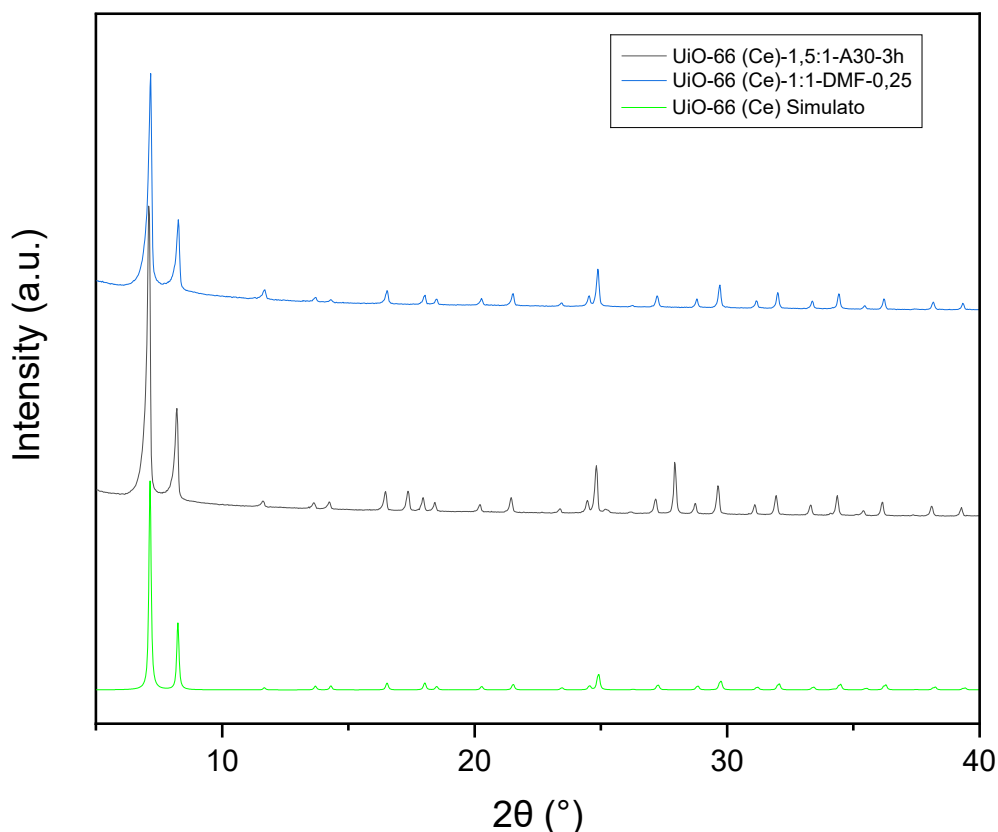


Figura 7.5: confronto dei diversi campioni UiO-66 (Ce)

Nei campioni analizzati, i cristalliti calcolati risultano significativamente più grandi rispetto a quelli ottenuti con $\text{NH}_2\text{-BDC}$, raggiungendo dimensioni intorno ai 50 nm. Questo indica una cristallinità superiore nei materiali sintetizzati con BDC. Su questo punto sono presenti diversi lavori in letteratura che dimostrano come il gruppo amminico del legante spesso tenda a ridurre la dimensione delle particelle rispetto al corrispondente con BDC. [140] Una spiegazione la si può trovare nel grado di nucleazione e nella crescita dei nuclei che alterata tra un legante e l'altro. [138]

Inoltre, il confronto tra i due campioni preparati con metodologie differenti dimostra che anche la sintesi green, priva di DMF, ha portato con successo alla formazione del MOF desiderato. Si tratta di un risultato rilevante, in quanto conferma la possibilità di ottenere materiali cristallini anche con metodi sostenibili.

7.2 BET

Inizialmente sono stati analizzati i campioni UiO-66 (Ce)- $\text{NH}_2\text{-1:1-AA30-3}$, UiO-66 (Ce)- $\text{NH}_2\text{-2,2:1-AA30-3}$, UiO-66 (Ce)- $\text{NH}_2\text{-2,2:1-AA60-3}$ e UiO-66 (Ce)- $\text{NH}_2\text{-1:1-AA30-5}$ tramite il metodo BJH. I risultati sono mostrati in Figura 7.6.

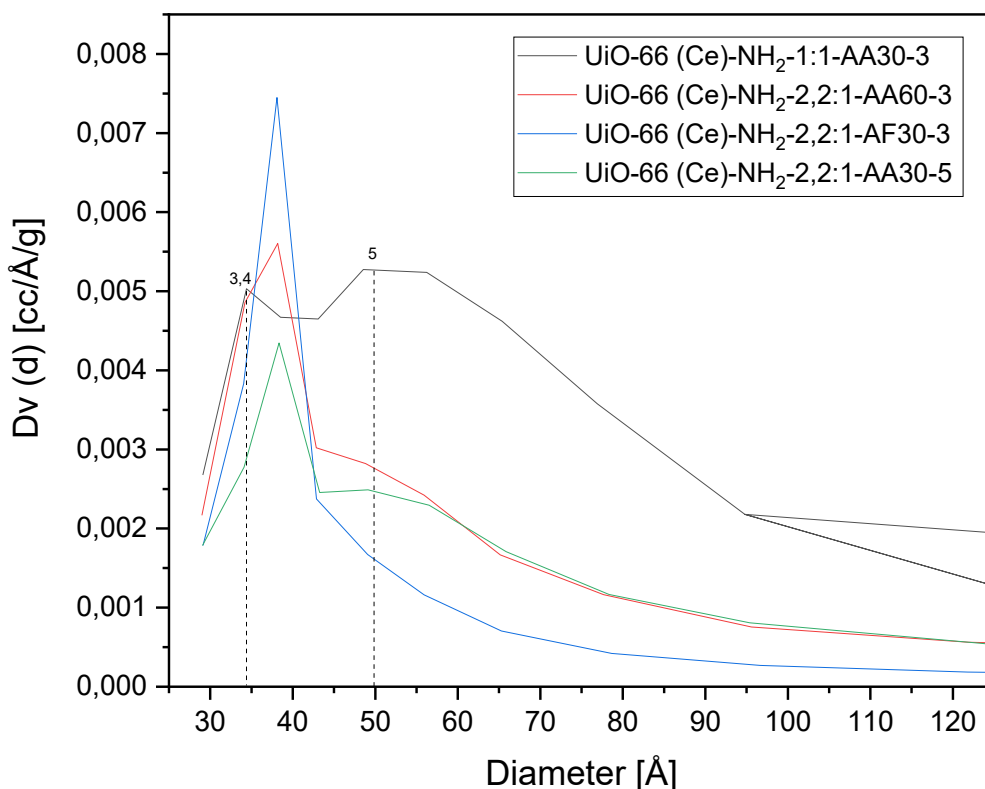


Figura 7.6: confronto dei diversi campioni con il metodo BJH

Partendo dal campione UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3 è possibile distinguere facilmente i picchi a 3,4 nm e a 5 nm, inoltre, si osserva che il secondo picco è spanciato su un range significativo il che suggerisce un miglioramento sia in termini di diffusone che di mass transfer. Questo effetto accade perché avendo dei pori di dimensioni crescenti, i prodotti e i reagenti quando arrivano reagiscono, riescono a diffondere bene e successivamente i prodotti riescono a contro-diffondere. Al contrario, se si hanno delle distribuzioni estremamente strette ci sono dei problemi di diffusione. Passando al campione UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-5 si vede che qualitativamente la curva non varia rispetto al campione precedente ma i valori in ordinata sono inferiori, suggerendo quindi un minor numero di pori sia per la distribuzione centrata su 3,4 nm che per la distribuzione centrata su 5 nm. Nel MOF UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA60-3 le distribuzioni diventano più strette quindi si favoriscono più i micropori, mentre il campione UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3 presenta un unico picco centrato su (inserisci il valore, da inserire in realtà anche sul grafico come abbiamo fatto sui grafici ATR).

Sembrerebbe quindi che cambiando il modulatore si selezioni una taglia di pori, cioè, si sia selettivi verso la taglia di pori corrispondente al picco intorno ai 3,4 nm. La distribuzione tende a diventare monomodale, come se l'effetto del modulatore in questo caso sia proprio quello di creare una struttura che abbia quei pori di 3,4 nm. Aumentando il tempo di stirring i pori diminuiscono, in quanto, come detto precedentemente, le distribuzioni non cambiano qualitativamente ma solo di intensità. Quindi, dato che il calcolo viene effettuato su quanto volume viene adsorbito sulla dimensione dei pori, a parità di distribuzione se i picchi fossero meno intensi si dovrebbero vedere meno pori. Aggiungendo invece

acido durante la sintesi, la distribuzione tende a stringersi e si perdono i pori intorno ai 5 nm o comunque questi tendono a spanciarsi. È quindi visibile dai risultati l'effetto del parametro che varia nella sintesi. Con questa metodologia, dal grafico risultante dall'analisi del campione UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA30-3, non è visibile nulla. Ciò è in accordo con quanto previsto da che si tratta di un materiale microporoso e quindi il metodo non è applicabile. Tuttavia, questo metodo incontra dei limiti quando si lavora con materiali che hanno sia micropori che mesopori e parte delle informazioni si perdono specialmente al di sotto dei 25 Å. Per questo motivo, il range nel grafico in Figura 7.6 parte da 25 Å (asse x). È possibile che siano presenti dei pori anche prima, quindi più piccoli, ma con il BJH non sono rilevabili. Per questo motivo viene utilizzato il metodo DFT riportato in Figura 7.7.

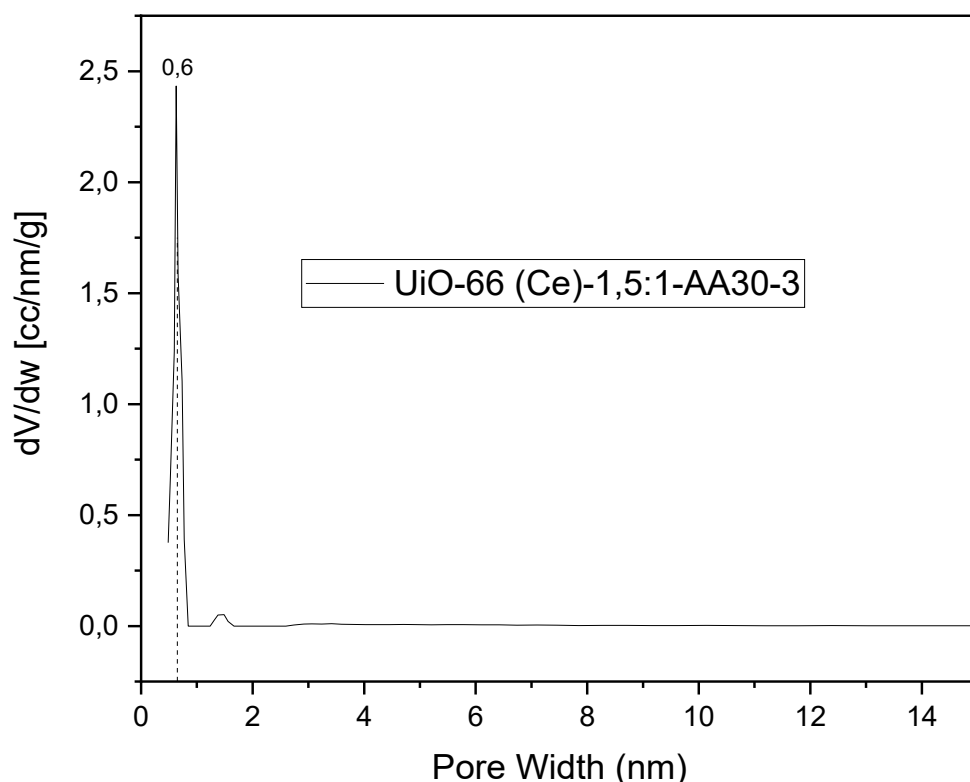


Figura 7.7: campione UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA30-3 con il metodo DFT

Dal grafico si vede come sia presente un picco molto intenso centrato su 0,6 nm e poi un altro intorno a 1,4 nm, classico dell'UiO.[141] Va sottolineato come pori così piccoli come quelli di dimensione pari a 0,6 nm non siano più classificabili come semplici micropori ma rientrino nella categoria degli ultra-micropori (dimensione < 0,7 nm). Si tratta di porosità estremamente complicate e estremamente difficili da ottenere in un materiale. Ciò è già un indice della potenza di questa sintesi nonostante sia green, con lo svantaggio di ottenere rese basse.

In Figura 7.8 sono riportati i MOF contenenti il gruppo amminico studiati tramite il metodo DFT.

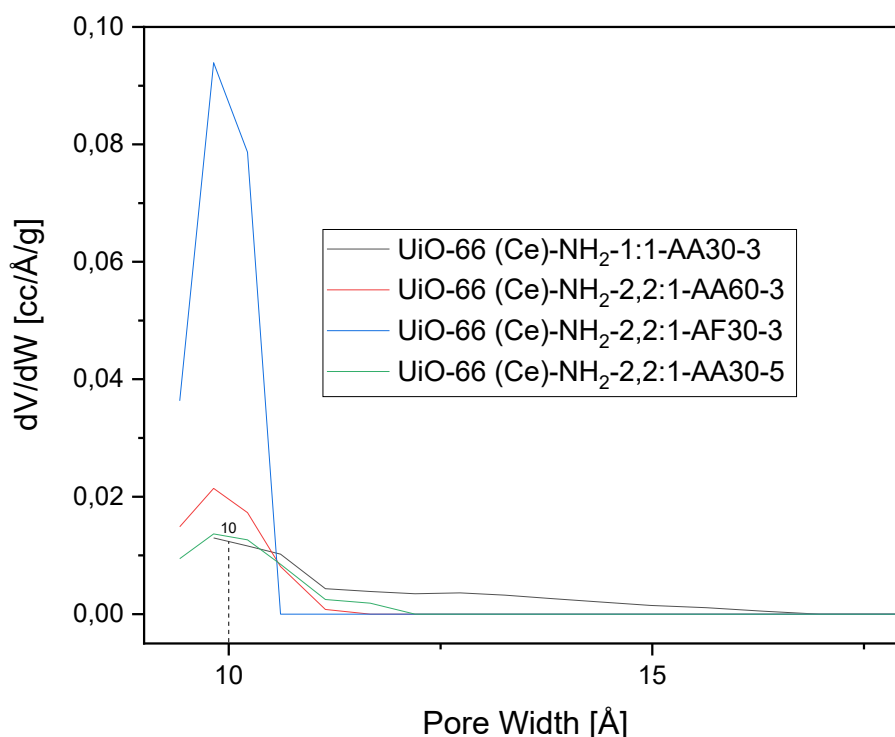


Figura 7.8: confronto dei diversi campioni con il metodo DFT

Per cominciare isoliamo il picco più intenso per poi vedere se c'è corrispondenza con le distribuzioni ottenute tramite il metodo BJH. Il campione UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA60-3 ha più pori, mentre il UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3 e il UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-5 sono simili con il secondo leggermente meno intenso. L'acido formico sembra invece portare anche qui ad una selezione dei pori. Analizzando la parte di distribuzione più intensa dei vari campioni, la tendenza è confermata rispetto a quanto trovato con il BJH: il MOF con l'acido formico è il più intenso, seguito da quello con l'acido acetico più concentrato e poi tra i due restanti quello col tempo di stirring maggiore è il più basso.

Passando alla parte con i picchi spancati, è importante che i picchi siano centrati rispetto a quelli del BJH, così che si abbia corrispondenza. Ovviamente è molto difficile che si trovino esattamente nella stessa posizione, ma è sufficiente che siano in un range adatto. Prima, nel BJH, erano stati individuati picchi a 3,4 e circa 5,6 nm. Nel DFT, il MOF UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3 è centrato intorno ai 10 Å, mentre l'altro picco è un po' più spanciato. Questa tendenza era già visibile con il metodo precedente, nel quale la distribuzione chiudeva intorno ai 9,5 nm. Nel DFT si ha quasi lo stesso andamento tenendo conto del fatto che il metodo BJH tende in generale a produrre delle curve meno definite.

Aumentando il tempo di stirring si ha lo stesso "trend" del metodo precedente: non solo l'intensità è minore ma la distribuzione si chiude anche prima.

Sia con l'acido acetico più concentrato che con l'acido formico i pori sembrano essere più grandi. Tuttavia, mettendo più acido acetico, rispetto al BJH il "trend" è opposto.

L'eventuale errore potrebbe essere dovuto al fatto che applicare il metodo DFT sui MOF non è facilissimo perché i metodi sono rappresentativi quando si ha a che fare con dei pori che sono cilindrici,

tutti separati fra loro.[142] Si hanno quindi una specie di geometrie molto simmetriche in cui si può assumere la stessa simmetria e semplificare parecchio il problema. Quando, invece, ci sono dei pori che non sono così, o addirittura ci sono dei pori che sono interconnessi, non è semplicissimo avere una corrispondenza con la realtà. Quindi i DFT vanno bene quando ci sono dei pori cilindrici o dei pori a slitta, se non sono così non vanno più bene. Per questo motivo si usa sia il metodo BJH sia il metodo DFT e si vede se c'è corrispondenza.

Passando ora allo studio delle isoterme, in Figura 7.9 è riportata quella del campione preparato con BDC.

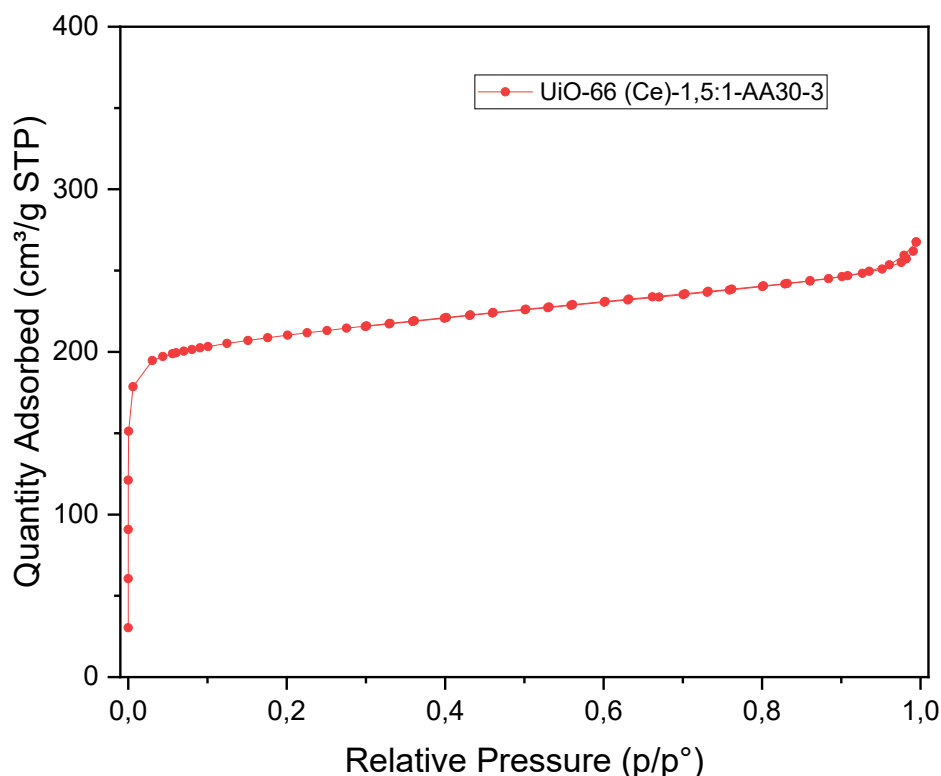


Figura 7.9: isoterma del campione UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA30-3

Si tratta di un campione in cui non si vede l'isteresi tipica dei materiali mesoporosi, per cui è possibile presumere la presenza di micropori. Per questo motivo non è applicabile il modello BET ma è necessario utilizzare il modello di Langmuir. In generale, nella prima parte delle isoterme, si ha crescita quasi verticale, riconducibile all'uptake di azoto, che corrisponde al riempimento dei micropori. A seguito di questa rapida impennata è visibile un punto di flesso sulle isoterme. Questo è attribuibile al fatto che su tutti i micropori del campione è stato formato il monostrato. Questo campione di MOF, ha dei micropori talmente piccoli, o comunque solo dei micropori, che impediscono la condensazione al loro interno perché non c'è neanche lo spazio per far entrare altro gas che può condensare. L'assenza di un'isteresi, inoltre, indica che non si tratta di un'isoterma di tipo 4 ma può essere attribuita ad un tipo 1.[115]

Proseguendo, le isoterme dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3, UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-5 e UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA60-3 sono state riportate in Figura 7.10.

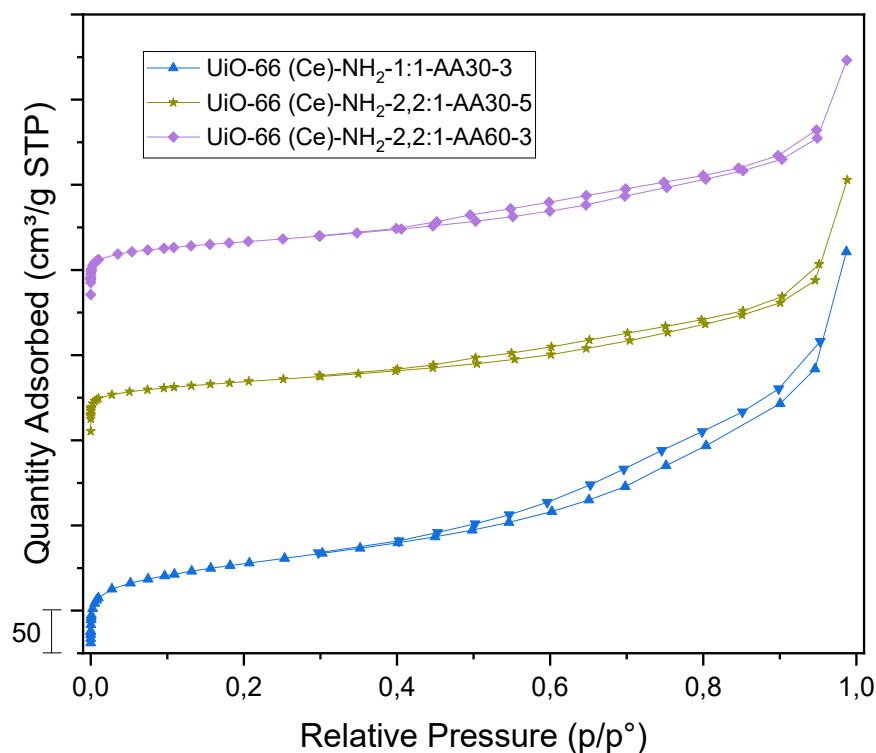


Figura 7.10: isoterme dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3, UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-5 e UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA60-3

In tutte e tre le isoterme sono ben visibili le isteresi e per questo dovrebbero essere di tipo 4, mentre la prima parte sembra un'isoterma di tipo 2. La prima salita ripida in verticale del volume adsorbito vuol dire che sono presenti dei micropori e quello è il momento in cui si è formato il monostrato di azoto su tutta la superficie dei pori. A differenza del campione privo del gruppo amminico in questi casi, grazie alla presenza di pori più grandi, il volume continua ad aumentare. Inoltre, a seguito della formazione del monostrato, è possibile distinguere un punto di flesso. Per il campione UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3 è a circa 0,1 p/p_0 , per l'UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-5 il punto sembra essere ancora prima, mentre per l'UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA60-3 il punto sembra essere in una via di mezzo tra i due dei campioni precedenti.

Qualitativamente, dato che per il campione con rapporto Ce:NH₂-BDC l'uptake di azoto è maggiore rispetto agli altri due campioni in figura, si può ipotizzare una maggiore presenza di micropori.

Andando a svolgere la differenza tra l'ultimo punto prima del flesso e il primo punto di ogni isoterma si ottengono i seguenti valori:

- UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3: 324-260=64 cm³/g STP
- UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-5: 553-511=42 cm³/g STP
- UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA60-3: 718-671=47 cm³/g STP

Le distribuzioni porosimetriche devono aver senso quando guardate insieme alle isoterme perché, se abbiamo un'informazione reale dalle distribuzioni porosimetriche allora le isoterme dovrebbero confermare tale informazione e viceversa. Per cui, ricordando quanto detto qualitativamente riguardo

alle distribuzioni porosimetriche del campione che è stato tenuto sotto agitazione per un tempo maggiore, ovvero che le distribuzioni rimangono nelle medesime posizioni ma con un'intensità inferiore, si trova conferma nel fatto che nel primo tratto dell'isoterma, che corrisponde in modo indiretto alla presenza di micropori, il campione adsorba meno volume.

Invece per quanto riguarda il campione con l'acido acetico concentrato, guardando sia il DFT nella parte del picco molto stretto e il BJH, si può dire che ha dei pori che sono più piccoli.

Il UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3, invece, adsorbe un po' più come volume perché è vero che ha meno micropori però a livello di distribuzioni ne ha due. Infatti, il primo tratto di isoterma è più alto ed è coerente perché corrisponde al tratto in cui si completa il monostrato in tutti i pori, sia nei micropori che nei mesopori, quindi questo campione, avendo due picchi importanti dal BJH, prima di iniziare a formare il multistrato adsorbe più azoto. Questo per dire che, anche se il campione con l'acido acetico più concentrato dalle distribuzioni sembra essere più improntato su una taglia specifica di micropori, il volume adsorbito sarà minore perché ci saranno meno mesopori.

Dal campione con l'acido formico, dato che il picco era estremamente stretto, è possibile aspettarsi un'isoterma in cui è presente una salita ancora più ripida anche se non è detto che la differenza di volume tra l'ultimo punto prima del flesso e il primo punto dell'isoterma sia maggiore rispetto a quella del MOF UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3 perché quest'ultimo ha appunto anche una distribuzione che è centrata su dei picchi più grossi; quindi, inviando l'azoto il monostrato si formerà anche su questi. L'isoterma del campione UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3 è riportata in Figura 7.11.

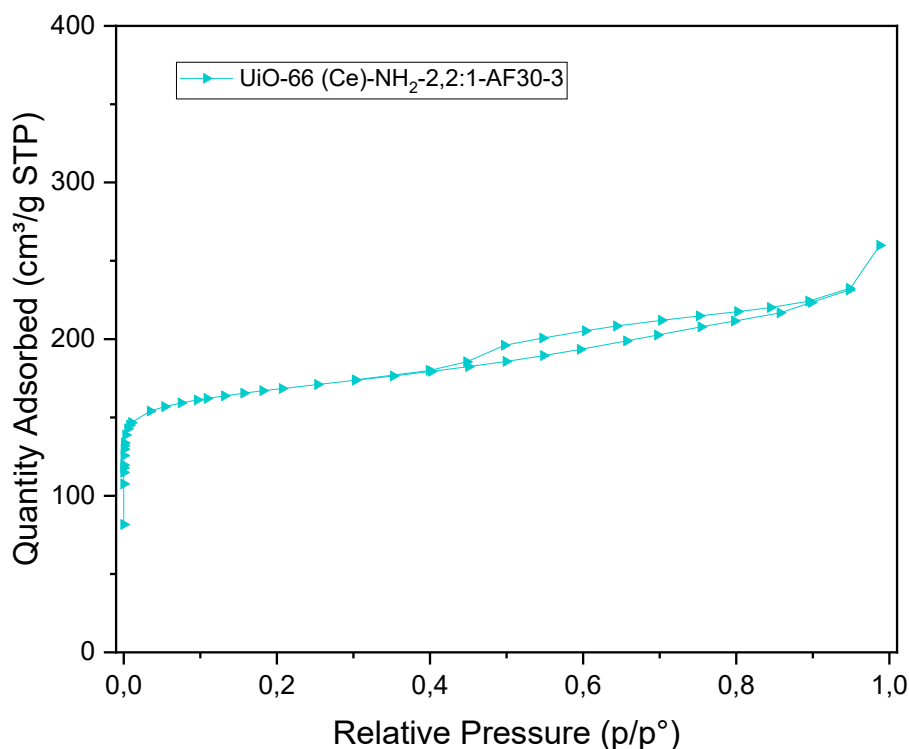


Figura 7.11: isoterma del campione UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3

L'isoterma è caratterizzata dalla presenza di un'isteresi (tipo 4), tuttavia quest'ultima è un po' diversa rispetto a quelle dei MOF già citati. Inoltre, è sempre presente il primo tratto della curva riconducibile ad un'isoterma di tipo 2.

La differenza tra i punti precedentemente citati è:

- UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3: 954-882=72 cm³/g STP

Questo valore è maggiore rispetto al campione UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3 e questa cosa può essere anche dovuta al fatto che il picco dell'acido formico centrato sui pori più stretti visto sia nel BJH che nel DFT è vero che è centrato solo in quella zona lì ma a livello di area e di altezza è più grande. Inoltre, va sempre considerato che il BJH non vede i micropori, visibili solo con il DFT. In quei grafici si vedeva come gli altri campioni con il gruppo amminico avessero la prima distribuzione di intensità simile a quella del UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3 ed in più quest'ultimo aveva un secondo picco che gli altri non avevano. Nel caso del campione con l'acido formico è vero che non si aveva il secondo picco però evidentemente il picco principale, essendo praticamente il doppio più intenso rispetto agli altri, compensa la mancanza ma addirittura fa sì che la differenza sia maggiore.

Tutto ciò è confermato anche dall'area, infatti guardando i risultati del t-plot per verificare il contributo dei micropori, si vede come il loro valore sia di circa 400 m²/g, mentre solo 200 m²/g sono dati dalla superficie esterna delle particelle su un valore totale di area di 612,3 m²/g. Confrontando questi valori con quelli del campione UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3 si vede come i rapporti siano opposti. Nel primo caso infatti 2/3 dell'area totale erano dati dai micropori, mentre nel secondo contribuiscono solo per circa 1/4 rispetto all'area totale BET di 456 m²/g. Quindi è come se con l'acido formico si formassero più micropori. Tutti i valori di area superficiale e di volume dei diversi campioni sono riportati nella Tabella 7.1.

Tabella 7.1: Aree e volumi dei diversi campioni analizzati

Campione	Area superficiale [m ² g ⁻¹]	Area micropori [m ² g ⁻¹]	Volume micropori [m ³ g ⁻¹]	Volume totale [cm ³ g ⁻¹]
UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA30-3	908,7*	641,2	2,62·10 ⁻¹	4,04·10 ⁻¹
UiO-66 (Ce)-NH ₂ -1:1-AA30-3	456,1	139,3	6,37·10 ⁻²	7,69·10 ⁻¹
UiO-66 (Ce)-NH ₂ -2,2:1-AA60-3	288,2	12,4	5,62·10 ⁻²	4,53·10 ⁻¹
UiO-66 (Ce)-NH ₂ -2,2:1-AA30-5	241,7	75,4	3,43·10 ⁻²	4,67·10 ⁻¹
UiO-66 (Ce)-NH ₂ -2,2:1-AF30-3	612,3	450,9	1,91·10 ⁻¹	3,97·10 ⁻¹

* Calcolata con il metodo di Langmuir nel range 5-22 kPa

Per quanto detto finora, da un punto di vista qualitativo, tutte le isoterme dei campioni contenuti nel gruppo amminico sono di tipo 4, ovvero è presente un'isteresi data dalla presenza di mesopori. Tuttavia, si può vedere anche nel primo tratto che l'isoterma assomiglia anche ad una di tipo 2, quindi in cui si ha la formazione del monostrato ed in cui è distinguibile il punto B, ovvero l'inizio della regione quasi lineare. Dopo di esso, però, non si ha un andamento lineare, un plateau, ma la curva continua a salire.

Questo comportamento riflette un fenomeno regolato dalla statistica, cioè statisticamente si ha un ricoprimento della superficie ma ci possono essere delle zone in cui ad esempio l'azoto non è arrivato e delle zone in cui invece l'azoto si è già adsorbito su sé stesso. Non è un fenomeno ben definito in cui si forma prima il monostrato e poi il multistrato ma appunto è statistico.

Un altro commento valido per tutte le isteresi dei campioni analizzati è che non sono di facile interpretazione. Questo perché nel report della IUPAC [115], non sono riportate isteresi simili a quelle ottenute, o che comunque avessero tutte le caratteristiche. In particolare, si vede che quelle del report che hanno la stessa forma invece di chiudersi nella regione p/p_0 pari a 1 in orizzontale si chiudono in verticale. Inoltre, quelle che nel report della IUPAC si chiudono nella regione p/p_0 pari a 1 in verticale, nella regione invece di 0,4 non si chiudono ad angolo acuto come nei vari campioni analizzati, bensì in modo concavo. Basando l'assegnazione esclusivamente su questo report le isteresi possono essere assimilabili a dei tipi H3. Materiali caratterizzati da questo tipo di isteresi vengono definiti “non rigid Plate like particles”. Significa che sono presenti degli agglomerati di particelle non rigide in cui se viene inviato azoto si possono spostare tali particelle. Delle trasformazioni strutturali a seguito del fisisorbimento con azoto sono state osservate in alcuni MOF e il loro comportamento al fisisorbimento non è facile da interpretare.[115] Questo è dovuto al fatto che le particelle che sono state formate hanno una loro mobilità e nel momento in cui si invia l'azoto, sebbene si parli di un gas che poi condenserà, esso può andare a spostare queste particelle. Il risultato sono queste tipologie di isteresi riconducibili ai pori a slitta che non rendono facile l'interpretazione. Nei vari MOF analizzati saranno quindi sicuramente presenti questo tipo di pori che si formano quando si hanno delle particelle che sono “schiate”, cioè non hanno una forma ben definita: non sono né sferiche né cilindriche. Queste dovrebbero essere le cause delle stranezze delle isoterme ottenute, ovvero che si chiudono in verticale nonostante tale forma e il fatto di avere il ramo del desorbimento che si chiude ad angolo acuto. Va tuttavia sottolineato come non sia facile attribuire le isoterme e addirittura ipotizzare se queste porosità siano data da questo tipo di particelle. Dalle misure effettuate al SEM è noto che si hanno degli aggregati di particelle schiate che non hanno una forma ben definita.

Estendendo l'analisi è possibile trovare articoli che offrono un punto di vista diverso su queste isoterme. Ad esempio, per Manzoli *et al.* [145] la forma di tali curve sarebbe riconducibile ad un tipo 2 secondo la classificazione IUPAC, caratterizzata da nessuna saturazione a p/p_0 pari a 1. La classificazione delle isoterme resta complessa in quanto sebbene la forma assomigli a quelle di tipo 2, la presenza dell'isteresi indicherebbe un'isoterma di tipo 4. Tuttavia, anche loro classificano i loop di isteresi come H3, suggerendo che la porosità sono causate da aggregati di particelle plate like, quindi schiate, che

portano a dei pori con forma a slitta. In accordo con il lavoro di Sing, [146] le isoterme possono essere classificate come pseudo-tipo 2, descrivendo il rallentamento della condensazione capillare a causa della scarsa rigidità degli aggregati delle particelle.

Nel caso generale si ha una discesa graduale nel desorbimento e ciò indica che si ha una distribuzione delle porosità larga. Significa che l'azoto prima desorbe dai pori più grandi, poi da pori più piccoli, poi da pori sempre più piccoli e così via, come se andasse in modo lineare e graduale. Quando invece è presente un salto, ovvero come nel caso del MOF sintetizzato con l'acido formico in cui il desorbimento termina ad angolo acuto non in modo lineare ma con un crollo improvviso, indica che l'azoto ha difficoltà nel desorbire, come se la forza non fosse sufficiente per estrarlo, fin quando raggiunge il punto in cui desorbe unitariamente. Il discorso è il medesimo nel ramo di adsorbimento perché in adsorbimento se è presente una salita che è graduale significa che si vanno a riempire delle cavità, mentre una salita repentina indica sempre che riempiono delle cavità, ma si hanno ad esempio due distribuzioni centrate in due cavità diverse. In particolare, in questo campione, nel tratto tra 0,4 e 0,5 è presente la “delate desorption” [145] causata dal pore blocking, ovvero che continuando a diminuire la pressione non si vede comunque una discesa graduale. Questo vuol dire che c'è proprio un effetto di pore blocking, come se fosse presente un'ostruzione proprio all'uscita del poro. Solo quando si raggiunge un livello di vuoto abbastanza forte, che in questo caso è quello che passa da 0,5 a 0,4, quel pore blocking viene superato e successivamente ci sono tutta una serie di meccanismi di desorbimento come ad esempio la cavitazione. In quest'ultima, ad esempio, si ha tutto l'azoto liquido che è condensato all'interno di un poro e se l'uscita del poro è sufficientemente piccola si formano delle bolle di azoto gassoso al suo interno, ovvero dentro la cavità del poro, e a questo punto l'azoto desorbe sotto forma di gas e non più sotto forma di liquido, cosa che invece accadrebbe in una situazione normale in cui i pori sono più omogenei in termini di forma.

Inoltre, a differenza degli altri campioni, quello con l'acido formico ha la chiusura nella zona p/p_0 pari a 1 meno in verticale. Sembrano in ogni caso pori a slitta e la differenza può essere attribuita al fatto che non si sta considerando un poro solo, ma si hanno pori a slitta di tantissime dimensioni diverse, alcune più simili tra loro, mentre altre meno. Per il MOF UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3, da un punto di vista qualitativo, si può dire che le dimensioni dei pori siano più o meno simili, o comunque cambiano in modo graduale tranne che nel tratto tra 0,5 e 0,4. La distribuzione della dimensione dei pori è a due centri: una spanciata (la prima) che poi si chiude e poi un'altra piccola distribuzione ma più stretta (la seconda) che corrisponde alla discesa brusca tra 0,4 e 0,5. Nei casi in cui non c'è il ginocchio si hanno delle distribuzioni spanciate su un'unica dimensione dei pori, quindi una distribuzione centrata su una dimensione che è quella più probabile e poi tutta una serie di valori secondari che ruotano attorno a quello principale.[144]

In generale, assegnare queste isoterme al tipo H3 non è corretto per via della chiusura diversa (per la IUPAC chiude in modo convesso mentre nel nostro caso chiude in modo concavo). Di conseguenza sarebbe necessaria un'altra classificazione ma a causa della sua mancanza si può fare riferimento ad uno

dei lavori a riguardo più recenti in letteratura. Nel loro lavoro, Víctor G. Baldovino-Medrano *et al.*, [144] suggeriscono una nuova tipologia di isteresi: la H3(b), modificando la nomenclatura della classica H3 per la IUPAC in H3(a). Le isteresi ottenute dall'analisi di tutti i MOF con il gruppo amminico hanno proprio la forma di queste H3(b).

Facendo invece un confronto diretto con la letteratura, e nello specifico con l'articolo di riferimento per questo lavoro di tesi, [136] si nota come le aree che sono state ottenute siano inferiori. Questo vale sia per i campioni sintetizzati tramite BDC, sia per quelli in cui è stato usato NH₂-BDC. È possibile che questa differenza sia dovuta a dei residui di modulatore bloccati nei pori. A causa di ciò la massa del campione è sovrastimata, i pori non sono liberi e l'area specifica apparente più bassa. Un'altra causa possibile è legata alle differenze, anche piccole, per quanto riguarda la sintesi. In particolare, in pH, tempo, rapporto reagenti e modulatore possono dare meno cristallinità o fase secondaria non-porosa con una conseguente area minore.

7.3 TGA

7.3.1 UiO-66 (Ce)

Lo studio dei risultati della TGA effettuata sul campione UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA-30-3 si è rivelato più complicato di quanto preventivato. Ciò è stato dovuto all'abbondanza di risultati contrastanti trovati in letteratura che non hanno garantito uno studio lineare. Il grafico dell'analisi è riportato in Figura 7.12.

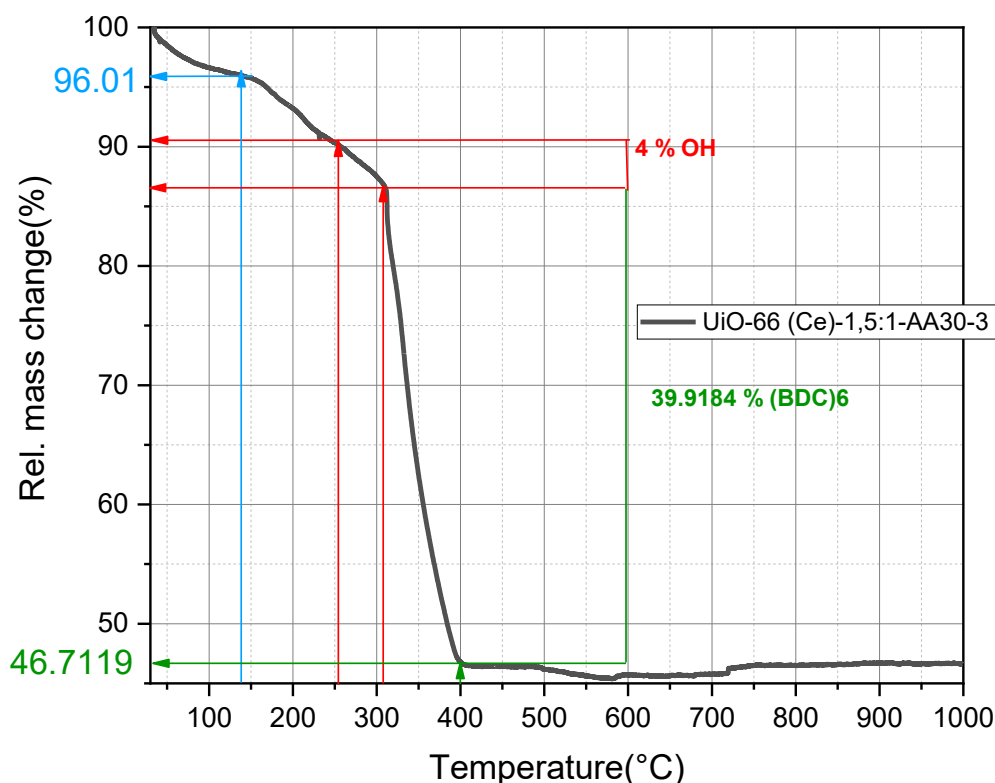


Figura 7.12: analisi termica del campione UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA-30-3

La perdita di massa nel primo tratto di curva, ovvero fino a circa 130 °C, è stata attribuita al rilascio delle molecole di acqua fisisorbite. Continuando a scendere lungo la curva si nota un tratto discendente tra circa i 200 e i 225 °C. Questa perdita in massa potrebbe essere attribuita ad acido monocarbossilico o precursori residui. Successivamente, è presente un tratto di collegamento fra la perdita di acido e la perdita di OH⁻. Tale tratto dovrebbe essere orizzontale, un plateau, tuttavia, essendo molto breve non è possibile visualizzarlo in quella forma e per questo appare come un breve tratto discendente. Una volta terminato, avviene la perdita di OH⁻. Questa va da 255 a 311°C. Dopodiché, il drastico crollo verticale è attribuibile alla perdita di BDC. Ciò che accade dopo i 450 °C perde di rilevanza e non ha senso analizzarlo.

Dall'analisi termica è possibile calcolare la struttura del MOF. Per farlo sono necessari diversi dati che vengono riportati nella Tabella 7.2.

Tabella 7.2: dati necessari al calcolo della struttura del MOF

Dato	Quantità
Massa del MOF	94 g
Massa molare del MOF	1969,508 g/mol
Moli del MOF	0,047728 mol
Residuo di CeO ₂	46,9 g
Massa molare di CeO ₂	172,11 g/mol
Moli di CeO ₂	0,2725 mol
BDC perso	40 g
Massa molare del BDC	166,13 g/mol
Moli di BDC	0,240775 mol
OH ⁻ perso	4 g
Massa molare di OH ⁻	17 mol
Moli di OH ⁻	0,235294 mol
CH ₃ COO ⁻ perso	2 g
Massa molare di CH ₃ COO ⁻	59 g/mol
Moli di CH ₃ COO ⁻	0,033898 mol

Per quanto riguarda la massa molare del MOF è stata calcolata da quella che si ritiene essere la struttura standard del MOF trovata in letteratura Ce₆O₄(OH)₄(BDC)₆. [62] In questa formula compaiono 4 gruppi(O²⁻) e 4 idrossidi (OH⁻) che formano un nodo Ce₆O₄(OH)₄ e 6 BDC che legano 12 siti su 6 atomi di Ce. In particolare, ogni BDC coordina due nodi. I dati estratti dalla TGA invece sono le quantità in grammi di massa perse ottenibili normalizzando la variazione della massa del campione su scala percentuale. Tramite questi grammi e le rispettive masse molecolari è stato possibile calcolare il numero di moli perse.

Considerando che il cluster è formato da Ce₆O₄(OH)₄, allora ogni cluster ha 6 atomi di cerio, ovvero 6 CeO₂. Per questo motivo è necessario dividere il numero di moli della ceria per 6, ottenendo così 0,045 mol. Questo valore corrisponde alle moli del cluster ed è fondamentale per il proseguimento dei calcoli. È grazie ad esso, infatti, che si può ottenere quanto BDC e quanto OH⁻ sono presenti nella struttura. Per

farlo è sufficiente dividere il numero di moli di BDC e quanto OH^- precedentemente calcolato proprio per le moli del cluster. I risultati sono riportati nella Tabella 7.3.

Tabella 7.3: risultati per il calcolo della struttura del MOF

Dato	Quantità
Moli di cluster	0,045
BDC	5,30
OH^-	5,18
CH_3COO^-	0,75

Tramite questi risultati è possibile riscrivere la struttura come $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_5(\text{BDC})_5$. In realtà, dall'analisi termica c'è una perdita che potrebbe indicare che una piccola parte di acido acetico è coordinato al cluster.

Per questo motivo la formula corretta bilanciata dovrebbe essere $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_5(\text{BDC})_5(\text{CH}_3\text{COO}^-)_{0,75}$. Tuttavia, l'acido non viene generalmente riportato.

Va sottolineato come l'origine di alcuni dati tratti dalla letteratura e il fatto che sia stata effettuata una sola prova rendano il calcolo della struttura tramite analisi termica una prova estremamente interessante per cercare un riscontro ma con dei limiti sulla precisione.[66]

7.3.2 UiO-66 (Ce)- NH_2

Per quanto riguarda i campioni contenenti il gruppo amminico, sono stati sottoposti all'analisi termica solo i campioni UiO-66 (Ce)- NH_2 -1:1-AA-30-3 e UiO-66 (Ce)- NH_2 -2,2:1-AA-30-3. Le curve sono riportate nella Figura 7.13

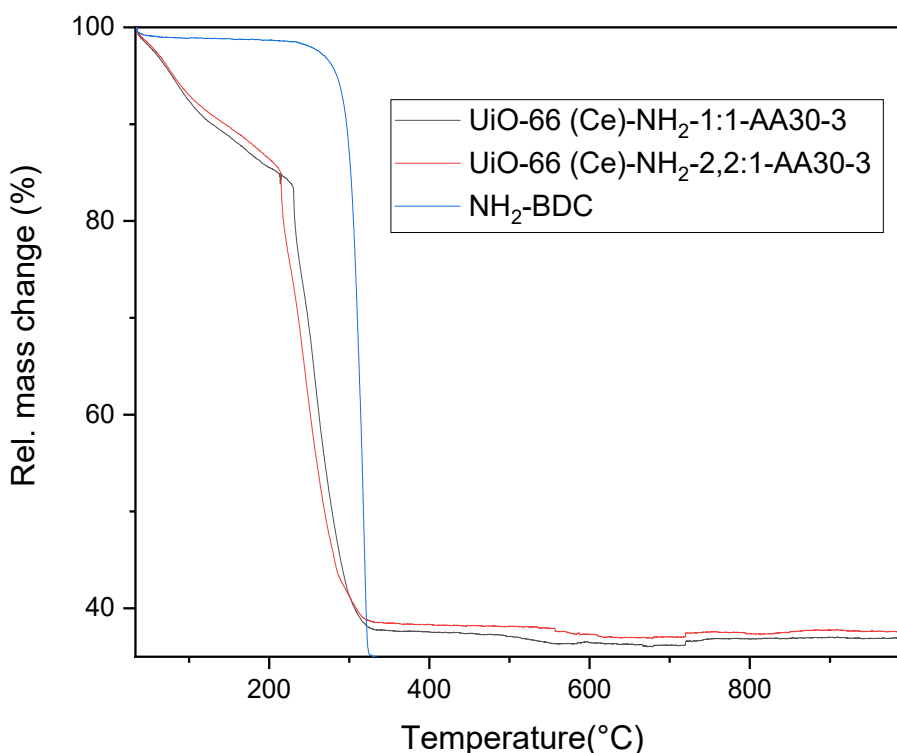


Figura 7.13: analisi termica dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA-30-3 e UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA-30-3

L'analisi è stata effettuata solamente su questi due campioni in quanto uno è risultato essere il migliore in termini di assorbimento UV-Vis, mentre il campione 2,2:1 è quello di riferimento in letteratura.[136] I risultati ottenuti si sono rivelati diversi da quelle che erano le aspettative. Infatti, la maggior parte dei lavori svolti, compreso quello di riferimento, ottengono un'analisi termica la cui più grande perdita di massa termina intorno ai 600 °C. Questa non solo è più alta di quella ottenuta in laboratorio ma è maggiore anche rispetto a quella del campione UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA-30-3. Le possibili cause sono diverse come, ad esempio, la presenza di solventi o acqua residui nel campione. Un'altra possibile causa è una differenza nella struttura o nella purezza dei materiali. Difetti, frammentazione, contaminazioni o fasi impure (precipitati, ossidi, residui di reagenti) rendono, infatti, il campione meno termicamente stabile. Inoltre, anche un legante parzialmente deprotonato e una microcristallinità diversa influisce sulla stabilità.[147] Tuttavia, anche se questo andamento è quello predominante in letteratura, è possibile trovare lavori con un andamento simile a quello ottenuto.[66] Il profilo TGA mostra infatti che la principale perdita di massa avviene intorno a 225 °C, molto più vicina ai 300 °C, evidenziando la decomposizione della struttura organica del materiale. Dalla normalizzazione risulta una perdita di massa in buon accordo con il valore teorico calcolato ottenendo considerando la formula ideale del framework $Ce_6O_4(OH)_4(linker)_6$. [66]

In questo modo, la TGA conferma che la decomposizione di Ce-UiO-66-NH₂ procede come atteso e che il residuo finale corrisponde al CeO₂, come previsto per il completo collasso del framework organico.

7.4 UV-Vis

La spettroscopia UV-Vis è una tecnica ampiamente utilizzata per lo studio delle proprietà ottiche dei materiali, e per quanto concerne i campioni sintetizzati è fondamentale per valutare l'effetto del cambio dei parametri. Inoltre, come già discusso, l'introduzione del gruppo amminico dovrebbe risultare in un band gap più ampio con conseguente assorbimento già a partire da lunghezze d'onda maggiori. Inoltre, con questa tecnica è possibile determinare la minima energia necessaria per promuovere un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione, ovvero il band gap.

Il primo confronto è stato effettuato tra campioni sintetizzati con concentrazioni diverse di acido acetico: in particolare, UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3 e UiO-66(Ce)-NH₂-2,2:1-AA60-3 ed è riportato in Figura 7.14.

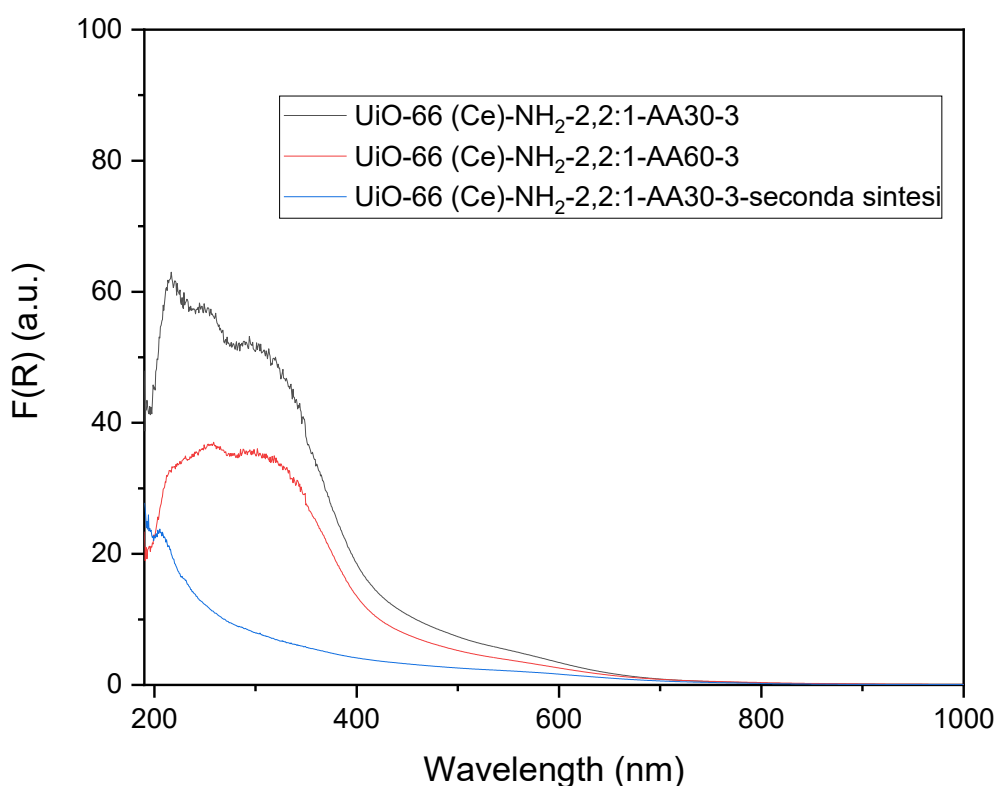


Figura 7.14: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂ al variare della concentrazione di acido acetico, AA30 e AA60 si riferiscono al 30% e 60% rispettivamente

Si nota come per i diversi campioni l'assorbimento inizi intorno ai 200 nm ma la vera zona di interesse è più spostata verso gli UV dove per il campione con l'acido meno concentrato sono presenti picchi più definiti, mentre l'altra curva è più spanciata. Inoltre, per il primo l'intensità è più alta, indice di un maggiore assorbimento.

Passando poi a confrontare i MOF UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3, UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA60-3 e UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA100-3 si vede dalle curve riportate in Figura 7.15 come non ci siano grosse differenze tra i campioni. Si può quindi concludere che la concentrazione di acido formico non ha un grosso impatto sull'assorbimento.

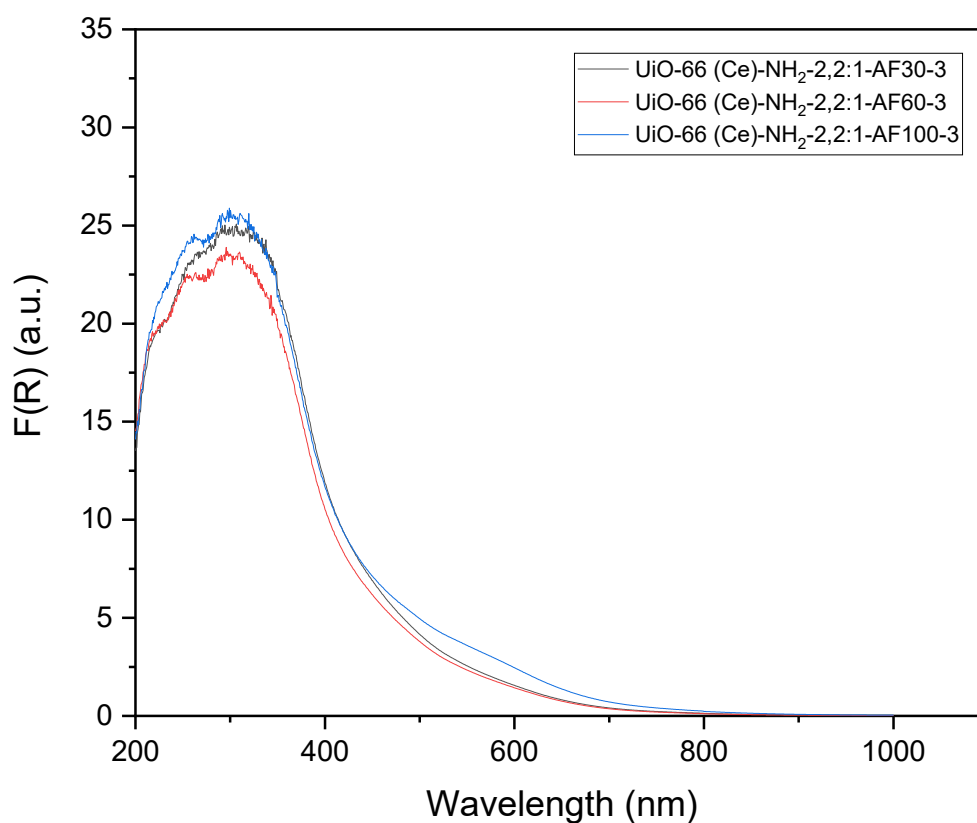


Figura 7.15: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂ al variare della concentrazione di acido formico

Si evidenzia come il modulatore differente risulti in un minore assorbimento nella zona degli UV, in quanto non sono presenti curve allargate ma tendono ad essere schiacciate e meno intense.

In Figura 7.16 sono riportati i campioni con diverso rapporto Ce:NH₂-BDC.

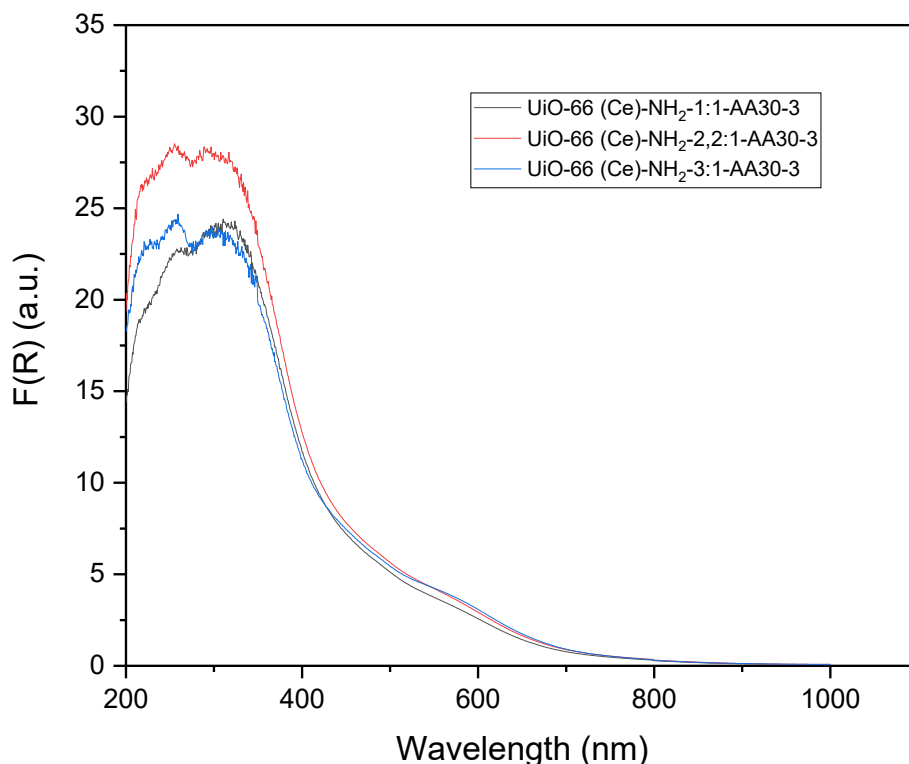


Figura 7.16: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂ al variare del rapporto Ce:NH₂-BDC

In generale si tratta di campioni in cui l'andamento delle curve ottenute è simile. L'assorbimento inizia nella zona del visibile e prosegue fino alla zona degli UV in cui raggiunge il suo massimo. I campioni 1:1 e 3:1 hanno un valore di assorbimento massimo molto simile, mentre quello del campione 2,2:1 è addirittura superiore.[136] Quest'ultimo è il migliore tra i vari campioni analizzati. Tuttavia, una differenza apprezzabile tra le curve dei campioni 1:1 e 3:1 è il picco di assorbimento a lunghezze d'onda più basse presente solo nel secondo. Questo è molto simile a quello presente anche nella curva del campione 2,2:1 il che fa presumere che sia presente grazie alla maggiore quantità di cerio.[136] Quest'ipotesi, tuttavia, viene meno a seguito del confronto tra il campione UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3 e l'UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3 riportato in Figura 7.17.

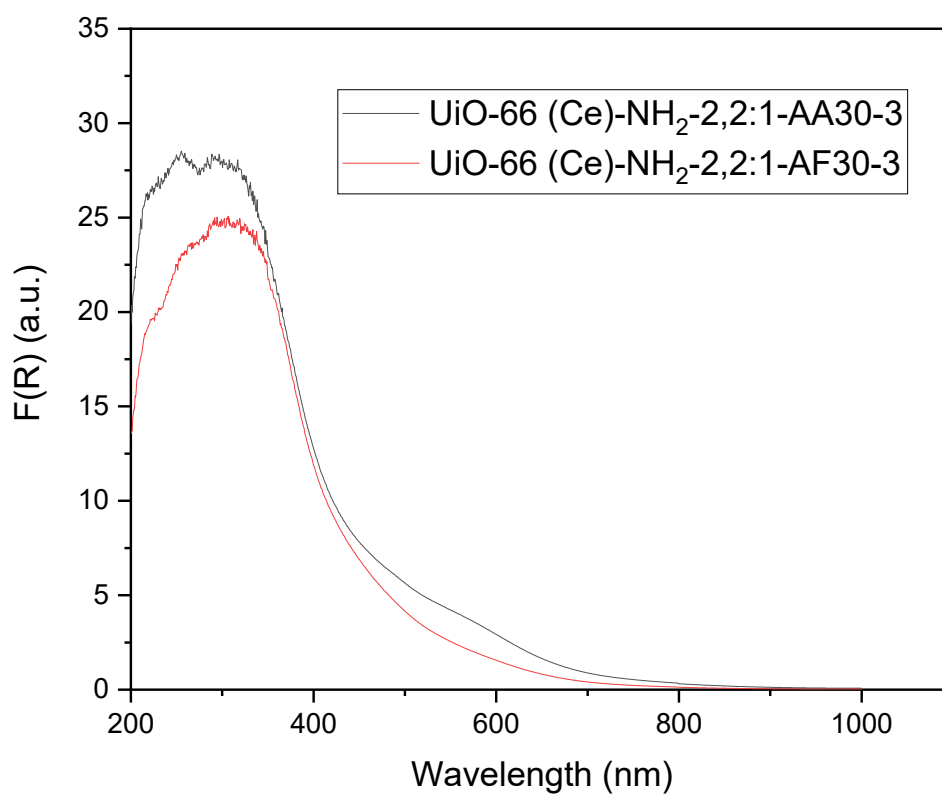


Figura 7.17: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂ al variare del modulatore

Dalla figura, infatti, si vede come anche nel caso in cui è stato utilizzato l'acido formico il picco a circa 250 nm è assente. Considerando che il rapporto Ce:NH₂-BDC è il medesimo, le possibili spiegazioni sono la differenza di difettività causata dal diverso modulatore e la diversa coordinazione del legante organico.[148]

Successivamente sono stati valutati i diversi tempi di stirring e le curve sono state riportate in Figura 7.18.

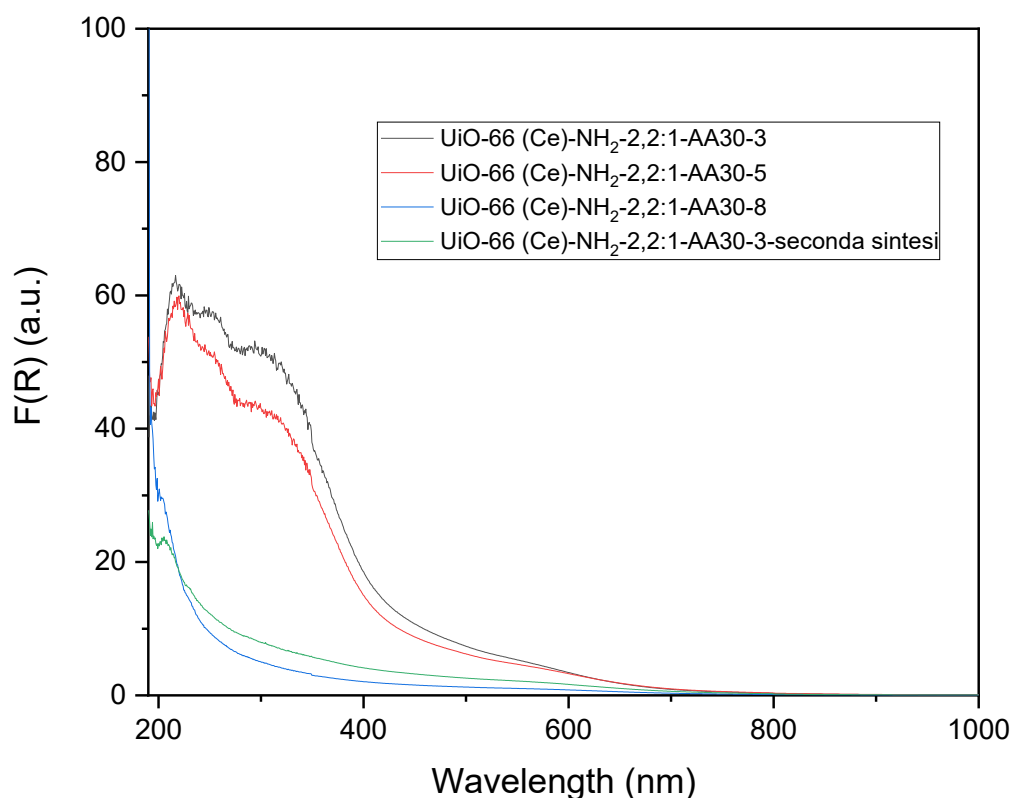


Figura 7.18: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂ al variare del tempo di stirring

Questi campioni offrono risultati interessanti da confrontare. Mentre i due che sono rimasti in agitazione per un tempo inferiore hanno curve paragonabili a quelle in letteratura, [136] il campione con tempo più lungo ha una curva molto meno intensa e definita nella parte degli UV. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che la dissoluzione e la conseguente ricrescita dei nuclei può generare cristalliti più grandi ma meno ordinati, con maggior difettosità ed inoltre, un accumulo di vacanze del legante, o delle coordinazioni incomplete, possono alterare il band gap e ridurre la densità di stati elettronici assorbenti nell'UV.[139]

Infine, sono stati messi a confronto i campioni sintetizzati con BDC.

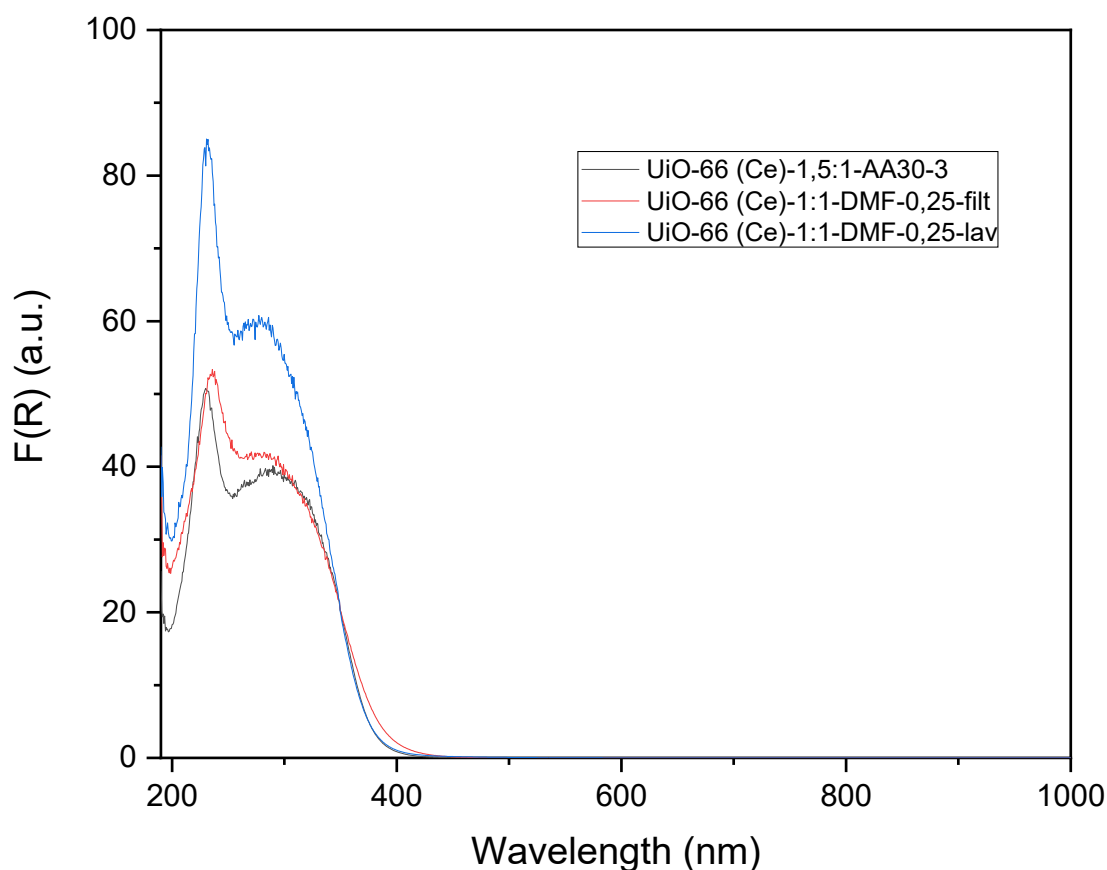


Figura 7.19: confronto dei diversi campioni UiO-66 (Ce)

Come preventivato l'assorbimento di questi campioni si limita alla regione UV.[149] Questo limita il possibile impiego di questi materiali e ciò sottolinea ancora una volta l'importanza dell'introduzione del gruppo amminico che genera nuove transizioni elettroniche, e che quindi non solo modifica la posizione delle bande di assorbimento, ma apre la possibilità di sfruttare il materiale sotto luce visibile.

7.4 ATR

Il primo confronto effettuato è stato fatto sui campioni al variare del tipo e della concentrazione di acido. Nello specifico sono stati analizzati i campioni: UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3, UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA60-3, UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3, UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF60-3, UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF100-3. Gli spettri sono stati riportati in Figura 7.20.

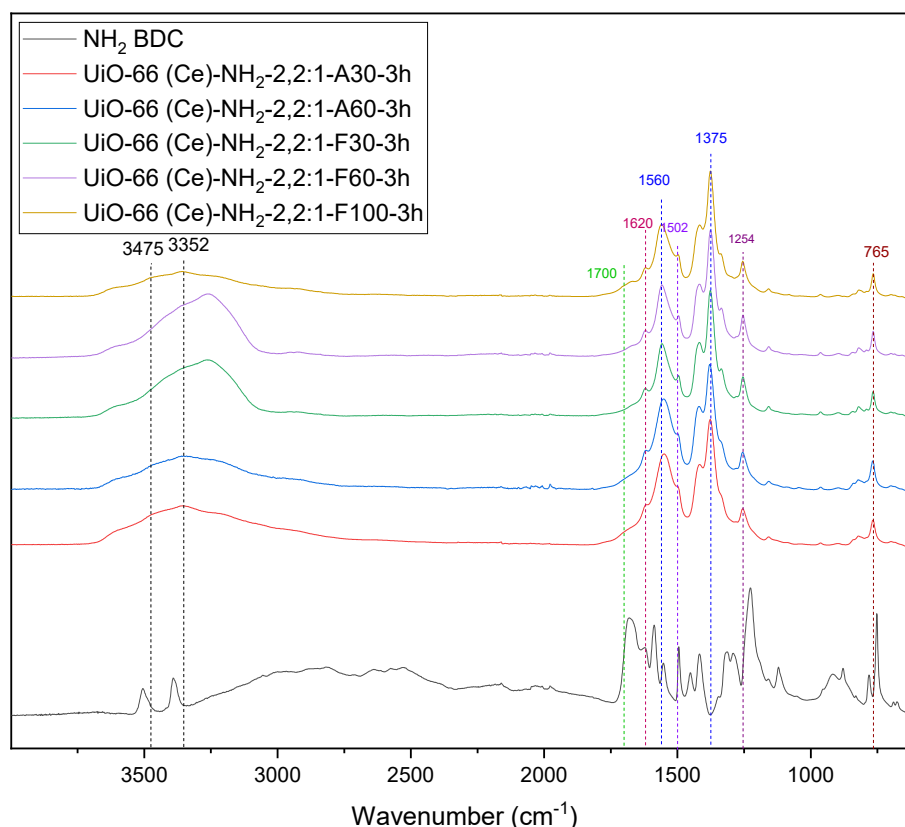


Figura 7.20: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂ al variare del tipo e della concentrazione di acido

Partendo con l'analisi dai valori più alti di lunghezza d'onda, le bande nel range 3400-3500 cm⁻¹ sono attribuibili allo stretching asimmetrico del legame N-H.[66] Ciò si evince dal fatto che sono presenti anche nello spettro di NH₂-BDC due picchi alle stesse lunghezze d'onda e dal fatto che come si vedrà più avanti i campioni in cui non è presente il gruppo amminico non presentano queste bande. Proseguendo nello spettro si arriva intorno ai 1700 cm⁻¹ in cui tipicamente il picco corrisponde allo stretching del C=O del gruppo -COOH libero.[66] A 1620 cm⁻¹ circa sono presenti i picchi del bending, nello specifico scissoring, del gruppo N-H.[147] Continuando a muoversi verso lunghezze d'onda inferiori si arriva ai picchi presenti a circa 1560 e 1384 cm⁻¹ che corrispondono presumibilmente entrambi allo stretching asimmetrico del gruppo (COO)-,[150] mentre il gruppo a 1502 cm⁻¹ è riconducibile allo stretching del legame C-C dell'anello benzenico.[151] A circa 1254 cm⁻¹ si trova un altro picco che è stato assegnato allo stretching simmetrico del legame C-N.[136] Arrivando a lunghezze d'onda più basse le assegnazioni si fanno più complesse. Presumibilmente i picchi nel range 725-766 cm⁻¹ appartengono alla vibrazione di stretching del legame Ce-O anche se è raro trovare picchi di metalli a valori così elevati di lunghezze d'onda. Una possibile assegnazione alternativa è che appartengano al rocking del legame N-H.[152]

Nel momento in cui vengono messi a confronto i campioni in base alla differenza di rapporto Ce:NH₂-BDC si ritrovano nelle stesse posizioni i picchi elencati in precedenza. Nello specifico i campioni messi

a confronto in Figura 7.21 sono: UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3, UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3 e UiO-66 (Ce)-NH₂-3:1-AA30-3.

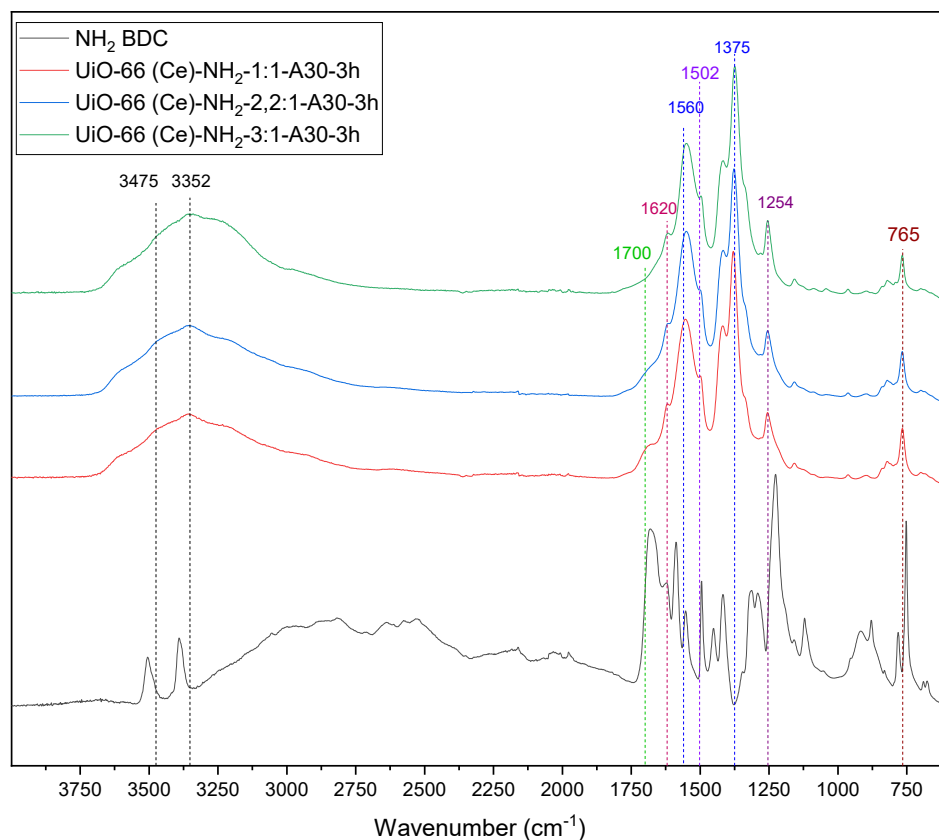


Figura 7.21: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂ al variare del rapporto Ce:NH₂-BDC

Infine, per quanto riguarda i campioni contenenti il gruppo amminico, l'ultimo confronto è stato fatto tra quelli con diverso tempo di stirring, ovvero: UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3, UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-5 e UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-8. Anche in questo caso è possibile notare i picchi caratteristici già presente nei precedenti campioni. Gli spettri sono stati riportati in Figura.

Le differenze sostanziali sorgono quando si studiano i campioni senza NH₂. I primi messi a confronto sono stati due versione del MOF UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA30-3, in un caso estratto dalla vial e testato, mentre nell'altro prima di effettuare gli ATR è stato sottoposto ad un trattamento in stufa a 150 °C per 2 ore. I due spettri, insieme a quello del solo BDC utile per il confronto diretto, sono riportati in Figura 7.22.

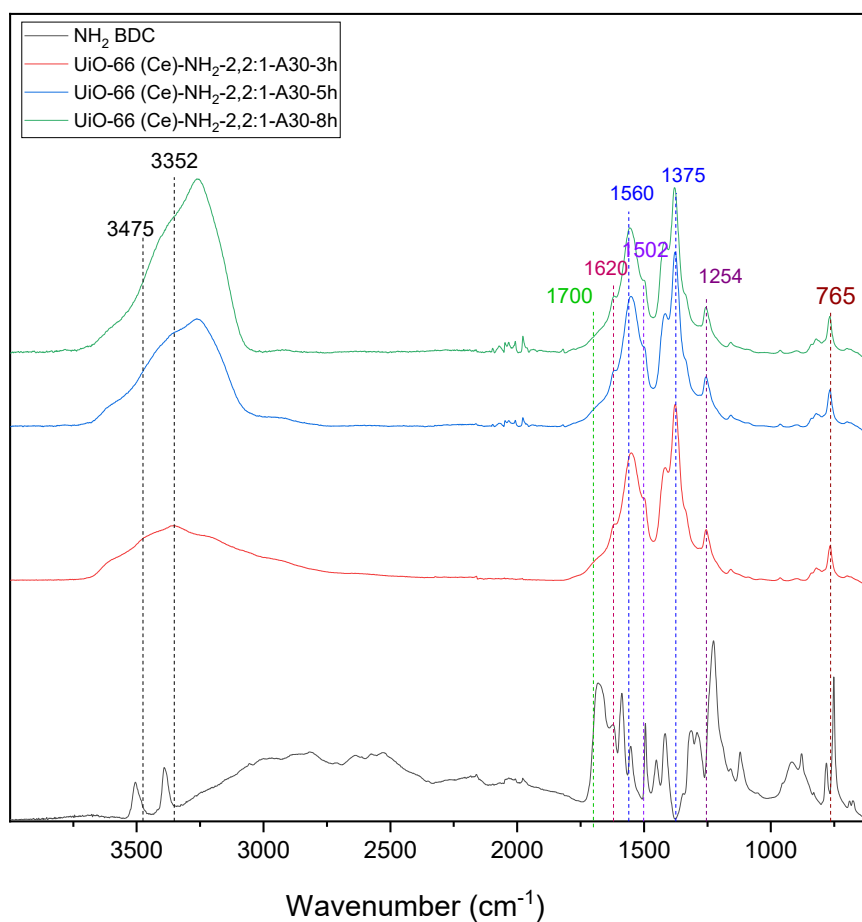


Figura 7.22: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)- NH_2 al variare del tempo di stirring

Le differenze sostanziali sorgono quando si studiano i campioni senza NH_2 . I primi messi a confronto sono stati due versioni del MOF UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA30-3, in un caso estratto dalla vial e testato, mentre nell'altro prima di effettuare gli ATR è stato sottoposto ad un trattamento in stufa a 150 °C per 2 ore. I due spettri, insieme a quello del solo BDC utile per il confronto diretto, sono riportati in Figura 7.23.

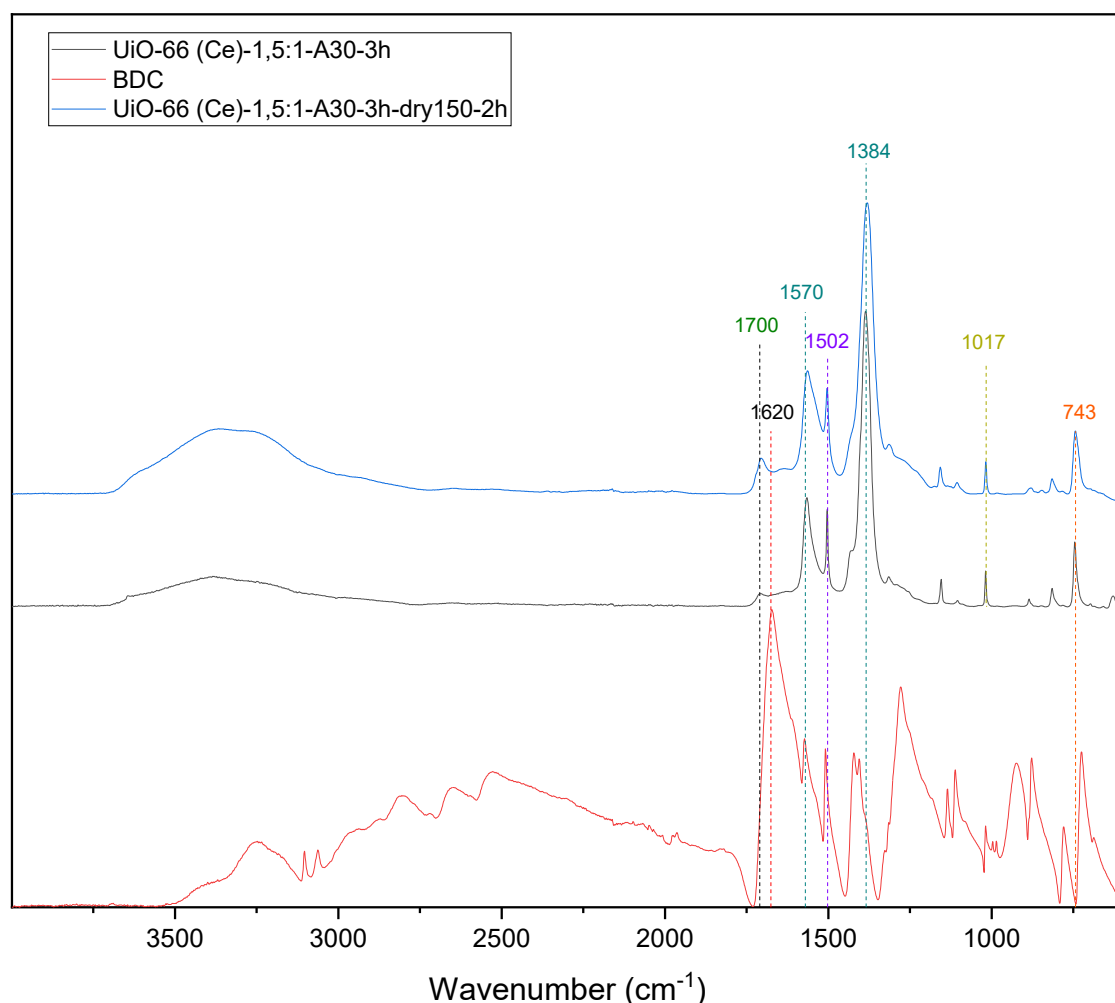


Figura 7.23: confronto del campione UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA30-3 pre e post trattamento in stufa

Partendo con l'analisi dai valori più alti di lunghezza d'onda troviamo intorno al range 3300-3500 cm^{-1} una banda. Non sono stati trovati in Letteratura riferimenti per poter fare un'assegnazione corretta; pertanto, si è pensato di assegnarli all'acqua. Tuttavia, il fatto che nel campione post trattamento in stufa questa da banda abbiano intensità superiore confuta la tesi degli OH^- . Scendendo di lunghezza d'onda si arriva intorno ai 1700 cm^{-1} e questo picco, come nei casi contenenti il gruppo amminico, è riconducibile allo stretching del C-O del gruppo -COOH libero.[66] Questo non è l'unico caso di picchi in comune fra le due tipologie di MOF. Infatti, anche quelli a 1560, 1384 e 1502 cm^{-1} sono stati rispettivamente assegnati allo stretching asimmetrico del gruppo (COO)- e allo stretching del legame C-C dell'anello benzenico come nei casi precedenti.[150],[151] Per quanto riguarda il picco a 1620 cm^{-1} è stato assegnato allo stretching del legame C=O,[153] mentre quello a circa 1000 cm^{-1} potrebbe essere causato dalla fonte metallica. In precedenza, era stata sollevata la possibilità che i picchi nel range 725-766 cm^{-1} potessero appartenere al rocking del legame N-H.[152] Tuttavia, il fatto che siano visibili anche in questi campioni privi del gruppo amminico affievolisce quella tesi dando credito a quella che sostiene che derivino dalla vibrazione di stretching del legame Ce-O. Come prevedibile, ciò che risulta assente sono tutti i picchi riconducibili ai legami N-H e C-N.

Infine, sono stati messi a confronto in Figura 7.24 i campioni: UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA30-3, UiO-66 (Ce)-1:1:1-DMF-0,25-filt e UiO-66 (Ce)-1:1:1-DMF-0,25-lav.

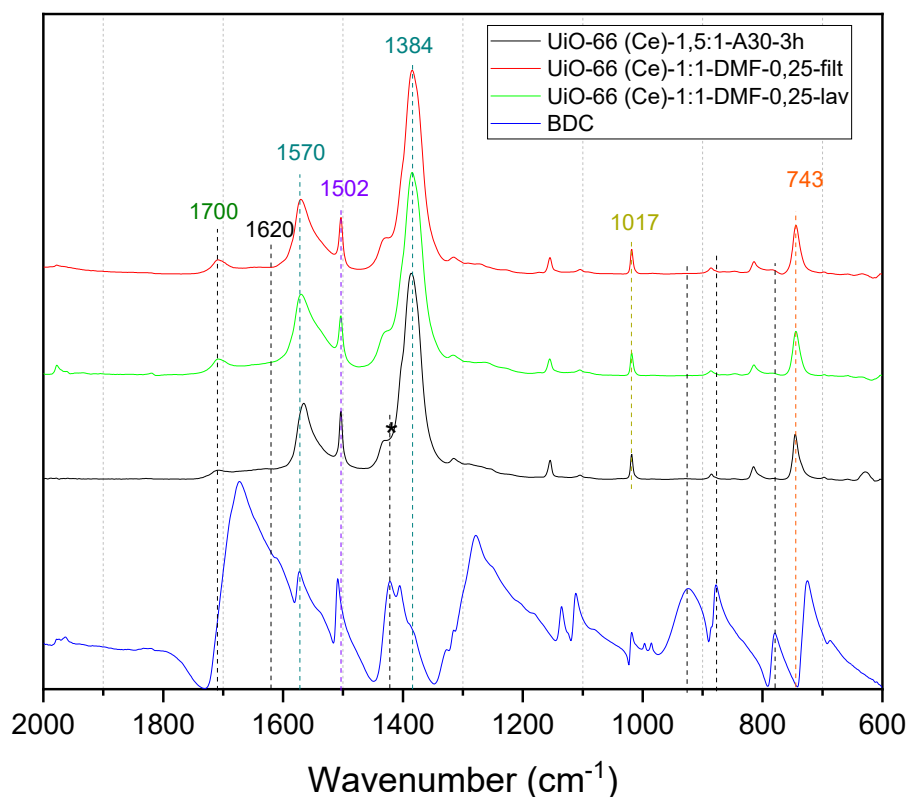


Figura 7.24: confronto di diversi campioni UiO-66 (Ce)

In questa comparazione sono messi a confronto campioni ottenuti tramite diverse procedure di sintesi, una green e una no. È interessante notare come entrambi presentino lo stesso tipo di picchi nelle stesse posizioni. Inoltre, in questo caso non sono state presi in considerazione le bande ad alti valori di lunghezze d'onda in quanto già trattate nel caso precedente.

7.5 SEM

Al SEM sono stati testati quattro campioni: UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3, UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3 ed infine UiO-66 (Ce)-NH₂-3:1-AA30-3 e UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3. Questa scelta è stata effettuata in modo che potesse essere valutato sia l'impatto del cambio dei rapporti tra cerio e NH₂-BDC, sia quello del cambio del modulatore. Ognuno dei campioni è stato visualizzato a diversi ingrandimenti: 10000x, 50000x e 100000x. I risultati non mostrano forme particolari e per questo è stata riportata una sola immagine per ciascuno, rispettivamente nella Figura 7.25, nella Figura 7.26, nella Figura 7.27 e nella Figura 7.28.

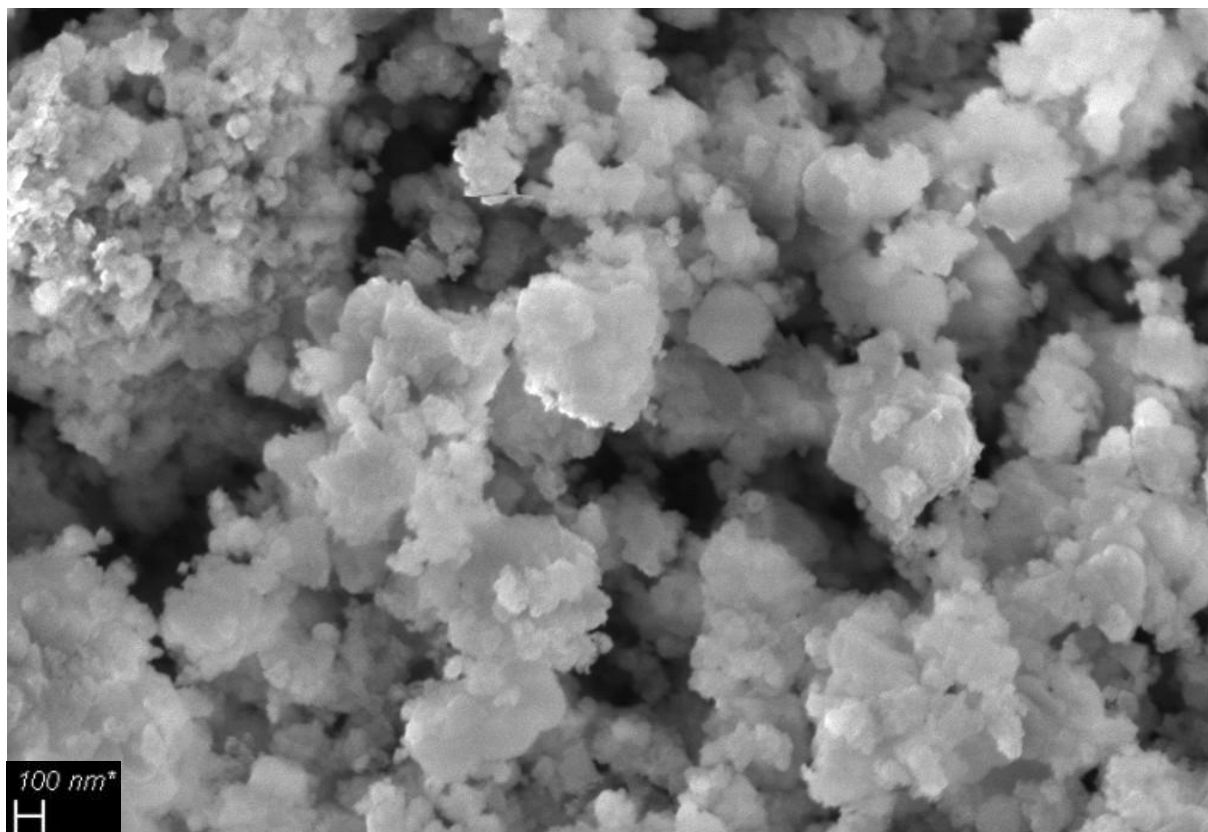


Figura 7.25: immagine SEM del campione UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA30-3

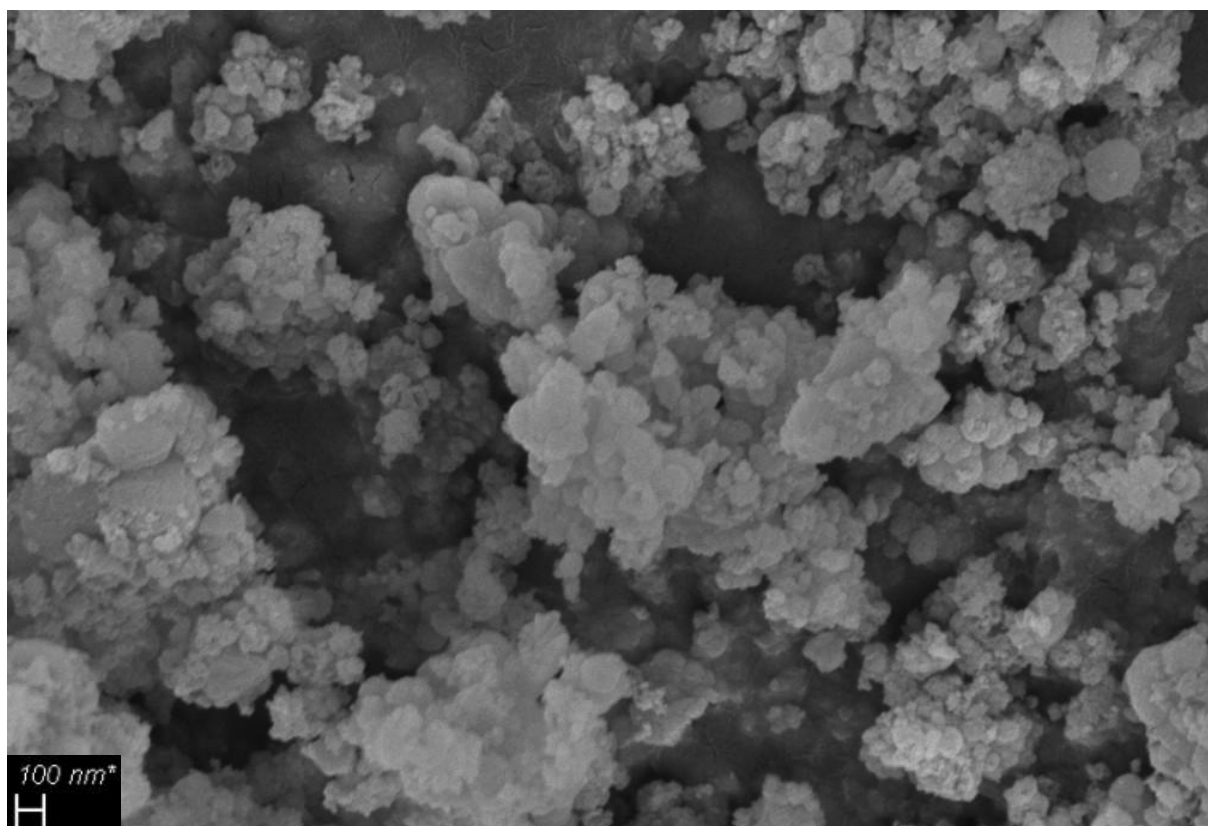


Figura 7.26: immagine SEM del campione UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA30-3

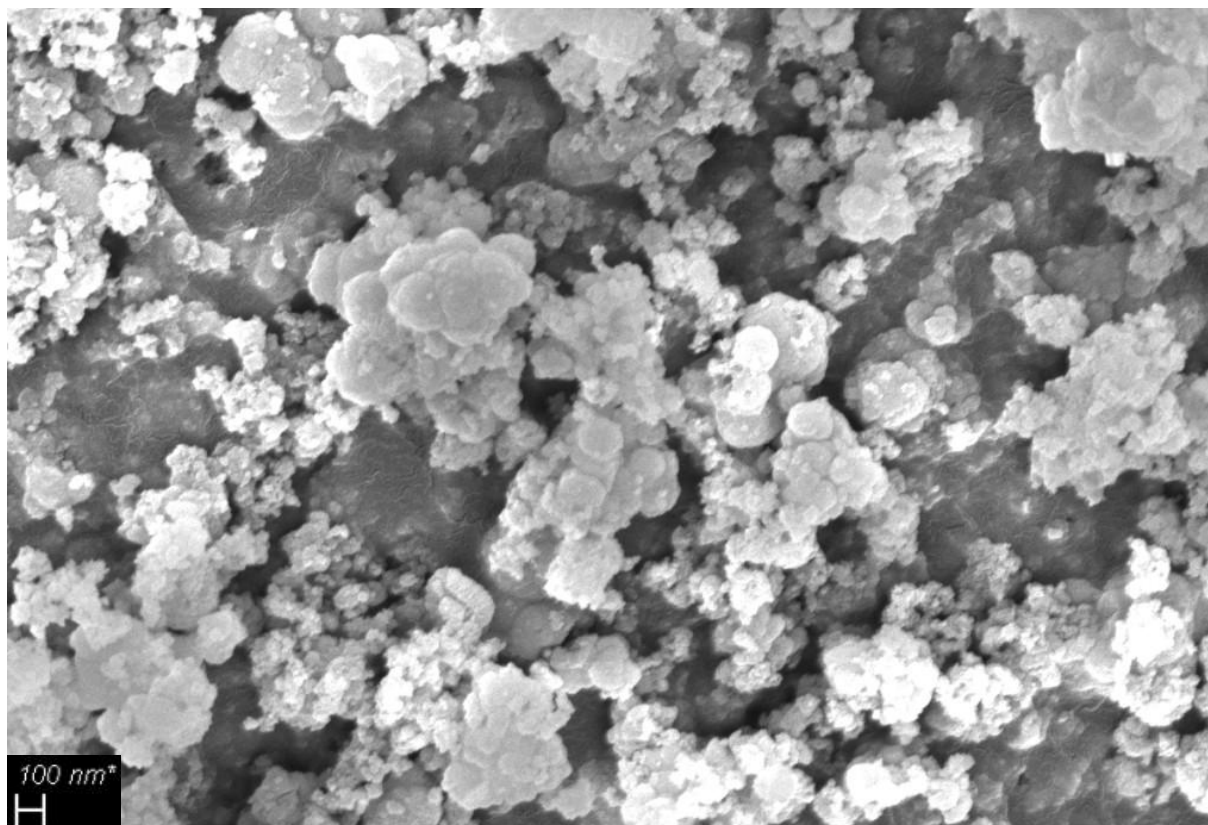


Figura 7.27: immagine SEM del campione UiO-66 (Ce)-NH₂-3:1-AA30-3

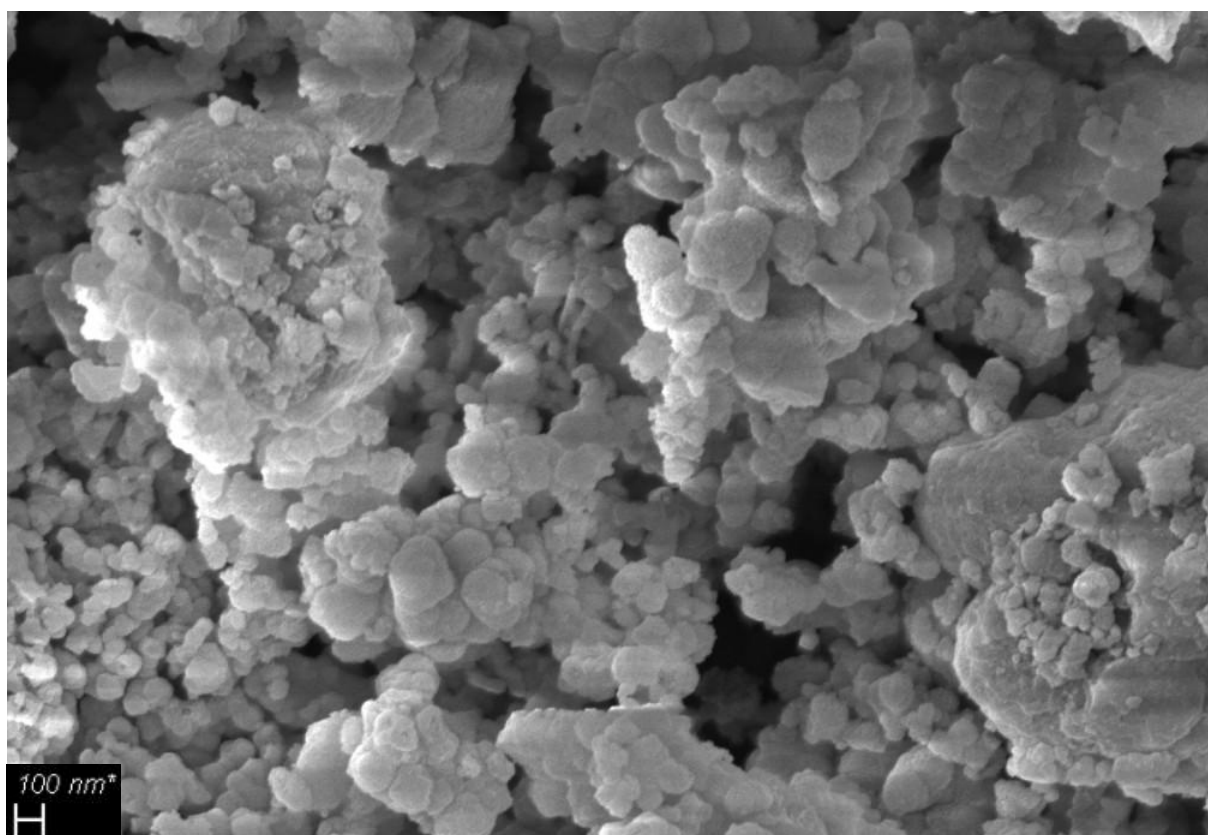


Figura 7.28: immagine SEM del campione UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3

Dalle figure riportate è possibile osservare per tutti i campioni sottoposti ad analisi che le particelle primarie risultano appiattite e con una forma non definita. Esse tendono ad aggregarsi e a creare strutture che si sviluppano in altezza generando delle strutture porose, come osservabile dai valori di area superficiale riportati nel capitolo del fisisorbimento con N_2 . In particolare, tra i tre campioni, le particelle del UiO-66 (Ce)- NH_2 -2,2:1-AF30-3 sembra dare vita a degli aggregati più compatti e con particelle primarie di diametro maggiore. Questi risultati sono in linea con ciò che è stato rilevato durante lo studio delle isteresi delle isoterme di adsorbimento.

8) Prove di attività fotocatalitica

8.1 Sistemi di reazione per il fotocatalizzatore in polvere

Per i primi due set di prove di attività fotocatalitica è stato utilizzato un reattore batch a mescolamento continuo, il cui sistema è riportato in Figura 8.1.



Figura 8.1: sistema di reazione in presenza ed in assenza di acqua

Durante il terzo set di prove, è stata gorgogliata una portata di ossigeno di 200 Ncc/min, ed è stato utilizzato un reattore semi-batch a mescolamento continuo riportato in Figura 8.2.



Figura 8.2: sistema di reazione con ossigeno

Il reattore batch per mescolamento continuo utilizzato per le prove è un corpo cilindrico in vetro pyrex aperto all'aria, posto in agitazione su una piastra magnetica (con velocità di rotazione 400 rpm). Inizialmente è stato tenuto in assenza di luce (dark) a temperatura ambiente per 120 minuti in modo tale da ottenere l'equilibrio di adsorbimento del p-xilene sulla polvere di fotocatalizzatore. Successivamente, il reattore è stato irradiato per 300 minuti da una striscia di LED visibile (emissione: $\lambda > 400$ nm; irradianza: 16 W/m^2) posizionata attorno e a contatto con la superficie esterna del sistema. La temperatura è stata mantenuta costante ($30\text{-}35^\circ\text{C}$) tramite raffreddamento a ventola per tutto il tempo di fotoirradiazione.

Per procedere ai set di prove di ossidazione fotocatalitica si è provveduto prima ad una fotolisi per verificare la stabilità del p-xilene in presenza di luce.

Le prove fotocatalitiche in presenza di acqua sono state eseguite utilizzando una soluzione contenente 80 mL di acetonitrile, 0,1 mL di p-xilene e 50 mg di Ce-UiO-66-NH_2 , variando progressivamente il volume di acqua aggiunto (3,6 mL, 7,2 mL e 14,4 mL).

Il secondo set di prove (in assenza di acqua) è stato eseguito utilizzando una soluzione contenente 80 mL di acetonitrile e 0.1 mL di p-xilene e 50 mg di Ce-UiO-66-NH_2 .

Considerato che il sistema di reazione con solo acetonitrile è stato più efficiente, è stato variato il dosaggio di fotocatalizzatore in polvere (100 mg, 25 mg e 12.5 mg). Una sua raffigurazione è riportata in Figura 8.3.



Figura 8.3: fotocatalizzatore in polvere Ce-UiO-66-NH₂

Fissato il dosaggio di fotocatalizzatore a 25 mg di Ce-UiO-66-NH₂ (valore migliore), le prove di attività fotocatalitica gorgogliando ossigeno nel reattore sono state condotte utilizzando una soluzione di 80 mL di acetonitrile variando il volume di p-xilene aggiunto tra i valori: 0,1 mL, 0,2 mL, 0,05 mL e 0,025 mL. I campioni di soluzione durante le prove sono stati prelevati dal reattore a tempi diversi mediante una siringa da 1 mL e filtrati attraverso un filtro PVDF da 0,22 μ m (Simplepure) per rimuovere le particelle di fotocatalizzatore.

8.1.1 Tecniche di analisi per la valutazione quantitativa dei reagenti e dei prodotti

Tutti i campioni prelevati durante le prove sono stati analizzati mediante gascromatografia (GC) e cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC). Gli strumenti sono riportati in Figura 8.4.

La GC è una tecnica di analisi che viene comunemente impiegata per separare e analizzare i composti volatili e semivolatili presenti all'interno di una miscela ed in questo caso specifico consente di valutare la concentrazione di p-xilene.

L'HPLC è una tecnica che in chimica analitica consente di separare e purificare i componenti non volatili in una miscela liquida. Inoltre, permette di identificarne e quantificarne ogni componente. Grazie ad essa, quindi, è stato possibile determinare la concentrazione dei prodotti di reazione ottenuti dalla reazione di ossidazione fotocatalitica, ossia p-tolualdeide, acido p-toluico, metil p-toluato, monometiltereftalato, dimetiltereftalato e acido tereftalico.



Figura 8.4: strumenti di analisi GC e HPLC

La conversione del p-xilene (18), la selettività verso i prodotti di reazione (19) e la resa ad acido tereftalico (20) sono state valutate utilizzando le seguenti relazioni:

$$X_{C_8H_{10}} = \frac{8 \cdot C_8H_6O_4_{OUT} + 10 \cdot C_{10}H_{10}O_4_{OUT} + 8 \cdot C_8H_8O_{OUT} + 9 \cdot C_9H_8O_4_{OUT} + 8 \cdot C_8H_8O_2_{OUT} + 9 \cdot C_9H_{10}O_2_{OUT}}{8 \cdot C_8H_{10}2h_{dark}} \quad (18)$$

$$S_{C_xH_yO_z} = \frac{x \cdot C_xH_yO_z_{OUT}}{8 \cdot C_8H_6O_4_{OUT} + 10 \cdot C_{10}H_{10}O_4_{OUT} + 8 \cdot C_8H_8O_{OUT} + 9 \cdot C_9H_8O_4_{OUT} + 8 \cdot C_8H_8O_2_{OUT} + 9 \cdot C_9H_{10}O_2_{OUT}} \quad (19)$$

$$R_{C_8H_6O_4} = \frac{8 \cdot C_8H_6O_4_{OUT}}{8 \cdot C_8H_{10}2h_{dark}} \quad (20)$$

8.1.2 Gas Cromatografo (GC)

Nella tecnica analitica GC sono presenti due fasi: una mobile e una stazionaria. Nello specifico, la prima è un gas che fluisce attraverso una colonna in cui si trova la seconda che può essere un solido granulare poroso oppure un liquido. Lo schema dello strumento è riportato in 8.5.

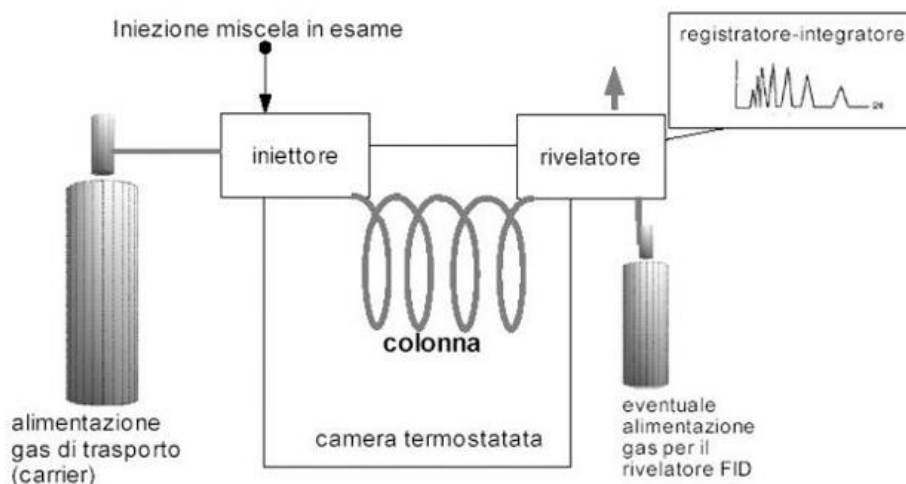


Figura 8.5: schema riassuntivo della GC

Il gas di trasporto proviene in genere da bombole contenenti gas inerte, ad esempio azoto, elio o argon ma talvolta, può essere utilizzato l'idrogeno, e ha la funzione di trasportare i componenti della miscela lungo la colonna cromatografica.

Dato che tramite l'uso di colonne capillari la quantità di campione da iniettare è molto piccola, (nanolitri), misurare queste quantità con siringhe non è possibile. Per questo motivo sono utilizzate particolari tecniche di iniezione come lo split o lo splitless che permettono di introdurre in colonna solo una parte del liquido iniettato. La camera di iniezione è corredata da un sistema di resistenze variabili attraverso le quali è possibile fissare la temperatura ritenuta più adatta per la vaporizzazione della miscela. L'iniezione del campione avviene attraverso un apposito disco di gomma al silicone, posto tra una ghiera metallica e il dispositivo di attacco alla colonna.

Le colonne possono essere di due tipi: impaccate o capillari.

Le prime hanno diametro interno compreso tra i 2 e i 4 mm, ed una lunghezza tra 1 e 4 m. Sono comunemente utilizzate nella gas-cromatografia classica e comportano una separazione in colonna di acciaio o di vetro (due metri circa) riempita di materiale inerte (supporto per la fase stazionaria) sul quale è distribuita una pellicola sottile di liquido (fase stazionaria) continuamente attraversata da un gas (fase mobile) detto gas di trasporto. Tuttavia, lo svantaggio di tempi di eluizione piuttosto lunghi.

Le colonne capillari (diametro interno 0,1-0,8 mm, lunghezza 10-100 m) sono oggi le più diffuse, perché permettono una separazione più rapida e con una migliore risoluzione. La loro lunghezza molto maggiore, insieme al diametro ridotto, consente un'analisi più efficiente anche con quantità molto piccole di campione.

Le colonne sono collocate in una camera termostatica, in genere a circolazione di aria calda, in modo tale da assicurare una buona stabilità di temperatura. Un dispositivo permette all'operatore di fissare la temperatura, la quale può essere mantenuta costante per tutta la durata dell'analisi (isoterma) oppure fatta variare (programmata).

A valle della colonna sono presenti i rivelatori, ovvero dispositivi in grado di rivelare la presenza di una sostanza estranea nel gas di trasporto. Tali strumenti possono dividersi in universali e selettivi. I primi consentono di individuare tutti i componenti di una miscela, i secondi rivelano solo particolari categorie di composti. I più comuni sono:

- il rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID): universale, ma distruttivo, poiché i campioni vengono bruciati;
- il rivelatore a cattura di elettroni (ECD): selettivo e non distruttivo;
- il rivelatore a termococondibilità (HWD): universale e non distruttivo.

Quando si utilizza il rivelatore FID, è necessario alimentare una fiamma con un combustibile e un comburente (ad esempio idrogeno e aria). Il segnale generato dal rivelatore viene poi inviato a un sistema di acquisizione che produce il cromatogramma. Gli strumenti più moderni sono dotati anche di un integratore che calcola automaticamente l'area dei picchi, necessaria per le analisi quantitative.[154]

Le analisi GC sono state ottenute con una colonna capillare di silice fusa DB Heavy Wax (30 m x 0,35 mm id x 0,25 μ m) nelle seguenti condizioni: temperatura della colonna 40-300 °C; elio a una portata costante di 1mL/min; porta di iniezione operata in modalità split 10:1; temperatura dell'iniettore e del rivelatore rispettivamente di 189 °C e 300 °C.

8.1.3 Cromatografia Liquida ad Alta Pressione (HPLC)

Una rappresentazione schematica di base di un sistema di cromatografia liquida ad alte prestazioni è riportata in Figura 8.6.

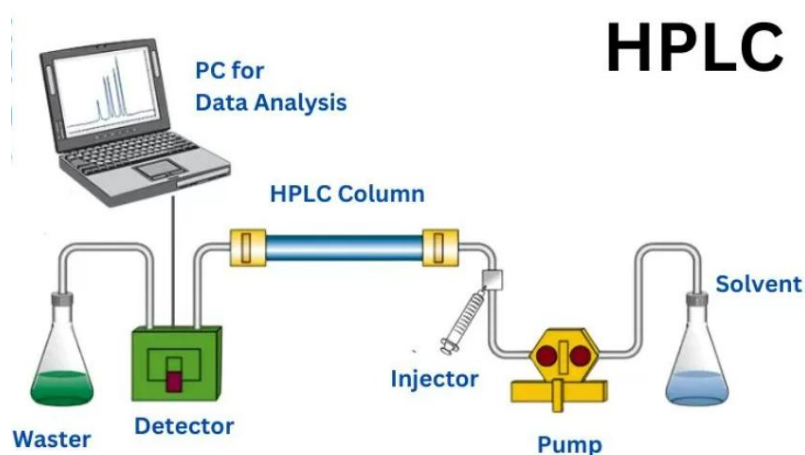


Figura 8.6: schema riassuntivo dell'HPLC

La fase mobile, ovvero il solvente, è posta all'interno di un apposito recipiente ed è di solito una miscela di più solventi (ad esempio acqua, acetonitrile e/o metanolo). Essa viene spinta attraverso il sistema da una pompa ad alta pressione (sistema di erogazione del solvente o sistema di gestione degli eluenti) che regola anche la velocità di flusso, solitamente espressa in millilitri al minuto. Il campione viene introdotto tramite un iniettore che può essere automatico o manuale, ed è in grado di immetterlo nel flusso continuo della fase mobile che lo trasporta nella colonna HPLC. La colonna contiene la fase stazionaria, formata da particelle solide (ad esempio silice, polimeri, ecc.) di dimensioni comprese tra 2

e 50 μm , che consentano la separazione dei vari componenti del campione. Tra questi, quelli che hanno più affinità con la fase stazionaria interagiscono più a lungo e quindi trascorrono più tempo nella colonna ed eluiscono più tardi, mentre i componenti con un'affinità minore trascorrono meno tempo nella colonna ed eluiscono prima. All'uscita della colonna è posto il rivelatore che misura la concentrazione di ciascun componente e genera un segnale proporzionale ad essa. Tale segnale viene registrato come cromatogramma, cioè un grafico che mostra l'intensità della risposta del rivelatore in funzione del tempo. La fase mobile, una volta uscita dal rivelatore, può essere inviata allo scarico o raccolta, in base al caso specifico. Quando la fase mobile contiene una banda di composti separati, l'HPLC consente di raccogliere questa frazione dell'eluato contenente il composto purificato così da poter procedere con ulteriori analisi.

Il rivelatore è collegato alla stazione dati del computer, che serve a registrare il segnale elettrico e a trasformarlo nel cromatogramma visibile sullo schermo. In questo modo è possibile identificare e quantificare i vari elementi del campione. Poiché i composti possono avere proprietà molto diverse tra loro, esistono vari tipi di rivelatori. Ad esempio, se un composto è in grado di assorbire la luce ultravioletta, viene utilizzato un rivelatore di assorbanza UV. Un'altra possibilità è che il composto sia fluorescente. In questo caso viene utilizzato un rivelatore a fluorescenza. Se invece il composto non presenta nessuna di queste caratteristiche, viene utilizzato un tipo di rivelatore più universale, come l'Evaporative Light Scattering Detector (rilevatore evaporativo a luce diffusa, ELSD). In ogni caso, l'approccio più efficace consiste nell'utilizzo di più rivelatori in serie.[155],[156]

Nel presente lavoro i prodotti di reazione sono stati determinati quantitativamente mediante HPLC, utilizzando un sistema Dionex UltiMate 3000 Thermo Scientific dotato di rivelatore DAD, termostato a colonna e iniettore automatico del campione con loop da 100 μL . Le separazioni sono state effettuate con colonna Phenomenex Luna C-18 (150 x 4.6 mm id; 5 μm) eluita con una miscela di acqua (solvente A) e acetonitrile (solvente B). Le condizioni cromatografiche erano: temperatura del forno 35 $^{\circ}\text{C}$; portata 1 ml min^{-1} ; volume di iniezione 50 μL e rivelatore UV a 270 nm.

8.2 Confronto tra campioni

Per le prove di ossidazione del p-xilene si è deciso di testare i campioni UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA30-3, UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3 e l'UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8. I risultati di conversione del p-xilene, selettività e resa ad acido tereftalico, che è il monomero di interesse, sono riportati in Tabella 8.1.

Tabella 8.1: conversione, selettività e resa dei campioni analizzati

Campione	Conversione p-xilene %	S dimetiltereftalato, %	S p-tolualdeide, %	S monometil tereftalato, %	S acido tereftalico, %	S metil p-toluato %	S acido p-toluico %	R acido tereftalico, %
UiO-66 (Ce)-	0,84	0	19,26	0	0	0	80,74	0

1,5:1-AA30-3								
UiO-66 (Ce)-NH ₂ -2,2:1-AF30-3	20,05	0,24	0,51	0,66	99,49	2,88	0	19,95
UiO-66 (Ce)-NH ₂ -1:1-AF30-8	71,08	0	1,00	0	81,69	4,93	12,38	58,07

Le condizioni operative in cui i campioni sono stati testati sono le seguenti:

- p-xilene C₈H₁₀ [MM=106,16 g/mol]CH₃CN
- 0,025 mL p-xylene
- 80 mL ACN
- 200 Ncc/min O₂ (facciamo gorgogliare O₂)
- LED visibili (lunghezza d'onda 400-600 nm)
- 25 mg catalizzatore

In Figura 8.7 è riportata la conversione del p-xilene, mentre in Figura 8.8 sono riportate la selettività e la resa ad acido tereftalico.

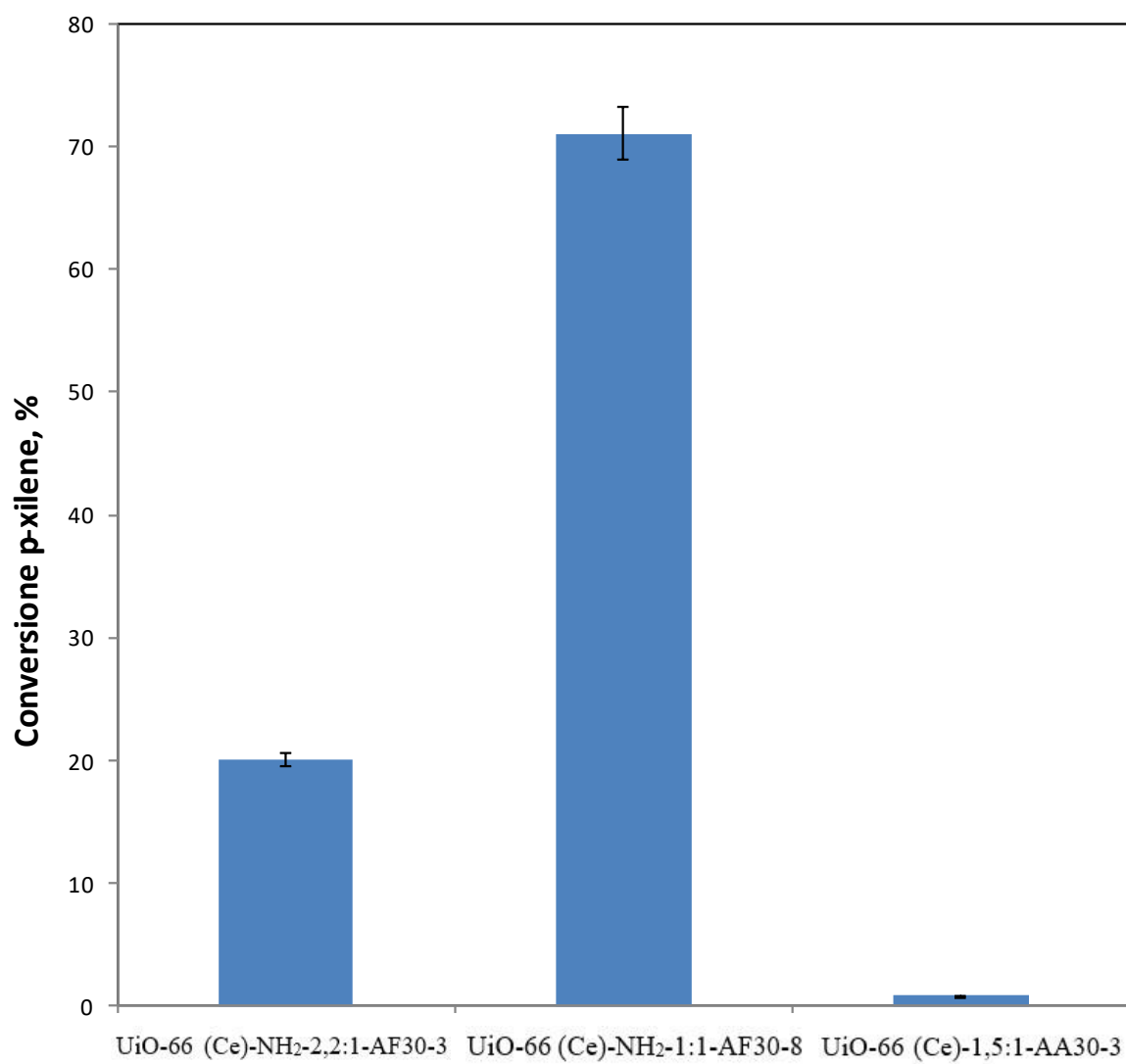


Figura 8.7: conversione del p-xilene

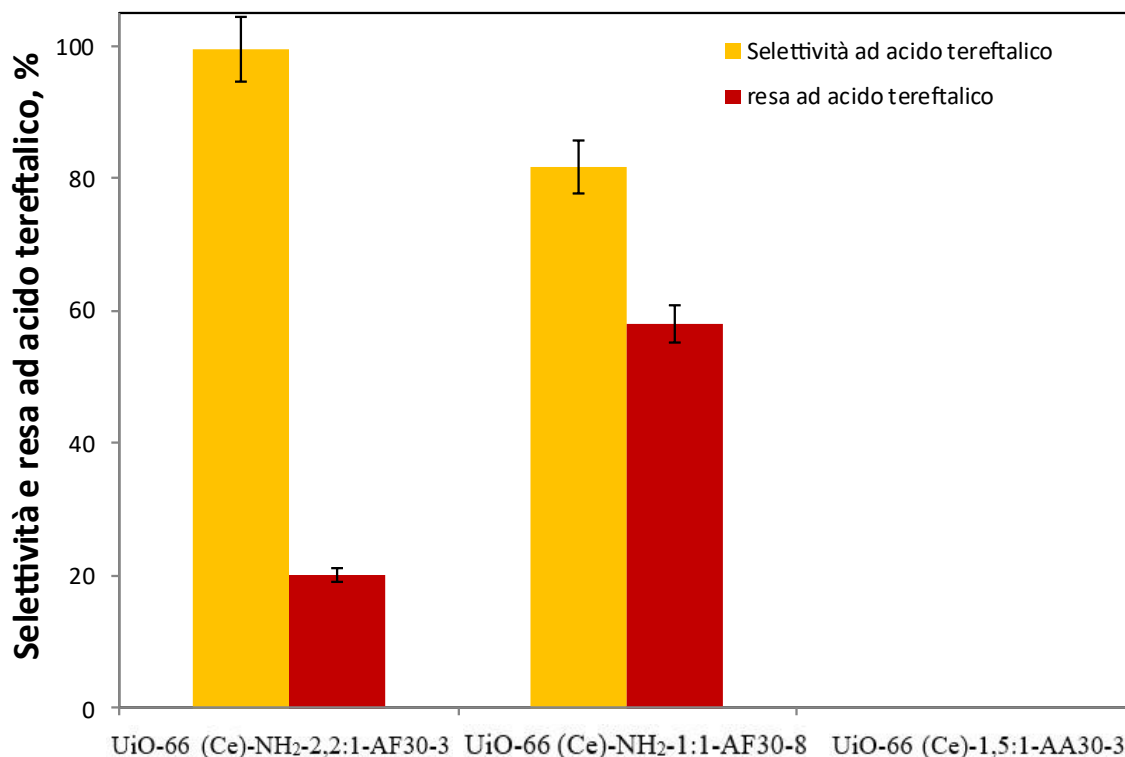


Figura 8.8: selettività e resa ad acido tereftalico

Per il campione con 3 ore di stirring la conversione del p-xilene è stata di circa 20%, la selettività ad acido tereftalico del 99,5%, mentre la resa del 19,95%. Per il campione con 8 ore di stirring la conversione è stata del 71%, la selettività del 81,7% e la resa del 58%. Infine, per il campione UiO-66 (Ce)-1,5:1-AA30-3, entrambi i risultati sono praticamente nulli e di conseguenza non rilevanti.

Da questi valori si vede come il campione preparato con 3 h di stirring dà bassa conversione ma alta selettività verso acido tereftalico, mentre l'altro campione è caratterizzato da una conversione maggiore ma da una minore selettività, infatti, l'analisi dei prodotti in uscita ha rilevato una maggiore quantità di prodotti parziali come p-toluico, metil p-toluato. Per l'interpretazione dei risultati ottenuti, di seguito sono riportati i grafici in cui è possibile osservare le differenze tra i materiali che si sono dimostrati più attivi.

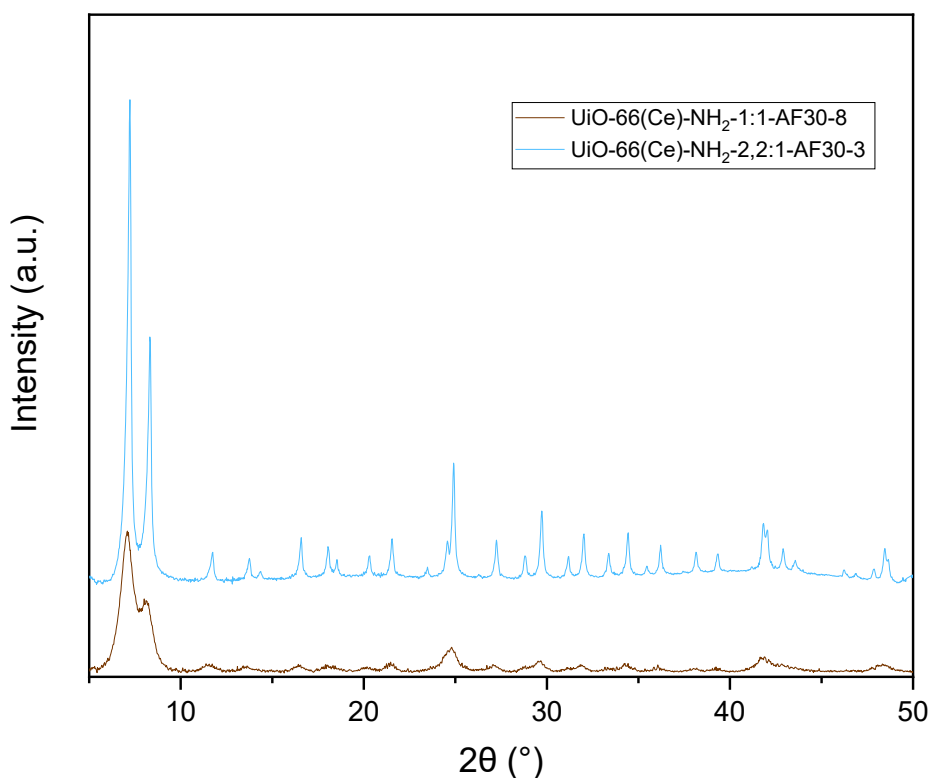


Figura 8.9: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3 e UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8

Dai risultati dell'analisi ai raggi X è immediatamente riscontrabile la differenza tra i due campioni. L'aumento del tempo di stirring, infatti, porta ad una diminuzione della cristallinità e di conseguenza anche della dimensione dei cristalliti.[139] Per quanto riguarda i picchi, la loro posizione non varia al variare del tempo di stirring, tuttavia, essi sono più spanciati e le intensità risultano essere minori rispetto ai picchi del campione UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3.[139] Nonostante queste differenze, le prestazioni del campione l'UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8 si sono rivelate migliori. Ciò può avere una conseguenza sul tipo di porosità e sul volume poroso. In Figura 8.10 è riportato il confronto tra le distribuzioni porosimetriche dei due campioni.

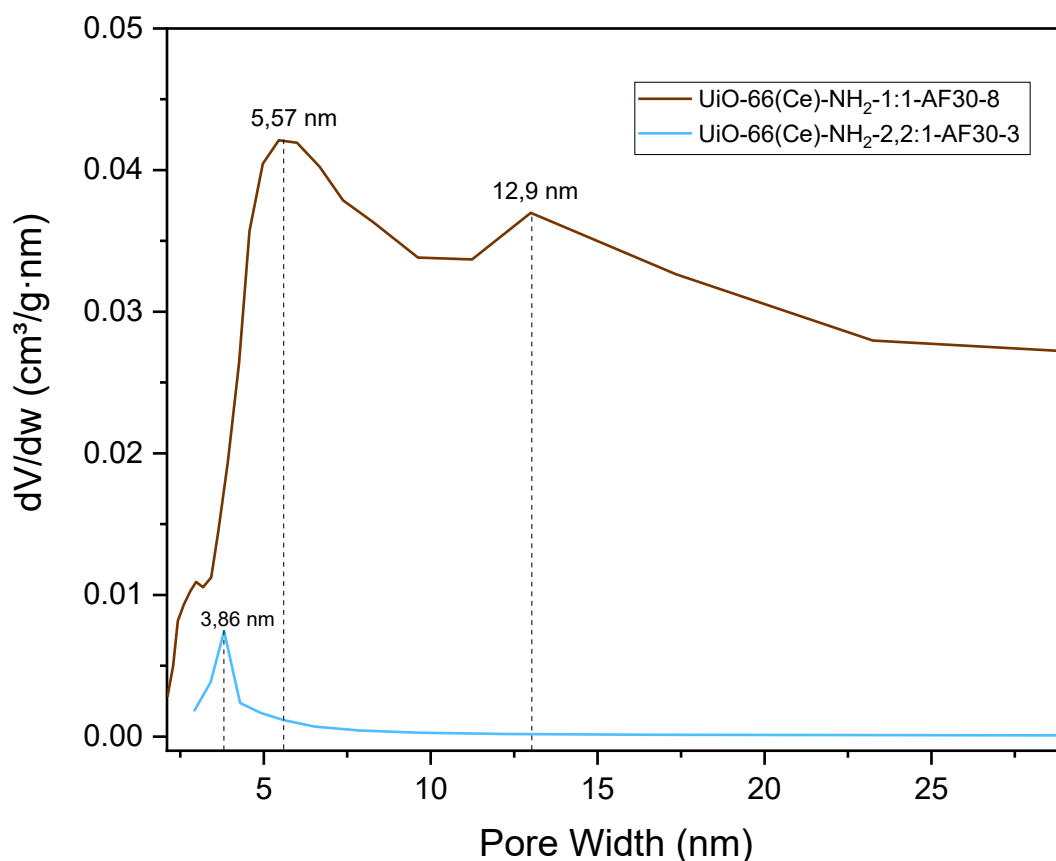


Figura 8.10: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3 e UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8

Dalle curve si vede come il campione con tempo stirring di 8 h ha un volume dei pori maggiore: il primo picco nel range dei 3-4 nm, il secondo picco nel range tra 4-10 nm e il terzo, più spanciato, nel range dei 13 nm. Per quanto riguarda il campione con tempo di stirring di 3 h, esso è caratterizzato da un volume dei pori minore, con un unico picco ben definito centrato su 3,86 nm.

Quindi il campione con stirring di 8 h è molto più mesoporoso e ha più volume di pori rispetto all'altro. Il campione UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3, come detto, mostra un'unica distribuzione di pori, definita dal singolo picco nella curva, a conferma di una struttura più uniforme. Tale omogeneità porosa si riflette direttamente sulla prestazione catalitica, conferendo al materiale una selettività superiore al 99 % verso l'acido tereftalico. Al contrario, il campione UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8, presenta tre distinti massimi nella distribuzione, indicativi della presenza di pori di dimensioni eterogenee. Questa variabilità strutturale riduce il controllo sull'adsorbimento e la diffusione delle specie reagenti e intermedie, favorendo percorsi reattivi alternativi e la conseguente formazione di sottoprodotti. Di conseguenza, una distribuzione porosa più definita e monomodale, come osservato per il campione UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3, costituisce un fattore chiave nel garantire elevata selettività catalitica.

Inoltre, è possibile che l'equilibrio nucleazione-crescita sia influenzato dal tempo di stirring.[138] Un tempo di stirring più lungo favorisce la nucleazione più controllata ed una ricristallizzazione lenta. Questo può portare a crescita di cristalli con difetti che si traduce in segnali mesoporosi come quelli a 3-13 nm.

Questi risultati fanno presumere che nel campione con tempo più lungo ci sia stato un incremento del fenomeno del mass transfer.

In figura 8.11 sono riportate le isteresi dei due campioni.

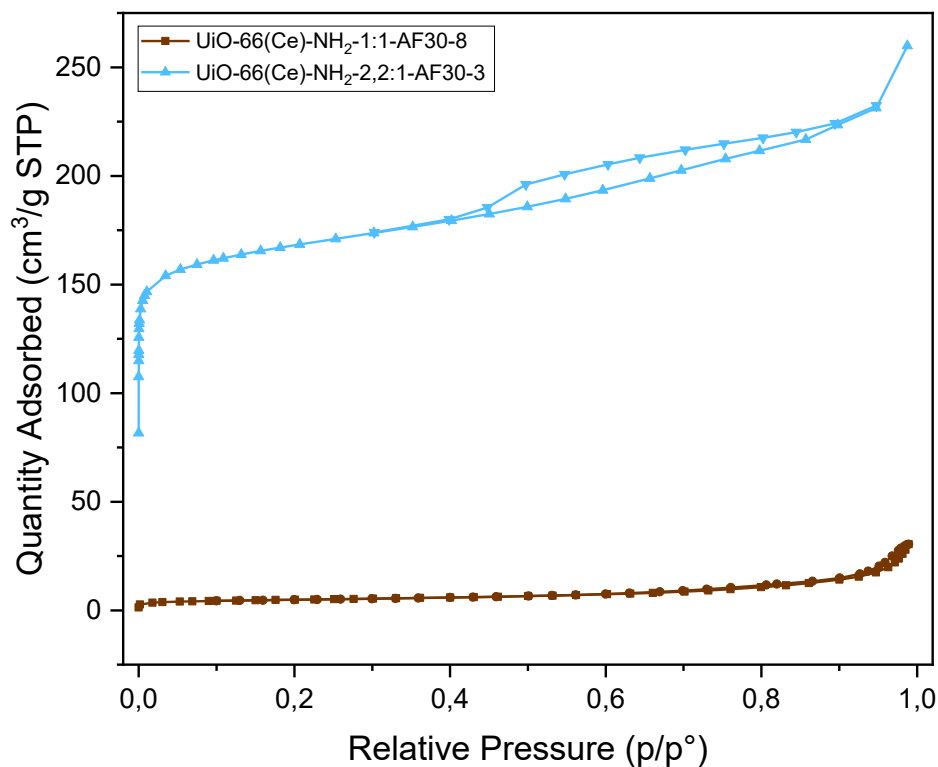


Figura 8.11: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3 e UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8

Dalle curve si vede un risultato in parziale disaccordo con quanto visto in precedenza. Infatti, l'aumento del tempo di stirring peggiora l'area superficiale. Ciò è spiegabile considerando che il sistema, rimanendo in agitazione per 8 ore, vada incontro ad una parziale dissoluzione comportando così una diminuzione dell'area ed una struttura porosa meno ordinata.

Successivamente, in Figura 8.12, sono state confrontate le curve dei due campioni ottenute tramite spettroscopia UV-Vis.

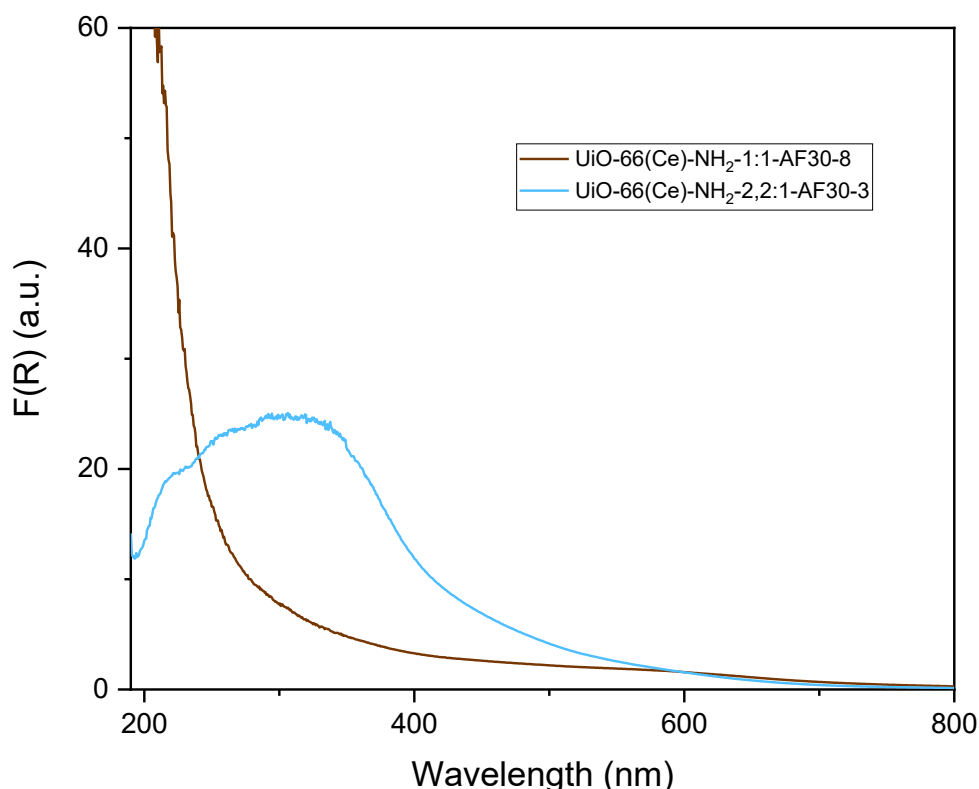


Figura 8.12: confronto dei campioni UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3 e UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8. Per entrambe le curve dei due campioni l'assorbimento inizia intorno agli 800 nm ma la vera zona di interesse è sempre più spostata verso gli UV. Il campione che ha subito 3 ore di stirring presenta un'intensità inferiore se paragonata a quelle in letteratura.[136] Inoltre, non presenta picchi definiti ma una curva più arrotondata. Al contrario, per il campione con 8 ore di stirring, si nota una crescita estremamente rapida tendente all'infinito. Quest'ultima è possibile che sia legata ad un errore durante la fase di analisi o della strumentazione.

In ogni caso, considerando tutti i risultati, è possibile affermare che il campione UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8 ha una conversione del p-xilene superiore, mentre il campione UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AF30-3 ha una selettività verso l'acido tereftalico superiore. Si è deciso di considerare la conversione come parametro fondamentale e per questo motivo il campione con stirring di 8 ore è quello su cui sono stati effettuati ulteriori test.

8.3 Prove fotocatalitiche: risultati p-xilene

Le prove sperimentali hanno avuto come obiettivo l'ottimizzazione della conversione del p-xilene e la selettività verso i monomeri di interesse attraverso ossidazione fotocatalitica in presenza del MOF UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8 attivato da luce visibile. Le prove di attività fotocatalitica sono state condotte in un sistema di reazione aperto. Per ottimizzare la conversione del p-xilene e la selettività verso i monomeri di interesse, gli esperimenti sono stati suddivisi in quattro set.

Il primo è stato eseguito considerando acqua e acetonitrile, variando progressivamente il volume di acqua in ogni prova. Si è utilizzata una soluzione contenente 80 mL di acetonitrile, 0,1 mL di p-xilene e 50 mg di fotocatalizzatore UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8 attivato da luce visibile. Il volume di acqua è stato variato tra 0 mL, 3,6 mL, 7,2 mL e 14,4 mL.

Il secondo set di prove è stato eseguito con acetonitrile puro, senza acqua, andando a modificare il dosaggio di fotocatalizzatore. È stata utilizzata una soluzione contenente sempre 80 mL di acetonitrile e 0,1 mL di p-xilene, con diverse quantità di fotocatalizzatore MOF UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8 (50 mg, 100 mg, 25 mg e 12,5 mg).

Per il terzo, una volta scelto il sistema di reazione più efficiente (80 mL di acetonitrile, 0,1 mL di p-xilene e 25 mg di UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8), è stato variato il tipo di ossidante, gorgogliando ossigeno nel sistema di reazione. In particolare, è stata utilizzata una portata di O₂ pari a 200 Ncc/min. Come ultimo set di prove è stato variato il volume di p-xilene aggiunto in ogni prova. Il sistema di reazione impiegato è sempre aperto all'aria e si è gorgogliato ossigeno all'interno del reattore, andando così ad ottimizzare il volume di p-xilene.

Le prove sono state condotte utilizzando una soluzione contenente 80 mL di acetonitrile e 25 mg di UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8. Il volume di p-xilene è stato variato tra 0,1 mL, 0,2 mL, 0,05 mL e 0,025 mL.

Di seguito, nelle Figure 8.13,8.14,8.15,8.16, sono riportati i grafici della conversione del p-xilene riferiti rispettivamente ai quattro set di prove.

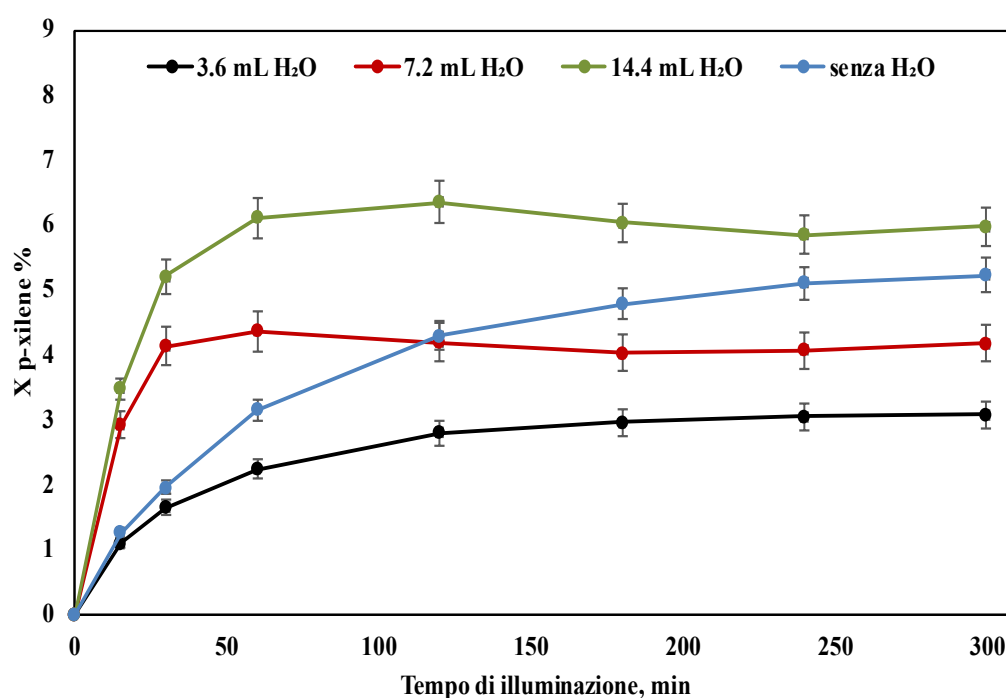


Figura 8.13: conversione del p-xilene in funzione del volume di H₂O

Utilizzando il campione MOF UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8, si osserva una bassa conversione del p-xilene (3-6%) in tutte le condizioni testate. La presenza di acqua non contribuisce a migliorare

l'efficienza della conversione, che resta su livelli simili o addirittura leggermente inferiori rispetto al sistema anidro. Tuttavia, in quest'ultimo si registra un'alta selettività ad acido tereftalico (~62%), che aumenta rispetto al caso con acqua in cui sono presenti diversi sottoprodotti come l'acido p-toluico e il monometiltereftalato. Questo comportamento può essere ricondotto sia alla scarsa stabilità chimica del fotocatalizzatore UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8 in ambiente acquoso, caratteristica comune di molti MOF, sia alla bassa solubilità del p-xilene in acqua, che limita l'efficacia complessiva della reazione. Sulla base di questi risultati, si è scelto quindi di proseguire le prove in assenza di acqua, andando ad ottimizzare il dosaggio di fotocatalizzatore.

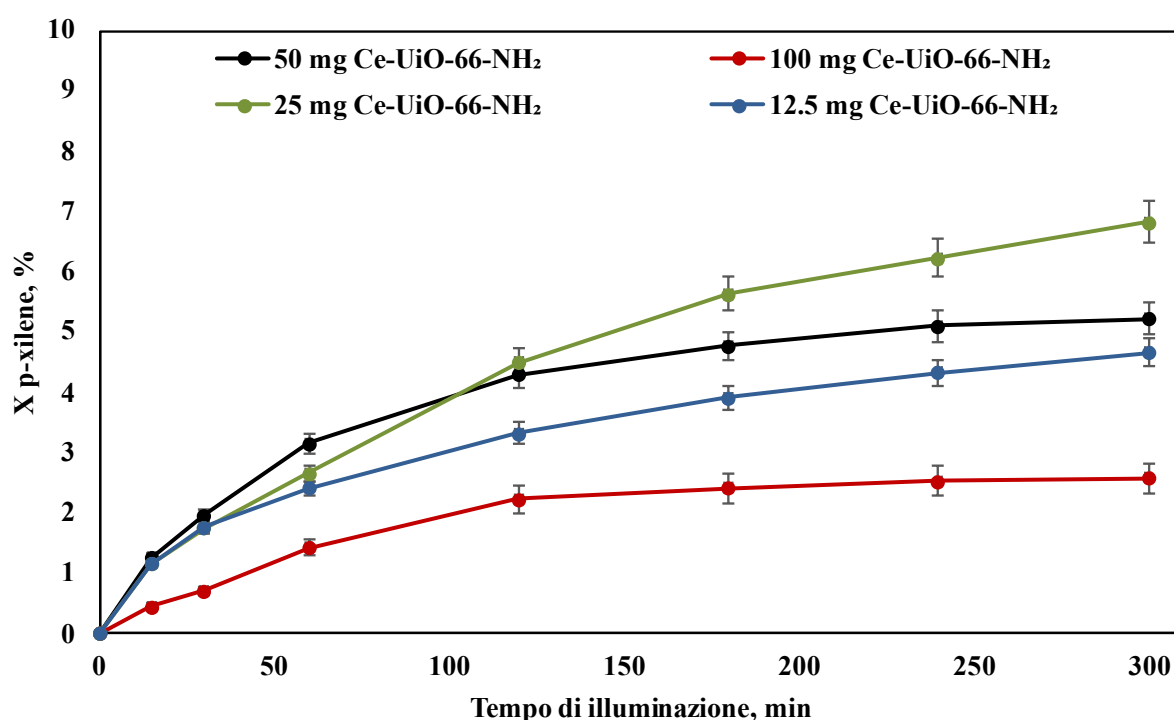


Figura 8.14: conversione del p-xilene in funzione del dosaggio di catalizzatore

Dai risultati emerge che riducendo la quantità del catalizzatore MOF UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8 da 50 mg a 25 mg la conversione del p-xilene aumenta leggermente passando da 5,23 al valore massimo di 6,83 % dopo 300 minuti di luce visibile. Inoltre, si ha una buona selettività verso l'acido tereftalico (55,4%) e una resa pari al 5,57%. Al contrario, quantità troppo elevate di catalizzatore causano fenomeni di aggregazione e minore efficacia dell'illuminazione (la soluzione diventa torbida), mentre dosaggi

troppo bassi (12,5 mg) riducono il numero di siti attivi disponibili.

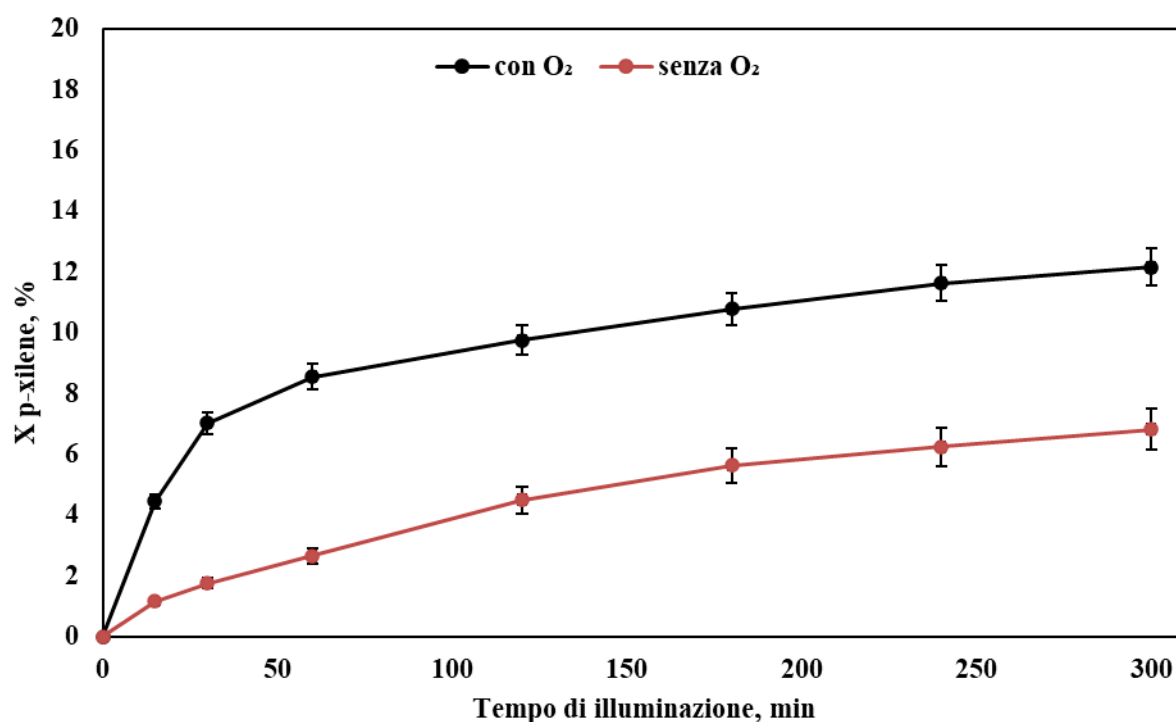


Figura8.15: conversione del p-xilene: effetto dell'O₂

Il grafico mostra l'effetto dell'introduzione di ossigeno gorgogliato nel reattore. In questa configurazione la conversione del p-xilene raddoppia, raggiungendo il 12,15%, mentre la selettività verso l'acido tereftalico cresce in modo marcato fino all'81,72%. Inoltre, in queste condizioni non si osserva la formazione di dimetiltereftalato, rendendo il processo più mirato al monomero desiderato.

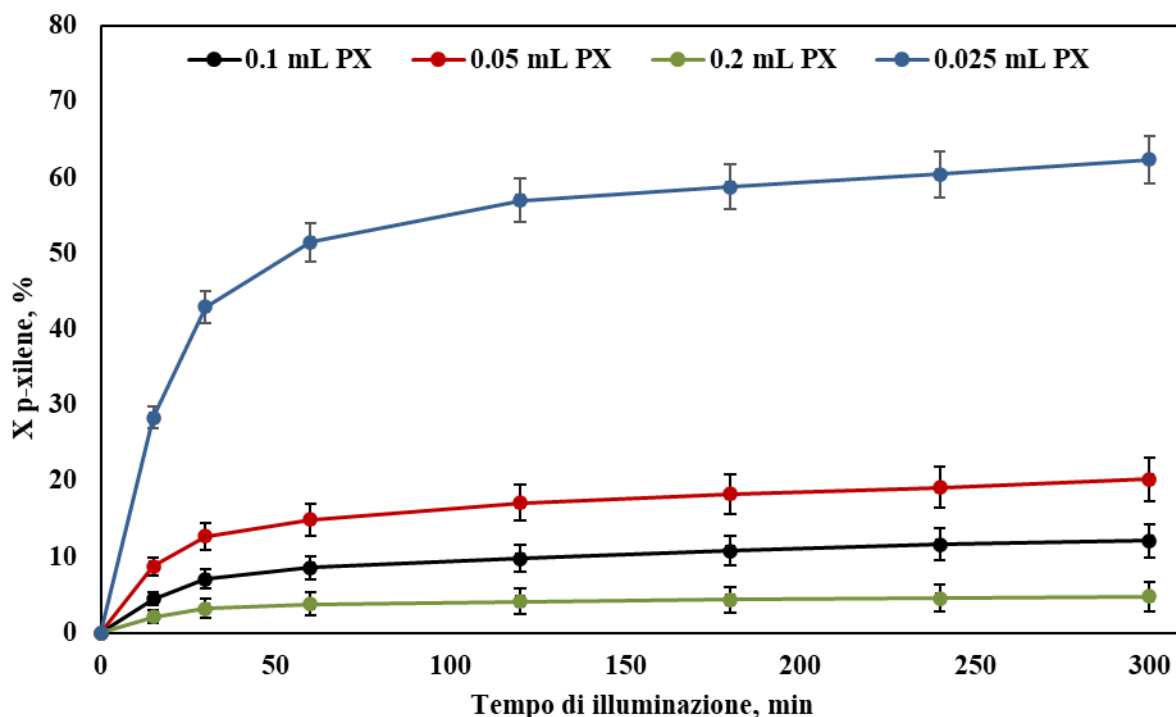


Figura 8.16: conversione di diverse quantità di p-xilene

I risultati mostrano chiaramente che, riducendo il volume di p-xilene da 0,2 mL a 0,025 mL, la conversione aumenta in modo significativo, passando da circa il 5% fino a oltre il 62%. Questo risultato può essere dovuto alla solubilità del p-xilene in acetonitrile. Infatti, l'acetonitrile, essendo un solvente polare aprotico, è un buon solvente per molti composti organici, inclusi quelli non polari come il p-xilene, grazie alla sua capacità di interagire con le molecole del soluto. Quindi è possibile ottenere una soluzione di p-xilene in acetonitrile, però la quantità di p-xilene che può essere disciolta dipende da fattori come la concentrazione. Quello che succede in questo caso è che, diminuendo la concentrazione di p-xilene, esso si scioglie meglio in acetonitrile e si disperde in modo più uniforme nell'ambiente di reazione, riuscendo così a interagire in modo più efficace sia con l'ossidante che con il catalizzatore. Allo stesso tempo, bisogna considerare anche la solubilità dell'ossigeno in acetonitrile: diminuendo la quantità di p-xilene, si viene a creare una condizione in cui l'O₂ diventa in eccesso rispetto al reagente da ossidare e ciò favorisce ulteriormente l'efficienza della reazione. La selettività verso l'acido tereftalico rimane comunque elevata (oltre l'80%) in tutte le prove, ma il parametro realmente determinante per migliorare le prestazioni è la riduzione del volume di p-xilene, che massimizza la conversione complessiva.

In sintesi, i risultati sperimentali mostrano che l'assenza di acqua, un dosaggio ottimale del catalizzatore pari a 25 mg e la presenza di ossigeno gorgogliato nel reattore rappresentano le condizioni più favorevoli per massimizzare la conversione del p-xilene. La configurazione con 80 mL di acetonitrile, 0,025 mL di p-xilene, 25 mg di UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AF30-8 e 200 Ncc/min di ossigeno è risultata la più efficiente, con una conversione superiore al 62% e una selettività verso l'acido tereftalico prossima all'82%, garantendo così le migliori prestazioni complessive. A supporto di queste osservazioni, nella Tabella 8.2

sono riportati i parametri utilizzati nei diversi set di prove, con l'evidenziazione in verde dei valori ottimali individuati per ciascun parametro variato.

Tabella 8.2: condizioni operative utilizzate, parametri ottimali individuati e valori di conversione del p-xilene e selettività ad acido tereftalico

	H ₂ O [mL]	Catalizzatore [mg]	O ₂ [Ncc/min]	p-xilene [mL]	Conversione [%]	Selettività [%]
Test 1	0	50	-	0,1	5,23	61,61
Test 2	0	25	-	0,1	6,83	25,40
Test 3	0	25	200	0,1	12,15	81,72
Test 4	0	25	200	0,025	62,34	81,69

8.4 Prove fotocatalitiche: risultati produzione idrogeno

Sono stati messi a confronto un ossido di cerio, preparato tramite precipitazione, ossia una sintesi non controllabile ma semplice da eseguire, un ossido di cerio dopato con ferro, sintetizzato tramite il metodo delle micelle inverse, [157] che assicura un controllo sulla morfologia e alta riproducibilità della sintesi, e i campioni UiO-66 (Ce)-NH₂-1:1-AA-30-3, UiO-66 (Ce)-NH₂-2,2:1-AA-30-3 e UiO-66 (Ce)-NH₂-3:1-AA-30-3 per valutare l'efficacia nella produzione di idrogeno. Le condizioni operative che sono state utilizzate sono:

- volume di soluzione di 80 mL;
- concentrazione metanolo pari al 10 vol%;
- dosaggio catalizzatore di 1 g/L;
- fonte luminosa composta da 4 lampade da 8 W emissione visibile (400-600 nm);
- tempo di irradiazione pari a 4 ore;
- portata di N₂ di 0,250 NL/min

I test fotocatalitici sono stati eseguiti in un reattore cilindrico in pyrex, irradiato da quattro lampade visibili (8 W, Philips; lunghezza d'onda di emissione nell'intervallo 400-600 nm) che circondano il fotoreattore e sono posizionate alla stessa distanza dalla superficie esterna (a circa 30 mm).

Una determinata portata di N₂ (0,250 NL/min) è stata insufflata nel reattore tramite un controllore di flusso di massa. Una pompa peristaltica (Watson Marlow, 200 rpm) è stata utilizzata per garantire la circolazione continua della sospensione nel reattore. Per garantire un'ulteriore riflessione della radiazione, il reattore è stato interamente schermato con fogli di alluminio. La composizione del gas proveniente dal fotoreattore è stata analizzata con un analizzatore continuo (ABB Advance Optima AO2020 dotato di un rilevatore di conducibilità termica, TCD). In Figura 8.17 è riportato uno schema rappresentativo dell'apparecchiatura, mentre in Figura 8.18 sono rappresentati i risultati dei test.

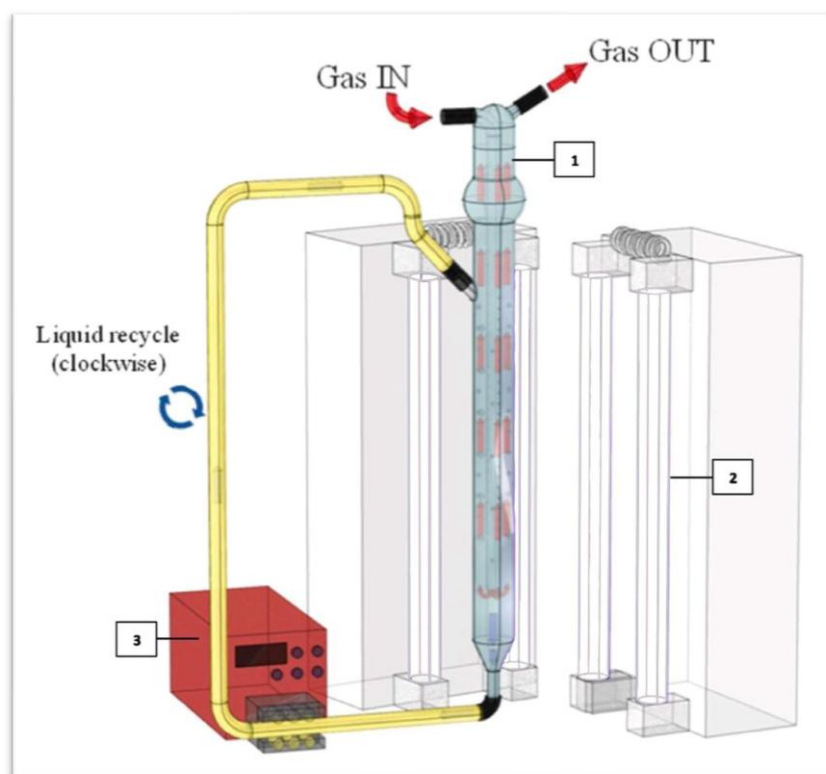


Figura 8.17: rappresentazione dettagliata del sistema fotocatalitico

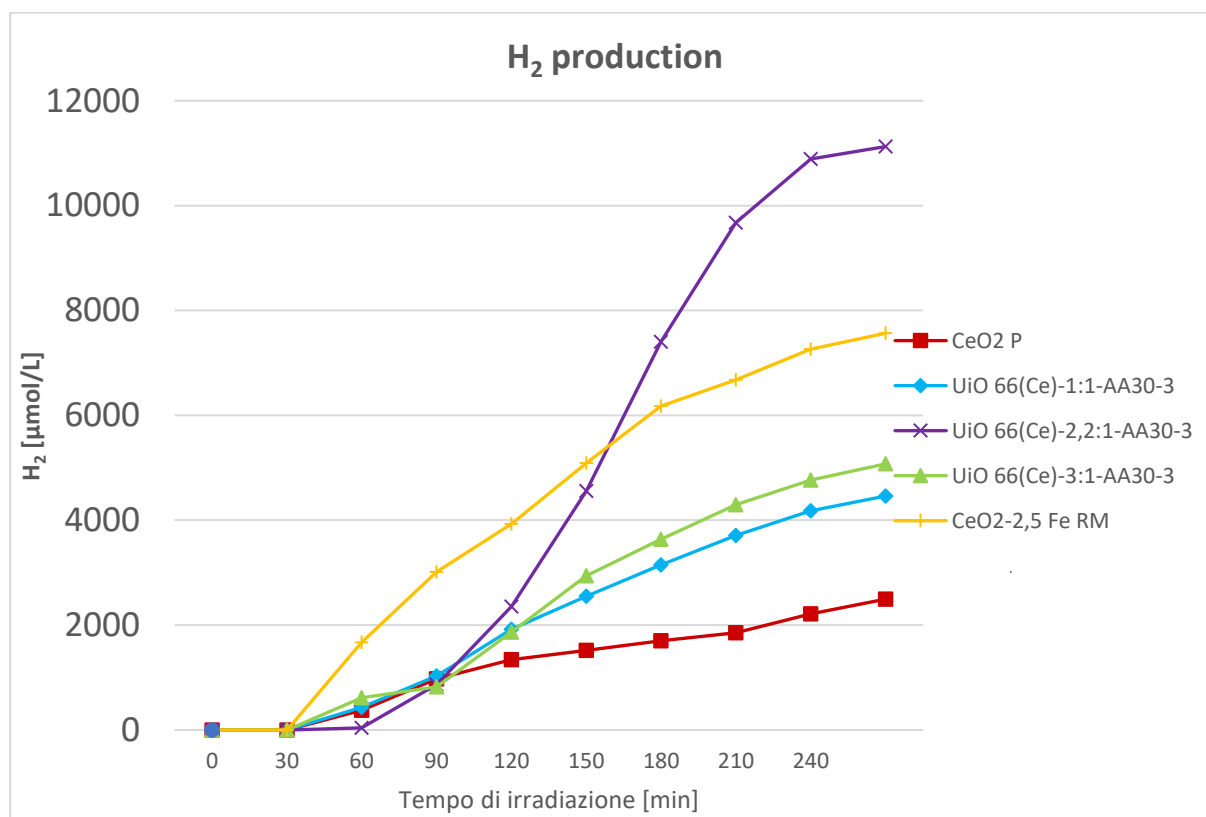


Figura 8.18: produzione di idrogeno dei diversi campioni

Dall'analisi dei risultati emerge una chiara differenza tra i campioni testati. Tra tutti il campione con rapporto Ce:NH₂-BDC pari a 2,2:1, si distingue per i valori di produzione di idrogeno, evidenziando una

migliore efficienza fotocatalitica. L'attività dei campioni di ossido di cerio sintetizzati mediante precipitazione convenzionale e metodo a micelle inverse è strettamente correlata alla presenza di stati a valenza mista del cerio ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) e dalla conseguente formazione di vacanze di ossigeno all'interno della struttura del CeO_2 . La presenza simultanea di Ce^{3+} e Ce^{4+} facilita la separazione delle cariche fotogenerate e promuove l'assorbimento della luce visibile, rendendo il materiale particolarmente attivo nelle reazioni di fotocatalisi, come l'evoluzione dell'idrogeno da acqua. L'introduzione di ferro nel reticolo dell'ossido di cerio rappresenta una strategia efficace per migliorare ulteriormente l'attività fotocatalitica. Infatti, grazie al suo raggio ionico leggermente più piccolo, il Fe^{3+} può sostituirsi parzialmente al Ce^{3+} inducendo una distorsione locale della struttura e promuovendo la formazione di vacanze di ossigeno per mantenere il bilanciamento di carica. Queste vacanze agiscono da siti attivi per l'assorbimento e la dissociazione delle molecole d'acqua e favoriscono la migrazione dei portatori di carica, migliorando così l'efficienza globale della fotocatalisi.[157] Per quanto riguarda i MOF, in cui è sempre presente la difettività correlata a Ce^{3+} e Ce^{4+} , sono stati analizzati i campioni con diversi rapporti $\text{Ce}:\text{NH}_2\text{-BDC}$; tra questi, il campione con rapporto 2,2:1 ha mostrato le migliori prestazioni, risultato che può essere attribuito al fatto che in esso sia presente una difettività ancora superiore rispetto ai campioni ottenuti per precipitazione e metodo con le micelle inverse. Tuttavia, si ha la conferma che questo è il campione migliore anche dalla spettroscopia UV-Vis in quanto è risultato essere quello con l'assorbimento maggiore nel range 200-450 nm. Nel complesso, i dati confermano che il materiale con le migliori prestazioni rappresenta il candidato più promettente per applicazioni future, mentre gli altri possono fornire utili indicazioni su quali fattori limitano l'attività fotocatalitica e come ottimizzarla.

9) Conclusioni e prospettive future

L'obiettivo del presente lavoro di tesi era quello di esplorare diverse sintesi di fotocatalizzatori a base di UiO-66 (Ce) mediante strategie "green", valutandone le proprietà strutturali, morfologiche e funzionali e l'efficacia in processi sostenibili. Dai risultati pervenuti, è possibile dire che esiste la concreta possibilità di ottenere, tramite processi rispettosi dell'ambiente, materiali in grado di soddisfare le diverse esigenze catalitiche come alternativa a quelli classici, spesso più energivori e basati su solventi tossici.

Le analisi XRD effettuate hanno avuto esito positivo, confermando la formazione della struttura tipica dei MOF appartenenti alla famiglia UiO, caratterizzati da elevata stabilità e riproducibilità. Proprio queste proprietà, insieme alla presenza del cerio, sono state le protagoniste su cui si è basata la scelta di questo MOF, e grazie a queste si sono ottenuti materiali con proprietà fotoattive peculiari. In particolare, come da previsioni, i MOF contenenti il gruppo amminico offrono prospettive applicative di interesse grazie all'assorbimento espanso nella regione del visibile e non limitato a quella dell'UV.

I diversi parametri variati durante le sintesi si sono dimostrati incidenti non solo sulla morfologia, ma anche sull'area superficiale e, di conseguenza, sull'attività fotocatalitica. Ciò è stato evidente da diverse prove, tra cui quelle morfologiche e dalle misure BET. Nonostante le differenze, i valori ottenuti si sono dimostrati compatibili e competitivi con un efficace adsorbimento dei substrati target.

Un altro aspetto rilevante emerso dal lavoro svolto è quello legato all'effettiva possibilità di applicare questi materiali in processi di trasformazione chimica come la produzione di idrogeno e l'ossidazione selettiva del p-xilene ad acido tereftalico, rendendoli più efficienti e rispettosi dell'ambiente, in linea con i principi della chimica "verde" e dell'economia circolare.

Nonostante la correlazione tra le condizioni di sintesi "green" e le prestazioni ottenute abbia permesso di identificare i fattori più influenti sul comportamento catalitico, rimane spazio per ulteriori approfondimenti, tra cui l'incremento della resa di sintesi e l'applicazione a sistemi più complessi, migliorando ulteriormente la stabilità dei catalizzatori. Inoltre, un ulteriore aspetto da considerare per quanto riguarda le prospettive future di ricerca, è legato al fatto che non tutti i campioni sintetizzati sono stati testati. Per questa ragione, potrebbe essere di grande interesse approfondire la caratterizzazione completa di ciascun campione. Parallelamente, lo studio potrà essere esteso alla variazione di ulteriori parametri di sintesi, come temperatura, tempo di reazione o natura dei precursori, al fine di ottimizzare ulteriormente le prestazioni fotocatalitiche e ampliare il ventaglio di applicazioni possibili.

In conclusione, lo studio svolto dimostra come la ricerca su materiali innovativi come i MOF a base di cerio, combinata con metodologie di sintesi sostenibili, possa offrire materiali fotocatalitici performanti, con potenziali applicazioni in ambito ambientale ed energetico. L'UiO-66 (Ce), ed in particolare quello in cui è presente il gruppo amminico, rappresentano tasselli importanti nella direzione dello sviluppo di tecnologie sostenibili, in linea con i principi di una catalisi più "verde" e della transizione ecologica.

Bibliografia

- [1] H. Molavi. (2025). Cerium-based metal-organic frameworks: Synthesis, properties, and applications. *Coordination Chemistry Reviews*. Vol. 527.
- [2] X.-P. Wu, Xin-Ping, L. Gagliardi, D. G. Truhlar. (2018). Cerium Metal-Organic Framework for Photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 140.
- [3] J.-X. Gu, P.-C. Zhao, W. Lin, J. Deng, Z.-S. Chao, H.-G. Jin. (2024). Cerium (III)-MOF as a photocatalyst for hydrogen evolution from water splitting. *Applied Organometallic Chemistry*. Vol. 38.
- [4] S. Karmakar, S. Barman, F. A. Rahimi, S. Biswas, S. Nath, T. K. Maji. (2023). Developing post-modified Ce-MOF as a photocatalyst: a detail mechanistic insight into CO₂ reduction toward selective C₂ product formation. *Energy & Environmental Science*.
- [5] J. Yuan, B.-Y. Wang, Y.-C. Zong, F.-Q. Zhang. (2023). Ce-MOF modified Ceria-based photocatalyst for enhancing the photocatalytic performance. *Inorganic Chemistry Communications*. Vol. 153.
- [6] M. J. Molaei. (2024). Recent advances in hydrogen production through photocatalytic water splitting: A review. *Fuel*. Vol. 365.
- [7] M. Li, F. Niu, X. Zuo, P. D. Metelski, D. H. Busch, B. Subramaniam. (2013). A spray reactor concept for catalytic oxidation of p-xylene to produce high-purity terephthalic acid. *Chemical Engineering Science*. Vol. 104, pp. 93-102.
- [8] W. Partenheimer. (1995). Methodology and scope of metal/bromide autoxidation of hydrocarbons. *Catalysis Today*. Vol. 23, pp. 23-69.
- [9] G. Arnauts, R. Ameloot, G. Skorupskii, M. Dincă, A. Bavykina, J. Gascon, A. Ejsmont, J. Goscińska, M. Kalmutzki, U. L'achelt, E. Ploetz, C. S. Diercks, S. Wuttke, R. Freund, O. Zaremba. (2021). The current status of mof and cof applications. *Angew. Chem. Int. Ed.*. Vol. 60, pp. 23975–24001.
- [10] S. M. Cohen, M. Kalaj. (2020). Postsynthetic modification: An enabling technology for the advancement of metal–organic frameworks. *ACS Cent. Sci.*. Vol. 6-7, pp. 1046–1057.
- [11] Omar M. Yaghi, UC Berkeley Research <https://vcresearch.berkeley.edu/faculty/omar-yaghi>.
- [12] B. Smit, D. Ongari, L. Talirz. (2020). Too many materials and too many applications: An experimental problem waiting for a computational solution. *ACS Cent. Sci.*. Vol. 6, pp. 1890–1900.
- [13] U. Muller, A. U. Czaja, N. Trukhanb. (2009). Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*. Vol. 38, pp. 1284–1293.
- [14] H. Reinsch. (2016). “Green” synthesis of metal-organic frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 4290–4299.
- [15] M. Nehra, N. Dilbaghi, G. Marrazza, K. Kim, S. Kumar, S. Jain. (2020). Green synthesis of metal–organic frameworks: A state-of-the-art review of potential environmental and medical applications. *Coord. Chem. Rev.*. Vol. 420, pp. 213407.
- [16] S. K. Elsaidi, M. H. Mohamed, D. Banerjee, P. K. Thallapally. (2018). Flexibility in Metal–Organic Frameworks: A fundamental understanding. *Coordination Chemistry Reviews*. Vol. 358.

- [17] S. Soni, P. K. Bajpai, C. Arora. (2020). A review on metal-organic framework: Synthesis, properties and application. *Characterization and Application of Nanomaterials*. Vol. 3, pp. 87– 106.
- [18] V. R. Remya, M. Kurian. (2018). Synthesis and catalytic applications of metal–organic frameworks: a review on recent literature. *International Nano Letters*. Vol. 9.
- [19] J. Łuczak, M. Kroczevska, M. Baluk, J. Sowik, P. Mazierski, A. Zaleska-Medynska. (2023). Morphology control through the synthesis of metal-organic frameworks. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 314.
- [20] V. F. Yusuf, N. I. Malek, S. K. Kailasa. (2022). Review on Metal Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment. *ACS Omega*. Vol. 7, pp. 44507-44531.
- [21] A. Rehman, S. Farrukh, A. Hussain, E. Pervaiz. (2020). Synthesis and effect of metal–organic frameworks on CO₂ adsorption capacity at various pressures: a contemplating review. *Energy Environ*. Vol. 31, pp. 367– 388.
- [22] D. Sud, G. Kaur. (2021). A Comprehensive Review on Synthetic Approaches for Metal Organic Frameworks: From Traditional Solvothermal to Greener Protocols. *Polyhedron*. Vol. 193, pp. 114897.
- [23] A. M. Hamisu, A. Ariffin, A. C. Wibowo. (2020). Cation exchange in metal-organic frameworks (MOFs): The hard-soft acid-base (HSAB) principle appraisal. *Inorganica Chimica Acta*. Vol. 511.
- [24] V. V. Butova, M. A. Soldatov, A. A. Guda, K. A. Lomachenko, C. Lamberti. (2016). Metal Organic Frameworks: Structure, Properties, Methods of Synthesis and Characterization. *Russ. Chem. Rev.* Vol. 85, pp. 280.
- [25] J. Delasalle. University of Warwick Institutional Repository: [Http://Go](http://Go). 364.
- [26] G. Férey C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, and I. Margiolaki. (2005). A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science*. Vol. 309, pp. 2040-2042.
- [27] K. S. W. Sing. (1985). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* Vol. 57, pp. 603–619.
- [28] G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud. (2014). Tuned to Perfection: Ironing Out the Defects in Metal–Organic Framework UiO-66. *Chem. Mater.* Vol. 26, pp. 4068–4071.
- [29] Z.-Y. Gu, J. Park, A. Raiff, Z. Wei, H.-C. Zhou, H.-C. (2015). *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 54, pp. 13545–13549.
- [30] Y. Liu, Z. U. Wang, H.-C. Zhou. (2012). Recent advances in carbon dioxide capture with metal-organic frameworks. *Greenhouse Gas Sci Technol*. Vol. 2, pp. 239-259.
- [31] A. A. P. R. Perera, K. A. U. Madhushani, Anuj Kumar, Ram K. Gupta. (2023). Metal organic frameworks for wastewater treatment: Recent developments, challenges, and future prospects. *Chemosphere*. Vol. 339, pp. 139713.

- [32] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. Lillerud. (2008). A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 130, pp. 42.
- [33] A. Mancuso, O. Tammaro, F. Raffone, G. Cicero, O. Sacco, M. Pansini, V. Vaiano, S. Esposito. (2025). Enhanced adsorptive removal of chloramphenicol from water by highly defective MOF-808 nanocrystals fine-tuned with reliable synthesis strategy: Mechanism insight by equilibrium, kinetics and molecular dynamics simulations. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 504.
- [34] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen. (2011). Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*. Vol. 112, pp. 2.
- [35] Z. Hu, B. J. Deibert, J. Li. (2014). Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chemical Society Reviews*. pp. 5815–5840.
- [36] O. M. Yaghi, H. Furukawa. (2009). Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications. *Chem. Soc. Rev.* Vol. 131, pp. 8875–8883.
- [37] Y. Sun, C. T. Lollar, J. Li, H. C. Zhou, H. Li, K. Wang. (2018). Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks. *Mater. Today*. Vol. 21, pp. 108–121.
- [38] R.-B. Lin, W. Zhou, Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen, H. Li, L. Li. (2019). Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: Status and challenges. *EnergyChem*. Vol. 1, pp. 100006.
- [39] B. Li G. Qian, W. Zhou, B. Chen, Y. He, F. Chen. (2018). Porous metal–organic frameworks for fuel storage. *Coord. Chem. Rev.* Vol. 373, pp. 167–198.
- [40] S. Gautam, D. Cole. (2020). CO₂ Adsorption in Metal-Organic Framework Mg-MOF-74: Effects of Inter-Crystalline Space. *Nanomaterials*. Vol. 10.
- [41] T. M. McDonald, W. R. Lee, J. A. Mason, B. M. Wiers, C. S. Hong, J. R. Long. (2012). Capture of carbon dioxide from air and flue gas in the alkylamine-appended metal-organic framework mmen-Mg₂(dobpdc). *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 134, pp. 7056–65.
- [42] M.t A. Nemitallah, M. A. Habib, H. M. Badr, S. A. Said, A. Jamal, R. Ben-Mansour, E. M. A. Mokheimer, K. Mezghani. (2017). Oxy-fuel combustion technology: current status, applications, and trends. *International Journal of Energy Research*.
- [43] X. Fang, B. Zong, S. Mao. (2018). Metal–Organic Framework-Based Sensors for Environmental Contaminant Sensing. *Nano-Micro Lett.* Vol. 10.
- [44] R. Zou, Q. Xu, R. Zhao, Z. Liang. (2018). Metal-organic frameworks for batteries. *Joule*. Vol. 2, pp. 2235–2259.
- [45] R. Zou, Q. Xu, H. Wang, Q. L. Zhu. (2017). Metal-organic frameworks for energy applications. *Chem.* Vol. 2, pp. 52–80.
- [46] B. Liu, V. S. Thoi, A. E. Baumann, D. A. Burns. (2019). Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices. *Commun. Chem.* Vol. 2, pp. 86.

- [47] S. C. Marinescu, C. A. Downes. (2017). Electrocatalytic metal–organic frameworks for energy applications. *ChemSusChem*. Vol. 10, pp. 4374–4392.
- [48] M. Dincă, M. G. Campbell. (2017). Metal–organic frameworks as active materials in electronic sensor devices. *Sensors*. Vol. 17, pp. 1108.
- [49] K. A. Mirica, M. Ko, L. Mendecki. (2018). Conductive two-dimensional metal–organic frameworks as multifunctional materials. *Chem. Commun.* Vol. 54, pp. 7873–7891.
- [50] A. Talin, P. Falcaro, M. Allendorf, R. Ameloot, I. Stassen, N. Burtch. (2017). An updated roadmap for the integration of metal–organic frameworks with electronic devices and chemical sensors. *Chem. Soc. Rev.* Vol. 46, pp. 3185–3241.
- [51] I.-D. Kim, W.-T. Koo, J.-S. Jang. (2019). Metal-organic frameworks for chemiresistive sensors. *Chem.* Vol 5, pp. 1938–1963.
- [52] N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, M. Eddaoudi, J. Kim. (2002). Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science*. Vol. 295, pp. 469–472.
- [53] X. Yin, Q. Pang, B. Tu, L. Zhang, Y.-G. Wang, Q. Li, D. Wu, Z. Guo. (2014). Metal–organic frameworks as cathode materials for Li–O₂ batteries. *Adv. Mater.* Vol. 26, pp. 3258–3262.
- [54] W. Xue, C. D. Sewell, Q. Zhou, Z. Lin. (2022). Metal–Organic Frameworks for Ion Conduction. *Angew. Chem.* Vol 61]
- [55] A. Ferbezar, R. Zettl, K. Hogrefe, H. Fitzek, B. Gadermaier, H. Martin R. Wilkening, I. Hanzu. (2024). Tuning the ion conductivity of Zr-based metal–organic framework ionogels by linker functionalization. *J. Mater. Chem. A*. Vol. 12, pp. 12552–12563.
- [56] C. S. Diercks, H. Lyu, Z. Ji, O. M. Yaghi, W. Xu, X. Pei. (2019). A metal–organic framework of organic vertices and polyoxometalate linkers as a solid-state electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 141, pp. 17552–17526.
- [57] A. Corma, H. Garcia. (2004). Zeolite-based photocatalysts. *Chemical communications*.
- [58] A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri, H. García. (2016). Metal–Organic Framework (MOF) Compounds: Photocatalysts for Redox Reactions and Solar Fuel Production. *Ang. Chemie.* Vol. 55.
- [59] R. Haldar, A. Ghosh, T. K. Maji. (2023). Charge transfer in metal–organic frameworks. *Chemical Communications*. Vol. 59.
- [60] Q. Wang, Q. Gao, A. M. Al-Enizi, A. Nafady, S. Ma. (2020). Recent advances in MOF-based photocatalysis: environmental remediation under visible light. *Inorganic Chemistry Frontiers*.
- [61] H. Tianyu, Y. Hui, X. Wenlin, S. Yangyang, P. Huan. (2024). Research progress of MOF-based materials in photocatalytic reduction of CO₂ and N₂. *Chem Catalysis*. Vol. 4.
- [62] K. Chattopadhyay, M. Mandal, D. K. Maiti. (2024). A review on zirconium-based metal–organic frameworks: synthetic approaches and biomedical applications. *Materials Advances*.
- [63] R. M. Rego, M. D. Kurkuri, M. Kigga. (2022). A comprehensive review on water remediation using UiO-66 MOFs and their derivatives. *Chemosphere*. Vol. 302.

- [64] M. Lammert, M. T. Wharmby, S. Smolders, B. Bueken, A. Lieb, K. A. Lomachenko, D. De Vos, N. Stock. (2015). Cerium-based metal organic frameworks with UiO-66 architecture: synthesis, properties and redox catalytic activity. *Chem. Commun.* Vol. 51, pp. 12578-12581.
- [65] W. Hou, C. Chen, D. Xie, Y. Xu. (2023). Substituted Ti(IV) in Ce-UiO-66-NH₂ Metal–Organic Frameworks Increases H₂ and O₂ Evolution under Visible Light. *ACS Applied Materials & Interfaces*. Vol. 15.
- [66] S. Dai, E. Montero-Lanzuela, A. Tissot, H. G. Baldoví, H. García, S. Navalón, C. Serre. (2023). Room temperature design of Ce(IV)-MOFs: from photocatalytic HER and OER to overall water splitting under simulated sunlight irradiation. *Chemical Science*. Vol. 14.
- [67] D. R. Burri, K.-W. Jun, J. S. Yoo, C. W. Lee, S.-E. Park. (2002). Combined Promotional Effect of CO₂ and Ni on Co/Mn/Br Catalyst in the Liquid-Phase Oxidation of *p*-Xylene. *Catalysis Letters*. Vol. 81, pp. 169–173.
- [68] N. A. M. Fadzil, M. H. A. Rahim, G. P. Maniam. (2014). A brief review of para-xylene oxidation to terephthalic acid as a model of primary C–H bond activation. *Chinese Journal of Catalysis*. Vol. 35, pp. 1641-1652.
- [69] G. Ciamician, P. Silber. (1912). *Ber Deutsch Chem Ges*, Vol. 45.
- [70] H. M. Lapa, L. M. D. R. S. Martins. (2023). *p*-Xylene Oxidation to Terephthalic Acid: New Trends. *Molecules*. Vol. 28, pp. 1922.
- [71] H. N. Stephens. (1926). Oxidation in the benzene by gaseous oxygen II. Alkyl benzenes with two or more carbon atoms in the side chain. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 48.
- [72] R. A. F. Tomás, J. C. M. Bordado, J. F. P. Gomes. (2013). *p*-Xylene oxidation to terephthalic acid: a literature review oriented toward process optimization and development. *Chem Rev.* Vol. 113.
- [73] J. B. Dunn, P. E. Savage. (2002). Terephthalic Acid Synthesis in High-Temperature Liquid Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 41.
- [74] C. R. Jacob, S. P. Varkey, P. Ratnasamy. (1999). Oxidation of *para*-xylene over zeolite-encapsulated copper and manganese complexes. *Appl Catal A*. Vol. 182, pp. 91-96.
- [75] S. A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy. (2001). Selective Oxidation of *para*-Xylene to Terephthalic Acid by μ_3 -Oxo-Bridged Co/Mn Cluster Complexes Encapsulated in Zeolite–Y. *J Catal*. Vol. 204, pp. 409-419.
- [76] P. A. Hamley, T. Ilkenhans, J. M. Webster, E. Garcia-Verdugo, E. Venardou, M. J. Clarke, R. Auerbach, W. B. Thomas, K. Whiston, M. Poliakoff. (2002). Selective partial oxidation in supercritical water: the continuous generation of terephthalic acid from *para*-xylene in high yield. , *Green Chem.* Vol. 4, pp. 235–238.
- [77] S. Chowdhur, K.-S. Lin. (2011). Synthesis and Characterization of 1D Ceria Nanomaterials for CO Oxidation and Steam Reforming of Methanol. *J. Nanomater.* Vol. 2011, pp. 1–16.
- [78] L. Vivier, D. Duprez. (2010). Ceria-Based Solid Catalysts for Organic Chemistry. *ChemSusChem*. Vol. 3, pp. 654–678.

- [79] D. C. Sayle, S. A. Maicananu, G. W. Watson. (2002). Atomistic Models for CeO₂(111), (110), and (100) Nanoparticles, Supported on Yttrium-Stabilized Zirconia. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 124, pp. 11429–11439.
- [80] K. Deori, D. Gupta, B. Saha, S. K. Awasthi, S. Deka. (2013). Introducing nanocrystalline CeO₂ as heterogeneous environmental friendly catalyst for the aerobic oxidation of para-xylene to terephthalic acid in water. *J. Mater. Chem. A*. Vol. 1, pp. 7091.
- [81] C. Guo, C. Guo, Y. Zhang, T. Chen, L. Zhang, Y. Zou, J. Wang. (2022). Photocatalytic oxidation of p-xylene coupled with hydrogen evolution over MOFs-based bifunctional catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 10.
- [82] Z. G. Zou, J.H. Ye, S. Kazuhiro, A. Hironori. (2001). Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature*. Vol. 414, pp. 625–627.
- [83] Q. Wang, H. Takashi, Q.X. Jia, T. Hiromasa, M. Zhong, C.Z. Wang, D. Kazunar. (2016). Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to- hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%. *Nat. Mater.* Vol. 15, pp. 611–615.
- [84] K. Richa, D. Buddhi, R.L. Sawhney. (2008). Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renew. Sustain. Energy Rev.* Vol. 12, pp. 553–563.
- [85] X. L. Cao, L. G. Zhang, T. X. Chen, C. Feng, Z. C. Liu, Y. Qi, J. D. Wang. (2020). MOF based sheet-assembled flowers CdS-MoS₂ composite for enhanced visible-light hydrogen production. *Appl. Surf. Sci.* Vol. 511, pp. 145355.
- [86] Y. Guo, C. Feng, S.S. Qiao, S.X. Wang, T.X. Chen, L. Zhang, J.D. Wang. (2020). Magnetic Fe₃O₄-encapsulated VAN@MIL-101(Fe) with mixed-valence sites and mesoporous structures as efficient bifunctional water splitting photocatalysts. *Nanoscale*. Vol. 12, pp. 12551–12560.
- [87] H. B. Huang, Z. B. Fang, K. Yu, J. Lu, R. Cao. (2020). Visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution over CdZnS nanocrystal solid solutions: interplay of twin structures, sulfur vacancies and sacrificial agents. *J. Mater. Chem.* Vol. 08, pp. 3882–3891.
- [88] H. Q. Xu, S. Z. Yang, X. Ma, J. Huang, H. L. Jiang. (2018). Unveiling charge-separation dynamics in CdS/metal–organic framework composites for enhanced photocatalysis. *ACS Catal.* Vol. 8, pp. 11615–11621.
- [89] N. Nalajala, N.S. Kranti, I. Chauhan, S.P. Mekala, S.G. Chinnakonda. (2021). Aqueous methanol to formaldehyde and hydrogen on Pd/TiO₂ by photocatalysis in direct sunlight: structure dependent activity of nano-Pd and atomic Pt-coated counterparts. *ACS Appl. Energy Mater.* Vol. 4, pp. 13347–13360.
- [90] Y. Zhang, Z.R. Liu, C.Y. Guo, T.X. Chen, C. Guo, Y. Lu, J.D. Wang. CdS(ZB)/CdS (WZ)/Ni-BTC photocatalytic selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde coupled with hydrogen evolution. *Appl. Surf. Sci.* Vol. 571, pp. 151284.
- [91] L. Wang, D. Pan, M. Zhou, Q. Liang, Z. Li. (2021). Effect of phthalocyanines supported carbon nanotube for the catalytic oxidation of benzyl alcohol. *Solid State Sci.* Vol. 113, pp. 106546.

- [92] J. Bussenius, C. M. Blazey, N. Aay, N. K. Anand, A. Arcalas, T. Baik, O. J. Bowles, C. A. Buhr, S. Costanzo, J. K. Curtis, S. C. Defina, L. Dubenko, T. S. Heuer, P. Huang, C. Jaeger, A. Joshi, A. R. Kennedy, A. I. Kim, K. Lara, J. Lee, J. Li, J. C. Loughheed, S. Ma, S. Malek, J. C. Manalo, J. F. Martini, G. Mcgrath, M. Nicoll, J. M. Nuss, M. Pack, C. J. Peto, T. H. Tsang, L. Wang, S. W. Womble, M. Yakes, W. Zhang, K. D. Rice. (2012). Discovery of XL888: a novel tropane-derived small molecule inhibitor of HSP90. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*. Vol. 22, pp. 5396–5404.
- [93] J. H. Lee, Y. Yao, A. Mahendran, L. Ngo, G. Venta-Perez, M. L. Choy, R. Breslow, P. A. Marks. (2015). Creation of a histone deacetylase 6 inhibitor and its biological effects. *PNAS*. Vol. 12, pp. 5899.
- [94] C. C. Seaton, A. Parkin. (2011). Making benzamide cocrystals with benzoic acids: The influence of chemical structure. *Cryst. Growth Des.*. Vol. 11, pp. 1502–1511.
- [95] S. Imm, S. Bahn, M. Zhang, L. Neubert, H. Neumann, F. Klasovsky, J. Pfeffer, T. Haas, M. Beller. (2011). Improved ruthenium-catalyzed amination of alcohols with ammonia: synthesis of diamines and amino esters. *Angew. Chem. Int. Ed.*. Vol. 50, pp. 7599–7603.
- [96] K. Toyota, H. Cui, K. Abe, M. Habara, K. Toko, H. Ikezaki. (2011). Sweetness sensor with lipid/polymer membranes: sweet-responsive substances. *Sens. Mater.*. Vol. 23, pp. 465–474.
- [97] P. Rajakumar, K. Visalakshi, S. Ganesan, P. Maruthamuthu, S. A. Suthanthiraraj. (2011). Pyrenochalcone dendrimers as an additive in the redox couple of dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Sci.*. Vol. 47, pp. 1811–1818.
- [98] M. B. Andrews, C. L. Cahill. (2012). Uranyl hybrid material derived from in situ ligand synthesis: formation, structure, and an unusual phase transformation. *Angew. Chem. Int. Ed.*. Vol. 51, pp. 6631–6634.
- [99] S. Annen, T. Zweifel, F. Ricatto, H. Grützmacher. (2010). Catalytic aerobic dehydrogenative coupling of primary alcohols and water to acids promoted by a rhodium (I) amido N-heterocyclic carbene complex. *ChemCatChem*. Vol. 2, pp. 1286–1295.
- [100] M. Brumucci, V. Nagarajan, S. Thomas. (2001). Microbial production of terephthalic acid and isophthalic acid. *U.S. Patent*. Vol. 6.
- [101] Y. Li, M. Wu, D. Chen, L. Jiang, J. He, Z. Luo, W. Wang, J. Wang. (2019). One-step highly selective oxidation of p-xylene to 4-hydroxymethylbenzoic acid over Cu-MOF catalysts under mild conditions. *Molecular Catalysis*. Vol. 477.
- [102] H. Ishaq, I. Dincer, C. Crawford. (2022). A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 47, pp. 26238-26264.
- [103] University of Calgary. (2024). Energy Education. *Types of hydrogen fuel*.
- [104] A. A. Bunaciu, E. G. Udristioiu, H. Y. Aboul-Enein. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. Vol. 45, pp. 4.
- [105] C. Suryanarayana, M. Grant Norton. (1998). X-rays and Diffraction; lattices and Crystal Structures; Practical Aspects of X-ray Diffraction. *X-Ray Diffraction – a practical approach*.

- [106] C. Wang, C. Gu, (2023). X-Ray Diffraction. *Encyclopedia of Soils in the Environment*. pp. 642-653.
- [107] A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi. (2012). Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*. Vol. 2, pp. 154-160.
- [108] L. Rebuffi, M. Sánchez del Río, E. Busetto, P. Scardi. (2017). Understanding the Instrumental Profile of Synchrotron Radiation X-Ray Powder Diffraction Beamlines. *J Synchrotron Rad.* Vol. 24, pp. 622–635.
- [109] G. S. Patience, M. G. Rigamonti, H. Li. (2013). Analysis of Solids and Powders. *Experimental Methods and Instrumentation for Chemical Engineers*.
- [110] Z. Chen, T. Bai, Z. Pan. (2015). Coal Reservoir Characterization. *Coal Production and Processing Technology*. pp. 22.
- [111] The Definitive Guide To Porosity Characterization - *Micromeritics Instrument Corporation*.
- [112] L. Silvestri, M. Pentimalli, F. Padella. (2013). Caratterizzazione di materiali porosi mediante adsorbimento di gas: evoluzione del composto boro-grafite ottenuto mediante high energy ball milling. *Enea*.
- [113] M. D. Donohue, G. L. Aranovich. (1998). Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 76–77, pp. 137-152.
- [114] M. C. Zeballos, F. L. Pardo Tarifa, L. G. Lopez, S. Cabrera. (2022). Mesoporous Silicoaluminate materials (MCM-41, SBA-15 and MCF) by atrane route for Cobalt Catalyst. *Revista Boliviana de Química*. Vol. 39.
- [115] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing. (2015). Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. Vol. 87, pp. 1051–1069.
- [116] F. Sotomayor, K. A. Cychosz, M. Thommes. (2018). Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. *Accounts of Materials & Surface Research*.
- [117] J. Minkiewicz. Solvothermal Stability Studies of Porous Inorganic and Metal-Organic Materials.
- [118] S. Loganathan, R. B. Valapa, R. K. Mishra, G. Pugazhenth, S. Thomas. (2017). Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials. In Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization. *Elsevier*. pp. 67–108.
- [119] N. Saadatkah, A. Carillo Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G. S. Patience, J. Chaouki. (2019). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis -TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 98, pp. 34-43.
- [120] G. Gauglitz. (2001). Ultraviolet and visible spectroscopy. In: Gunzler H, Williams A, editors. *Handbook of analytical techniques*. Vol. 1.
- [121] K. Nassau. (1983). The physics and chemistry of color, the fifteen causes of color. *New York: Wiley & Sons*.

- [122] J. Workman. (1998). Ultraviolet, visible, and near-infrared spectrometry. In: Workman J, Springsteen A, editors. *Applied spectroscopy. A compact reference for practitioners. San Diego: Academic Press.* pp. 29–48.
- [123] A. Springsteen. (1998). Reflectance Spectroscopy: an overview of classification and techniques. In: Workman J, Springsteen A, editor(s). *Applied spectroscopy. A compact reference for practitioners. San Diego: Academic Press.* pp. 193–224.
- [124] N. Fabbri, P. Robino, G. Simonelli. (2004). Quaderni di analisi chimica strumentale: “spettrofotometria”.
- [125] Y. B. Che Man, Z. A. Syahariza, A. Rohman. (2010). Infrared (IR) spectroscopy. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy: development, techniques and application in the analyses of fats and oils. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy edited by Oliver J. Ress.*
- [126] G. Indrayanto, A. Rohman. (2020). The Use of FTIR Spectroscopy Combined with Multivariate Analysis in Food Composition Analysis. In: Shukla, A. (eds) *Spectroscopic Techniques & Artificial Intelligence for Food and Beverage Analysis. Springer, Singapore.*
- [127] P. J. Kempen. (2021). Chapter 7 - Electron microscopy and its application to the characterization of omega-3 delivery systems. *Omega-3 Delivery Systems.* pp. 149-164.
- [128] Z. Hajizadeh, R. Taheri-Ledari, F. Rasouli Asl. (2022). Identification and analytical methods. *Micro and Nano Technologies, Heterogeneous Micro and Nanoscale Composites for the Catalysis of Organic Reactions.* pp. 33-51.
- [129] T. E. Davies, H. Li, S. Bessette, R. Gauvin, G. S. Patience, N. F. Dummer. (2022). Experimental methods in chemical engineering: Scanning electron microscopy and X-ray ultra-microscopy-SEM, XuM. *The Canadian Journal of Chemical Engineering.* Vol. 100.
- [130] A. Mohammed, A. Abdullah. (2018). Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics.*
- [131] T. Paul, A. Juma, R. Alqerem, G. Karanikolos, H. A. Arafat, L. F. Dumée. (2023). Scale-up of metal-organic frameworks production: Engineering strategies and prospects towards sustainable manufacturing. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* Vol. 11.
- [132] P. A. Julien, C. Mottillo, T. Frišćić. (2017). Metal–organic frameworks meet scalable and sustainable synthesis. *Green Chemistry.*
- [133] K. Pobłocki, J. Drzeżdżon, B. Gawdzik, D. Jacewicz. (2022). Latest trends in the large-scale production of MOFs in accordance with the principles of green chemistry. *Green Chemistry.*
- [134] M. Farrag. (2021). In situ preparation of palladium nanoclusters in cerium metal-organic frameworks Ce-MOF-808, Ce-UiO-66 and Ce-BTC as nanoreactors for room temperature Suzuki cross-coupling reaction. *Microporous and Mesoporous Materials.* Vol. 312.
- [135] Yang Zhou, Dan Wang, Qiuxiang Feng, Qi Wu, Feng Cao, Li Jiang, Qianli Zhanga, Jie Liu, (2024). A facile synthesis of a Ce-based MOF at room temperature for effective adsorption of methylene blue. *CrystEngComm.* Issue 14

- [136] N. Gumber, J. Singh, R. V. Pai. (2024). Room temperature synthesis of Ce based UiO-66 and UiO-66-NH₂ metal organic frameworks for arsenic adsorption from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 379.
- [137] E. E. Ghadim, M. Walker, R. I. Walton. (2023). Rapid synthesis of cerium-UiO-66 MOF nanoparticles for photocatalytic dye degradation. *Royal Society of Chemistry*.
- [138] N. Stock, S. Biswas. (2011). Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews*.
- [139] M. Taddei, K. C. Dumbgen, J. A van Bokhoven, M. Ranocchiari. (2016). Aging of the Reaction Mixture as a Tool to Modulate the Crystallite Size of UiO-66 into the Low Nanometer Range. *ResearchGate*.
- [140] M. Meng, S. Wang, J. Dai, Y. Li, Y. Feng, Y. Zhu, H. Zhang, Y. Liu. (2022). UiO-66-NH₂ as a novel ultrahigh-selective adsorbent superior to molecularly imprinted polymers for the adsorption of artesunate, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 644.
- [141] W. Wu, J. Fan, D. Wang, Y. Zhao, X. Zhao, Y. Wei. (2024). Ultrathin UiO-66-NH₂ polycrystalline membrane for CO₂/CH₄ separation. *Carbon Capture Science & Technology*. Vol. 11.
- [142] K. Shi, E. Santiso, K. Gubbins. (2021). Current Advances in Characterization of Nano-porous Materials: Pore Size Distribution and Surface Area. *ResearchGate*.
- [143] J. Rathousky, A. Zukal, O. Franke, G. Schulz-Ekloff. (1994). Adsorption on MCM-41 mesoporous molecular sieves. Part 1. Nitrogen isotherms and parameters of the porous structure. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. Vol. 18, pp. 3527-3780.
- [144] V. G. Baldovino-Medrano, V. Niño-Celis, R. Isaacs Giraldo. (2023). Systematic Analysis of the Nitrogen Adsorption–Desorption Isotherms Recorded for a Series of Materials Based on Microporous–Mesoporous Amorphous Aluminosilicates Using Classical Methods. *Journal of Chemical & Engineering Data*. Vol. 68.
- [145] M. Manzoli, O. Tammara, A. Marocco, B. Bonelli, G. Barrera, P. Tiberto, P. Allia, J.-C. Matéo-Vélez, A. Roggero, E. Dantras, R. Arletti, M. Pansini, S. Esposito. (2021). New Insights in the Production of Simulated Moon Agglutinates: the Use of Natural Zeolite-Bearing Rocks. *ACS Earth and Space Chemistry*. Vol. 5.
- [146] K. S. W. Sing, R. T. Williams. (2004). Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. *Adsorpt. Sci. Technol.* Vol. 22, pp. 773–782.
- [147] X. Qiu, Y. Zhu, X. Zhang, Y. Zhang, L. T. Menisa, C. Xia, S. Liu, Z. Tang. (2019). Cerium-Based Metal–Organic Frameworks with UiO Architecture for Visible Light-Induced Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol. *Solar RRL*.
- [148] Z. Hu, I. Castano, S. Wang, Y. Wang, Y. Peng, Y. Qian, C. Chi, X. Wang, D. Zhao. (2016). Modulator Effects on the Water-Based Synthesis of Zr/Hf Metal–Organic Frameworks: Quantitative Relationship Studies between Modulator, Synthetic Condition, and Performance. *Crystal Growth & Design*. Vol. 16.

- [149] K. L. Timofeev, S. A. Kulinich, T. S. Kharlamova. (2023). NH₂-Modified UiO-66: Structural Characteristics and Functional Properties. *Molecules*.
- [150] M. Lammert, C. Glißmann, H. Reinsch, N. Stock. (2016). Synthesis and Characterization of New Ce(IV)-MOFs Exhibiting Various Framework Topologies. *Crystal Growth & Design*. Vol. 17.
- [151] A. Sharma, S. Bedi, K. Verma, B. Lal, V. John, R. Kumar, S. Kaushal, R. Badru. (2023). Ce-Zr UiO-66 MOF as recyclable heterogeneous catalyst for selective N-methylation. *Polyhedron*. Vol. 242.
- [152] K. Vellingiri, P. Kumar, A. Deep, K.-H. Kim. (2017). Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 307.
- [153] R. M. Rego, G. Sriram, K. V. Ajeya, H.-Y. Jung, M. D. Kurkuri, M. Kigga. (2021). Cerium based UiO-66 MOF as a multipollutant adsorbent for universal water purification. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 416.
- [154] <[https://moodle2.units.it/pluginfile.php/336414/mod_resource/content/1/2%20GASCROMATO GRAFIA.pdf](https://moodle2.units.it/pluginfile.php/336414/mod_resource/content/1/2%20GASCROMATO%20GRAFIA.pdf)>
- [155] <https://www.waters.com/nextgen/it/it/education/primers/beginner-s-guide-to-liquid-chromatography/how-does-high-performance-liquid-chromatography-work.html?srsId=AfmBOor3Zd6RqxDCR79OsGpu5DU_5SA9aZQImRbb-372ckDwa2KuI1ZS>
- [156] <<https://uhplcs.com/it/differenza-tra-hplc-e-altre-cromatografie/>>
- [157] O. Tammaro, R. Paparo, M. Chianese, I. Ritacco, L. Caporaso, M. Farnesi Camellone, B. Masenelli, A. D. Lamirand, J.-M. Bluet, M. Fontana, G. Pinto, A. Illiano, A. Amoresano, M. Di Serio, V. Russo, S. Esposito. (2024). Reverse micelle strategy for effective substitutional Fe-doping in small-sized CeO₂ nanocrystals: Assessment of adsorption and photodegradation efficiency of ibuprofen under visible light. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 479.