



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria chimica e alimentare
A.a. 2023/2024

Preparazione di strutture metallorganiche come catalizzatori per processi chimici sostenibili

Applicazione: idrogenazione catalitica di CO₂

Relatori:
Professoressa Serena Esposito
Dr. Olimpia Tammaro

Candidata:
Livia Pii
s292409

Sommario

Introduzione

1.1	CO₂: una panoramica	6
1.1.1	Immagazzinamento e sequestro	6
-	Adsorbimento e separazione	7
-	Stoccaggio	7
1.1.2	Trasformazione in materiali avanzati	8
1.1.3	Produzione di composti chimici e combustibili sintetici	9
1.2	Idrogenazione catalitica della CO₂	10
1.2.1	Analisi termodinamica	11
1.2.2	Metanazione e reazione di Sabatier	12
1.2.3	Produzione di metanolo	12
1.2.4	Catalizzatori commerciali per metano	13
1.2.5	Catalizzatori commerciali per metanolo	13
1.3	Nuove strategie	14
2.1	MOF	17
2.1.1	Struttura dei MOF	17
2.1	Zr-MOF	19
2.1.1	MOF-808	19
2.1.2	Sinergia rame e zirconio e importanza della nanoscala	21
2.1.3	Strategie di sintesi di Cu-MOF	22
2.2	Cu-Zr-MOF	23
3.1	Diffrazione a raggi X (XRD)	27
3.1.1	Raggi X	27
3.1.2	Principi teorici della diffrazione	28
3.1.2	Equazione di Scherrer	30
3.1.3	Diffrattometro	30
3.2	Analisi di Brunauer-Emmett-Teller (BET)	31
3.2.1.	Adsorbimento su una superficie piana	33
-	Adsorbimento monostrato su una superficie piana	33
-	Adsorbimento multistrato	33
3.2.2	Isoterma di adsorbimento	34
3.2.3	Classificazione dei cicli di isteresi	36
3.2.4	Porosimetria	38
3.2.5	NLDFT	38

3.2.6	Degas.....	39
3.3	Spettroscopia ICP-MS	39
3.3.1	Plasma ad accoppiamento induttivo	39
3.3.2	Strumentazione ICP-MS	40
3.4	Analisi termogravimetrica	41
3.5	Microscopia elettronica a scansione (SEM)	43
3.5.1	Microscopio SEM	43
3.5.2	Principi di funzionamento	43
3.6	Spettroscopia a trasformata di Fourier (FTIR)	44
4.1.	Introduzione	48
4.2	Protocolli di sintesi	48
4.2.1	Procedura di sintesi MOF-808	48
-	Sintesi	48
-	Filtrazione e lavaggi	49
-	Essiccamento	50
4.2.2	Procedura di sintesi di campioni Cu-MOF	50
4.3	Campione MOF-808 ottimizzato	54
4.4	Morfologia e caratterizzazione delle proprietà tessiturali.....	54
4.2.1	XRD	54
4.4.2	ICP-MS	56
4.4.3	SEM	56
4.4.4	BET (Adsorbimento di N ₂)	58
4.4.5	Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier	60
-	Figura A	61
-	Figura B.....	61
4.4.6	TGA	62
5.1	Procedura.....	65
-	Condizioni operative MOF-808.....	65
-	Condizioni operative Cu5%-MOF	65
-	Condizioni operative Cu10%-MOF	66
5.2	Test catalitici sui MOF	66
5.2.1	Selettività dei MOF	66
5.2.2	Confronto con catalizzatore commerciale	69
	Conclusioni	72
	Prospettive future	73

Indice figure

Figura 1	Approccio alla tecnologia CCS come opzione per la mitigazione delle emissioni di CO ₂ [6]	8
Figura 2	Trasformazioni della CO ₂ in materiali avanzati [7].....	9
Figura 3	Vie di reazione coinvolte nell'idrogenazione catalitica della CO ₂ a prodotti chimici di valore [10]	10
Figura 4	Variazione energia di Gibbs in fase gassosa a 1 bar [11]	11
Figura 5	Principali Secondary Unit Building, SBU, utilizzate nella costruzione di MOF[4].....	17
Figura 6	Rappresentazione schematica della famiglia IRMOF (isoreticular MOFs), ottenuti con la stessa SBU del MOF-5.....	18
Figura 7	Rappresentazione schematica del MOF DUT-6 e MOF-177, ottenuti a partire dalla stessa SBU del MOF-5.[6]	18
Figura 8	Struttura del MOF-808	20
Figura 9	A-Poro esagonale, B gabbia tetraedrica, C cluster Zr ₆ O ₈ insaturo.....	21
Figura 10	(a) tubo a raggi X, (b) spettro di produzione dei raggi X del molibdeno	27
Figura 11	(a) Rallentamento degli elettroni incidenti durante l'interazione con gli atomi all'anodo, (b) riorganizzazione della nuvola elettronica [1]	28
Figura 12	Fenomeno della diffrazione dei raggi X [2]	29
Figura 13	Schema di un apparato XRD [2].....	31
Figura 14	Processo di adsorbimento in mesopori e macropori secondo la teoria BET [4].....	32
Figura 15	Classificazione isoterme di fissiassorbimento [3].....	36
Figura 16	Classificazione dei loop di isteresi [3].....	38
Figura 17	Grado di ionizzazione in percentuale degli elementi nel plasma ICP [7]	40
Figura 18	Strumento ICP-MS [8].....	41
Figura 19	Classificazione delle tipologie di curve della perdita di peso	42
Figura 20	Componenti del microscopio a scansione elettronica [13]	44
Figura 21	Due atomi assimilabili ad un oscillatore armonico [14]	45
Figura 22	Schema della procedura di sintesi per MOF-808	49
Figura 23	Sistema di filtrazione a vuoto per laboratorio	49
Figura 24	Campione Cu5%-MOF, soluzione con acetato di rame prima e dopo l'inserimento del modulatore	50
Figura 25	Campione Cu10%-MOF, soluzione con acetato di rame prima e dopo l'inserimento del modulatore	51
Figura 26	Schematizzazione della reazione per campioni tipologia Cu-MOF	52
Figura 27	Diffattogrammi dei vari campioni MOF, senza Cu, 5%Cu,10%Cu.....	55
Figura 28	Micrografie di campione MOF-808	57
Figura 29	Distribuzione granulometrica da SEM	57
Figura 30	Confronto isoterme campioni MOF	58
Figura 31	Distribuzione dimensionale dei pori, confronto fra i vari campioni MOF	59
Figura 32	FTIR dei campioni MOF-808, Cu5%-MOF e Cu10%-MOF, figura A wavelength 2000-600 cm ⁻¹ , figura B wavelength 4000-2000 cm ⁻¹	60
Figura 33	Particolare della vibrazione legata a Zr-(OH)	61
Figura 34	Analisi termogravimetrica, confronto fra i vari campioni	62
Figura 35	Grafico di confronto della selettività a metanolo fra i vari campioni MOF	67
Figura 36	Grafico di confronto della selettività a metano fra i vari campioni MOF	68
Figura 37	Grafico di confronto della selettività a monossido di carbonio fra i vari campioni MOF	69

Indice tabelle

Tabella 1 Confronto delle proprietà fra vari MOF	21
Tabella 2 Quantità di solventi usate nella fase di lavaggio	49
Tabella 3 Trattamenti termici post-sintesi di MOF-808	50
Tabella 4 Diverse strategie di sintesi con le rispettive quantità di prodotti chimici utilizzati	53
Tabella 5 Prodotti chimici utilizzati durante la sintesi dei campioni	53
Tabella 6 Confronto relativo ai dati BET di due campioni sintetizzati in contenitori di Teflon a diversa capienza	54
Tabella 7 Dimensione dei cristalliti dall'equazione di Scherrer	56
Tabella 8 Analisi ICP-MS	56
Tabella 9 Principali dati da analisi BET	59
Tabella 10 Selettività dei MOF	66
Tabella 11 Composizione del catalizzatore commerciale	69
Tabella 12 Produttività MOF	70
Tabella 13 Selettività del catalizzatore commerciale	70
Tabella 14 TOF relativa ai Cu-MOF	71
Tabella 15 TOF relativa al catalizzatore commerciale	71

Capitolo 1: CO₂ da problema a risorsa

1.1 CO₂: una panoramica

La CO₂, altresì detta anidride carbonica, è un gas presente naturalmente nell'atmosfera terrestre. Questo composto gassoso è incolore e inodore e si forma principalmente come sottoprodotto della combustione di materiali organici, compresi combustibili fossili come carbone, petrolio e gas naturale, oltre che dalle biomasse. Tale processo di combustione avviene non solo in numerosi ambiti industriali, ma anche fra le mura domestiche, come nel riscaldamento delle case e nell'utilizzo di veicoli alimentati da carburanti. Inoltre, la CO₂ può derivare da processi biologici naturali, come la respirazione degli esseri viventi e la decomposizione della materia organica.

Per quanto detto, si ha quindi una grande presenza di questo gas, la quale diviene problematica nel momento in cui si va ad alterare l'equilibrio del ciclo che lo riguarda, poiché si va ad amplificare l'effetto serra, trattenendo più calore di quello necessario e andando ad aumentare le temperature medie terrestri. La riduzione delle emissioni di anidride carbonica può riguardare diversi approcci, uno dei quali riguarda il miglioramento delle tecnologie disponibili, a partire dall'aumento dell'efficienza energetica e l'adozione di fonti rinnovabili come energia solare, eolica e geotermica al posto di fonti di carbonio fossili. In secondo luogo, si possono sostituire queste ultime con l'adozione di vettori energetici che derivano da biocarburanti.

La CO₂ può anche essere valorizzata in molti modi, trasformandola da prodotto nocivo a reagente di interesse.

Di seguito vengono descritte numerose soluzioni per la trasformazione funzionale della CO₂.

1.1.1 Immagazzinamento e sequestro

In generale la CO₂, per il sequestro a lungo termine delle emissioni, può essere catturata e immagazzinata in serbatoi sotterranei o utilizzata per produrre materiali da costruzione, come calcestruzzo carbonato o rocce artificiali.

Negli ultimi anni, l'implementazione delle tecnologie di cattura e stoccaggio del carbonio (CCS) ha preso ampio spazio e sono stati studiati metodi per permetterne l'uso continuato nelle centrali elettriche a combustibili fossili, evitando emissioni nell'ambiente.

- Adsorbimento e separazione

Recenti sviluppi hanno portato alla scoperta di numerosi adsorbenti promettenti per la cattura del carbonio a basse temperature. La selezione del migliore non può basarsi solo sulle proprietà di adsorbimento, ma deve anche considerare fattori economici come costi di sintesi, dimensioni dell'apparecchiatura e stabilità. L'ideale sarebbe un adsorbente con alta capacità di adsorbimento a bassa pressione, rapida cinetica di adsorbimento/desorbimento e bassi costi. Zeoliti, materiali carboniosi e MOF (metal-organic frameworks) sono le principali aree di ricerca. Infine, altre tecnologie includono le membrane.[5]

La cattura della CO₂ per chemiassorbimento post-combustione si basa sulla separazione della CO₂ dai gas di scarico utilizzando un solvente chimico. Le soluzioni acquose di alcolammine sono quelle usate tradizionalmente come mezzo assorbente. Si possono anche utilizzare dei liquidi ionici (IL) come solventi alternativi, questi ultimi offrono numerosi vantaggi rispetto alle prime, tra cui una potenziale riduzione del fabbisogno energetico nel processo di rigenerazione del solvente, inoltre presentano una minore volatilità e tensione di vapore, non sono infiammabili, sono più stabili termicamente e più facili da riciclare.[5]

Un'altra opzione per rimuovere la CO₂ dall'atmosfera è la cattura diretta dall'aria, appartiene alle tecnologie di emissioni negative o di rimozione del biossido di carbonio (CDR). Rispetto alla cattura tradizionale del CO₂ da sorgenti puntuali, offre vantaggi come la regolazione della concentrazione atmosferica di CO₂ e la gestione delle emissioni da fonti mobili e distribuite, richiede più energia ma gestisce un volume di gas molto maggiore. Esistono due principali tipologie di sistemi: umidi e secchi, entrambi con esigenze energetiche legate alla quantità di gas catturata.[5]

- Stoccaggio

Molti processi industriali, in particolare la produzione di cemento, ferro e acciaio e il trattamento del gas naturale, producono intrinsecamente CO₂ e possono essere dotati di tecnologie di cattura. Per queste industrie, la CCS (cattura e stoccaggio del carbonio) offre uno dei pochi metodi rimasti per ridurre le emissioni di CO₂, quando le migliori tecnologie disponibili in termini di efficienza energetica sono già utilizzate. Tutti i singoli componenti della catena CCS, dalla cattura allo stoccaggio, sono stati dimostrati su scala industriale o quasi. L'integrazione di questi componenti in un unico processo rappresenta una significativa sfida ingegneristica, sebbene risolvibile.

Per la CCS si stanno sviluppando delle tecnologie per garantire il mantenimento sotterraneo della CO₂ per centinaia o migliaia di anni. La CO₂ catturata viene pressurizzata a 100 bar o più, prima di essere trasportata in un sito di stoccaggio, dove viene iniettata in formazioni geologiche stabili, intrappolandola e impedendone la successiva emissione nell'atmosfera. Il gas viene iniettato in sottosuoli profondi, principalmente in acquiferi salini, giacimenti di petrolio/gas esauriti e giacimenti di carbone. Le principali modalità di trattenuta includono intrappolamento fisico, dissoluzione in acqua salina, reazione con le rocce ospitanti e intrappolamento capillare. Il monitoraggio e il controllo sono fondamentali per prevenire la formazione di fratture e vie di fuga verso la superficie.[5]

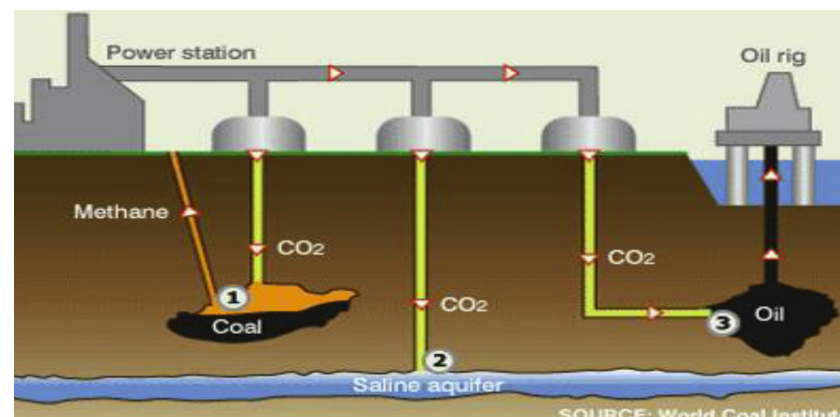


Figura 1 Approccio alla tecnologia CCS come opzione per la mitigazione delle emissioni di CO₂ [6]

1.1.2 Trasformazione in materiali avanzati

La CO₂ può essere trasformata in materiali avanzati come poliuretani, carbonati e polimeri utilizzando processi di polimerizzazione o sintesi chimica.

L'interesse crescente per l'uso della CO₂ come materia prima, si concentra sulla copolimerizzazione catalitica di epossidi e CO₂ per ottenere policarbonati. L'uso di catalizzatori come i complessi di Co (III) e Cr (III) o composti acidi di Lewis produce policarbonati con un'alta percentuale di legami carbonatici.[7]

Anche la sintesi di polioli polieterecarbonati personalizzati, rappresenta un'importante innovazione nella chimica dei polimeri. Questi polioli permettono un controllo preciso del peso molecolare e della funzionalità, consentendo la creazione di materiali con specifiche proprietà fisico-chimiche per molteplici applicazioni. La possibilità di regolare il contenuto di CO₂ e l'architettura dei polioli offre una flessibilità senza precedenti nelle prestazioni dei poliuretani che ne derivano. La copolimerizzazione di ossido di propilene e CO₂ con DMC e un alcol come reagente produce polimeri ampiamente utilizzati in vari settori industriali, ideali per schiume, adesivi, rivestimenti e fibre. L'efficienza energetica e la durabilità dei materiali basati su questa tecnica potrebbero aprire la strada a nuove applicazioni e contribuire a una maggiore sostenibilità nel settore. [7]

In Fig.2 si riportano schematicamente le reazioni precedentemente descritte.

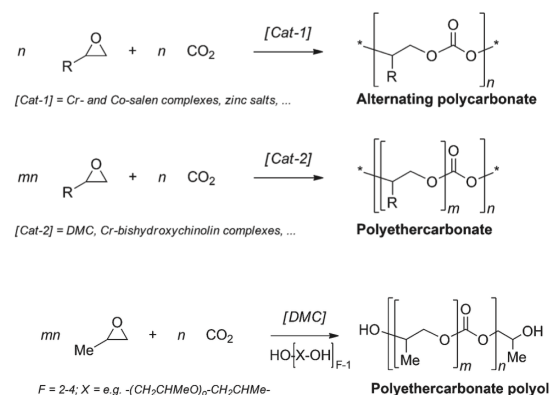


Figura 2 Trasformazioni della CO₂ in materiali avanzati [7]

1.1.3 Produzione di composti chimici e combustibili sintetici

La trasformazione della CO₂ in varie forme di materia è un ambito di ricerca cruciale nel contesto della sostenibilità ambientale e dell'innovazione tecnologica. Questa molecola, nota per la sua stabilità e la sua abbondanza come gas serra nell'atmosfera, può essere convertita attraverso una serie di processi chimici e catalitici in prodotti utili e materiali di valore.

Uno dei processi più significativi è la produzione di urea con formula chimica (NH₂)₂CO. Quest'ultima è un composto chimico organico che contiene due gruppi amminici legati da un gruppo carbonilico. È uno dei principali fertilizzanti azotati utilizzati nell'agricoltura e ha anche applicazioni significative in vari settori industriali, inclusi i polimeri e i prodotti chimici di base. La sintesi dell'urea dalla CO₂ avviene attraverso una reazione chimica tra ammoniaca (NH₃) e anidride carbonica. Il processo industriale attualmente in uso si basa sulla reazione di Basarov (eq.1) che avviene in condizioni operative controllate tra 170-220 °C e a 125-250 bar. Avvengono globalmente due reazioni: la formazione di carbamato di ammonio (eq.2) e la sua disidratazione a urea (eq.3).[8]



Questa reazione è fortemente esotermica e avviene in presenza di un catalizzatore adatto, come l'idrossido di ammonio o il carbonato di ammonio, che accelera la formazione di urea senza generare sottoprodotti indesiderati.

Un altro approccio interessante per la conversione di CO₂ è la riduzione in monossido di carbonio per l'utilizzo di quest'ultimo come reagente secondario. Può essere ridotta tramite processi elettrochimici (CO₂RR) e fotochimici, anche se queste reazioni sono complesse a causa delle barriere cinetiche ed energetiche. Una via ampiamente esplorata per l'uso successivo di CO, è il processo Fischer-Tropsch per la produzione di idrocarburi più pesanti in presenza di catalizzatori eterogenei a base di cobalto, magnesio, rutenio o ferro. In questo processo avviene una riduzione del monossido di carbonio dovuto alla presenza di idrogeno a temperature comprese tra i 300-350°C per impianti ad alte temperature con cui si producono idrocarburi a catene più corte e 190-250°C per impianti a bassa temperatura che producono paraffine a catene molto più lunghe. Le pressioni di esercizio rimangono intorno ai 20-40 bar per entrambe le tipologie. Per la formazione di alcani avviene l'eq.4, mentre quella che governa la formazione di alcheni è l'eq.5. [9]



1.2 Idrogenazione catalitica della CO₂

Questo campo è considerato molto promettente nella catalisi eterogenea sempre per la possibilità di diminuire gas serra e trasformarli in *chemicals* con vantaggi economici.

Tra i vari percorsi disponibili per la reazione di idrogenazione termica della CO₂, questo lavoro si focalizza prevalentemente sulla produzione di metano e metanolo. La reazione che analizziamo è basata sull'interazione tra CO₂ e H₂, che seguendo meccanismi diversi, può portare a diverse vie di sintesi, a seconda dei catalizzatori utilizzati (vedi Fig.3). La selezione di questi ultimi e delle condizioni operative è cruciale per ottimizzare la conversione e la selettività verso il prodotto desiderato. Le proprietà dei catalizzatori, come l'attività, la selettività e la stabilità, sono influenzate dalla loro composizione chimica e dalla struttura, aspetti che andremo ad approfondire successivamente nella parte sperimentale di questo lavoro.

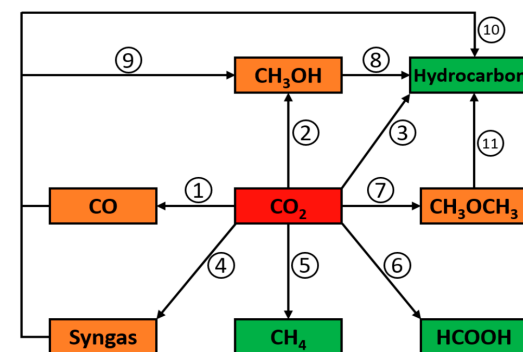


Figura 3 Vie di reazione coinvolte nell'idrogenazione catalitica della CO₂ a prodotti chimici di valore [10]

Attualmente, il processo industriale per l'idrogenazione della CO₂ si realizza tramite l'uso di catalizzatori a base di rame (Cu), la fase attiva che permette la reazione.

1.2.1 Analisi termodinamica

In Fig. 4 sono riportate le variazioni dell'energia libera di Gibbs per i vari prodotti di reazione possibili, non a lunga catena e in fase gas. Un'osservazione preliminare che possiamo fare riguarda il metano, il quale ha una variazione negativa dell'energia libera di Gibbs per tutte le temperature considerate, suggerendo che questa reazione sia termodinamicamente favorevole, al contrario delle altre. Essendo una reazione esotermica è favorita alle basse temperature. Questa reazione ampiamente sfruttata a livello industriale prende il nome di reazione di Sabatier. (Eq.6) Sempre dallo stesso grafico, si evince che metanolo e monossido di carbonio presentano valori simili in un certo range di temperatura, entrambi leggermente maggiori di zero. Ciò che fa la differenza in questo caso è la pressione, in quanto osservando le reazioni bilanciate si può notare come la reazione che porta a CO sia a variazione di moli nulla, mentre la reazione che porta ad ottenere metanolo è a diminuzione di moli (vedi Eq. 7,8). Secondo il principio di Le Chatelier, aumentando la pressione è possibile spingere l'equilibrio della reazione verso la formazione di metanolo. Un altro aspetto fondamentale che va considerato è l'entalpia di reazione poiché le due reazioni considerate hanno un diverso comportamento. Per la produzione di metanolo si ha una reazione esotermica, favorita abbassando la temperatura, mentre quella che riguarda la produzione di monossido di carbonio è endotermica, perciò favorita all'aumentare della temperatura. La massima resa teorica ottenibile in un solo passaggio per il metanolo è limitata ad un valore che va dal 15-35%, valore che può essere incrementato diminuendo la temperatura e aumentando la pressione, per quanto detto prima. Un'ultima osservazione relativa al grafico, considerando catalizzatori a base di Cu, ci permette di affermare che tutti i prodotti che hanno valori di energia di Gibbs minori del metanolo, sono maggiormente favoriti termodinamicamente ma sperimentalmente si ottiene solo CO e metanolo e la motivazione risiede nella cinetica della reazione. [11]

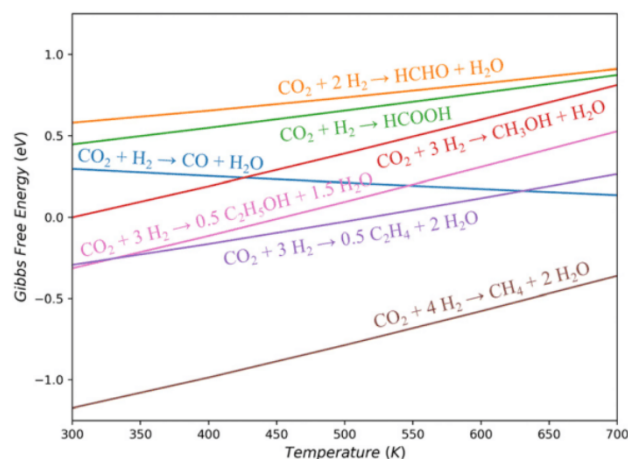


Figura 4 Variazione energia di Gibbs in fase gassosa a 1 bar [11]

1.2.2 Metanazione e reazione di Sabatier

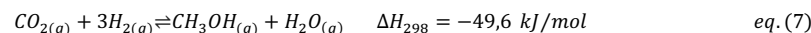
Al fine di ridurre le emissioni di gas serra, la reazione di metanazione della CO₂ è oggi di grande interesse nel caso delle tecnologie Power-to-Gas in quanto si può produrre gas naturale sostitutivo (SNG) e, al tempo stesso, valorizzare la CO₂ che può essere ottenuta facilmente come sottoprodotto di scarto in vari processi (ad esempio fumi). [12–17] Questa reazione, che comprende anche la reazione di Sabatier, può essere descritta dalla seguente equazione (eq.6):



La reazione di Sabatier è esotermica e soggetta a limitazioni legate all'equilibrio termodinamico. In fase gassosa, le reazioni procedono molto lentamente a temperature e pressioni moderate; pertanto, l'uso di un catalizzatore è indispensabile per ottenere una velocità di reazione accettabile e una buona selettività nella produzione di metano. Secondo il principio di Le Chatelier, la conversione di equilibrio della CO₂ aumenta con l'aumentare della pressione, poiché il numero di moli diminuisce durante la reazione. Tuttavia, a livello industriale, è fondamentale gestire con attenzione le condizioni operative, mantenendo le pressioni al di sotto dei 30 bar per ragioni economiche.

1.2.3 Produzione di metanolo

La produzione di metanolo tramite idrogenazione catalitica è un processo che trasforma l'anidride carbonica (CO₂) con catalizzatori specifici. È utile ribadire che la reazione in questione risulta una reazione esotermica, liberando calore durante il processo, ciò significa che temperature più basse favoriscono la formazione di metanolo. Tuttavia, per garantire una velocità di reazione adeguata, è necessario un compromesso tra temperatura e la cinetica della reazione. L'aumento della pressione, inoltre, sposta l'equilibrio verso la produzione di metanolo, ma le condizioni operative sono solitamente mantenute tra 50 e 100 bar per bilanciare efficienza e costi.



Sebbene anche la produzione di monossido di carbonio risulti interessante a livello industriale per quanto riportato nel paragrafo panoramico sulla CO₂, in quanto importante reagente per reazioni secondarie, lo scopo di questo lavoro è riuscire ad ottenere alte selettività rispetto prodotti primari di interesse come metano e metanolo, utilizzando condizioni operative quanto più blande possibili per ottimizzare il processo e in futuro diminuire drasticamente i costi di produzione. Per completezza si riporta però la reazione di idrogenazione dell'anidride carbonica per CO:

- Reverse Water Gas Shift (rWGS)



1.2.4 Catalizzatori commerciali per metano

I metalli nobili migliorano significativamente la conversione a metano ma l'alto prezzo fa sì che si ricerchino soluzioni alternative. Il rutenio mostra la più alta attività catalitica e stabilità chimica fra i catalizzatori utilizzati ma una valida alternativa commerciale ampiamente diffusa, consiste nei catalizzatori a base di Nichel. Entrambi sono supportati da allumina (Al_2O_3).

$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostra una temperatura di attivazione che si attesta intorno ai 450°C , questo va in contrasto con l'analisi effettuata precedentemente secondo cui la metanazione è favorita a basse temperature. Infatti, sperimentalmente si può verificare che a temperature intorno ai 200°C si registra una bassa attività catalitica ma una selettività molto alta a metano. All'aumentare della temperatura quando il catalizzatore è completamente attivato si raggiunge una condizione per cui la conversione ha un valore significativo ma la selettività diminuisce. E' necessario trovare un compromesso fra cinetica e termodinamica e, a livello di processo, si fa lavorando appunto a temperature più alte, sfruttando le potenzialità dei catalizzatori, ma perdendo in termini di resa. Per il $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ valgono le stesse considerazioni anche se si hanno conversioni minori. La resa massima per questo catalizzatore si attesta intorno ai 400°C , quando si registra questo dato si ha però presenza di CO. In condizioni stechiometriche, la conversione del 99% di CO_2 si ottiene solo a temperature inferiori a 300°C . [18]

E' essenziale gestire le temperature al di sotto dei 500°C , per garantire l'efficienza del processo mantenendo costi sostenibili. Un range di temperature nei processi di metanazione si attesta fra 300 - 500°C . [19]

1.2.5 Catalizzatori commerciali per metanolo

Tutti i catalizzatori utilizzati si basano sulla compresenza di ossidi su cui si favorisce l'attivazione della CO_2 e metalli su cui si attiva l' H_2 .

Per oltre cinquant'anni, la produzione industriale di metanolo ha fatto affidamento su un catalizzatore eterogeneo noto come $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Questo catalizzatore consiste in nanoparticelle di rame, considerate la parte attiva, disperse su un supporto di allumina, con particelle di ZnO che agiscono da promotori, favorendo la dispersione del rame ridotto e svolgendo un ruolo nell'adsorbimento della CO_2 . La presenza del rame è essenziale e costituisce parte fondamentale della fase attiva, è infatti stato dimostrato che all'aumentare del tenore presente, si registra un aumento quasi lineare dell'attività catalitica. Questo tipo di catalizzatore lavora ad alto carico e uno dei suoi principali limiti è rappresentato dall'alta temperatura di attivazione, compresa tra 200 e 300°C , rendendo necessarie ulteriori ricerche in questo campo. [20]

È possibile adottare come possibilità l'utilizzo di catalizzatori a base di altri ossidi metallici, sostituendo l'allumina con ad esempio l'ossido di zirconio. Quest'ultimo rappresenta un debole carattere idrofilo che impedisce l'adsorbimento dell'acqua, aumentando la basicità. Complessivamente si hanno prestazioni migliori con questo catalizzatore perché si ha una migliore dispersione del rame.

Anche per questi catalizzatori vale il discorso fatto in precedenza per cui selettività alte sono in controtendenza rispetto all'attività catalitica, significativa a temperature maggiori.

In conclusione, le reazioni di idrogenazione a metanolo e metano sono promosse a basse temperature per motivi termodinamici, condizione che risulta sfavorevole per l'attivazione dei catalizzatori e la loro condizione di esercizio. Riuscire a sviluppare nuovi materiali che operano efficacemente a temperature più basse potrebbe rendere la produzione di metanolo da CO_2 un'opzione più sostenibile, ottimizzando i processi catalitici per ottenere prodotti di valore, riducendo al contempo l'impatto ambientale e migliorando l'efficienza energetica del processo.

1.3 Nuove strategie

La CO_2 può essere un reagente alternativo, offrendo benefici ambientali e commerciali grazie alla sua abbondanza e al basso costo. Esistono già applicazioni con catalizzatori commerciali come il CZA ma, dalla panoramica effettuata, emergono come le attuali soluzioni impiegate nella produzione di metano e metanolo presentino diverse limitazioni, tra cui una bassa selettività, tassi di conversione ridotti e problematiche di disattivazione, come la sinterizzazione.

Questi fattori evidenziano come sia necessario esplorare nuove strategie per ottimizzare i processi catalitici, sfruttando le recenti innovazioni scientifiche. Una delle possibilità più promettenti è rappresentata dallo studio di nuovi materiali come i Metal Organic Frameworks (MOF), noti per le loro eccezionali proprietà e la capacità di essere sintetizzati su scala nanometrica.

I MOF offrono vantaggi significativi rispetto ai catalizzatori commerciali nella reazione di idrogenazione, grazie alla loro elevata superficie specifica e struttura porosa che facilita l'accesso ai siti attivi. La flessibilità nella sintesi dei MOF consente di personalizzare le proprietà chimico-fisiche per migliorare selettività e attività catalitica. Inoltre, dimostrano maggiore stabilità termica e chimica, riducendo la sensibilità alla sinterizzazione e ai contaminanti.

In definitiva, questo lavoro si propone di studiare una serie di catalizzatori basati su Metal-Organic Frameworks (MOF), con l'intento di valutare l'effetto di vari approcci sintetici e, in particolare, di analizzare le conseguenze della variazione della concentrazione di Cu sulle proprietà chimiche e fisiche dei MOF. Un ulteriore obiettivo è esaminare come queste caratteristiche influenzino la selettività della reazione di idrogenazione della CO_2 sotto diverse condizioni operative. La finalità principale è identificare i catalizzatori più adatti e performanti per la reazione considerata, confrontando le loro proprietà chimico-fisiche e i processi di sintesi, al fine di contribuire allo sviluppo di soluzioni più efficienti e sostenibili per la valorizzazione del biossido di carbonio.

[1] Jain, P. C. (1993). Greenhouse effect and climate change: scientific basis and overview. *Renewable Energy*, 3(4–5), 403–420. [https://doi.org/10.1016/0960-1481\(93\)90108-S](https://doi.org/10.1016/0960-1481(93)90108-S)

[2] Prentice, Iain Colin, et al. "The carbon cycle and atmospheric carbon dioxide." *Climate change 2001: the scientific basis*, Intergovernmental panel on climate change (2001).

[3] Ra, Eun Cheol, et al. "Recycling carbon dioxide through catalytic hydrogenation: recent key developments and perspectives." *ACS Catalysis* 10.19 (2020): 11318-11345.

[4] Villar, Juan Cagiao, et al. "A new perspective for labeling the carbon footprint against climate change." *Glob Warm-Impacts Future Perspect* 1 (2012).

[5] Boot-Handford, Matthew E., et al. "Carbon capture and storage update." *Energy & Environmental Science* 7.1 (2014): 130-189.

[6] Galadima, Ahmad, and Oki Muraza. "Catalytic thermal conversion of CO₂ into fuels: Perspective and challenges." *Renewable and sustainable energy reviews* 115 (2019): 109333

[7] Langanke, Jens, et al. "Carbon dioxide as sustainable feedstock for polyurethane production." *Green Chemistry* 16.4 (2014): 1865-1870.

[8] Zhang, Hanfei, et al. "Techno-economic comparison of 100% renewable urea production processes." *Applied Energy* 284 (2021): 116401.

[9] Suib L. Steven " New and Future Developments in Catalysis, Catalysis for Remediation and Environmental Concerns"

[10] Ren, Menghao, et al. "Catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol: a review." *Catalysts* 12.4 (2022): 403.

[11] Shi, Yun-Fei, Sicong Ma, and Zhi-Pan Liu. "Copper-based catalysts for CO₂ hydrogenation: a perspective on active sites." *EES Catalysis* 1.6 (2023): 921-933.

[12] M.A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, A. Ahmad, CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects, *Green Chem.* 17 (2015) 2647–2663, <https://doi.org/10.1039/C5GC00119F>.

[13] P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P. Antonucci, Supported catalysts for CO₂ methanation: a review, *Catalysts* 7 (2017) 59, <https://doi.org/10.3390/catal7020059>.

[14] J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, F. Su, Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas, *RSC Adv.* 5 (2015) 22759–22776, <https://doi.org/10.1039/C4RA16114A>.

[15] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, Renewable Power-to-Gas: a technological and economic review, *Renew. Energy* 85 (2016) 1371–1390, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>.

[16] Y. Li, S.H. Chan, Q. Sun, Heterogeneous catalytic conversion of CO₂: a comprehensive theoretical review, *Nanoscale* 7 (2015) 8663–8683, <https://doi.org/10.1039/C5NR00092K>.

[17] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Review on methanation – from fundamentals to current projects, *Fuel* 166 (2016) 276–296, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>

[18] Garbarino, Gabriella, et al. "Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: catalysts activation, behaviour and stability." *International journal of hydrogen energy* 40.30 (2015): 9171-9182.

[19] Niu, Juntian, et al. "Comprehensive review of Cu-based CO₂ hydrogenation to CH₃OH: Insights from experimental work and theoretical analysis." *International Journal of Hydrogen Energy* 47.15 (2022): 9183-9200.

[20] Pacchioni, Gianfranco. "From CO₂ to Methanol on Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalyst. What Do We Know about the Active Phase and the Reaction Mechanism?." *ACS Catalysis* 14 (2024): 2730-2745.

Capitolo 2: Catalizzatori

2.1 MOF

I MOF (metal organic framework) rappresentano una classe di materiali sintetici relativamente nuovi. Essi sono composti da entità chimiche discrete (molecole e/o cluster) legate tra loro mediante la formazione di legami forti con leganti organici che permettono la formazione di strutture ordinate tridimensionali. La chimica alla base di questa nuova famiglia di materiali è definita chimica reticolare ed ha unito due campi della chimica che generalmente sono stati praticati e insegnati separatamente. Infatti, lo sviluppo di queste strutture richiede la combinazione della chimica organica e inorganica per realizzare questi solidi estesi con strutture e proprietà ben definite. I MOF combinano il controllo sintetico esercitato nella produzione di molecole organiche (i leganti) con le vaste variazioni geometriche e compositive possibili utilizzando differenti unità inorganiche (cluster metallici). La versatilità di queste formazioni, con le numerose combinazioni possibili permette di sviluppare sempre nuove strutture MOF, con caratteristiche specifiche in relazione al campo di applicazione. Le proprietà finali dei MOF, infatti, non sono solo dettate da quelle dei loro singoli componenti, ma vanno al di là di quanto sarebbe possibile fare con le singole unità molecolari. Una di queste proprietà fondamentali è lo spazio aperto caratteristico che la struttura finale possiede, rendendoli materiali estremamente porosi. In relazione a questa caratteristica, spesso i MOF vengono confrontati con un'altra famiglia di materiali porosi, le zeoliti. Dato il ristretto numero di topologie possibile per le zeoliti, formate principalmente da riorganizzazioni spaziali di tetraedri, i MOF risultano materiali molto più interessanti, presentando maggiori aree superficiali ed una porosità che può essere definita in base all'utilizzo per cui vengono designati. [1-3]

2.1.1 Struttura dei MOF

La struttura dei MOF può essere schematizzata introducendo due sottostrutture: la *PBU* (Primary Building Unit), composta da centri metallici inorganici con diversi numeri di coordinazione e la *SBU* (Secondary Building Unit) dove i cluster metallici costituiscono i nodi nel reticolo di coordinazione con i leganti organici.

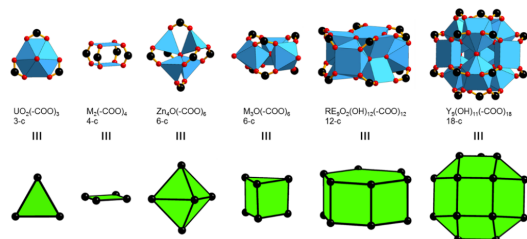


Figura 5 Principali Secondary Building, SBU, utilizzate nella costruzione di MOF[4]

Selezionando una singola SBU è possibile ottenere diverse strutture finali, e quindi diversi MOF, unicamente variando le caratteristiche del legante.

Un esempio delle versatilità delle strutture permesse da questa classe di materiali è dato dal MOF-5 (anche detto IRMOF-1), dove la stessa SBU, composta da quattro unità tetraedriche di ZnO_4 con un vertice in comune, forma strutture ordinate con porosità ben definite e diverse tra loro, in base alla dimensione del ligando utilizzato. [5]

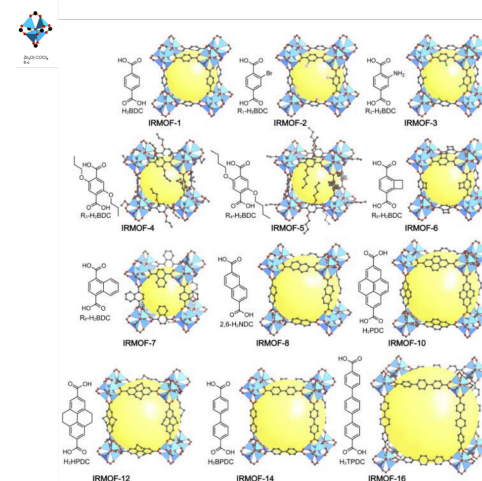


Figura 6 Rappresentazione schematica della famiglia IRMOF (isoreticular MOFs), ottenuti con le stessa SBU del MOF-5

Cambiando la tipologia di legante utilizzato o anche utilizzando insieme diversi leganti, ma mantenendo la stessa SBU è possibile ottenere nuove strutture e quindi nuovi MOF, come riportato in Fig. 7.

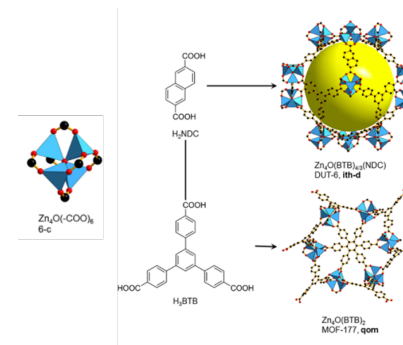


Figura 7 Rappresentazione schematica del MOF-DUT-6 e MOF-177, ottenuti a partire dalla stessa SBU del MOF-5.[6]

2.1 Zr-MOF

Rispetto ai catalizzatori commerciali che utilizzano allumina come supporto, l'uso di zirconio porta numerosi vantaggi, tra cui il carattere meno idrofilico che facilita il desorbimento dell'acqua. Infatti, per la reazione di idrogenazione della CO_2 si può registrare perdita di attività catalitica dovuta dalla presenza di acqua formata durante la reazione di reverse *water-gas shift* e successiva ossidazione del rame. La possibilità della zirconia di essere parzialmente riducibile influisce su una migliore dispersione delle nanoparticelle di fase attiva che inibisce la disattivazione per sinterizzazione, in quanto le particelle microcristalline di rame sono stabilizzate dall'interazione con la zirconia stessa. Per questo motivo e anche perché la sua presenza promuove l'adsorbimento delle molecole dei reagenti, si hanno conversioni finali più alte rispetto ai catalizzatori tradizionali. Inoltre, l'effetto vantaggioso della ZrO_2 sembra essere associato anche alla capacità di regolazione delle specie ridotte Zr^{3+} all'interfaccia Cu/ZnO che sono in grado di legare i principali intermedi della sintesi come HCOO e H_2CO e quindi facilitare la formazione del metanolo [7]

Di conseguenza, alcuni studi si sono concentrati sugli Zr-MOF, strutture metallorganiche che incorporano lo zirconio (Zr), grazie alla loro stabilità termica e chimica eccezionalmente elevata fra i MOF.

I MOF globalmente presentano una bassa stabilità chimica e meccanica. Questo è considerato un principale svantaggio per le applicazioni pratiche. Sebbene un post-trattamento possa migliorare la stabilità, spesso comporta una riduzione delle aree superficiali dei micropori o della funzionalità. Pertanto, si stanno dedicando molti sforzi alla costruzione di MOF con maggiore stabilità intrinseca già durante il processo di sintesi senza la necessità di effettuare ulteriori trattamenti [8]. Legato a questi fattori, un criterio cruciale da considerare per applicazioni nella catalisi eterogenea, è la riciclabilità del catalizzatore, ovvero la capacità di mantenere la funzionalità per più cicli di utilizzo.

L'impiego dello zirconio come metallo centrale nei MOF, grazie alla sua alta densità di carica Zr^{4+} e al suo ruolo di forte acido di Lewis con elevata affinità per l'ossigeno e i leganti a base di carbossilati come H_3BTC (Acido 1,3,5-benzenetricarbossilico) porta alla formazione di legami Zr-O resistenti che connettono componenti organiche e inorganiche.

Queste proprietà rendono gli Zr-MOF ottimi candidati come catalizzatori eterogenei, adatti per diverse reazioni catalitiche.

2.1.1 MOF-808

Una strada promettente è quella relativa ai MOF-808 date le ottime proprietà di porosità e cristallinità che li caratterizzano. I MOF-808 possiedono una delle aree superficiali specifiche più elevate e caratteristiche particolarmente stabili. Sono supporti eccellenti per specie attive cataliticamente, incluse quelle per la riduzione di CO_2 a metanolo.

Il MOF-808 strutturalmente è formato da cluster di Zr_6 (unità SBU di $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HCOO})_6(\text{CO}_2)_6$) e linker H_3BTC , denominato anche acido trimesico. Ogni nodo Zr_6 si coordina con 6 leganti (linker) di acido trimesico e a loro volta sono collegati a 3 cluster metallici. Si formano due tipi di gabbie: le gabbie adamantane (con diametro interno del poro $\varnothing \sim 18,0 \text{ \AA}$) più grandi, e gabbie tetraedriche più piccole ($\varnothing \sim 4,8 \text{ \AA}$). Nel complesso si formano cristalli ottaedrici con formula generale $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BTC})_2(\text{HCOO})_6$ [9]. In Fig.8 si riporta graficamente quanto detto, per una maggiore chiarezza.

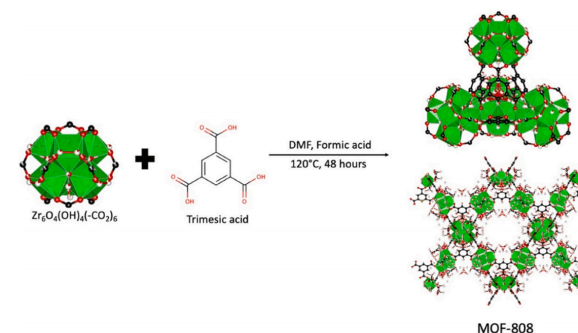


Figura 8 Struttura del MOF-808

E' stata confermato anche sperimentalmente tramite distribuzioni porosimetriche, ottenute con misure di adsorbimento in N_2 del MOF-808, la presenza di due pori principali con diametri di circa $18 \text{ \AA}$ e $6 \text{ \AA}$, corrispondenti rispettivamente alle due gabbie precedentemente descritte. [10]

Attualmente, non esiste una procedura standardizzata per ottenere le caratteristiche ottimali del MOF-808 e in letteratura si riportano diverse possibilità.

I due precursori principali sono lo zirconio (IV) ossicloruro ottaidrato ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e il tetracloruro di zirconio (ZrCl_4). Ragon *et al.* hanno dimostrato che l'acqua può migliorare la cinetica di cristallizzazione dei MOF a base di Zr; infatti, la presenza di acqua nel precursore $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ favorisce la formazione di cluster ossido/idrossido di Zr^{4+} , accelerando così il processo di nucleazione. Questa accelerazione riduce il tempo disponibile per la formazione di cristalli ben ordinati, portando a dimensioni cristalline più piccole.[10] Con le medesime condizioni di sintesi, la scelta di diversi precursori di zirconio porta a variazioni significative nella cristallinità, nell'area superficiale e nella struttura porosa dei materiali MOF-808, mentre la chimica superficiale e la stabilità termica dei MOF di zirconio rimangono inalterate, perciò è importante scegliere con cura il precursore adeguato. Nel nostro caso in tutte le sintesi si è usato il $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Il legante del MOF-808 è l'acido trimesico che è tridentato (acido tricarbossilato) e capace quindi di coordinarsi con gli ioni metallici tramite uno o più gruppi carbossilici a seconda del grado di saturazione del cluster (vedi. Fig.9). I gruppi del BTC creano ponti ossigeno tra più cluster di zirconio, costituendo una struttura altamente porosa. In letteratura si riportano però anche modificazioni della procedura di sintesi miscelando due leganti per aumentare il quantitativo di difettività, ad esempio utilizzando acido isoftalico e BTC. [11]

Durante la sintesi di questi materiali si utilizzano modulatori monodentati (cioè aventi un unico gruppo carbossilato) che intervengono nelle cinetiche di nucleazione e formano difetti nella struttura periodica. Per i MOF-808 sono utilizzati due modulatori principalmente: acido acetico e acido formico. Essi formano un legame con i cluster di Zr attraverso il loro gruppo carbossilato sostituendosi al legante. In letteratura è dimostrato come aumentando la concentrazione di modulatori nella soluzione di sintesi, si ottengano strutture con maggiore porosità e un più alto grado di cristallinità. [12]

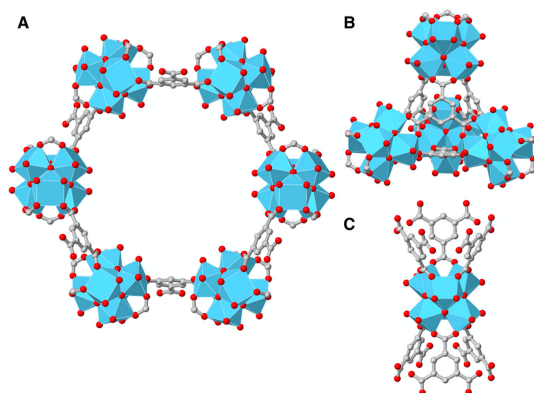


Figura 9 A-Poro esagonale, B gabbia tetraedrica, C cluster Zr₆O₈ insaturo

In *tab. 1* si riporta un confronto fra le proprietà di alcuni MOF, evidenziando come i MOF-808 abbiano un'area superficiale e un volume dei pori maggiori rispetto ad altre tipologie di MOF, sia che essi siano a base di Zr o di altri metalli.

Tabella 1 Confronto delle proprietà fra vari MOF

	Metallo di base	Area BET [m ² g ⁻¹]	Volume dei pori [cm ³ g ⁻¹]	Ref.
MOF-808	[Zr]	1799	0,81	-
UiO-66	[Zr]	900-1600	0,45	[34-35]
ZIF-8	[Zn]	1050	0,57	[35]
HKUST-1	[Cu]	1009	0,33-0,42	[36-37]
Cu-BTC	[Cu]	945	0,4	[38]

2.1.2 Sinergia rame e zirconio e importanza della nanoscala

La nanoscala, che si estende nell'ordine dei nanometri (10⁻⁹ m), rivela proprietà fisiche, chimiche e biologiche uniche che differiscono significativamente da quelle osservate su scale più grandi. I catalizzatori nanostrutturati stanno trasformando la chimica organica sintetica grazie alla loro ampia area di superficie specifica. I nanoMOF mostrano prestazioni ottime in molti ambiti, caratterizzandosi per alta reattività, selettività, diffusione chimica e stabilità. L'interfaccia che interagisce con il substrato e la lunghezza del percorso di diffusione/desorbimento sono massimizzate, con conseguente miglioramento delle proprietà catalitiche, influenzando il trasferimento di materia. Dai risultati sulle applicazioni, emerge una selettività regolabile poiché si verifica l'effetto '*sieving molecolare*', grazie

alle strategie di sintesi che mirano a controllare la nucleazione rapida e la crescita per ottenere uniformemente le dimensioni dei pori desiderate. [13]

Come verificato da *Zhu et al.*, l'interazione di rame e zirconio (SMSI, strong metal-support interactions) è fondamentale per l'idrogenazione catalitica della CO₂ a metanolo, in quanto l'interfaccia Zr-O-Cu fa parte del sito attivo necessario ad adsorbire l'anidride carbonica. L'attività catalitica è correlata alla concentrazione di questi siti attivi interagenti e senza la funzione idrogenante del Cu, i siti catalitici riducono la CO₂ solo a CO. [14]

Anche ossidi come ZnO e ZrO₂ possono dissociare l'H₂, sebbene lo facciano a cinetiche lente, quindi quello che si propone questo studio è riuscire a trovare una strategia di sintesi che possa definire un percorso controllato per la sintesi di Cu-MOF con migliori prestazioni catalitiche.

In letteratura [8-9] emerge come l'introduzione di un secondo metallo nel MOF possa non essere impresa facile, a causa di diversi fattori. Le interazioni con il metallo centrale sono problematiche poiché MOF-808 è basato su zirconio (Zr), che ha una chimica molto diversa rispetto al rame. La sostituzione del Zr con Cu può essere termodinamicamente sfavorevole a causa della stabilità estremamente alta del legame Zr-O, mentre il rame potrebbe non formare legami altrettanto stabili. Inoltre, l'inserimento di un nuovo metallo potrebbe creare problemi di compatibilità strutturale e potenziali distorsioni nella rete cristallina. La geometria di coordinazione preferita dai due ioni è differente: Zr tende a formare poliedri di coordinazione stabili e rigidi, come gli ottaedri ZrO₆, mentre Cu preferisce geometrie di coordinazione planari o distorte, complicando ulteriormente l'incorporazione nel framework esistente. Per tutti questi motivi, è necessario creare dei protocolli per riuscire a ottimizzare il processo di sintesi ed effettuare caratterizzazioni adeguate ad assicurarsi della presenza di rame.

Non esiste un processo standardizzato, per cui si riportano successivamente diverse strategie di sintesi.

2.1.3 Strategie di sintesi di Cu-MOF

- Metalazione

La metalazione è un processo chimico in cui uno ione metallico sostituisce un idrogeno o un altro gruppo funzionale in una molecola organica. Si sceglie un precursore metallico, come l'acetato di rame, e si miscela il MOF trattato con un acido e un solvente appropriato, come acido cloridrico e metanolo. La miscela viene posta in una vial sigillata e agitata a una temperatura intorno ai 65°C per 12h. Dopo il raffreddamento a temperatura ambiente, la miscela di reazione viene centrifugata e il solido ottenuto viene lavato ripetutamente con solventi come metanolo, acqua distillata e acetone. Infine, il solido viene essiccato in forno a una temperatura moderata, ottenendo il materiale metallizzato come una polvere. [15] L'uso massiccio di solventi in questa tecnica è una grossa limitazione, considerando la necessaria tendenza a sviluppare processi sempre più *green*.

- Impregnazione post-sintesi

La procedura di impregnazione post-sintesi comporta il mescolamento di un materiale di supporto, come MOF-808, con una soluzione di un precursore metallico, come il nitrato di

rame, a una concentrazione definita. Secondo la metodologia adottata da *Zhu et al.*, la soluzione acquosa di nitrato di rame è agitata e essiccata in un bagno d'acqua a circa 80°C dopo essere stata messa in contatto con il supporto MOF. Successivamente, il materiale impregnato viene ulteriormente essiccato sottovuoto per un periodo prolungato al fine di rimuovere eventuali residui di solvente (100°C, 12 ore). Segue una calcinazione in aria a 450°C per 4 ore. Infine, il catalizzatore viene trattato in un flusso di gas inerte, come elio, ad una temperatura di 250°C per stabilizzare le particelle metalliche sul supporto. Tramite questa tecnica, si riporta l'aggiunta di rame in una percentuale pari a 1,8 wt % (da caratterizzazione ICP). Tuttavia, questa tecnica presenta una significativa inefficienza dovuta alla perdita di precursore metallico del reagente che non viene inserito nel MOF e rimane in soluzione.[14]

- One-pot

Nel lavoro sperimentale di questo studio si usa questa tecnica e in questa descrizione vengono riportati i reagenti e solventi utilizzati nel nostro caso. Il precursore metallico (zirconio ossicloruro ottaidrato) viene completamente dissolto in un solvente organico (DMF) in un becher agitato e successivamente si inserisce il sale di rame (acetato di rame). Parallelamente, in un altro contenitore, il legante (BTC) viene anch'esso dissolto nel solvente organico. Prima si inserisce il modulatore (acido formico) nel becher agitato e in seguito, si unisce al tutto la soluzione con il legante. Si effettua un trattamento a 110°C per 24h. Dopo la reazione, il prodotto formato viene separato e lavato ripetutamente con solventi appropriati (metanolo e acetone). Infine, il materiale viene essiccato in un forno per completare la sintesi, con una resa complessiva elevata.

2.2 Cu-Zr-MOF

La necessità di potenziare l'attività catalitica ha spinto a ulteriori ricerche, portando all'esplorazione dei MOF bimetallici con l'integrazione del rame durante la sintesi. L'agglomerazione delle specie attive su supporti non porosi è il principale meccanismo di disattivazione e se le particelle della fase attiva vengono intrappolate all'interno della struttura si può evitare questa problematica. La letteratura sostiene che l'inserimento del rame funzionalizzi efficacemente la struttura di base, migliorando le performance catalitiche in vari contesti grazie alle sue proprietà elettroniche uniche e alla capacità di catalizzare diversi processi reattivi.

Rispetto ai MOF omometallici, l'approccio bimetallico può aumentare la polarità della struttura, offrendo ancora più siti attivi accessibili e migliorando l'affinità per gas e reagenti, aspetto fondamentale per gestire reazioni catalitiche complesse. In sintesi, l'ottimizzazione dei MOF-808 con l'aggiunta di rame emerge come una promettente direzione di ricerca per lo sviluppo di catalizzatori più efficienti e versatili, superando le sfide attuali grazie alla loro cristallinità, porosità e capacità di gestione dei difetti strutturali, vi sono però delle limitazioni.

In letteratura sono state esplorate diverse vie con precursori differenti per il rame, tra cui nitrato di rame [14] e cloruro di rame [16] ma in questo studio si è scelto l'utilizzo dell'acetato di rame per la sua maggiore solubilità in solventi organici.

I catalizzatori sono stati sintetizzati mediante una tecnica diretta 'one-pot', evitando procedimenti post-sintesi. La scelta di utilizzare questo approccio permette di semplificare il processo di sintesi, riducendo i passaggi necessari e aumentando l'efficienza della produzione dei catalizzatori.

L'inserimento del rame in diverse percentuali è stato progettato per ottimizzare le proprietà catalitiche del MOF-808, migliorando la sua capacità di adsorbimento e la reattività chimica, mirando a determinare le condizioni ottimali per la sintesi di catalizzatori a base di rame. Si è variato il percorso di sintesi differenziando fra varie percentuali al fine di valutarne anche l'applicazione nell'idrogenazione catalitica della CO₂.

[1] Butova, Vera Valer'evna, et al. "Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization." *Russian Chemical Reviews* 85.3 (2016): 280.

[2] Jaramillo Garcia, Jonathan. "Materiales Metal-Orgánicos basados en metales del bloque-d y ligantes mixtos: síntesis, caracterización y fotocatalisis." (2022).

[3] Yaghi, Omar M. "Reticular chemistry: molecular precision in infinite 2D and 3D." *Molecular Frontiers Journal* 3.01 (2019): 66-83.

[4] Schoedel, Alexander, and Sahar Rajeh. "Why design matters: From decorated metal-oxide clusters to functional metal-organic frameworks." *Metal-Organic Framework: From Design to Applications* (2020): 1-55.

[5] Omar M. Yaghi, Markus J. Kalmutzki, Christian S. Diercks. "Determination and Design of Porosity". <https://doi.org/10.1002/9783527821099.ch2>

[6] Schoedel, Alexander, and Sahar Rajeh. "Why design matters: From decorated metal-oxide clusters to functional metal-organic frameworks." *Metal-Organic Framework: From Design to Applications* (2020): 1-55.

[7] R. Guil-Lopez, N. Mota, J. Llorente e E. Millan, Methanol Synthesis from CO₂: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica.].

[8] Bai, Yan, et al. "Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications." *Chemical Society Reviews* 45.8 (2016): 2327-2367.

[9] Zheng, H.-Q.; Zeng, Y.-N.; Chen, J.; Lin, R.-G.; Zhuang, W.-E.; Cao, R.; Lin, Z.-J. Zr-Based Metal-Organic Frameworks with Intrinsic Peroxidase-Like Activity for Ultradeep Oxidative Desulfurization: Mechanism of H₂O₂ Decomposition

[10] Stock, Norbert, and Shyam Biswas. "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites." *Chemical reviews* 112.2 (2012): 933-969.

[11]Mautschke, H-H., et al. "Catalytic properties of pristine and defect-engineered Zr-MOF-808 metal organic frameworks." *Catalysis Science & Technology* 8.14 (2018): 3610-3616.

[12] Ardila-Suárez, Carolina, et al. "Synthesis of ordered microporous/macroporous MOF-808 through modulator-induced defect-formation, and surfactant self-assembly strategies." *Physical Chemistry Chemical Physics* 22.22 (2020): 12591-12604.

[13] Dai, Shan, et al. "Highly defective ultra-small tetravalent MOF nanocrystals." *Nature Communications* 15.1 (2024): 3434.

[14] Zhu, Yifeng, et al. "Copper-zirconia interfaces in UiO-66 enable selective catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol." *Nature communications* 11.1 (2020): 5849.

[15] del Castillo-Velilla, Isabel, et al. "Synergistic binding sites in a metal-organic framework for the optical sensing of nitrogen dioxide." *Nature Communications* 14.1 (2023): 2506.

[16] Li, Juan, et al. "Cu (I) anchoring in MOF-808 as a stable catalyst in ultra-deep oxidation desulfurization." *Fuel* 341 (2023): 127674.

Capitolo 3: Tecniche di caratterizzazione

3.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica non distruttiva ampiamente utilizzata per studiare la struttura dei materiali cristallini. Si basa sull'interazione tra i raggi X e gli atomi del campione. Quando i raggi X colpiscono un materiale cristallino, vengono diffratti in modo caratteristico, in base alla disposizione regolare degli atomi nel reticolo cristallino. L'analisi del pattern di diffrazione ottenuto permette di ottenere informazioni fondamentali sulla struttura del materiale. Scoperta nel 1912 da Laue, permette di identificare la fase cristallina di un materiale, i parametri del reticolo cristallino, la microstruttura e la presenza di difetti.

3.1.1 Raggi X

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche che presentano un'energia variabile tra i 200 eV ai 1000eV e lunghezza d'onda corrispondente tra 10 nm e 10 pm, sono compresi quindi tra i raggi γ e ultravioletti. Poiché la lunghezza d'onda dei raggi X è simile alla distanza tra gli atomi nel reticolo cristallino (misurata in Ångströms, Å), quando i raggi X incidono su un cristallo, vengono deviati dai piani atomici regolari del cristallo stesso attraverso il processo di diffrazione.

Un tubo a raggi X (Fig.10 (a)) è un dispositivo elettronico essenziale utilizzato per generare raggi X. È composto principalmente da un catodo e un anodo contenuti all'interno di un vuoto. Il catodo, tipicamente fatto di tungsteno, viene riscaldato tramite corrente elettrica, causando l'emissione di elettroni. Questi elettroni accelerati vengono poi focalizzati verso l'anodo, anch'esso fatto di tungsteno o di altri materiali ad alta resistenza. Il catodo è caratterizzato da un alto potenziale negativo, mentre l'anodo è a potenziale zero. Quando gli elettroni colpiscono l'anodo, si verificano decelerazioni brusche e perdono energia, generando, tramite una piccola percentuale di questa dissipazione energetica, i raggi X. [1]

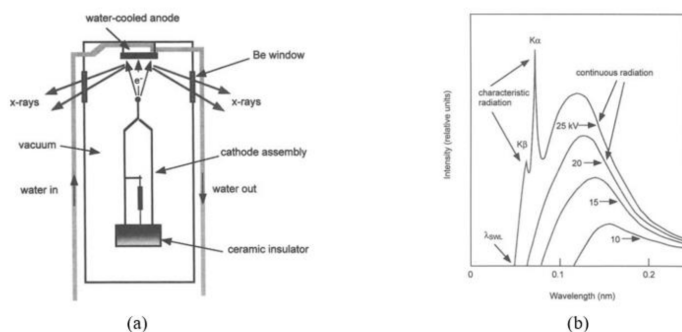


Figura 10 (a) tubo a raggi X, (b) spettro di produzione dei raggi X del molibdeno

Un tipico spettro di produzione dei raggi X (Fig. 10(b)) mostra una parte continua con varie lunghezze d'onda e picchi distinti in posizioni specifiche delle lunghezze d'onda. La parte continua dell'andamento è dovuta al rallentamento degli elettroni dopo l'interazione con la materia. Questo rallentamento provoca una perdita di energia che può variare significativamente da elettrone a elettrone. Di conseguenza, gli elettroni emettono raggi X con diverse lunghezze d'onda: la più bassa corrisponde al momento in cui un elettrone perde tutta la sua energia durante l'interazione

La lunghezza d'onda minima dei fotoni a raggi X è data da:

$$\lambda = \frac{hc}{eV} = \frac{1.243}{V} \quad eq. (9)$$

In cui:

- h : è la costante di Planck;
- c : è la velocità della luce;
- e : è la carica dell'elettrone;
- V : è il potenziale al catodo in kV;
- λ : è la lunghezza d'onda minima dei fotoni a raggi X in nm.

Affinché i raggi X prodotti abbiano una lunghezza d'onda simile alla spaziatura interatomica, è necessario applicare un potenziale di accelerazione di circa 10 kV. Quando un elettrone viene eccitato da un urto energetico sufficientemente alto, può essere espulso dal suo guscio elettronico interno. Questo provoca una riorganizzazione della nuvola elettronica, con un elettrone da un guscio esterno che si sposta per riempire il vuoto lasciato nel guscio interno (vedi Fig. 11(b)). Durante questa transizione, si genera un fotone a raggi X con un'energia caratteristica tipica del metallo colpito, producendo picchi distinti nello spettro. Le transizioni più rilevanti per la caratterizzazione basata sulla diffrazione a raggi X coinvolgono il guscio K, il più energetico tra quelli disponibili.

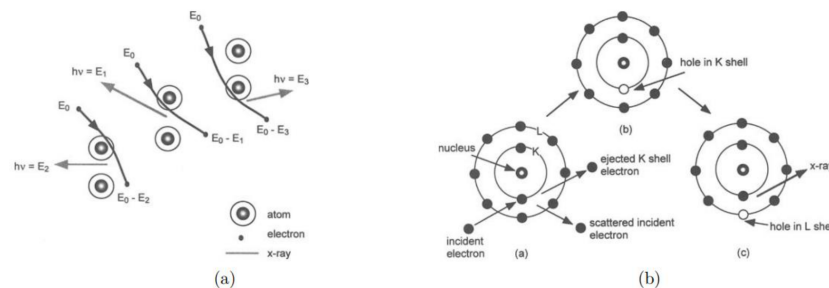


Figura 11 (a) Rallentamento degli elettroni incidenti durante l'interazione con gli atomi all'anodo, (b) riorganizzazione della nuvola elettronica [1]

3.1.2 Principi teorici della diffrazione

Quando un fascio di raggi X colpisce il campione, si genera una radiazione con la stessa lunghezza d'onda che si diffonde in tutte le direzioni. Le radiazioni diffuse dai vari piani cristallini presenti nel reticolo interagiscono tra loro, causando interferenze che possono essere costruttive o distruttive a seconda dell'angolo di incidenza e dell'orientamento del reticolo. Nel diffrattogramma a raggi X vengono registrate solo le interferenze costruttive, perché solo in questo caso è possibile l'esistenza di un'onda diffratta. Per ottenere un'interferenza costruttiva, le onde diffuse dai diversi piani reticolari devono essere in fase. Ciò significa che la differenza di percorso aggiuntivo tra due onde deve essere un multiplo intero della loro lunghezza d'onda. Questo fenomeno è descritto dalla legge di Bragg, formulata da William Henry Bragg e William Lawrence Bragg nel 1913. La legge è espressa come:

$$AB + CD = n\lambda \quad eq. (10)$$

Per trigonometria otteniamo:

$$AB + CD = 2d\sin(\theta) \quad eq. (11)$$

Dove:

- d: è la distanza tra i piani reticolari
- θ : è l'angolo di incidenza dei raggi X
- λ : è la lunghezza d'onda dei raggi X
- n: è un numero intero che indica l'ordine di diffrazione.

Questa relazione permette di determinare con precisione la distanza interplanare dei piani cristallini misurando l'angolo di diffrazione e conoscendo la lunghezza d'onda dei raggi X utilizzati. La legge di Bragg costituisce il fondamento teorico della diffrazione a raggi X, essenziale per l'analisi dettagliata della struttura cristallina dei materiali in ambito scientifico e industriale.

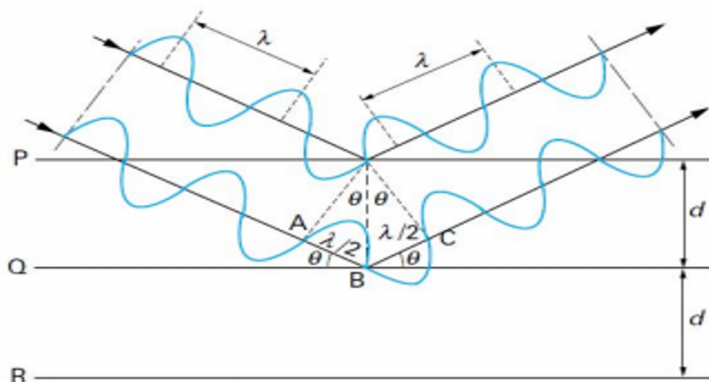


Figura 12 Fenomeno della diffrazione dei raggi X [2]

Inoltre, in presenza di un reticolo cubico, basandoci su nozioni geometriche di base, otteniamo una modificazione dell'equazione di Bragg, che diventa:

$$n\lambda = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin(\theta) \quad eq. (12)$$

Questa condizione spiega come lo spettro di diffrazione presenti picchi distinti in corrispondenza di specifici angoli. La posizione esatta dei picchi riflette i parametri del reticolo cristallino e fornisce informazioni cruciali sulla sua struttura cristallografica.

3.1.2 Equazione di Scherrer

L'equazione di Scherrer è una relazione fondamentale utilizzata per determinare la dimensione dei cristalli da dati di diffrazione a raggi X. Questa equazione, introdotta da Paul Scherrer nel 1918, fornisce una stima della dimensione media dei cristalli basata sulla larghezza dei picchi di diffrazione nel diffrattogramma.

Matematicamente, l'equazione di Scherrer è espressa come:

$$d = \frac{K\lambda}{FWHM \cos(\theta)} \quad eq. (13)$$

dove:

- d: è la dimensione media dei cristalli in direzione della diffrazione,
- K: è un fattore di forma che dipende dalla forma e dalla dimensione dei cristalli (tipicamente intorno a 0,9),
- λ : è la lunghezza d'onda dei raggi X utilizzati,
- β : è la larghezza a metà altezza (FWHM, Full Width at Half Maximum) del picco di diffrazione,
- θ : è l'angolo di diffrazione.

L'equazione di Scherrer è essenziale per la caratterizzazione della dimensione dei cristalli in campioni policristallini, permettendo di ottenere una stima della dimensione media dei cristalli lungo la direzione della diffrazione. Questa tecnica è ampiamente utilizzata per valutare la granulometria e monitorare eventuali variazioni nella dimensione dei cristalli in risposta a trattamenti termici, deformazioni o altre modifiche del materiale. Il calcolo si effettua su ogni picco ed è la dimensione media dei cristalliti che viene poi determinata.

3.1.3 Diffrattometro

Un diffrattometro è uno strumento essenziale utilizzato per eseguire analisi di diffrazione a raggi X (XRD). Questo strumento è composto principalmente da una sorgente di raggi X, un goniometro, un rivelatore e un sistema di analisi dei dati. La sorgente di raggi X emette un fascio di raggi X che colpisce il campione, generando diffrazione secondo la legge di Bragg. Il campione rimane fermo mentre il tubo emettitore di raggi X e il rivelatore ruotano attorno ad esso con un angolo di rotazione θ al minuto, misurato dal goniometro. Questa rotazione consente di variare l'angolo di incidenza dei raggi X sul campione, registrando l'intensità dei raggi X diffratti per generare un diffrattogramma. Successivamente, i picchi di diffrazione osservati vengono confrontati con i dati di riferimento del JCPDS (un'organizzazione che fornisce una banca dati per i materiali cristallini) per confermare la

presenza della struttura cristallografica attesa nel campione. Lo strumento è schematizzato nella Fig.13.

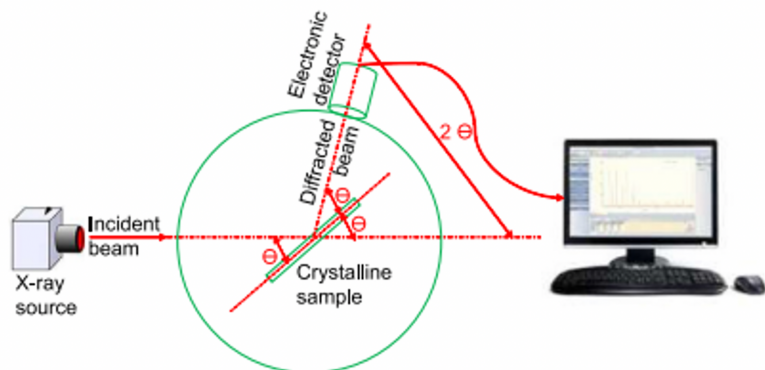


Figura 13 Schema di un apparato XRD [2]

3.2 Analisi di Brunauer-Emmett-Teller (BET)

L'area superficiale di un solido, che rappresenta l'area totale della sua superficie, viene misurata nei materiali porosi tramite l'adsorbimento di azoto. Il volume di azoto adsorbito varia con la pressione relativa e la superficie del solido, permettendo di valutare anche la struttura porosa del materiale. La teoria BET utilizza l'adsorbimento di gas come azoto, argon, anidride carbonica e vapori organici per caratterizzare solidi porosi e polveri fini, richiedendo protocolli ad alta risoluzione per un'analisi accurata della porosità e distribuzione dei pori.

L'adsorbimento è il processo in cui molecole, atomi o ioni si accumulano vicino a un'interfaccia: nei sistemi gas/solido avviene in prossimità della superficie solida. Il componente che si accumula vicino all'interfaccia è chiamato adsorbato, mentre il liquido o il solido su cui avviene il processo è noto come adsorbente; invece, si definisce anche uno spazio di adsorbimento come la zona che occupa l'adsorbato quando è adsorbito.

Si differenzia fra due tipi principali di adsorbimento: fisico (fisisorbimento) e chimico (chemiadsorbimento). Il fisisorbimento coinvolge forze intermolecolari deboli come quelle di dispersione, dipolo-dipolo e interazioni specifiche, dovute alle proprietà geometriche ed elettroniche. Il chemiadsorbimento comporta la formazione di legami chimici tra l'adsorbato e l'adsorbente ma non è di interesse per il tipo di analisi di caratterizzazione su cui si incentra questo lavoro. Il desorbimento, invece, rappresenta il processo opposto, in cui la quantità di materiale adsorbito diminuisce gradualmente al trascorrere del tempo. Per "adsorbimento" e "desorbimento" si possono determinare delle curve relative a questi due fenomeni e si può verificare isteresi.

La teoria di Brunauer-Emmett-Teller (BET) è la procedura più utilizzata per spiegare l'adsorbimento fisico delle molecole di gas sulle superfici solide a temperature criogeniche. Essa rappresenta un'estensione della teoria di Langmuir e prevede la formazione di multistrati di molecole adsorbite. La teoria BET si basa su quattro assunzioni fondamentali:

- (1) l'equazione di Langmuir può essere applicata a ciascun singolo strato di adsorbimento
- (2) l'adsorbimento e il desorbimento avvengono solo nelle aree esposte
- (3) c'è un equilibrio tra l'adsorbimento dello strato i -esimo e il desorbimento dello strato $i+1$
- (4) il calore molare di adsorbimento è maggiore per il primo strato ed è uguale al calore di liquefazione del vapore per il secondo strato.

Queste assunzioni permettono di descrivere con precisione il comportamento delle molecole di gas adsorbite su superfici solide, rendendo la teoria BET uno strumento essenziale nella caratterizzazione dei materiali porosi.

La classificazione dei pori si basa sulle loro dimensioni e si suddivide in macropori (> 50 nm), mesopori (tra 2 e 50 nm) e micropori (< 2 nm). Il termine "nanoporo" include tutte e tre le categorie con un limite superiore di circa 100 nm.

Durante l'adsorbimento del gas, nei mesopori e nei macropori si verifica inizialmente un adsorbimento monostrato, seguito da un adsorbimento multistrato e infine il riempimento dei pori. Quando la pressione relativa del gas raggiunge valori elevati ($p/p_0 \sim 0,5$), il numero di molecole adsorbite cresce rapidamente fino a saturare la superficie. Le molecole aggiuntive formano strati successivi, portando a un adsorbimento multistrato, analizzabile con l'equazione BET per determinare l'area superficiale (vedi Fig. 14). Con l'aumento degli strati, i pori si riempiono completamente, causando la condensazione del gas. La distribuzione granulometrica dei pori può essere determinata utilizzando i modelli NLDFT. Nei micropori, invece, l'adsorbimento del gas aumenta rapidamente con la pressione fino alla saturazione dei pori, senza coinvolgere alcuna transizione di fase del gas.[2]

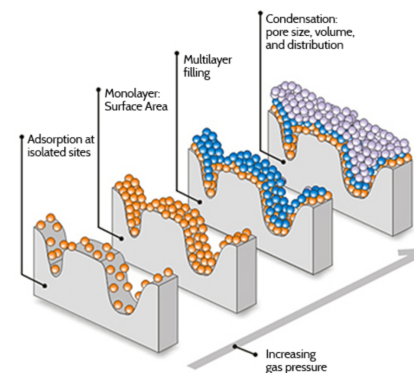


Figura 14 Processo di adsorbimento in mesopori e macropori secondo la teoria BET [4]

3.2.1. Adsorbimento su una superficie piana

- Adsorbimento monostrato su una superficie piana

Tramite il modello di Langmuir viene descritto l'adsorbimento monostrato di vapori e gas su una superficie piana in presenza di un numero fisso di siti di adsorbimento equivalenti. All'equilibrio il tasso di desorbimento del vapore dai siti occupati si equivale al tasso di adsorbimento sui siti non occupati (vedi eq.14).

$$K_d = K_a P (1 - \theta) \quad eq. (14)$$

In cui:

- k_d : costante di desorbimento
- k_a : costante di adsorbimento
- P : pressione di equilibrio
- θ : frazione di siti occupati

Portando in evidenza theta si ottiene:

$$\theta = \frac{\left(\frac{k_a}{k_d}\right)P}{1 + \left(\frac{k_a}{k_d}\right)P} \quad eq. (15)$$

Q , la quantità di vapore adsorbito per unità di massa è direttamente proporzionale a theta e si può esprimere come:

$$Q = Q_m \frac{\left(\frac{k_a}{k_d}\right)P}{1 + \left(\frac{k_a}{k_d}\right)P} = Q_m \frac{bP}{1 + bP} \quad eq. (16)$$

Con Q_m : capacità monostrato del vapore adsorbito sul solido.

Quando $bP \ll 1$ si ottiene una relazione lineare, per $bP \gg 1$ Q si avvicina a Q_m asintoticamente.

- Adsorbimento multistrato

L'adsorbimento multistrato come già precedentemente accennato, si valuta attraverso la teoria BET. Si considera la seguente equazione:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{C_x}{(1-x)[1 + (C-1)x]} \quad eq. (17)$$

Dove si ha:

- Q : quantità di vapore adsorbito
- $x = P/P_0$ con P pressione di equilibrio e P_0 pressione di saturazione alla temperatura del sistema
- C : costante legata alla differenza tra il calore di adsorbimento nel primo strato e il calore di liquefazione del vapore
- Q_m : la capacità monostrato del vapore adsorbito sul solido

La stessa equazione si può riscrivere come:

$$\frac{x}{Q(1-x)} = \frac{(C-1)x}{CQ_m} + \frac{1}{CQ_m} \quad eq. (18)$$

E' possibile ricavare graficamente da una retta (x vs $x/[Q(1-x)]$) i valori di C e Q_m per il range $0,05 < x < 0,30$. Al di fuori di questo range il modello BET non è più valido. In situazioni in cui sono presenti micropori, è possibile utilizzare una procedura specifica per determinare in modo inequivocabile l'intervallo BET lineare, il quale può essere spostato a pressioni relative inferiori. Dal valore di Q_m si può ricavare l'area specifica dalla correlazione:

$$a_s = \frac{Q_m L \sigma_m}{m} \quad eq. (19)$$

In cui:

- L : costante di Avogadro
- σ_m : l'area della sezione trasversale molecolare
- m : massa del campione

3.2.2 Isoterma di adsorbimento

Il sistema viene considerato costituito da tre zone: quella del solido, del gas e dello spazio di adsorbimento (lo strato adsorbente dove è contenuta la quantità adsorbita n_a). La valutazione di quest'ultima dipende dal volume (V_a) dello spazio di adsorbimento, spesso sconosciuto. Per risolvere questo problema, Gibbs propose di calcolare una quantità intermedia chiamata eccesso di superficie (n_σ). Per i gas, si assume che l'adsorbimento sia bidimensionale e avvenga su una superficie immaginaria chiamata superficie di divisione di Gibbs (GDS) che limita il volume disponibile per una fase gassosa omogenea (V_g). La differenza tra la quantità totale di adsorbente introdotto (n) e quella nella fase gassosa (n_g) costituisce l'eccesso di superficie (n_σ). Nel caso più semplice, quando la GDS coincide esattamente con la superficie adsorbente effettiva, n_a è calcolato dall'equazione [5]:

$$n_a = n_\sigma + C_g V_a \quad eq. (20)$$

La relazione tra la quantità adsorbita (n_a o n_σ) e la pressione di equilibrio del gas a temperatura costante è chiamata isoterma di adsorbimento. Il metodo per tracciare la pressione dipende dalla temperatura cui avviene il fenomeno in questione, a seconda che sia al di sotto o al di sopra della

temperatura critica dell'adsorbato. Se è inferiore al punto critico, di solito si utilizza la pressione relativa (p/p°), dove p è la pressione di equilibrio e p° è la pressione di saturazione del vapore alla temperatura di adsorbimento, al contrario se è superiore, dove non avviene condensazione e quindi non esiste una pressione di saturazione, si usa semplicemente la pressione di equilibrio (p).[3]

Per le *isoterme* si hanno sei morfologie diverse (Fig.15), a seconda del tipo di superficie e valgono le seguenti classificazioni [5]:

1. Tipo I:

- Descrizione: Solidi microporosi con superfici esterne relativamente piccole.
- Caratteristiche:
 - Concava rispetto all'asse p/p_0 .
 - L'adsorbimento si avvicina a un valore limite, governato dal volume accessibile dei micropori.
 - Uptake ripido a p/p_0 molto bassi a causa delle interazioni adsorbente-adsorbato potenziate nei micropori stretti.

Tipo I(a):

- Isotherme di tipo I caratterizzate da materiali microporosi.
- Larghezza dei micropori è inferiore a circa 1 nm.
- Predominanza di micropori stretti.

Tipo I(b):

- Isotherme di tipo I con distribuzioni di dimensioni dei pori più ampie.
- Larghezza dei micropori è fino a circa 2,5 nm, inclusi micropori più ampi e mesopori stretti.
- Distribuzione di dimensioni dei pori in un intervallo più ampio rispetto al tipo *I(a)*.

2. Tipo II:

- Descrizione: Materiali porosi con porosità interna.
- Caratteristiche:
 - Formazione di un monostrato seguito da adsorbimento multistrato.
 - Adsorbimento continuo fino alla saturazione ($p/p_0 = 1$).

3. Tipo III:

- Descrizione: Solidi non porosi o macroporosi.
- Caratteristiche:
 - Interazioni adsorbente-adsorbato relativamente deboli.
 - Quantità adsorbita rimane finita alla pressione di saturazione.

4. Tipo IV:

- Descrizione: Adsorbenti mesoporosi.
- Caratteristiche:
 - Adsorbimento monostrato-multistrato seguito dalla condensazione dei pori.
 - Plateau finale di saturazione.
 - Condensazione capillare e possibile isteresi (*Tipo IVa*) o completamente reversibile (*Tipo IVb*).

5. Tipo V:

- Descrizione: Adsorbenti microporosi e mesoporosi idrofobici.
- Caratteristiche:
 - Forma simile al *Tipo III* a bassi p/p_0 .

- Riempimento dei pori ad alti p/p_0 .
- 6. **Tipo VI:**
 - Descrizione: Adsorbimento strato per strato su superficie non porosa uniforme.
 - Caratteristiche:
 - Gradini rappresentativi dell'adsorbimento strato per strato.
 - Altezza del gradino rappresenta la capacità per ogni strato adsorbito.

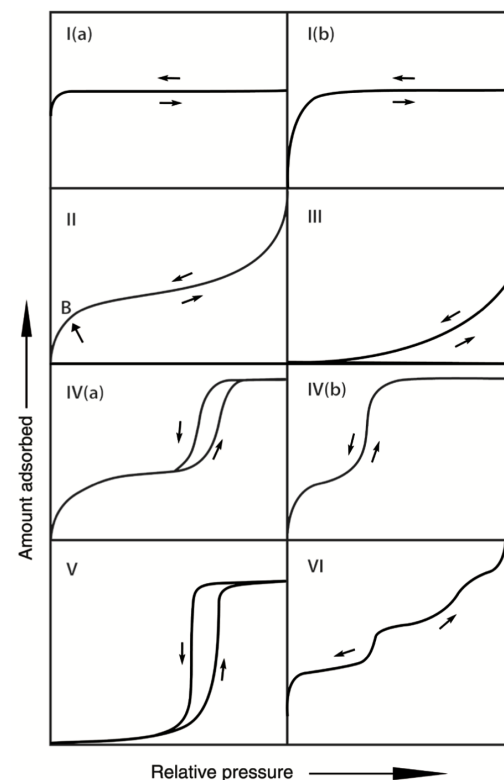


Figura 15 Classificazione isoterme di fisiadsorbimento [3]

3.2.3 Classificazione dei cicli di isteresi

Nell'ambito delle isoterme di adsorbimento fisico, osserviamo spesso la comparsa di loop di isteresi associati alla condensazione capillare, un fenomeno legato alla metastabilità dell'adsorbimento e agli

effetti di rete. Questi fenomeni sono particolarmente evidenti nei pori aperti, dove il ritardo nel processo di desorbimento porta a uno squilibrio termodinamico perché avviene tramite una transizione liquido-vapore reversibile. In strutture porose più complesse, come quelle con pori larghi accessibili solo tramite colli stretti, il percorso di desorbimento dipende da una serie di fattori, tra cui i blocchi dei pori. In queste circostanze, i pori si riempiono completamente durante l'adsorbimento e rimangono occupati durante il desorbimento, a meno che i colli stretti non si svuotino. In alcuni casi, la rete porosa può svuotarsi gradualmente raggiungendo una determinata pressione relativa. Un altro importante fenomeno è rappresentato dalla cavitazione, che si manifesta quando il diametro del collo di ingresso del poro è inferiore a una determinata dimensione critica. In queste circostanze, il processo di desorbimento coinvolge la successiva crescita spontanea di bolle di gas nel fluido condensato metastabile. La cavitazione è stata osservata in vari materiali porosi, anche se, a differenza dell'evaporazione controllata dai blocchi dei pori, non fornisce informazioni quantitative sulle dimensioni dei colli.

Per i loop di isteresi valgono le seguenti categorie [5]:

- **Tipo H1:** in materiali con una gamma limitata di mesopori uniformi, come le silici template e alcuni composti carboniosi ordinati. Caratterizzati da un loop stretto e ripido, sono segno di condensazione ritardata sul ramo di adsorbimento con minimi effetti di rete.
- **Tipo H2:** in strutture porose più complesse dove gli effetti di rete sono rilevanti. Gli **H2(a)** presentano un ramo di desorbimento ripido, tipico del blocco dei pori o dell'evaporazione indotta dalla cavitazione, mentre gli **H2(b)** sono associati a una distribuzione più ampia delle larghezze dei colli dei pori.
- **Tipo H3:** mostrano un ramo di adsorbimento simile a un'isoterma di tipo II e un limite inferiore del ramo di desorbimento in corrispondenza della cavitazione indotta. Sono tipici di aggregati non rigidi di particelle simili a piastre, come alcune argille.
- **Tipo H4:** combinano caratteristiche dei tipi I e II, con un assorbimento più marcato a bassi valori di p/p_0 , associato al riempimento dei micropori. Sono spesso presenti in cristalli aggregati di zeoliti e alcuni materiali carboniosi micro-mesoporosi.
- **Tipo H5:** sono associati a strutture mesoporose con pori sia aperti che parzialmente bloccati, come le silici template esagonali tappate. I tipi H3, H4 e H5 condividono una forte riduzione del ramo di desorbimento, osservabile in un intervallo ristretto di p/p_0 per il particolare adsorbimento e temperatura.

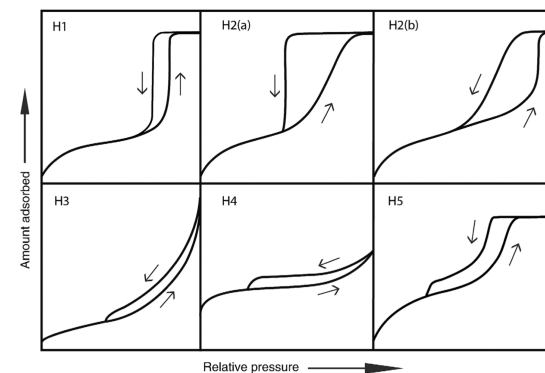


Figura 16 Classificazione dei loop di isteresi [3]

3.2.4 Porosimetria

Partendo dall'ipotesi per cui a pressione relativa uguale ad uno, tutti i pori sono riempiti dal gas, il volume totale di questi ultimi si può determinare tramite la seguente espressione:

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad eq. (21)$$

Dove:

- V_{liq} : volume di gas liquefatto nei pori
- V_{ads} : volume di gas adsorbito
- V_m : volume molare del liquido adsorbente
- P_a : pressione ambiente
- R : costante dei gas perfetti
- T : temperatura ambiente

3.2.5 NLDFT

Il modello BJH (Barrett-Joyner-Halenda), utilizzato tradizionalmente per determinare le distribuzioni di dimensioni dei pori nei materiali porosi, ha mostrato limitazioni significative quando si tratta di pori estremamente piccoli, con dimensioni inferiori a circa 7-8 nm. Ciò è diventato più evidente con i progressi nella sintesi di materiali con strutture microporose controllate e con l'aumento della precisione delle misurazioni di adsorbimento di gas. Per affrontare questa sfida, è stato sviluppato il modello NLDFT (Non-Local Density Function Theory). Esso rappresenta una soluzione unificata che si estende dalla regione microporosa a quella meso-macroporosa dei materiali. In termini scientifici, l'NLDFT è uno strumento computazionale utilizzato nella fisica dello stato solido per calcolare le proprietà fisiche da strutture molecolari e interazioni subatomiche. Nelle applicazioni di

adsorbimento di gas, l'NLDFT viene impiegato per predire la densità del fluido all'interno dei pori sotto le condizioni specifiche di misurazione. Questo modello tiene conto delle complesse interazioni tra la superficie del poro e le molecole di adsorbato, che spesso mostrano comportamenti non convenzionali in pori molto piccoli. L'implementazione pratica dell'NLDFT richiede sia lo sviluppo dei modelli stessi, che consiste nella creazione di una libreria di modelli in grado di rappresentare accuratamente i materiali incontrati, sia un rigoroso processo matematico per adattare il modello ai dati sperimentali. Questo metodo è particolarmente utile in situazioni in cui le misurazioni di porosità tradizionali basate sul volume non sono sufficienti, ad esempio quando si devono valutare pori chiusi. In conclusione, l'approccio è più sofisticato e offre un grado di accuratezza maggiore per la caratterizzazione dei materiali porosi, consentendo una migliore comprensione delle loro proprietà e una più efficace progettazione di applicazioni in una vasta gamma di settori scientifici e industriali.[5]

3.2.6 Degas

Prima di procedere con l'analisi dell'adsorbimento, è fondamentale eseguire un processo di degassaggio per eliminare tutte le specie adsorbite sulla superficie dell'adsorbente. Questo processo prevede l'esposizione della superficie a un grado di vuoto elevato, a temperature che arrivano anche oltre ai 100°C. Nel caso di materiali microporosi, è cruciale adottare pressioni estremamente basse, generalmente inferiori a 1 Pa. Sebbene il degassaggio sottovuoto sia il metodo preferito per i materiali microporosi, in alcuni casi può essere necessario pulire la superficie dei materiali non microporosi mediante il lavaggio con un gas inerte ad alta temperatura. Il monitoraggio del processo di degassamento può essere effettuato attraverso la misurazione delle variazioni di pressione del gas tramite vacuometri e, se possibile, tramite la registrazione delle variazioni di peso dell'adsorbente. Inoltre, è possibile ottenere ulteriori informazioni sull'effetto del degassaggio utilizzando il desorbimento programmato in temperatura, eventualmente associato all'analisi dei gas tramite spettrometria di massa. Tutte le condizioni utilizzate per il pretrattamento dell'adsorbente devono essere attentamente controllate e documentate, compresi il tempo e la temperatura di degassamento, la pressione residua e le condizioni di lavaggio con l'adsorbente stesso. Questi dettagli sono fondamentali per garantire la coerenza e l'affidabilità delle analisi successive. [3]

3.3 Spettroscopia ICP-MS

La spettroscopia ICP-MS, acronimo di Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, è una tecnica analitica avanzata utilizzata principalmente per determinare la concentrazione di elementi presenti in campioni liquidi o solidi con elevata sensibilità e precisione, riuscendo a stimare anche sostanze presenti in concentrazioni molto basse, nell'ordine dei ppm. Questa tecnica combina due metodologie: l'induzione di plasma accoppiato induttivamente (ICP) e la spettrometria di massa (MS).

3.3.1 Plasma ad accoppiamento induttivo

Il plasma è un gas ionizzato ad alto contenuto energetico, composto da ioni con carica positiva ed elettroni liberi. Il plasma utilizzato nella spettroscopia ICP-MS è generato attraverso l'induzione di un gas inerte, tipicamente argon, all'interno di tubi concentrici di quarzo raffreddati ad acqua che prendono il nome di torcia. L'energia applicata al gas argon induce una scarica elettrica, riscaldando

il gas fino a temperature estremamente elevate. Quando il gas argon raggiunge lo stato di plasma, gli elettroni degli atomi di argon vengono separati dai loro nuclei, creando una miscela di elettroni liberi, ioni argon positivi e altre specie ionizzate. Questo plasma altamente reattivo fornisce un ambiente ottimale per ionizzare a loro volta gli atomi del campione che viene introdotto tramite un sistema di nebulizzazione. La condizione per cui questo avviene è dovuta all'interazione fra una bobina in rame che riveste il sistema e un generatore di radiofrequenza che produce una corrente alternata che induce un campo elettromagnetico variabile. Se le collisioni sono sufficientemente energetiche si aziona un meccanismo a catena e si possono raggiungere temperature prossime ai 10000°C, consentendo agli elementi presenti nel campione di decomporci, atomizzarsi e ionizzarsi per effetto Joule (effetto di generazione di calore a seguito di un passaggio di corrente in un conduttore). [6]

La Fig. 17 mostra i gradi di ionizzazione dei vari elementi e si può notare come il Cu, metallo utilizzato come fase attiva nei MOF, abbia un grado di ionizzazione elevato, proprio per questo motivo si ha un'alta efficacia della tecnica per rilevarlo. [7]

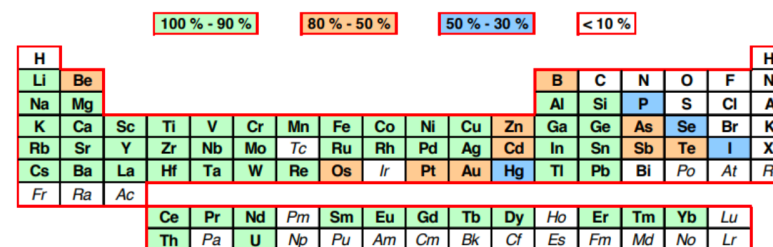


Figura 17 Grado di ionizzazione in percentuale degli elementi nel plasma ICP [7]

3.3.2 Strumentazione ICP-MS

Il sistema di introduzione del campione in un ICP-MS è cruciale per la trasformazione del campione liquido in una forma che possa essere analizzata dal plasma. Questo sistema comprende una pompa peristaltica, un nebulizzatore e la camera di nebulizzazione. Il nebulizzatore ha il compito di convertire il campione liquido in un aerosol fine, creando una sospensione di minuscole goccioline del campione. Questo aerosol viene poi immesso nella camera di nebulizzazione, dove avviene una separazione delle goccioline: quelle più grandi vengono eliminate mentre le più piccole, contenenti il campione desiderato, vengono trasportate nel plasma. Questo processo è essenziale per garantire che solo le particelle più fini raggiungano il plasma, ottimizzando così l'efficienza dell'analisi e migliorando la precisione e la sensibilità della misurazione. Poi, il sistema di estrazione raccoglie gli ioni che vengono portati ad un alto grado di vuoto essenziale per il funzionamento dello spettrometro di massa, riducendo le collisioni tra particelle e migliorando la precisione dell'analisi. L'analizzatore di massa separa gli ioni in base al loro rapporto massa/carica (m/z). Questi analizzatori (filtri di massa a quadrupolo) permettono un'identificazione analitica degli elementi presenti nel campione in tempi molto brevi. Il rilevatore è sensibile agli ioni separati dall'analizzatore di massa e converte il loro segnale in un altro segnale elettrico proporzionale alla concentrazione degli ioni presenti nel

campione. Il moltiplicatore di elettroni funziona amplificando il flusso di elettroni generati dal contatto degli ioni con una superficie di rilevamento, producendo un segnale di output che può essere misurato e utilizzato per determinare la quantità degli elementi presenti nel campione analizzato.[8]

Il sistema di ablazione laser permette l'introduzione diretta di campioni solidi nell'ICP-MS, utilizzando un raggio laser focalizzato per vaporizzare e trasportare piccole quantità di materiale solido nella fase gassosa per l'analisi.[6] Una schematizzazione dello strumento è riportata in Fig.18.

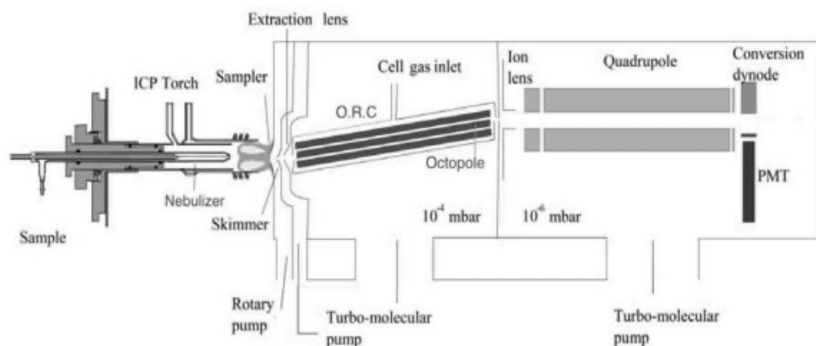


Figura 18 Strumento ICP-MS [8]

3.4 Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica analitica utilizzata per studiare la variazione della massa di un campione in funzione della temperatura o del tempo sotto condizioni controllate. Questa tecnica è ampiamente impiegata in vari settori scientifici e industriali per comprendere i processi di decomposizione termica, la composizione dei materiali, la purezza dei composti e altre caratteristiche termiche dei campioni. Nel dettaglio, durante un esperimento di TGA, il campione viene riscaldato gradualmente o in modo programmato mentre la sua massa viene continuamente monitorata da una bilancia di precisione, chiamata bilancia termica. Si possono effettuare misurazioni sia in funzione della temperatura, sia del tempo. La variazione di massa del campione è indicativa di cambiamenti fisici o chimici che avvengono a seguito dell'applicazione del calore. [9]

La strumentazione per questa caratterizzazione prevede l'uso di una bilancia analitica a cristallo di quarzo, posizionata all'interno della fornace di combustione. La combustione avviene in un flusso costante di gas per rimuovere i prodotti gassosi decomposti e prevenire la condensazione del vapore acqueo sulle pareti dello strumento. Le variazioni di massa, sia di perdita che di guadagno, sono il risultato di reazioni fisiche che si verificano durante l'analisi. Ad esempio, l'essiccazione può essere osservata direttamente come un rapido calo iniziale durante il riscaldamento. Altre reazioni fisiche possono includere adsorbimento, desorbimento, cristallizzazione, fusione, vaporizzazione e sublimazione. Per quanto riguarda le reazioni chimiche, la riduzione, la decomposizione,

l'ossidazione e la disidratazione, insieme al chemiadsorbimento, possono indurre variazioni di massa significative. La TGA utilizza queste misurazioni precise per studiare la cinetica e le proprietà termiche dei campioni, fornendo dati essenziali per la caratterizzazione dei materiali e la comprensione dei loro comportamenti sotto differenti condizioni termiche. [10] In Fig.19 si riportano le possibili curve di classificazione relative alla perdita di peso.

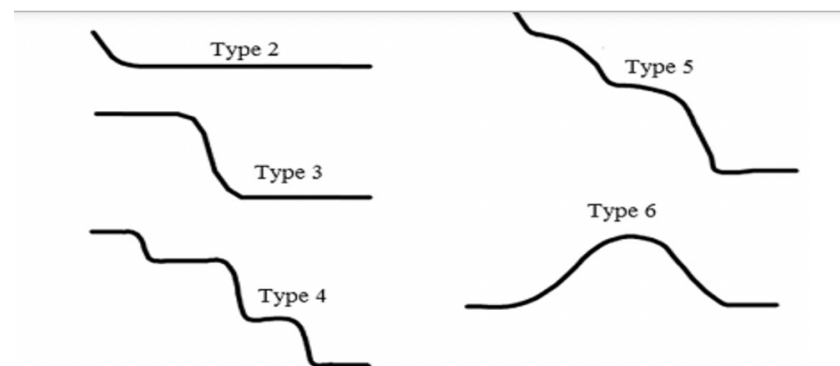


Figura 19 Classificazione delle tipologie di curve della perdita di peso

- o TIPO 1: è associabile ad un'alta stabilità termica poiché non si hanno variazioni di peso
- o TIPO 2: è associabile all'evaporazione di composti volatili associati al materiale, in quanto si ha un'unica riduzione di peso, in seguito alla quale il peso rimane costante
- o TIPO 3: si ha una perdita di peso a singolo stadio
- o TIPO 4: si hanno multipli stadi di perdita di peso
- o TIPO 5: relativo a reazioni di ossidazione all'interfaccia
- o TIPO 6: Questa tipologia di curva può essere osservata quando ci sono multiple reazioni che avvengono al variare della temperatura. L'aumento di peso è causato dalla reazione di ossidazione superficiale, mentre la diminuzione di peso successiva corrisponde al processo di decomposizione dei prodotti di reazione.

Questa tecnica è utile per determinare la stabilità termica dei MOF e per stimare il volume dei pori accessibile. [11]

3.5 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

La microscopia elettronica a scansione (SEM, Scanning Electron Microscopy) è una tecnica avanzata di caratterizzazione dei materiali che utilizza un fascio di elettroni per produrre immagini ad alta risoluzione della superficie di campioni solidi.

3.5.1 Microscopio SEM

Il sistema SEM è composto da diverse componenti chiave [12]:

1. **Sorgente di elettroni (Electron Gun):** Genera elettroni ad alta energia (da 100 a 30.000 eV) utilizzando una sorgente termica.
2. **Colonna elettromagnetica:** Dirige gli elettroni attraverso due o più lenti elettromagnetiche per focalizzare il fascio elettronico.
3. **Sistema di deflessione:** Utilizza bobine di scansione per far muovere il fascio di elettroni in modo da scandire il campione punto per punto, formando un *raster* rettangolare (cioè uno schema delle linee di scansione) sulla sua superficie.
4. **Rivelatore di elettroni:** Rileva gli elettroni secondari (SE) e gli elettroni retro diffusi (BSE) emessi dal campione a seguito dell'interazione con il fascio elettronico. Questi segnali sono fondamentali per la formazione dell'immagine.
5. **Camera del campione:** Contiene il campione da esaminare, permettendo l'interazione con il fascio di elettroni.
6. **Sistema informatico:** Consiste in uno schermo di visualizzazione per mostrare le immagini scansionate e una tastiera per controllare il fascio di elettroni e regolare i parametri di scansione.

3.5.2 Principi di funzionamento

Il funzionamento del SEM prevede l'accelerazione degli elettroni attraverso la colonna elettromagnetica, focalizzando il fascio elettronico su un punto molto piccolo (inferiore a 10 nm). Gli elettroni interagiscono con il campione, generando segnali SE e BSE che sono raccolti dal rivelatore. L'immagine del campione si forma attraverso il movimento delle bobine di scansione, che scandiscono l'intera area del campione a seconda dell'ingrandimento desiderato. La qualità e il tipo di informazioni ottenute dipendono dalla tensione di accelerazione degli elettroni: tensioni più basse (inferiori a 5 kV) forniscono dettagli superficiali, mentre tensioni più alte (15-30 kV) permettono di vedere anche la struttura interna del campione. Infine, l'immagine ottenuta può fornire anche dettagli tridimensionali della superficie del campione, influenzata dall'angolo di inclinazione della sua superficie, che modifica la quantità di segnali SE e BSE rilevati. [12]

Il SEM rappresenta quindi uno strumento essenziale per l'analisi dettagliata della morfologia e della topografia di materiali a scala micro e nanometrica, fornendo una vista dettagliata migliore della microscopia ottica.

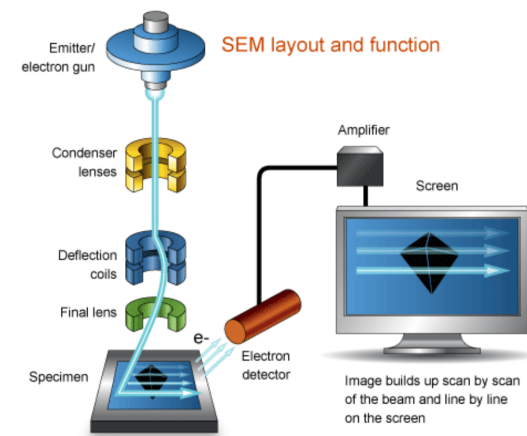


Figura 20 Componenti del microscopio a scansione elettronica [13]

3.6 Spettroscopia a trasformata di Fourier (FTIR)

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) è una tecnica analitica potente utilizzata per identificare e caratterizzare i materiali attraverso l'analisi delle loro vibrazioni molecolari. In questa tecnica, la radiazione infrarossa viene fatta passare attraverso un campione, e alcune delle frequenze di radiazione vengono assorbite dal campione stesso. La caratteristica distintiva della FTIR risiede nell'uso della trasformata di Fourier, un processo matematico che trasforma il segnale del tempo nel dominio della frequenza. Questo permette di ottenere uno spettro dettagliato, mostrando le frequenze di assorbimento caratteristiche dei vari legami chimici presenti nel campione.

La spettroscopia infrarossa esplora le vibrazioni molecolari, associando i gruppi funzionali a bande di assorbimento IR caratteristiche, corrispondenti alle vibrazioni fondamentali. Le molecole con N atomi hanno 3N-6 vibrazioni fondamentali o modi normali, se c'è un cambiamento nel momento di dipolo durante la vibrazione. Le vibrazioni simmetriche non vengono rilevate, mentre quelle asimmetriche sì, permettendo di esaminare quasi tutti i gruppi chimici in un campione, inclusi amminoacidi e molecole d'acqua. Forti assorbimenti IR sono osservati per gruppi con un dipolo permanente, come i gruppi carbonilici. Nella regione del medio infrarosso ($4,000\text{--}1,000\text{ cm}^{-1}$), si osservano principalmente due tipi di vibrazioni: stretching (variazioni della lunghezza del legame) e bending (variazioni degli angoli del legame). Si può usare un oscillatore armonico per modellare le vibrazioni di stretching. (vedi eq.22 e Fig.21). Le frequenze di vibrazione dipendono dalla forza del legame, con frequenze più alte per i legami tripli o doppi rispetto ai legami singoli. La sensibilità della spettroscopia IR permette di rilevare cambiamenti minimi nella lunghezza del legame, come quelli indotti dalla formazione di legami a idrogeno, che causano uno spostamento verso il basso delle frequenze di vibrazione.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} \quad \text{eq. (22)}$$

Dove:

- ν : frequenza di vibrazione (cm^{-1})
- c : velocità della luce
- k : forza di legame
- m_1, m_2 : massa degli atomi



Figura 21 Due atomi assimilabili ad un oscillatore armonico [14]

Le frequenze di vibrazione dipendono anche dalla massa degli atomi coinvolti, rendendo possibile alterarle specificamente mediante etichettatura isotopica. L'etichettatura isotopica è una tecnica in cui specifici atomi in una molecola vengono sostituiti con isotopi, che sono varianti degli stessi elementi con un diverso numero di neutroni. Questa tecnica non cambia la struttura chimica della molecola, ma altera le sue proprietà fisiche, come le frequenze di vibrazione. In spettroscopia FTIR, l'etichettatura isotopica aiuta a identificare e analizzare specifici gruppi chimici all'interno di molecole complesse, facilitando lo studio dei cambiamenti strutturali e delle interazioni chimiche. In sintesi, le frequenze di vibrazione di un gruppo chimico si trovano in regioni specifiche che dipendono dagli atomi coinvolti e dal tipo di legami chimici. Per stabilire una chiara relazione tra la frequenza del modo infrarosso e le proprietà strutturali di un dato residuo, è necessario eseguire un'analisi IR dettagliata su composti che fungono da modello e/o utilizzare approcci di chimica teorica per analizzare i risultati sperimentali.

[1] D. L. Dorset, "X-ray Diffraction: A Practical Approach," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 4, no. 5, 1998, doi: 10.1017/S143192769800049X.

[2] N. BROLL, "Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X," *Techniques d'analyse*, 1996, doi: 10.51257/a-v2-p1080.

[2] S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *Journal of the American Chemical Society*, 1938.

[3] Thommes, Matthias, Kaneko, Katsumi, Neimark, Alexander V., Olivier, James P., Rodriguez-Reinoso, Francisco, Rouquerol, Jean and Sing, Kenneth S.W. "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, no. 9-10, 2015, pp. 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

[4] <https://www.micromeritics.com/particle-testing/analytical-testing/surface-area/>

[5] United states. Micromeritics Instrument Corporation. *The Definitive Guide to Porosity Characterization, Exploring Theory, Techniques and Practice for Industrial Application*. 4356 Communications Drive Norcross, GA 30093 US, 2013.

[6] S. C. Wilschefski and M. R. Baxter, "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects," *Clinical Biochemist Reviews*, vol. 40, no. 3, 2019, doi: 10.33176/AACB-19-00024.

[7] R. S. Houk, "Mass Spectrometry of Inductively Coupled Plasmas," *Anal Chem*, vol. 58, no. 1, 1986, doi: 10.1021/ac00292a003.

[8] S. E. O'Brien, B. W. Acon, S. F. Boulyga, J. S. Becker, H. J. Dietze, and A. Montaser, "Reduction of molecular ion interferences with hexapole collision cell in direct injection nebulization-inductively coupled plasma mass spectrometry," *J Anal At Spectrom*, vol. 18, no. 3, 2003, doi: 10.1039/b209047n.

[9] Loganathan, Sravanthi, et al. "Thermogravimetric analysis for characterization of nanomaterials." *Thermal and rheological measurement techniques for nanomaterials characterization*. Elsevier, 2017. 67-108.

[10] Minkiewicz, Justyna. *Solvothral stability studies of porous inorganic and metal-organic materials*. Diss. Cardiff University, 2021.

[11] Howarth, Ashlee J., et al. "Best practices for the synthesis, activation, and characterization of metal-organic frameworks." *Chemistry of Materials* 29.1 (2017): 26-39.

[12] Mohammed, Azad, and Avin Abdullah. "Scanning electron microscopy (SEM): A review." *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*. Vol. 2018. 2018.

[13] Australian Microscopy and Microanalysis Research Facility, "My Scope-training for advanced research" <http://www.ammrf.org.au/myscope/sem/background/> Accessed online on 3-5-2018.

[14] Berthomieu, C., Hienerwadel, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynth Res* 101, 157–170 (2009). <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>

Capitolo 4: Lavoro Sperimentale

4.1. Introduzione

In questa parte sperimentale, ci concentreremo sulla sintesi e caratterizzazione di Zr-MOF, con particolare attenzione all'integrazione di una fase attiva di rame necessaria per l'attività catalitica desiderata. Il metodo utilizzato prevede come tecnica di sintesi quella "one-pot" per l'introduzione di diverse concentrazioni di Cu, al fine di valutare le conseguenze dirette sulle proprietà chimiche e fisiche dei materiali sintetizzati. La caratterizzazione verrà effettuata utilizzando una serie di tecniche analitiche avanzate come isoterme di adsorbimento/desorbimento, TGA (Analisi termogravimetrica), SEM (Microscopia Elettronica a Scansione), XRD (Diffrazione a Raggi X), FTIR (Spettroscopia Infrarossa a trasformata di Fourier) e ICP-MS (Spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente).

L'obiettivo di questa parte sperimentale è fornire una valutazione delle diverse strategie di sintesi e delle loro influenze sulle proprietà chimico-fisiche, mentre le prestazioni catalitiche dei materiali sviluppati verranno verificate nel capitolo successivo.

4.2 Protocolli di sintesi

4.2.1 Procedura di sintesi MOF-808

In questo paragrafo sarà descritto il protocollo di base per la produzione di MOF-808; per tutte le altre tipologie di campione si descrivono solo i passaggi che si discostano da questa procedura presa come riferimento.

- Sintesi

I due principali reagenti, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e BTC (acido 1,3,5-benzentricarbossilico), vengono rispettivamente solubilizzati in 20 mL di DMF (N,N dimetilformammide). In dettaglio, il BTC viene inserito in una falcon chiusa e sonicato per 10 minuti, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ viene posto in un becher con un agitatore magnetico e sottoposto a stirring dino a completa dissoluzione. Per il controllo del giusto grado di cristallizzazione è necessario l'utilizzo di un modulatore, in particolare vengono aggiunti 37mL di acido formico nel becher. Dopo 10 minuti di stirring, si procede con l'aggiunta della soluzione contenente BTC tramite un metodo 'goccia a goccia.' Dopo un'ulteriore fase di stirring si trasferisce tutto in una bottiglia di teflon, per il successivo trattamento termico in stufa a 110°C per 24 ore.

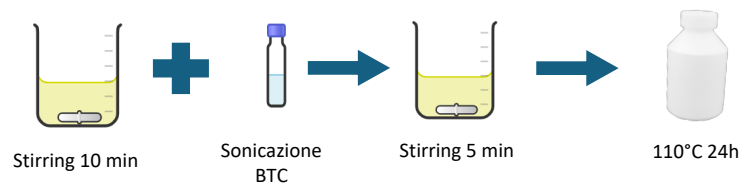


Figura 22 Schema della procedura di sintesi per MOF-808

- Filtrazione e lavaggi

A seguito del trattamento termico il campione viene raffreddato a temperatura ambiente prima di procedere con la centrifugazione. Il contenuto della bomba idrotermale viene diviso equamente in due falcon, le quali vengono poi centrifugate e sottoposte a 10000 RPM a 17°C per 10 minuti. Dopo questo passaggio, il materiale di interesse si sedimenta e viene separato dal surnatante. Per ridisperdere il pellet ottenuto post-centrifuga, si aggiungono altri 10mL di DMF. Le fasi successive prevedono il lavaggio tramite filtrazione in vuoto. (vedi schema in *fig.23*). Durante questo step i solventi utilizzati sono metanolo ed acetone (vedi *tab.2*) Il filtro utilizzato è di tipo 'Anodisc 47' (0,2 µm, 47mm).

Tabella 2 Quantità di solventi usate nella fase di lavaggio

Lavaggi		Metanolo	Acetone
Primo lavaggio	[ml]	80	-
Secondo lavaggio	[ml]	-	80

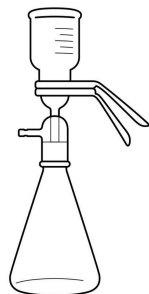


Figura 23 Sistema di filtrazione a vuoto per laboratorio

- Essiccamento

La polvere umida ottenuta dalla filtrazione viene raccolta in una piastra Petri e sottoposta a due trattamenti termici, al fine di allontanare i solventi residui. Un primo trattamento a 100°C per 4 ore permette di ottenere una polvere essiccata che viene macinata e riportata ad 80°C per ulteriori 2 ore. (*Tab.3*). Al termine di questa procedura il campione pronto viene collezionato ed è pronto per la caratterizzazione.

Tabella 3 Trattamenti termici post-post sintesi di MOF-808

Trattamenti termici	T [°C]	Tempo [h]
Primo trattamento	100	4
Secondo trattamento	80	2

4.2.2 Procedura di sintesi di campioni Cu-MOF

La sintesi dei Cu-MOF-808 segue la procedura precedentemente descritta con delle leggere modifiche.

La presenza del modulatore modifica l'arrangiamento strutturale complessivo delle strutture metallorganiche influenzando la formazione dei cristalli. Sono state condotte delle prove preliminari verificando il corretto ordine di aggiunta del precursore del rame e del modulatore una volta che il sale di zirconio è completamente disciolto. Quando il modulatore è aggiunto prima del sale di rame, si osserva visivamente un cambio di colore tipico alla presenza del rame (*fig.24*). Quando viene invece, aggiunto prima il sale di rame e poi il modulatore, si osserva uno step intermedio di complessazione tra il sale di zirconio ed il sale di rame, che danno luogo ad un colore giallo acceso, che a seguito dell'aggiunta del modulatore vira all'azzurro (*fig.25*). Per favorire l'introduzione del rame all'interno dei cluster di zirconia si è quindi deciso di procedure utilizzando questa seconda strategia.



Figura 24 Campione Cu5%-MOF, soluzione con acetato di rame prima e dopo l'inserimento del modulatore

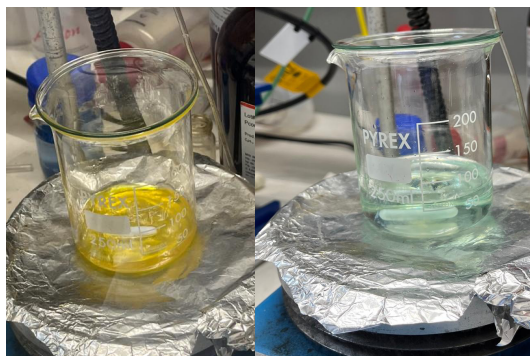


Figura 25 Campione Cu10%-MOF, soluzione con acetato di rame prima e dopo l'inserimento del modulatore

Per chiarezza, la procedura modificata è schematizzata in *fig.22*.

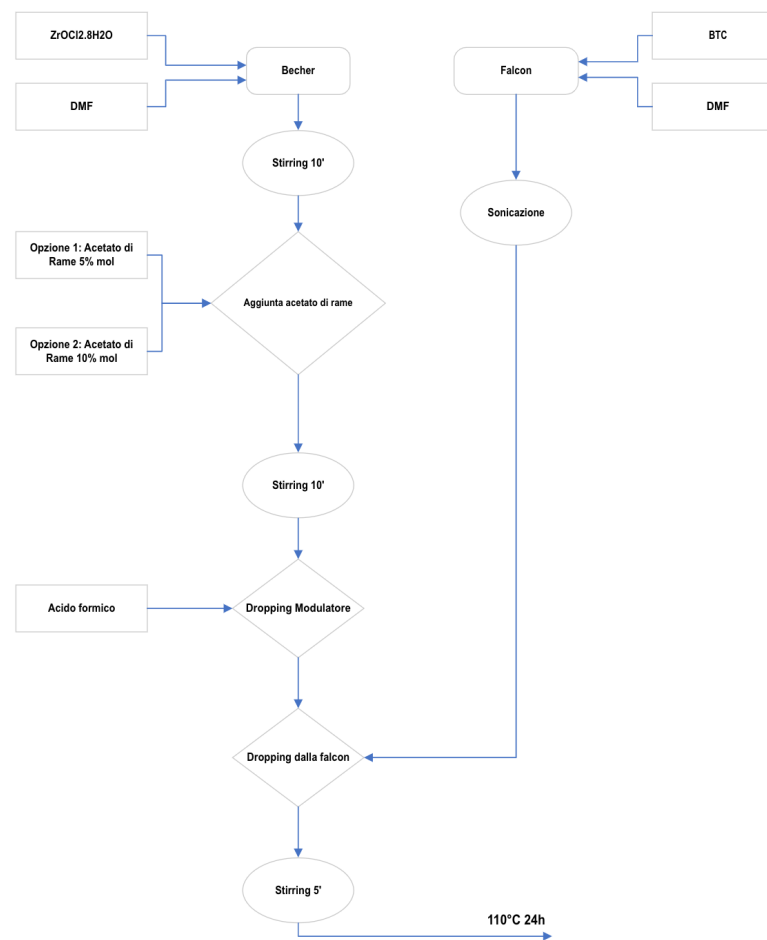


Figura 26 Schematizzazione della reazione per campioni tipologia Cu-MOF

La procedura prosegue poi come già descritta per il MOF-808. Dopo il trattamento in stufa a 80°C si ottiene per tutti i campioni una polvere di colore bianco. In *tab.4* si riassumono le quantità utilizzate per la sintesi.

Tabella 4 Diverse strategie di sintesi con le rispettive quantità di prodotti chimici utilizzati

	MOF-808	Cu5%-MOF	Cu10%-MOF
Mol Ratio Zr/BTC	1:1	1:1	1:1
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O [g]	0,600	0,600	0,600
DMF [ml]	20	20	20
BTC [g]	0,394	0,394	0,394
DMF [ml]	20	20	20
Acido Formico [ml]	37	37	37
Acetato di Rame [g]	-	0,018	0,036

Di seguito vengono riportare le specifiche commerciali dei prodotti chimici utilizzati (*tab.5*).

Tabella 5 Prodotti chimici utilizzati durante la sintesi dei campioni

Prodotto	CAS	Produttore
DMF	68-12-2	Sigma-Aldrich,99.8%
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	13520-92-8	Alfa Aesar,99.9%
BTC	554-95-0	Sigma Aldrich,95%
Formic Acid	64-18-6	Sigma Aldrich, >95%
Methanol	67-56-1	Merck KGaA
Acetone	67-64-1	Sigma Aldrich, ultrapuro

4.3 Campione MOF-808 ottimizzato

Il punto di partenza di questo lavoro di tesi ha previsto l’ottimizzazione della sintesi del MOF-808 È stato verificato che un aumento di pressione durante la fase solvo-termale influisce sulle proprietà tessiturali del materiale finale.Nel nostro caso la pressione è stata variata modificando il volume della bomba idrotermale utilizzata, ma mantenendo costanti i volumi di reagenti utilizzati. Passando dall’utilizzo di una bomba idrotermale con un volume di140 mL ad una con un volume di 100 mL si è infatti osservato un incremento del valore di area superficiale e del volume dei micropori (vedi *tab.6*).

Tabella 6 Confronto relativo ai dati BET di due campioni sintetizzati in contenitori di Teflon a diversa capienza

Campione	Area BET [m ² /g]	Area Langmuir [m ² /g]	Area micropori [m ² /g]	Volume micropori [cm ³ /g]	Volume tot. pori [cm ³ /g]	Area sup.esterna [m ² /g]
MOF-808 140ml	1317	1582	1083,123	0,434	0,66@ 0,92(p/p ⁰)	234
MOF-808 100ml	1799	2144	1547,863	0,620	0,81@ 0,92(p/p ⁰)	251

Tutte le sintesi condotte hanno quindi previsto l’utilizzo di bombe dal volume di 100 mL.

4.4 Morfologia e caratterizzazione delle proprietà tessiturali

4.2.1 XRD

I pattern di diffrazione a raggi X su polveri (XRPD) sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro *X’Pert Phillips* con radiazione Cu K α (1,541874 Å) e un rivelatore PIXcel 1D. La scansione è stata effettuata in un range di 2 θ da 2° a 50°. Questo intervallo include le principali riflessioni cristallografiche del materiale, permettendo una caratterizzazione completa delle sue proprietà strutturali.

Questa prima caratterizzazione sui campioni permette di valutare la fase cristallina che si è formata. Zhou et al. riportano dei picchi principali corrispondenti per il MOF-808, che risultano presenti anche nella nostra analisi. Tali picchi sono a 4,2°, 8,24°, 8,66°, 9,98° e 10,9° che corrispondono rispettivamente ai piani cristallini indicati dai seguenti indici di Miller in (111), (311), (222), (400) e (331),*fig.27*. [1]

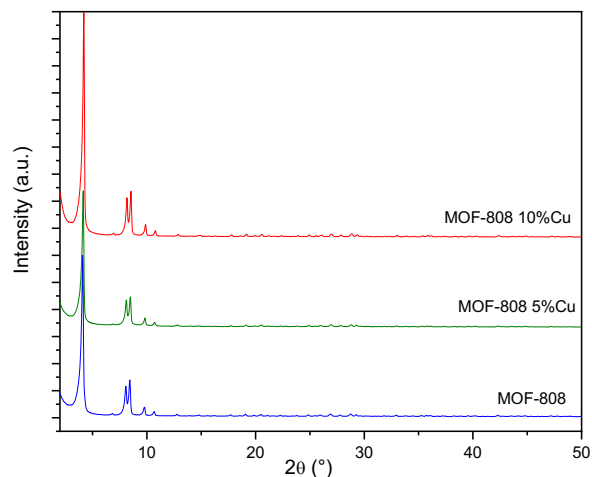


Figura 27 Diffattogrammi dei vari campioni MOF, senza Cu, 5%Cu, 10%Cu

Osservando la figura precedente, si può apprezzare come ogni campione rispetti il pattern previsto, ciò significa che anche con l'aggiunta del rame si mantiene la fase cristallina tipica del MOF-808. Questo implica che la presenza del rame non introduce nuove fasi cristalline visibili nel diffattogramma, né altera significativamente l'intensità o la posizione dei picchi caratteristici del MOF-808. Per analizzare meglio le caratteristiche dei campioni, si procede all'elaborazione dei dati per estrapolare la dimensione dei cristalliti, come riportato in *tab.7*.

La tabella presentata riporta le dimensioni medie dei cristalliti per i tre diversi materiali ottenuti, calcolata tramite l'equazione di Scherrer. I valori indicati sono il risultato della media di più prove effettuate (*). In particolare:

- Il MOF-808 presenta una dimensione media dei cristalliti di 30,71 nm.
- Il Cu5%-MOF, ovvero un MOF contenente il 5% di rame, mostra una dimensione leggermente superiore di 33,05 nm.
- Il Cu10%-MOF, con il 10% di rame, ha la dimensione media più grande tra i tre, con 37,72 nm.

Questi dati indicano che l'inclusione di rame nel MOF porta ad un aumento della dimensione dei cristalliti, che è progressivo con l'aumento della percentuale di rame. Questo potrebbe essere dovuto a vari fattori, tra cui la diversa nucleazione e crescita dei cristalli in presenza di rame.

Tabella 7 Dimensione dei cristalliti dall'equazione di Scherrer

	MOF-808	Cu5%-MOF	Cu10%-MOF
Dimensione cristalliti [nm]	30,71*	33,05*	37,72*

4.4.2 ICP-MS

Per determinare la composizione effettiva dei catalizzatori preparati è stata applicata l'analisi di spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) (ICAPQ Thermo Scientific). In primo luogo, 3 mg di campioni sono stati sciolti in 0,5 ml di soluzione 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sotto agitazione per una notte e poi acidificati con 2 ml di HNO_3 al 69%. La soluzione è stata diluita a 25 ml in un matraccio volumetrico con il 3% di HNO_3 . [2]

I risultati sui campioni Cu-MOF contenenti rame dimostrano che la procedura di sintesi adottata ha permesso effettivamente l'introduzione di rame all'interno del MOF-808. Il campione Cu5%-MOF rivela una concentrazione di circa lo 0,42 % in peso, indicando una presenza relativamente bassa del metallo all'interno della struttura del materiale, mentre il campione Cu10%-MOF ne contiene circa l'1,5% in peso, evidenziando un aumento significativo rispetto all'altra tipologia di campione, come riportato in *tab.8*.

Tabella 8 Analisi ICP-MS

Campione	Zr [%wt] Attacco basico	Cu [%wt] Attacco basico	Cu/CuZrO2 [%wt] Nominale	Cu/CuZrO2 [%wt] ICP	Cu/MOF-808 Stech. [%wt] ICP	Cu/MOF-808 Calcolato [%wt] ICP
Cu5%-MOF	14,49	0,14	2,6	0,7	0,39	0,42
Cu10%MOF	19,91	0,68	5,4	2,5	1,37	1,5

Il metodo adottato sembra quindi avere una buona efficienza, infatti in letteratura si riportano altre tecniche come quella adottata da *Zhu et al.* Effettuano uno scambio ionico per cui si ottengono valori simili di contenuto di rame da analisi ICP al Cu10%-MOF ma si utilizzano MOF/Precursore Cu quasi in un rapporto 1:1, determinando una grossa perdita di rame in fase di sintesi. [3]

4.4.3 SEM

I campioni sono stati dapprima dispersi in acetone e poi depositati su un wafer di silicio. Una volta asciutto il wafer di supporto è stato poi montato sul portacampione SEM per l'analisi senza necessità di metallizzazione. È stato utilizzato Merlin FESEM instrument (Carl-Zeiss AG, Oberkochen, Germany). Il campione non è stato metallizzato. Queste analisi sono state condotte solo su campione MOF-808. Ad elevato ingrandimento nell'ordine dei micrometri, si può apprezzare la tipica struttura tetragonale con superfici non perfettamente regolari, vedi *fig.28*.

La dimensione delle nanoparticelle di MOF risulta dipendente dalla concentrazione di modulatore utilizzato, come riportato in letteratura dove si osserva una variabilità dagli 850 nm fino ai 35 nm. [4]

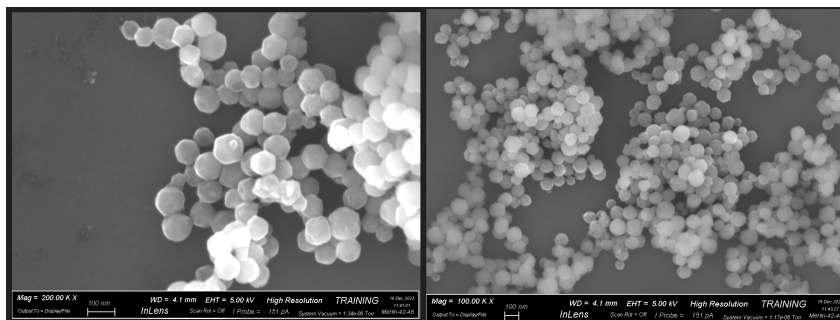


Figura 28 Micrografie di campione MOF-808

Dalle analisi SEM è evidente che le particelle di MOF-808 sintetizzate, utilizzando le quantità sopra riportate, permettono di ottenere nanoparticelle, con una distribuzione media delle dimensioni di circa 80 nm. Pertanto, emerge che i risultati sono coerenti con la letteratura. Questo risultato suggerisce l'efficienza del metodo adottato per la produzione di nanostrutture.

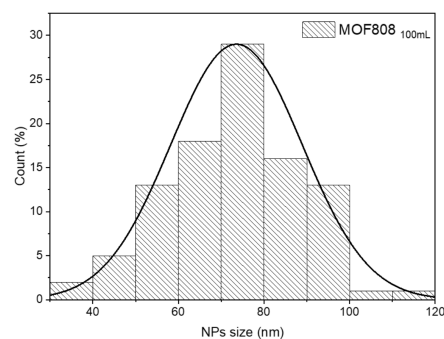


Figura 29 Distribuzione granulometrica da SEM

4.4.4 BET (Adsorbimento di N₂)

Tramite questo tipo di caratterizzazione si raccolgono dati sulle proprietà tessiturali dei materiali utilizzando lo strumento ASAP 2020. Il campione (50-80 mg) viene inserito in una buretta da 9 mm, con una barra di vetro per ridurre il vuoto, e viene sottoposto ad adsorbimento di azoto a una temperatura di 77 K. Questa condizione operativa viene mantenuta costante grazie a un 'dewar' riempito con azoto liquido, fondamentale per assicurare un adsorbimento stabile delle molecole di azoto sul campione. All'interno del macchinario vi sono due postazioni: la prima utile per il processo di degassaggio e la seconda adibita alle vere e proprie analisi. Per eliminare i contaminanti si effettua un degas su tutti i campioni e si è scelto come parametro di temperatura 110°C per 3 ore, con una rampa termica di 5°C/min. Successivamente, il campione viene ripeso poiché potrebbe aver perso peso e spostato nella postazione per l'effettiva caratterizzazione.

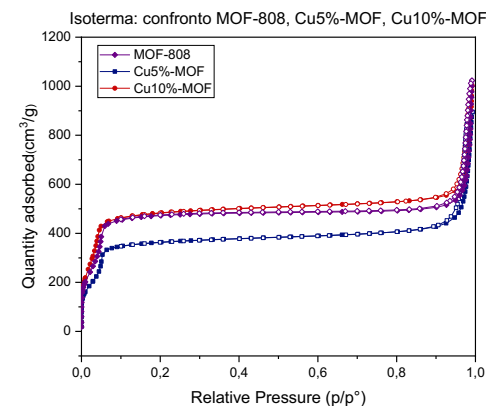


Figura 30 Confronto isoterme campioni MOF

Le isoterme di adsorbimento dei campioni analizzati mostrano una combinazione di caratteristiche tipiche delle isoterme di tipo I e IV, indicando la presenza di micropori e mesopori. La curva evidenzia diverse fasi di adsorbimento: una fase iniziale per il riempimento di ultramicropori (< 0,7 nm), seguita dal riempimento di supermicropori (0,7-2 nm), concomitante con un cambiamento nella pendenza. L'andamento dell'isteresi, visibile per valori di pressioni relative superiori a $p/p^0 = 0,9$, insieme alla rapida risalita finale del grafico, suggerisce un comportamento simile a un'isoterma di tipo III, indicando interazioni deboli tra il MOF e il gas adsorbito. Inoltre, l'aggiunta di rame nel MOF Cu-10% mostra un leggero aumento nella capacità di adsorbimento di N₂, mentre con il 5% di Cu si osserva una diminuzione. Questa tendenza è coerente con le variazioni dell'area superficiale dei materiali (vedi tab.9): costante per MOF-808 e Cu10%MOF, ma ridotta per Cu5%-MOF. Le

similitudini nelle forme delle curve indicano che i pori nei vari materiali possiedono connettività e tipologia simile.

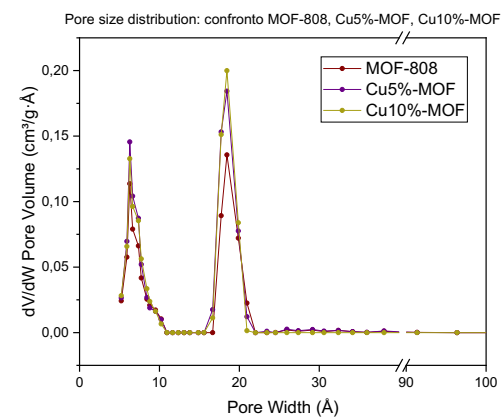


Figura 31 Distribuzione dimensionale dei pori, confronto fra i vari campioni MOF

In accordo con i dati di letteratura, tutti i campioni riportano il picco principale a 18,4 Å, caratteristico del MOF-808 che corrisponde alla grande gabbia a forma adamantina. A 6,3 Å tutti i campioni presentano un picco che corrisponde alla gabbia tetraedrica. Dalla modellazione ipotizzata, risulta che la dimensione di questa gabbia dovrebbe essere di 4,8Å ma sperimentalmente si registra una dimensione intorno 6-7 Å.

In *tab.9* sono elencati alcuni dei dati derivanti da questa caratterizzazione: le aree risultanti mostrano valori molto elevati nonostante l’incorporazione del rame, confermando l’efficacia della strategia di sintesi utilizzata.

Tabella 9 Principali dati da analisi BET

Campione	Area BET [m²/g]	Area Langmuir [m²/g]	Area micropori [m²/g]	Volume micropori [cm³/g]	Volume tot. pori [cm³/g]	Area sup. esterna [m²/g]
MOF-808	1799	2144	1547,863	0,620	0,813@ 0,92(p/p ⁰)	251
Cu5%-MOF	1469	1650	897,395	0,368	0,670@ 0,90(p/p ⁰)	312
Cu10%-MOF	1868	2198	1476,695	0,575	0,870@ 0,93(p/p ⁰)	392

Si noti che per il volume totale dei pori si prende il punto precedente all’isteresi ($P/P^0 \sim 0,9$) perché il modello non è adeguato in caso di condensazione capillare.

4.4.5 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier

Lo spettro ATR è stato acquisito in un intervallo di numero d’onda che va da 600-4000cm⁻¹ utilizzando uno spettrometro Nicolet iS50 (Thermo Fisher scientific, USA)

Prima di effettuare la spettroscopia a infrarossi è stato necessario operare un degassaggio di 3 ore in vuoto, per evitare che contaminanti o umidità adsorbita comparissero nel segnale registrato, rendendo meno precisa la caratterizzazione.

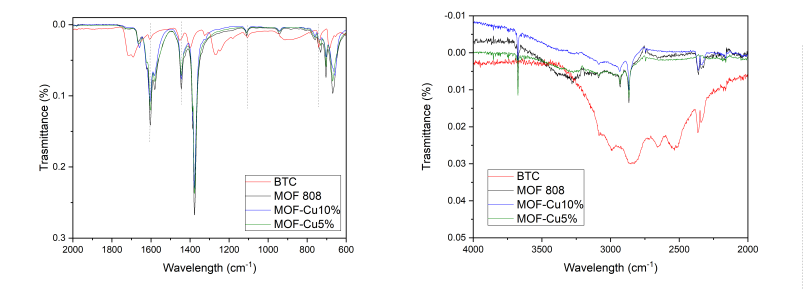


Figura 32 FTIR dei campioni MOF-808, Cu5%-MOF e Cu10%-MOF, figura A wavelength 2000-600 cm⁻¹, figura B wavelength 4000-2000 cm⁻¹

Uno degli obiettivi principali della caratterizzazione spettroscopica dei MOF è verificare il successo della sintesi e la purezza di fase del materiale. Infatti, i composti residui, come il DMF o i leganti non reagiti, sono facilmente rilevabili. Questa tecnica è utile anche per identificare impurità e prodotti secondari. Gli spettri dei nostri materiali possono essere meglio compresi confrontandoli con quello dell’acido trimetico. Per valutare il cambiamento delle bande rispetto a quest’ultimo, assunto come *baseline*, consideriamo i picchi correlati ai gruppi funzionali specifici del ligando.

L’acqua adsorbita influenza in misura diversa la varietà delle caratteristiche spettrali, soprattutto ad alte lunghezze d’onda, con un effetto minimo sulle caratteristiche della parte organica ma perturbando fortemente le bande degli ossidrilici strutturali, principali siti di adsorbimento.

In generale, i campioni di MOF-808, MOF-Cu10% e MOF-Cu5% mostrano similitudini significative, suggerendo che l’incorporazione del rame non modifica drasticamente la struttura chimica fondamentale del MOF. Tuttavia, si osservano leggere variazioni nell’intensità e nella posizione dei picchi, indicative di interazioni metalliche e modifiche nella coordinazione dei leganti. L’aggiunta di rame preserva la struttura di base del MOF, indicando una buona stabilità strutturale. Il cambiamento però potrebbe influenzare specifiche vibrazioni a causa di cambiamenti nella coordinazione del metallo e di possibili nuovi legami formati all’interno del MOF.

Si riportano di seguito le principali vibrazioni e le relative attribuzioni.

- Figura A

Nei MOF si osservano due picchi a 1380 e 1578 cm^{-1} dovuti alla presenza del COO- del BTC coordinato, mentre a 760 cm^{-1} si rileva una vibrazione influenzata dal nodo inorganico, associata allo stretching Zr-O.[5]

Per il BTC, si osservano picchi caratteristici dello stretching degli acidi carbossilici non coordinati (C=O; C-C) a 1722 cm^{-1} e 1689 cm^{-1} . Inoltre, si notano picchi a 1245 cm^{-1} e 1323 cm^{-1} dovuti allo stretching del gruppo C-O degli acidi carbossilici non coordinati. Dai nostri dati sperimentali, abbiamo rilevato un picco a 1268 cm^{-1} , che indica una vibrazione di *bending* in piano (C)-O-H del BTC.[3]

Nella zona intorno ai 1452 cm^{-1} e 1604 cm^{-1} si osservano vibrazioni di stretching dei doppi legami C=C aromatici. Nei MOF sono presenti i picchi associati al legante aromatico ma non il picco associato al gruppo carbossilico, da cui si deduce che il BTC è completamente coordinato. [3]

- Figura B

Si riporta un particolare della figura B in fig.24.

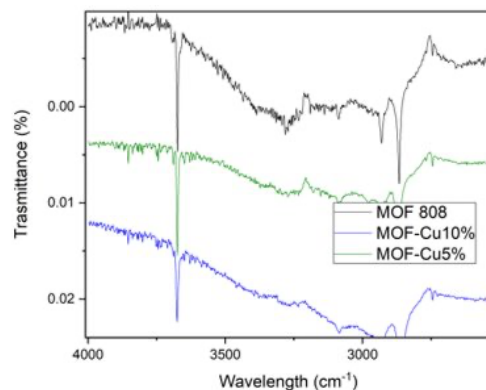


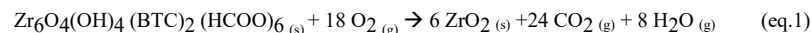
Figura 33 Particolare della vibrazione legata a Zr-(OH)

Nella regione compresa tra 4000 e 3000 cm^{-1} , i picchi spettrali sono comunemente interpretati come risultanti dalle vibrazioni di *stretching* dei gruppi idrossilici (OH) o dall'adsorbimento di acqua. In particolare, il picco a 3674 cm^{-1} è associato alla presenza di zirconio e al legame -OH e mostra una diminuzione di intensità correlata all'elettronegatività del sito metallico. Facendo un'analisi comparativa IR nei campioni MOF-Cu10% e MOF-Cu5%, si osserva una riduzione graduale dei picchi O-H, all'aumentare della percentuale di rame. Questo suggerisce che i gruppi idrossilici sono meno abbondanti o meglio coordinati nel reticolo del MOF, soprattutto in presenza di rame. Come riportato da *Zhu et al.*, questa diminuzione di intensità può essere collegata all'effettiva presenza di rame nel reticolo del MOF-808. [3]

4.4.6 TGA

L'analisi della stabilità termica dei materiali sintetizzati è stata eseguita tramite Analisi Termogravimetrica (TGA) utilizzando uno strumento *LINSEIS STA PT 1600*. I campioni sono stati riscaldati a una velocità di 10°C al minuto, in aria, incrementando la temperatura fino a 800°C . Questa metodologia permette di valutare la perdita di massa in funzione della temperatura, fornendo dati essenziali sulla decomposizione termica e la stabilità dei materiali. L'uso dell'Argon come gas inerte evita reazioni indesiderate durante il riscaldamento, assicurando che le variazioni di peso siano dovute solo alla decomposizione termica. Il grafico risultante mostra la perdita di peso in percentuale rispetto alla temperatura, evidenziando le temperature di decomposizione e le fasi di transizione termica.

Dall'analisi termogravimetrica si osservano diverse regioni in cui avviene una perdita di peso a seguito della reazione di combustione, vedi (eq.1).



Si ottiene una curva di tipo 4. Fino a 200°C , si perde acqua adsorbita e il modulatore acido libero. Tra 200 e 310°C , avviene la perdita dei modulatori coordinati. Nella fascia tra 310 e 380°C , si verifica la perdita dei gruppi OH coordinati. Successivamente, tra 380 e 550°C , si assiste al collasso della struttura del MOF, dovuto alla decomposizione del linker organico coordinato (BTC) e alla rottura dei legami di coordinazione Zr-O-C. Va notato che la terza regione è leggermente più alta rispetto a quanto riportato in letteratura, indicando la presenza di strutture ben formate e stabili. Oltre i 550°C , si osserva un plateau che indica la presenza di residui di ZrO_2 . Quanto detto viene evidenziato nella fig.25.

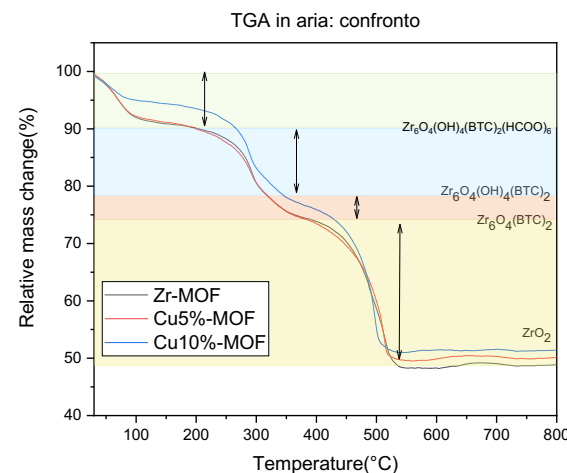


Figura 34 Analisi termogravimetrica, confronto fra i vari campioni

Tutti e tre i campioni hanno un comportamento simile anche se l'aggiunta di rame sembra migliorare leggermente la stabilità termica del MOF, come indicato dalla massa residua superiore per Cu10%-MOF rispetto a Cu5%-MOF e Zr-MOF. La perdita di massa complessiva dei campioni mostra che tutti i materiali subiscono decomposizione termica, ma l'aggiunta di rame contribuisce a mantenere una struttura più resistente alla temperatura.

Sulla base dei dati di XRD e FTIR, l'aggiunta di rame nei campioni Cu10%-MOF e Cu5%-MOF non compromette significativamente la cristallinità della struttura di base del MOF. Le variazioni osservate nei picchi FTIR indicano specifiche interazioni del rame con i gruppi funzionali, mentre i risultati di XRD confermano che la struttura cristallina del MOF-808 rimane ordinata e ben conservata. Infine, come abbiamo appena verificato, il rame migliora la stabilità termica. Questi risultati suggeriscono che l'incorporazione del rame avviene in modo compatibile con la matrice del MOF, mantenendo le sue proprietà fondamentali.

[1] Zhou, Y.; Gao, Q.; Zhang, L.; Zhou, Y.; Zhong, Y.; Yu, J.; Liu, J.; Huang, C.; Wang, Y. Combining Two into One: A Dual-Function $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ @MOF-808 Composite as a Versatile Decontaminant for Sulfur Mustard and Soman. *Inorg. Chem.* 2020, 59, 11595–11605, doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c01392.

[2] Marquardt, Nele, Melina Dahlke, and Andreas Schaate. "Cu-MOF-808 as a Sensing Material for Gaseous Hydrogen Sulfide." *ChemPlusChem* 88.4 (2023): e202300109.

[3] Zhu, Yifeng, et al. "Copper-zirconia interfaces in UiO-66 enable selective catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol." *Nature communications* 11.1 (2020): 5849.

[4] Dai, Shan, et al. "Monodispersed MOF-808 nanocrystals synthesized via a scalable room-temperature approach for efficient heterogeneous peptide bond hydrolysis." *Chemistry of Materials* 33.17 (2021): 7057-7066.

[5] Hadjiivanov, Konstantin I., et al. "Power of infrared and raman spectroscopies to characterize metal-organic frameworks and investigate their interaction with guest molecules." *Chemical Reviews* 121.3 (2020): 1286-1424.

Capitolo 5: Applicazione catalitica

I test catalitici sono stati realizzati grazie alla collaborazione con l'Università degli studi di Salerno.

5.1 Procedura

Il catalizzatore è stato mescolato con polvere di quarzo (granulometria 185-355 micrometri) fino a raggiungere un volume finale di 12 mL. Il mix è stato successivamente inserito in un reattore tubolare in acciaio con le seguenti dimensioni:

- lunghezza: 38 cm
- diametro: 4 cm

Il reattore è dotato di un ingresso e un'uscita per la corrente di alimentazione e la corrente dei prodotti, oltre a un ingresso e un'uscita aggiuntivi per la misurazione delle temperature che viene misurata tramite termocoppia posizionata direttamente sul letto catalitico.

All'interno del reattore sono stati posizionati due strati di lana di vetro per delimitare la zona catalitica; questa configurazione serve a omogeneizzare il flusso e a evitare un eventuale contaminazione delle linee dovuto al trascinarsi di solidi nel gas.

Per tutti i campioni MOF testati, è stato effettuato un pretrattamento prima di mettere a contatto il catalizzatore con la corrente di reagente. Le condizioni di pretrattamento sono le seguenti:

- 200 cc/min [75% Ar, 25% H₂]
- 2 °C/min fino a 200°C per 30 minuti

La WHSV (Weight Hourly Space Velocity) è stata calcolata solo sulla massa del catalizzatore.

Sono state indagate tre differenti configurazioni operative sulla base di temperature testate: 180, 200 e 250°C.

- Condizioni operative MOF-808

- carico catalizzatore: 0,7 g
- portata totale corrente: 175 cc/min
- WHSV = 10 h⁻¹
- P = 1 atm

- Condizioni operative Cu5%-MOF

- carico catalizzatore: 0,6 g
- portata totale corrente: 150 cc/min
- WHSV = 10 h⁻¹
- P = 1 atm

- Condizioni operative Cu10%-MOF

- carico catalizzatore: 0,9 g
- portata totale corrente: 225 cc/min
- WHSV = 10 h⁻¹
- P = 1 atm

5.2 Test catalitici sui MOF

5.2.1 Selettività dei MOF

I test catalitici preliminari sono stati eseguiti in continuo, utilizzando lo stesso campione di catalizzatore ma aumentando via via la temperatura. La pressione è stata mantenuta costante ad 1 atm.

Di seguito, vengono illustrati i risultati delle prove di attività catalitica ottenuti nella reazione di idrogenazione della CO₂.

In Tab.10 si riportano le selettività dei MOF sintetizzati.

Tabella 10 Selettività dei MOF

Campione	T [°C]	SCH3OH [%]	SCH4 [%]	SCO [%]
MOF-808	180	3,16	96,84	0
	200	4,34	95,66	0
	250	0,79	1,55	97,66
Cu5%-MOF	180	0	100	0
	200	5,85	94,15	0
	250	26,15	73,85	0
Cu10%-MOF	180	1,29	0,05	98,65
	200	1,6	0,06	98,34
	250	0,39	0,12	99,49

Il campione MOF-808 dimostra di avere una selettività significativa verso il metano con una piccola percentuale verso il metanolo a temperature fino a 200°C (circa 96% SCH₄ e 4% SCH₃OH), aumentando la temperatura, invece, si ha una selettività del 97,66% verso il monossido di carbonio. In linea con le considerazioni precedentemente effettuate, in assenza di rame la selettività verso il metanolo risulta bassa. Un aspetto di interesse è la selettività a metano, ottenuta senza la presenza di comuni catalizzatori utilizzati. Generalmente per produrre metano si impiegano catalizzatori la cui fase attiva è costituita da metalli nobili come rutenio e rodio, oppure più comunemente nichel, il quale è disponibile a basso prezzo ma si disattiva facilmente.[1] Dai risultati preliminari ottenuti si osserva che l'impiego del MOF-808 può essere un'ottima soluzione innovativa per la conversione in questo prodotto.

Per i Cu-MOF-808 si osservano comportamenti diversi in base alla quantità di rame presente indicando che questo metallo interviene nella *pathway* della reazione. Il Cu5%-MOF ha una selettività massima del 100% verso il metano per la più bassa temperatura testata (180°C) e, all'aumentare della temperatura, si ha un calo della selettività in favore del metanolo, già alla pressione di esercizio di 1 atm, senza registrare nessun valore per CO. Occorre ricordare che questi test catalitici sono stati condotti a bassa pressione per cui è favorita la produzione di CO. La natura endotermica della reazione di idrogenazione della CO₂ a monossido di carbonio la rende favorita ad alte temperature, come si può notare per il terzo campione. Infatti, per il Cu-10%-MOF si ha invece quasi esclusivamente selettività verso il CO(>=98%), con un leggero incremento al crescere della temperatura, fino ad arrivare ad un valore di selettività del 99,49%. Una possibile strategia per migliorare la selettività a metanolo è aumentare la pressione di esercizio per favorire la reazione.

Per completezza si riportano anche dei grafici che sintetizzano quanto detto. (Fig. 35,36,37)

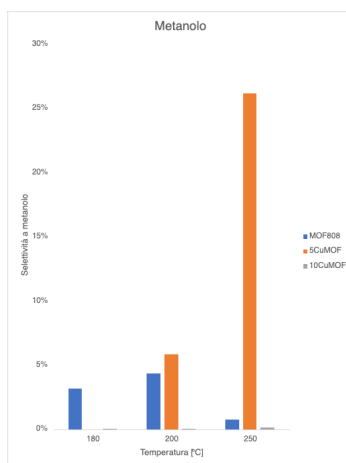


Figura 35 Grafico di confronto della selettività a metanolo fra i vari campioni MOF

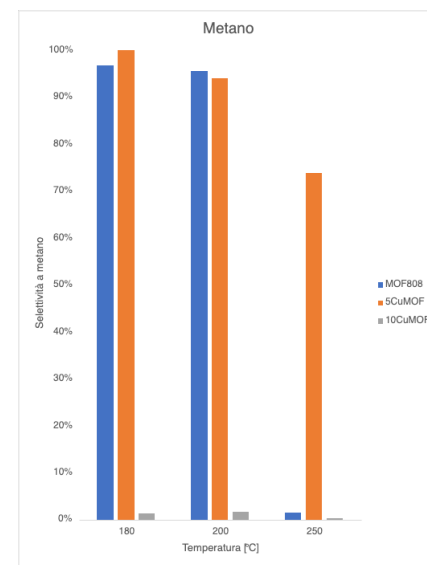


Figura 36 Grafico di confronto della selettività a metano fra i vari campioni MOF

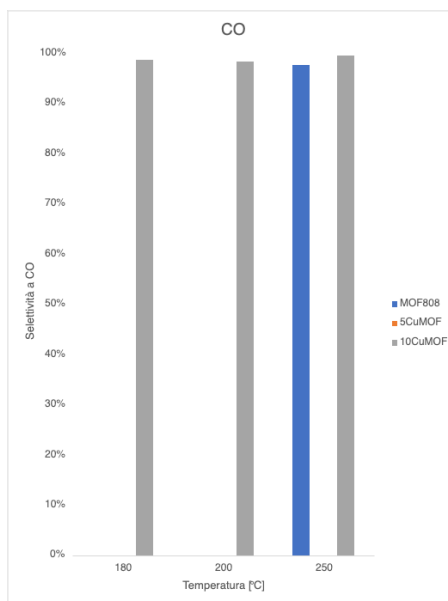


Figura 37 Grafico di confronto della selettività a monossido di carbonio fra i vari campioni MOF

5.2.2 Confronto con catalizzatore commerciale

Le prestazioni catalitiche dei campioni a base MOF sono state confrontate anche con un catalizzatore commerciale nelle stesse condizioni di prova. La composizione del catalizzatore commerciale utilizzato è riportata in *Tab.11*.

Tabella 11 Composizione del catalizzatore commerciale

Catalizzatore commerciale	CuO	Al ₂ O ₃	ZnO	MgO
[%wt]	63,8	9,9	24,6	1,4

In generale si può notare come le produttività crescano all'aumentare della temperatura, ciò è dovuto ad un migliore funzionamento del catalizzatore e alla cinetica delle reazioni. Si hanno produttività superiori all'unità solo per il monossido di carbonio. Il catalizzatore commerciale fornisce una produttività nettamente maggiore rispetto ai catalizzatori alternativi proposti ma, al fine del nostro studio, consideriamo la selettività come parametro di interesse. Problemi di scarsa produttività si

possono risolvere prevedendo una maggiore alimentazione di reagenti ed un eventuale ricircolo. La selettività a metanolo del Cu5%-MOF è maggiore di quella del catalizzatore commerciale alla temperatura di 250°C. Infine, la selettività a monossido di carbonio del Cu10%-MOF eguaglia quella del catalizzatore commerciale per la temperatura di 250°C ed è addirittura maggiore per le temperature inferiori (vedi *Tab.14*).

In *Tab.12* sono riportate le produttività, ovvero la quantità di prodotto formata per unità di tempo rispettivamente dei Cu-MOF e del catalizzatore commerciale.

Tabella 12 Produttività MOF

Campione	T [°C]	CH ₃ OH [μmol/min]	CH ₄ [μmol/min]	CO [μmol/min]
MOF-808	180	0,001171143	0,035889257	0
	200	0,001561524	0,034392005	0
	250	0,010345097	0,020457121	1,287009668
cu5%-MOF	180	0	0,019983046	0
	200	0,00137191	0,022069362	0
	250	0,008264924	0,023338073	0
cu10%-MOF	180	0,00313699	0,076753368	5,855715178
	200	0,00516976	0,135979745	8,365307397
	250	0,016538213	0,052139288	13,38449184
Catalizzatore commerciale	180	4,866219	0,018407	0
	200	9,375518	0	32,06701
	250	0,960815	0	390,381

In generale si può notare come le produttività crescano all'aumentare della temperatura, ciò è dovuto ad un migliore funzionamento del catalizzatore e alla cinetica delle reazioni. Si hanno produttività superiori all'unità solo per il monossido di carbonio. Il catalizzatore commerciale fornisce una produttività nettamente maggiore rispetto ai catalizzatori alternativi proposti ma, al fine del nostro studio, consideriamo la selettività come parametro di interesse. Problemi di scarsa produttività si possono risolvere prevedendo una maggiore alimentazione di reagenti ed un eventuale ricircolo. La selettività a metanolo del Cu5%-MOF è maggiore di quella del catalizzatore commerciale alla temperatura di 250°C. Infine, la selettività a monossido di carbonio del Cu10%-MOF eguaglia quella del catalizzatore commerciale per la temperatura di 250°C ed è addirittura maggiore per le temperature inferiori (vedi *Tab.14*).

Tabella 13 Selettività del catalizzatore commerciale

Campione	T [°C]	SCH3OH [%]	SCH4 [%]	SCO [%]
Catalizzatore commerciale	180	99,62	0,38	0
	200	22,62	0	77,38
	250	0,25	0	99,75

Un'altra analisi di confronto sulla *turnover frequency* (TOF), un parametro fondamentale nella catalisi chimica, permette di misurare l'efficienza dei catalizzatori testati. Rappresenta il numero di molecole di substrato che una singola unità attiva del catalizzatore trasforma in prodotto per unità di tempo. Dalle *tabelle 15 e 16* emerge come per quanto riguarda il metanolo, fra catalizzatore

commerciale e catalizzatori Cu10%-MOF, si abbiano valori confrontabili, sebbene molto bassi. Per il monossido di carbonio si ha una TOF relativa al Cu10%-MOF superiore a quella del catalizzatore commerciale a 180°C che è nulla. Tuttavia, a temperature più alte invece si ha un aumento della *turnover frequency* del catalizzatore commerciale che supera leggermente quella del Cu10%-MOF.

Tabella 14 TOF relativa ai Cu-MOF

Campione	TOF CH3OH, min ⁻¹	TOF CH4, min ⁻¹	TOF CO, min ⁻¹
Cu5%-MOF	0	0,000120143	0
	8,24824E-06	0,000132686	0
	4,96906E-05	0,000140314	0
Cu10%-MOF	6,28677E-06	0,00015382	0,011735305
	1,03606E-05	0,000272514	0,016764722
	3,31439E-05	0,000104491	0,026823555

Tabella 15 TOF relativa al catalizzatore commerciale

Campione	TOF CH3OH, min ⁻¹	TOF CH4, min ⁻¹	TOF CO, min ⁻¹
Catalizzatore commerciale	7,50044E-06	1,37697E-05	0
	1,44507E-05	0	0,033019305
	1,48093E-06	0	0,129127248

Dai risultati di confronto si evince che, nonostante la produttività sia nettamente più alta per il catalizzatore commerciale, in termini di efficienza i campioni Cu-MOF non solo sono confrontabili ma considerando la minore percentuale di fase attiva presente, risultano molto promettenti in questo tipo di reazione.

[1] Bacariza, M. Carmen, et al. "Promising catalytic systems for CO2 hydrogenation into CH4: A review of recent studies." *Processes* 8.12 (2020): 1646.

Conclusioni

In questo lavoro sono stati sintetizzati dei Metal Organic Framework secondo diversi approcci di sintesi e si è provveduto ad un'accurata caratterizzazione, confrontando i campioni ottenuti. Test catalitici hanno dimostrato l'efficienza dei materiali sintetizzati per l'applicazione di idrogenazione catalitica della CO₂ in prodotto ad alto valore come metano e metanolo.

È stato sintetizzato con successo un MOF-808 con elevate proprietà specifiche con dimensione nanometrica delle particelle, un'alta area superficiale e un ampio volume dei pori. La procedura di sintesi utilizzata ha permesso di incorporare il rame attraverso una strategia "One pot" con perdite di fase attiva decisamente inferiori alle metodologie riportate in letteratura. L'analisi ICP-MS ne ha confermato la presenza con valori di 0,42wt% Cu/MOF-808 per il campione Cu5%-MOF e di 1,5wt% Cu/MOF-808 per il campione Cu10%-MOF.

La caratterizzazione FTIR ha evidenziato l'interazione del rame con la struttura del MOF-808, osservando variazioni progressive di alcuni picchi in funzione della concentrazione di rame nei campioni Cu-MOF.

Infine, i test catalitici hanno verificato come una differente concentrazione di Cu possa portare a diversi *pathway* di reazione, ottenendo dei risultati confrontabili con dei catalizzatori commerciali, indicando che i Cu-MOF possono rappresentare una promettente prospettiva in questo campo.

Prospettive future

Il lavoro proposto ha analizzato solo alcuni aspetti dell'ampio mondo dei Cu-MOF come catalizzatori. La discrepanza fra le proprietà tessiturali dei due Cu-MOF, in particolare l'area specifica superficiale, e il diverso comportamento nella catalisi della reazione, suggeriscono che esplorare rapporti molari percentuali intermedi di precursore di rame, oltre a quelli utilizzati in questo studio (5% mol e 10% mol), potrebbe portare alla sintesi di MOF con proprietà e attività catalitiche migliorate. Infatti, il Cu5%-MOF presenta un'area specifica superficiale minore rispetto al Cu10%-MOF che mantiene quasi la stessa del MOF-808. Di contro, il Cu5%-MOF presenta un'attività catalitica più selettiva nei confronti del metanolo e permette di avere meno perdite di rame durante la fase di sintesi, rispetto al Cu10%-MOF. Risulta evidente che ulteriori ricerche potrebbero ridurre gli svantaggi dell'uno e dell'altro Cu-MOF se si ottimizzasse la procedura.

Inoltre, dai risultati catalitici emerge come un'ulteriore indagine su condizioni operative differenti potrebbe affermare questi catalizzatori come alternative valide ai catalizzatori attualmente in uso. Considerando i fattori termodinamici che influenzano questo tipo di reazione, è suggeribile fare dei test a pressioni più alte. In particolare, si potrebbero ottenere risultati ancora più soddisfacenti, favorendo la produzione di metanolo a scapito del monossido di carbonio.