

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

Sviluppo di elettrocatalizzatori metal-organic frameworks derived per la reazione di riduzione dell'anidride carbonica



**Politecnico
di Torino**

Relatori

prof. Juqin Zeng
prof. Giancarlo Cicero
prof. Mario Gallone

Candidato
Emanuele De Giorgi

firma del candidato

LUGLIO 2026

ABSTRACT

L'impiego massiccio di combustibili fossili negli ultimi decenni ha determinato un aumento critico delle concentrazioni atmosferiche di anidride carbonica CO_2 , il principale motore dei cambiamenti climatici globali. In questo contesto, lo sviluppo di tecnologie sostenibili per la cattura e la conversione elettrochimica della CO_2 (eCO_2RR) in prodotti chimici e vettori energetici rappresenta una priorità assoluta. L'elettrocatalisi rappresenta una strategia chiave per guidare questo processo, consentendo di abbassare le barriere cinetiche della reazione all'interfaccia elettrodo-elettrolita, dove la natura chimica e la morfologia del catalizzatore determinano in modo critico l'efficienza energetica e la selettività verso i prodotti desiderati.

Il presente lavoro di tesi si focalizza sull'ottimizzazione dei parametri di sintesi di catalizzatori avanzati derivati da framework metallorganici (*MOF-derived*). I *Metal-Organic Frameworks* (MOFs), pur possedendo un'elevata porosità e una spiccata versatilità strutturale, sono spesso limitati da una scarsa conducibilità elettrica e da una ridotta stabilità chimica in ambiente acquoso. Per superare tali criticità, in questo studio si è ricorsi a un processo di pirolisi controllata in atmosfera inerte (Ar), volto a trasformare il framework originale in un materiale composito altamente conduttivo a base di carbonio.

Nello specifico, la ricerca si è concentrata sull'ottimizzazione della strategia di sintesi di sistemi bimetallici a base di ossido di cerio drogato con rame incapsulati in matrici carboniose ($\text{Cu/CeO}_2@\text{C}$), mirando all'elettroriduzione selettiva della CO_2 a metano (CH_4). L'indagine si è focalizzata sull'effetto dei parametri termici di sintesi, analizzando l'influenza della temperatura di calcinazione in atmosfera di Argon (Ar) sull'attività catalitica finale.

Le prestazioni elettrochimiche sono state valutate in configurazioni di cella ad alte prestazioni, nello specifico mediante l'impiego di una cella elettrolitica a membrana a scambio anionico (*Zero-Gap MEA - Membrane Electrode Assembly*), accoppiata a un sistema di gascromatografia (GC) necessario per la quantificazione accurata dei prodotti gassosi. I risultati sperimentali hanno dimostrato che il trattamento di pirolisi condotto a 700 °C in atmosfera di Ar conferisce al materiale le proprietà strutturali ed elettroniche ottimali per massimizzare l'efficienza dell'elettrometanazione. Attraverso questo specifico catalizzatore si è raggiunto il risultato del 50% di efficienza faradica (FE) verso il metano. Tale riscontro permette di stabilire una correlazione diretta tra i parametri di sintesi del materiale e la sua capacità di indirizzare selettivamente la riduzione della CO_2 verso idrocarburi ad alto valore aggiunto come il metano.

KEYWORDS: Elettroriduzione della CO₂, MOF-derived materials, Metanazione, Efficienza Faradica, Elettrocatalisi, Rame e Cerio.

Sommario

ABSTRACT	2
Sommario	3
CAPITOLO 1: Introduzione estado dell'arte	5
1.1 IL PROBLEMA DELLA CO ₂ E IL CAMBIAMENTO CLIMATICO	5
1.2 TECNOLOGIE DI CARBON CAPTURE AND STORAGE (CCS)	7
1.3 PROBLEMI LEGATI ALLE TECNOLOGIE CCS	9
1.5 ELETTROCATALISI PER RIDUZIONE DI CO ₂	12
1.5.1 COMPETIZIONE CON L'EVOLUZIONE DELL'IDROGENO (HER).....	14
1.5.2 MECCANISMI DI REAZIONE VERSO IL METANO (CH ₄)	15
1.6 MATERIALI PER L'ELETTROCATALISI SELETTIVA DI METANO:	17
1.6.1 RUOLO DEL RAME (CU)	18
1.6.2 RUOLO DELL'OSSIDO DI CERIO (CeO ₂)	18
1.7 METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs) E MOF-DERIVED.....	19
1.7.1 VANTAGGI E SVANTAGGI DEI MOF COME PRECURSORI.....	21
1.7.2 PROCESSO DI PIROLISI E FORMAZIONE MOF-DERIVED	21
CAPITOLO 2: SCOPO DEL LAVORO	23
2.1 MOTIVAZIONE SCIENTIFICA E GAP NELLA LETTERATURA	23
2.2 OBIETTIVO DELLA TESI	24
2.3 APPROCCIO SPERIMENTALE E STRATEGIA ADOTTATA	24
CAPITOLO 3: Materiali e metodi.....	26
3.1 SINTESI DEL MOF-DERIVED CuCeO ₂ : DESCRIZIONE PROCEDURA	26
3.1 TRATTAMENTO TERMICO E PARAMETRI DI PIROLISI	31
3.2 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE: XRD, RAMAN, ATR-IR, FESEM, TGA-IR, XPS	34
3.2.1 X-RAY DIFFRACTION (XRD)	34
3.2.2 SPETTROSCOPIA RAMAN.....	35
3.2.3 ATR-IR	35
3.2.4 FIELD-EMISSION SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (FESEM)	36

3.2.5 THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS-IR (TGA-IR).....	38
3.2.6 X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS).....	39
3.3 PREPARAZIONE DEGLI ELETTRODI	39
3.3.1 PREPARAZIONE DELL'INK E DEPOSIZIONE.....	40
3.4 SETUP ELETTROCHIMICO	42
3.4.1 MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY (MEA).....	43
3.4.2 CONTROLLO ELETTROCHIMICO TRAMITE POTENZIOSTATO/GALVANOSTATO	45
3.4.3 QUANTIFICAZIONE DEI PRODOTTI GASSOSI TRAMITE MICRO-GASCROMATOGRAFIA (μ GC)	46
CAPITOLO 4: Risultati e discussioni	47
4.1 CARATTERIZZAZIONI CHIMICO-FISICHE	47
4.1.1 ANALISI RISULTATI XRD	47
4.1.2 ANALISI RISULTATI SPETTROSCOPIA RAMAN	50
4.1.3 ANALISI RISULTATI ATR-IR	52
4.1.4 ANALISI IMMAGINI FESEM	54
4.1.5 ANALISI RISULTATI TGA-IR.....	56
4.1.6 ANALISI RISULTATI XPS	58
4.2 RISULTATI TEST ELETTROCHIMICI	60
4.2.1 ANALISI FE(%) MOF NON PIROLIZZATI	60
4.2.2 ANALISI EIS E LSV	62
4.2.3 ANALISI FE (%) MOF-DERIVED	63
4.3 SINTESI DEI TRAGUARDI RAGGIUNTI	65
4.3.1 RILEVANZA E IMPORTANZA DEL LAVORO NELLO STATO DELL'ARTE	67
4.3.2 PROSPETTIVE E SVILUPPI FUTURI	68
BIBLIOGRAFIA.....	70

CAPITOLO 1: Introduzione estato dell'arte

1.1 Il problema della CO₂ e il cambiamento climatico

Negli ultimi decenni, il sistema climatico globale ha subito trasformazioni senza precedenti, riconducibili in larga misura all'attività antropica. Il principale fattore scatenante di tale cambiamento è l'aumento della concentrazione atmosferica dei gas serra (GHG, Greenhouse Gases), tra i quali l'anidride carbonica (CO₂) riveste il ruolo di principale determinante a causa del suo elevato volume di emissione e della sua lunga persistenza nell'atmosfera, stimata in secoli. Dall'inizio dell'era industriale, la combustione massiccia di fonti fossili — carbone, petrolio e gas naturale — per la produzione di energia e il trasporto, unitamente ai processi industriali ad alta intensità energetica e alla deforestazione su larga scala, ha profondamente alterato il ciclo naturale del carbonio, compromettendo la capacità degli ecosistemi terrestri e marini di agire come serbatoi di assorbimento. Dall'inizio dell'era industriale, la domanda di energia elettrica è aumentata vertiginosamente a livello globale, contribuendo in modo significativo alle emissioni di gas serra (GHG). ¹ Secondo il Gruppo intergovernativo sui cambiamenti climatici (IPCC), tali emissioni potrebbero aumentare del 25-90% entro il 2030 rispetto ai livelli del 1990, a seconda dell'andamento dell'economia globale (IPCC, 2000). Questa proiezione sottolinea l'urgente necessità di strategie efficaci di riduzione delle emissioni. Dal 2000 al 2020 come si nota dal grafico seguente, l'UE è riuscita a ridurre le proprie emissioni totali di gas serra (**Figura 1**).

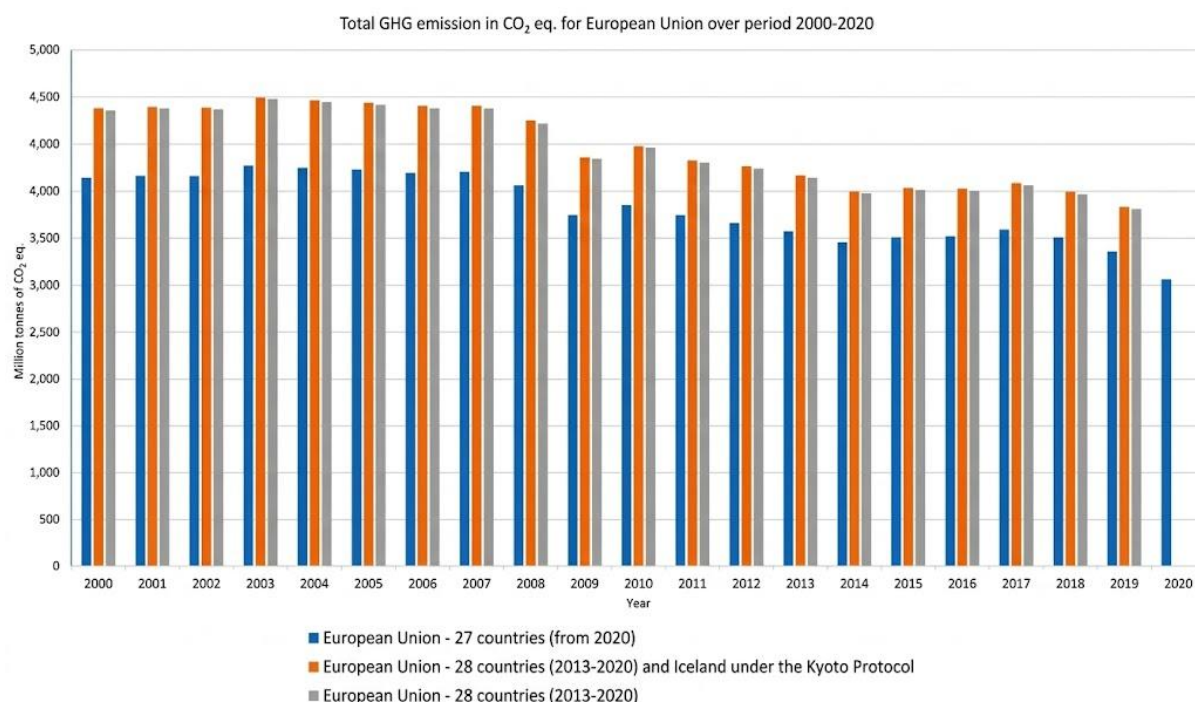


FIGURA 1 EMISSIONI DI CO₂ IN EUROPA DAL 2000 AL 2020 (EUROSTAT DATABASE, 2024).

Tuttavia, la percentuale di emissioni attribuibile all'economia di ciascuno Stato membro è rimasta relativamente costante. Ciò suggerisce che, sebbene gli sforzi nazionali stiano dando risultati, essi non sono ancora sufficienti a modificare in modo significativo il quadro complessivo delle emissioni. L'UE continua a fissare obiettivi climatici ambiziosi, riflettendo il proprio impegno a ridurre le emissioni di gas serra attraverso sforzi politici coordinati.

Dall'analisi dei dati raccolti dall'Osservatorio di Mauna Loa (NOAA) infatti, la concentrazione atmosferica di CO₂ ha superato il valore soglia di 420 ppm (parti per milione), registrando un incremento superiore al 50% rispetto ai livelli preindustriali di 280 ppm. L'accumulo di CO₂ intensifica l'effetto serra naturale, intrappolando la radiazione infrarossa emessa dalla superficie terrestre e innescando un progressivo riscaldamento globale. Le conseguenze di questo squilibrio energetico si manifestano su più fronti:

- **Aumento della temperatura media globale** di circa 1,1°C rispetto alla media del periodo 1850–1900, con proiezioni che indicano un ulteriore incremento in assenza di interventi strutturali;

- **Acidificazione degli oceani**, causata dall'assorbimento marino di circa il 30% della CO₂ di origine antropica, con conseguente riduzione del pH e gravi ripercussioni sugli ecosistemi marini, in particolare sui coralli e sugli organismi calcificatori;
- **Aumento della frequenza e dell'intensità degli eventi meteorologici estremi**, tra cui siccità prolungate, inondazioni, ondate di calore e cicloni tropicali di maggiore intensità;
- **Innalzamento del livello del mare**, dovuto alla fusione delle calotte glaciali e alla dilatazione termica degli oceani, con rischi crescenti per le zone costiere densamente abitate.

In risposta a questa emergenza climatica, la comunità internazionale ha ratificato l'Accordo di Parigi nel 2015, stabilendo l'obiettivo vincolante di contenere l'aumento della temperatura media globale entro 1,5°C rispetto ai livelli preindustriali. Il raggiungimento di questo traguardo richiede non soltanto una drastica riduzione delle emissioni attraverso la transizione energetica, ma anche lo sviluppo e il dispiegamento su larga scala di tecnologie innovative per la cattura, lo stoccaggio e la valorizzazione della CO₂ già emessa.²

1.2 Tecnologie di Carbon Capture and Storage (CCS)

Prima di descrivere le tecnologie di cattura e utilizzo della CO₂, è necessario inquadrare il contesto normativo e strategico entro cui esse si sviluppano. Il Green Deal Europeo (European Green Deal), presentato dalla Commissione Europea nel dicembre 2019, rappresenta la strategia di crescita più ambiziosa mai adottata dall'Unione Europea, con l'obiettivo di rendere il continente climaticamente neutro entro il 2050. Il piano prevede una riduzione delle emissioni nette di gas serra di almeno il 55% entro il 2030 rispetto ai livelli del 1990 (obiettivo noto come "Fit for 55"), accompagnata da una profonda trasformazione dei sistemi energetici, industriali, agricoli e dei trasporti.³ Nel quadro del Green Deal, le tecnologie CCS sono esplicitamente riconosciute come strumenti imprescindibili per la decarbonizzazione dei settori industriali, come la produzione di cemento, acciaio e chimica di base, nei quali la riduzione delle emissioni attraverso la sola elettrificazione o efficienza energetica non è tecnicamente o economicamente praticabile nel breve termine. Il Green Deal è stato successivamente rafforzato dal Regolamento Europeo sul Clima (European Climate Law, 2021), che ha reso giuridicamente vincolante l'obiettivo della neutralità climatica al 2050.

Al fine di contrastare l'accumulo di CO₂ in atmosfera, la comunità scientifica e industriale ha sviluppato le tecnologie di Carbon Capture and Storage (CCS). Secondo i dati dell'IPCC e dell'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA), la CCS svolge un ruolo cruciale nel facilitare la transizione verso un'economia a emissioni nette pari a zero. Il processo si articola in tre fasi principali: la cattura della CO₂ dai gas di combustione o direttamente dall'atmosfera, la compressione e il trasporto mediante condutture o navi, e infine lo stoccaggio permanente in formazioni geologiche profonde quali acquiferi salini o giacimenti esauriti di idrocarburi. In questo contesto, l'idea più comune, anche se non l'unica, è quella di lavorare sui fumi di scarto emessi dalle combustioni di grandi industrie, separando la CO₂ dagli altri gas (principalmente ossidi di azoto e di zolfo e vapore acqueo). Una volta separato, la CO₂ viene iniettata nel sottosuolo in profondità, al fine di confinarla a tempo indefinito lontano dall'atmosfera, così da non contribuire al riscaldamento globale. I depositi sotterranei presi in considerazione – sia su terra (onshore) che in mare (offshore) – includono acquiferi salini, giacimenti di petrolio o gas esauriti, giacimenti di carbone non estraibili. Esistono varie stime sulla capacità potenziale di stoccaggio geologico della CO₂ a livello globale; l'Agenzia Internazionale per l'Energia le attesta tra 8000 e 55000 Gton (miliardi di tonnellate).⁴

Le principali modalità di cattura includono la cattura da fonti puntuali (impianti industriali e centrali elettriche), la cattura diretta dall'aria (DAC, Direct Air Capture) e la bioenergia integrata con cattura e stoccaggio (BECCS). A livello europeo, tra i progetti industriali di maggiore rilevanza si annoverano:

- **Northern Lights (Norvegia):** primo progetto europeo di stoccaggio transfrontaliero di CO₂, che prevede la cattura presso siti industriali in diversi paesi europei, il trasporto via nave e l'iniezione permanente in formazioni saline a circa 2.600 metri di profondità nel Mar del Nord;
- **Ravenna CCS (Italia):** progetto coordinato da Eni e Snam che punta a trasformare l'hub di Ravenna nel principale polo di stoccaggio del Mediterraneo, sfruttando i giacimenti di gas naturale esauriti del Mare Adriatico.

Per raggiungere gli obiettivi di riduzione delle emissioni, come si può osservare nella **Figura 21** l'IEA stima che entro il 2050 dovranno essere lanciati circa 3400 progetti globalmente, di cui più di 1000 in ambito industriale. In termini di potenza, la capacità CCS installata entro il 2050 dovrà essere pari a circa 1140 GW, di cui il 65 % in impianti a carbone, il 30 % in impianti a gas e 5 % in impianti a biomassa.

Global deployment of CCS 2010-50 by sector

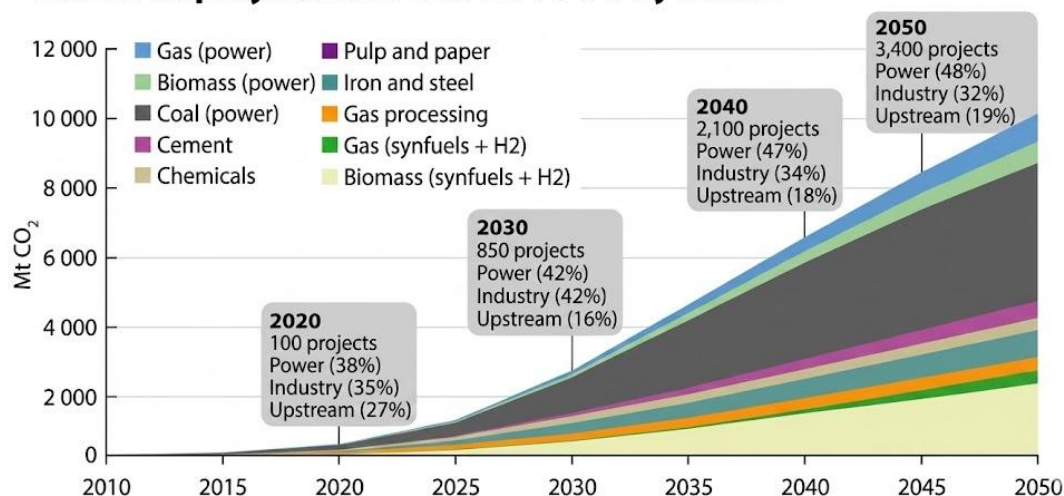


FIGURA 2 PROIEZIONE DELL'IMPIEGO DEI SISTEMI CCS PER SETTORE (FONTE: IEA)

Tuttavia, la CCS presenta limiti strutturali legati all'accettabilità sociale, ai costi infrastrutturali elevati e al fatto che non genera alcun valore economico dalla CO₂ catturata, rappresentando un costo netto per i settori industriali coinvolti.

1.3 Problemi legati alle tecnologie CCS

Le tecnologie CCS presentano in più campi una serie di criticità che ne limitano significativamente la scalabilità e l'efficacia. Dal punto di vista logistico, sebbene l'applicazione a impianti industriali esistenti possa rappresentare un vantaggio teorico, nella pratica è raro che tali impianti sorgano in prossimità di strutture geologiche idonee allo stoccaggio. Ciò rende necessaria la realizzazione di infrastrutture di trasporto, come gasdotti, navi o autobotti, che devono coprire distanze di almeno decine di chilometri, con costi significativi per la costruzione e la manutenzione. A ciò si aggiungono ostacoli di natura sociale e fiscale: emblematico è il caso di un progetto statunitense da 3 miliardi di dollari, cancellato nell'ottobre 2023 per ragioni di

sicurezza e opposizione pubblica, che avrebbe dovuto trasportare 15 milioni di tonnellate di CO₂ all'anno per oltre 2.000 km.⁵

Dal punto di vista tecnologico, i processi di separazione del CO₂ dalle emissioni industriali, basati su adsorbimento, membrane o solventi organici come le ammine, non sono standardizzabili, in quanto dipendono dalla concentrazione e dalla temperatura del flusso in uscita di ciascun impianto. L'uso delle ammine, pur essendo il metodo più diffuso, solleva ulteriori preoccupazioni ambientali, data l'elevata tossicità di queste molecole, soprattutto in contesti urbani. La mancanza di omologazione, elemento chiave per la riduzione dei costi nei processi industriali, costituisce un grosso problema alla diffusione su larga scala.

A ciò si aggiunge il costo energetico complessivo del processo. Ogni fase del ciclo CCS (separazione, liquefazione, trasporto e iniezione nel sottosuolo a una profondità compresa tra i 1000 e i 3000 metri) richiede ingenti quantità di energia termica ed elettrica. Le stime indicano che tra il 30 e il 60% dell'energia prodotta da una centrale termoelettrica potrebbe essere assorbita dal solo processo di separazione, che richiede tra i 2 e i 4 GJ per tonnellata di CO₂. Questa perdita netta di efficienza solleva una questione fondamentale sul modello economico sottostante: risulta difficile giustificare su larga scala un'attività industriale che consuma una quota così rilevante del proprio output per gestire un rifiuto. A queste difficoltà strutturali si sommano infine i rischi legati alla permanenza del carbonio nel sottosuolo. Lo stoccaggio geologico opera su scale temporali incompatibili con quelle umane, rendendo di fatto impossibile una valutazione affidabile del rischio di fuga nel lungo periodo, anche in seguito a eventi catastrofici come i terremoti. Sono state identificate almeno sette potenziali vie di rilascio, sia in mare che in atmosfera, che richiederebbero un monitoraggio continuo per tempi molto lunghi. Le conseguenze di un rilascio improvviso sarebbero gravi: la CO₂, pur non essendo intrinsecamente tossica, diventa asfissiante già a concentrazioni del 4% nell'atmosfera. Anche perdite minime e costanti, ben al di sotto dell'1% annuo, sarebbero sufficienti a vanificare l'utilità del progetto, perché un ritardo di decenni o di qualche secolo nel rilascio del carbonio non inciderebbe in modo sostanziale sulle tendenze di riscaldamento in atto, dati i lunghi tempi di permanenza della CO₂ in atmosfera⁵.

1.4 Tecnologia Carbon Capture, stored and utilization (CCUS)

Per superare questi limiti, la ricerca si è orientata con crescente determinazione verso la Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS), un approccio che non considera più la CO₂

esclusivamente come un rifiuto da confinare, bensì come una materia prima chimica da valorizzare

Figura 3. Le tecnologie CCUS comprendono un ampio spettro di processi di conversione, tra cui la sintesi di carburanti sintetici, la produzione di polimeri, la mineralizzazione accelerata e, di particolare rilevanza per il presente lavoro, la riduzione elettrochimica della CO_2 (eCO_2RR) in molecole ad alto valore aggiunto come il metano (CH_4), il metanolo (CH_3OH) e il monossido di carbonio (CO). Quest'ultimo approccio, noto come Power-to-X, permette di accumulare l'energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili — spesso intermittenti — sotto forma di legami chimici stabili, integrando il riciclo del carbonio nelle reti energetiche esistenti e contribuendo alla sicurezza energetica.

Le proiezioni elaborate dall'IEA indicano che entro il 2040 la capacità di generazione elettrica integrata con sistemi CCUS raggiungerà i 315 GW, con una produzione stimata di circa 1.900 TWh, pari al 5% del fabbisogno elettrico mondiale. Questi dati confermano il ruolo strategico che le tecnologie CCUS sono destinate a svolgere nella transizione energetica globale.

Nonostante il CCUS tramite riduzione elettrochimica della CO_2 (eCO_2RR) rappresenti un approccio concettualmente più vantaggioso rispetto al mero stoccaggio geologico, la sua applicazione su scala industriale rimane ancora lontana a causa di una serie di sfide tecniche non risolte. La prima riguarda la selettività del processo: la CO_2 può essere ridotta elettrochimicamente in tanti prodotti interessanti, ma ottenere un singolo prodotto con resa elevata è estremamente difficile, poiché le reazioni competitive, in particolare la riduzione dell'acqua a idrogeno (HER), avvengono in condizioni simili. Strettamente connessa a questo aspetto è la questione della stabilità degli elettrocatalizzatori: i materiali più attivi e selettivi tendono a degradarsi nel tempo, compromettendo le prestazioni del sistema in condizioni operative prolungate. A questo si aggiunge il costo energetico complessivo, che deve essere necessariamente alimentato da fonti non rinnovabili per mantenere un basso costo. Infine, essendo ancora progettati per la maggior parte in laboratorio, un altro problema è la scalabilità che introduce ulteriori incognite ingegneristiche legate alla gestione dei flussi di gas, alla distribuzione uniforme del potenziale e allo smaltimento dei sottoprodotti. Questi problemi delineano l'ambito di ricerca sui materiali catalitici, con l'intento di sviluppare sistemi che siano più efficienti, selettivi e duraturi.⁶

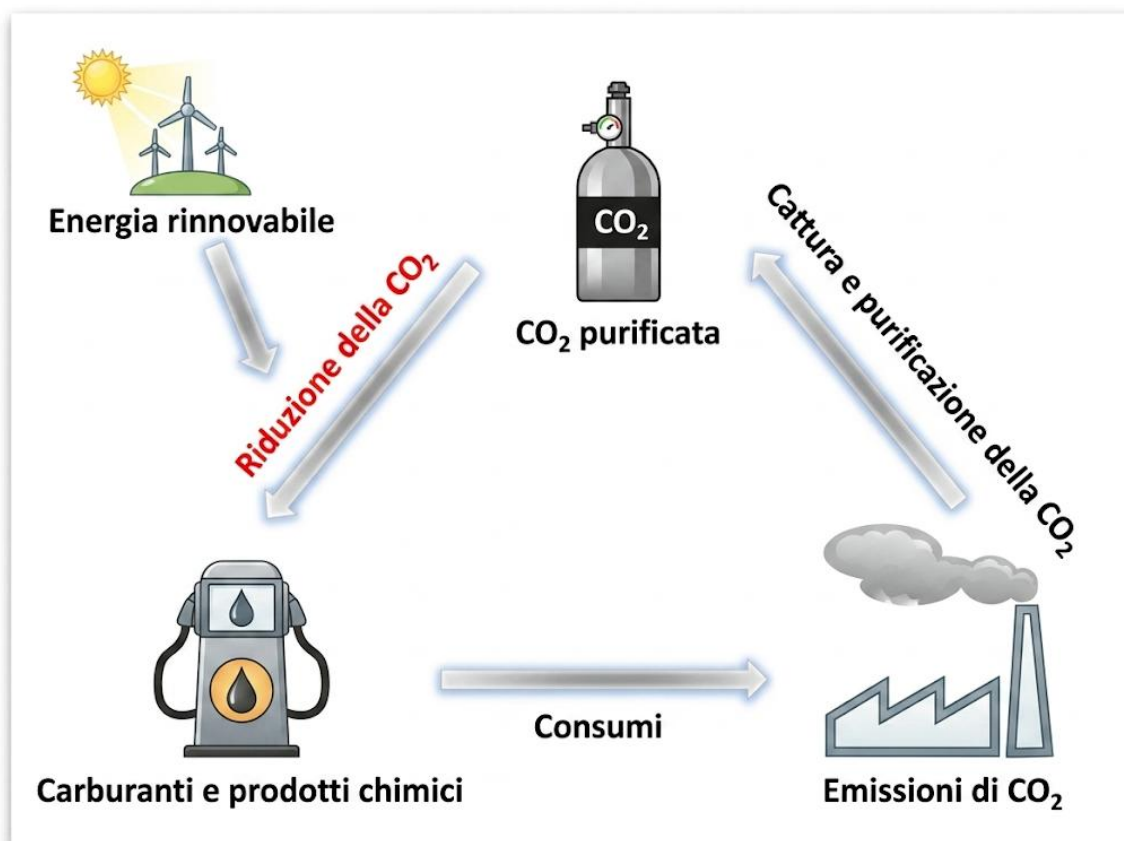


FIGURA 3 SCHEMA CCUS (IMMAGINE RIELABORATA⁵)

1.5 Elettrocatalisi per riduzione di CO_2

L'elettroriduzione della CO_2 (eCO_2RR , elettrochemical Carbon Dioxide Reduction Reaction) è un processo elettrochimico che sfrutta l'energia elettrica, preferibilmente da fonti rinnovabili, per convertire l'anidride carbonica in molecole a più alto valore aggiunto. Il processo avviene in una cella elettrolitica, dove la CO_2 viene ridotta al catodo in presenza di un elettrolita. La principale sfida della CO_2RR riguarda la stabilità termodinamica della molecola di CO_2 . Il legame doppio $\text{C}=\text{O}$ presenta un'elevata energia di dissociazione (approssimativamente 806 kJ/mol); pertanto, la sua attivazione richiede l'impiego di elettrocatalizzatori efficienti in grado di ridurre il sovra-potenziale (overpotential, η) della reazione.

La tabella riportata di seguito presenta il quadro termodinamico fondamentale delle semireazioni di riduzione della eCO₂RR, ordinando i diversi prodotti ottenibili in base al potenziale standard di riduzione (E⁰) e al numero di elettroni e protoni coinvolti nel processo.⁷

Products	Half reactions	n (electrons transfer)	E0 (V vs. RHE)
HCOOH	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}(\text{aq})$	2	-0.12
CO	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	2	-0.10
CH ₃ OH	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	6	0.03
CH ₄	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	8	0.17
C ₂ H ₄	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}$	12	0.08
C ₂ H ₅ OH	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	12	0.09
C ₃ H ₇ OH	$3\text{CO}_2 + 18\text{H}^+ + 18\text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O}$	18	0.10

FIGURA 4 SEMIREAZIONI DI RIDUZIONE DELLA CO₂ (CO₂RR)⁸

Si osserva immediatamente come la riduzione dell'anidride carbonica sia un fenomeno intrinsecamente complesso e multi-elettronico, che spazia dalla formazione di molecole semplici a due elettroni, come il monossido di carbonio e l'acido formico, fino alla sintesi di idrocarburi e alcoli superiori quali l'etilene, l'etanolo e il propanolo, i quali richiedono il trasferimento coordinato di un numero di elettroni compreso tra dodici e diciotto.

Sotto il profilo energetico, la stretta vicinanza dei potenziali termodinamici tra i vari prodotti finali (quasi tutti attestati in un intervallo prossimo allo zero rispetto all'elettrodo reversibile a idrogeno) evidenzia la principale sfida tecnologica del settore, ovvero la scarsa selettività del processo. A rendere ancora più critico il controllo della reazione interviene la presenza della reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER), riportata nella prima riga della tabella: avendo un potenziale di 0 V, questa reazione parassita risulta termodinamicamente favorita rispetto alla

maggior parte delle vie di riduzione della CO₂, agendo come un competitore diretto per gli elettroni disponibili. Di conseguenza, i dati esposti confermano la necessità di impiegare catalizzatori avanzati capaci di modulare la selettività della reazione, al fine di favorire specifici intermedi chimici e superare le barriere energetiche imposte dalla stabilità molecolare della CO₂.

1.5.1 Competizione con l'evoluzione dell'idrogeno (HER)

La principale sfida alla reazione di riduzione dell'anidride carbonica (CO₂RR) è rappresentata dalla competizione termodinamica con la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER), la quale, possedendo un potenziale standard di riduzione pari a 0V, risulta energeticamente favorita rispetto alla quasi totalità dei percorsi di riduzione della CO₂. Questa precedenza implica che gli elettroni vengano consumati in modo preferenziale per la produzione di idrogeno gassoso, con un conseguente abbassamento dell'efficienza faradaica verso i prodotti desiderati. L'Efficienza Faradaica (FE) verso un determinato prodotto è definita come il rapporto percentuale tra la carica elettrica effettivamente impiegata per formare quel prodotto e la carica totale fornita al sistema durante l'esperimento elettrochimico. Essa rappresenta quindi una misura quantitativa della selettività del catalizzatore. L'efficienza faradaica di un prodotto specifico è calcolata come segue^{9,9}:

$$FE_{gas} = \frac{n \times F \times p \times V_{gas} \times q_{gas}}{i \times R \times T} \times 100$$

dove V_{gas} è la frazione volumetrica del prodotto gassoso, n è il numero di elettroni trasferiti per formare il prodotto specifico, $p = 101,3$ kPa, F è la costante di Faraday, q_{gas} è la portata del gas, i è la densità di corrente totale, R è la costante dei gas, $T = 298,15$ K.

Il primo approccio per mitigare la competizione con la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) consiste nell'impiego di metalli caratterizzati da un elevato sovrapotenziale per l'idrogeno, ovvero materiali che presentano una barriera energetica naturale molto alta per la formazione di

H₂. Metalli come il piombo, lo stagno, l'indio e il mercurio si distinguono per una configurazione elettronica che inibisce quasi totalmente l'adsorbimento dei protoni sulla loro superficie, costringendo il sistema a deviare il flusso di elettroni verso la riduzione della CO₂. Sebbene questi catalizzatori siano estremamente efficaci nel bloccare la produzione di idrogeno parassita, la loro limitazione principale risiede nella capacità di riduzione, poiché tendono a stabilizzare unicamente l'intermedio del formiato, portando quasi esclusivamente alla produzione di acido formico (HCOOH) senza procedere verso idrocarburi più complessi. Analogamente, metalli come l'oro e l'argento sfruttano un meccanismo simile per inibire la HER, ma si fermano termodinamicamente alla produzione di monossido di carbonio (CO), confermando come la scelta del metallo sia il primo e più diretto strumento per modulare la selettività del processo elettrochimico. Per poter arrivare alla riduzione di molecole più complesse, la ricerca ha identificato nel rame (Cu) l'unico metallo in grado di adsorbire gli intermedi del carbonio con un'energia tale da consentire l'idrogenazione successiva verso idrocarburi e alcoli, inibendo simultaneamente la formazione di idrogeno molecolare¹⁰. L'impiego del rame è giustificato dalla sua peculiare struttura elettronica, che manifesta un'affinità di legame intermedia: tale struttura è sufficientemente forte da trattenere gli intermedi radicalici sulla superficie, ma abbastanza debole da evitarne l'avvelenamento, permettendo così di deviare il percorso di reazione dalla semplice evoluzione di idrogeno verso prodotti multi-elettronici più complessi. Per incrementare ulteriormente tale selettività, si è optato per l'impiego di nanostrutture di rame, che incrementano il numero di siti attivi a bassa coordinazione, generando una barriera cinetica notevolmente più elevata per la HER e favorendo la formazione di legami carbonio-carbonio.

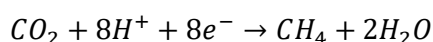
1.5.2 Meccanismi di reazione verso il Metano (CH₄)

Negli ultimi anni l'interesse scientifico e industriale per la riduzione di CO₂ in CH₄ è cresciuto notevolmente con l'obiettivo di attuare il concetto di SNG (Synthetic Natural Gas), che vede il metano sintetico come soluzione energetica ideale poiché vanta una densità energetica elevata e, a differenza di altri prodotti della riduzione come il monossido di carbonio o l'acido formico, può essere immesso direttamente nelle reti di distribuzione del gas naturale già esistenti senza necessità di modifiche strutturali, in quanto il metano sintetico è chimicamente indistinguibile dal gas naturale fossile. Questo approccio, noto come Power-to-Gas, permette di risolvere il problema dell'intermittenza delle fonti rinnovabili: l'energia elettrica in eccesso viene stoccata

sotto forma di legami chimici nel metano, il quale può essere conservato per lunghi periodi o utilizzato per il riscaldamento¹¹.

La conversione elettrochimica dell'anidride carbonica in metano rappresenta una delle sfide più complesse nell'ambito della eCO₂RR, in quanto richiede un trasferimento multielettronico che coinvolge complessivamente otto elettroni e otto protoni. A differenza dei processi che portano alla formazione di prodotti più semplici come il monossido di carbonio (CO, 2e⁻), la metanazione richiede che il catalizzatore sia in grado di stabilizzare una serie articolata di intermedi reattivi lungo il cammino energetico. Il punto cruciale di questa trasformazione è rappresentato dal monossido di carbonio adsorbito (*CO), la cui energia di legame con la superficie catalitica influisce direttamente sull'esito della reazione: su metalli con interazione debole, il *CO desorbe rapidamente come prodotto finale; su metalli con interazione troppo forte, rimane invece bloccato sulla superficie senza poter procedere. Solo un'interazione di forza intermedia consente al *CO di rimanere adsorbito il tempo necessario per essere sottoposto agli stadi successivi di riduzione protonica.

Il cammino di reazione verso il metano procede attraverso l'attivazione iniziale della molecola di CO₂ per formare l'intermedio *COO⁻, seguito dalla sua progressiva riduzione a *CO con successivo rilascio di una molecola d'acqua. Il passaggio cineticamente difficoltoso coincide generalmente con la prima idrogenazione (intesa come trasferimento accoppiato di un protone e di un elettrone) del carbonile adsorbito, che genera specie formiliche (*CHO) o idrossimetileniche (*COH) a seconda del percorso energetico favorito dalla superficie catalitica. In questa fase cruciale, la capacità del sistema di fornire protoni in modo adatto al trasferimento di carica è fondamentale per evitare la rottura prematura del legame metallo-carbonio. Attraverso una serie di successivi stadi di deossigenazione e idrogenazione, il legame C–O viene definitivamente rotto, portando alla formazione di frammenti metilici (*CH₃) che, dopo un'ultima addizione protonica, vengono rilasciati come metano gassoso. La reazione complessiva è:



La selettività verso CH₄ rispetto a prodotti più complessi come l'etilene (C₂H₄) o l'etanolo (C₂H₅OH) è governata dalla competizione tra due percorsi cineticamente distinti. Quando la copertura superficiale di *CO è elevata e la distanza tra siti attivi adiacenti lo consente, l'accoppiamento C–C diventa favorevole, deviando il meccanismo verso prodotti C₂+. Al contrario, quando i siti attivi sono sufficientemente isolati o la velocità degli stadi di

idrogenazione del $^*\text{CO}$ è superiore alla probabilità di incontro tra due intermedi adiacenti, il meccanismo è indirizzato preferenzialmente verso la metanazione¹²

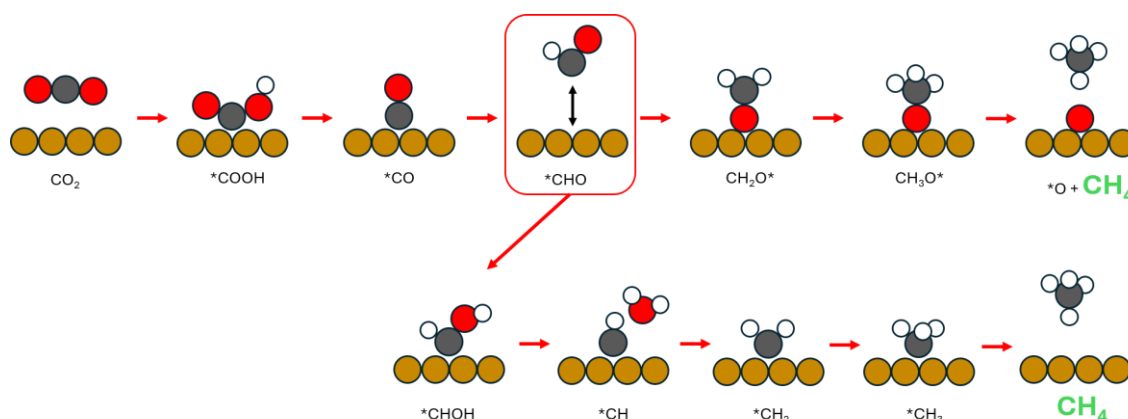


FIGURA 5 MECCANISMO DI REAZIONE DI RIDUZIONE DELLA CO_2 A CH_4 (SEGER, ACS ENERGY LETTERS 2025 10 (5), 2212-2227)

1.6 Materiali per l'elettrocatalisi selettiva di metano:

Nel contesto della reazione di riduzione elettrochimica dell'anidride carbonica eCO_2RR , la ricerca scientifica si è concentrata sullo sviluppo di catalizzatori avanzati in grado di guidare il processo selettivamente verso la formazione di idrocarburi leggeri, con particolare attenzione al metano. In questo scenario, i framework metallo-organici basati su rame (Cu-based MOF) si sono affermati come una delle classi di precursori più promettenti. La scelta di ingegnerizzare strutture a partire da MOF di rame è dettata dalla volontà di sfruttare l'eccellente capacità del rame di coordinare gli intermedi di reazione e promuovere la formazione dei legami C–H. L'obiettivo principale risiede nell'ottenere un'elevata Efficienza Faradaica (FE), superando i limiti del rame massivo o puro in termini di stabilità chimica e selettività competitiva rispetto alla reazione di evoluzione dell'idrogeno. Prima di valutare l'azione svolta dal sistema catalitico finale derivato dal MOF, è utile analizzare singolarmente il ruolo e le proprietà di questo specifico precursore d'elezione a base rame.

1.6.1 Ruolo del rame (Cu)

Nel processo di elettroriduzione della CO_2 verso il metano, il rame svolge la funzione di centro catalitico attivo primario, ed è ad oggi l'unico metallo in grado di produrre idrocarburi e alcoli con efficienze faradaiche significative. Questa unicità è riconducibile alla sua configurazione elettronica specifica, che gli consente di stabilire un legame di forza intermedia con il monossido di carbonio adsorbito (*CO): sufficientemente forte da impedirne il rilascio precoce come prodotto finale, come ad esempio avviene su oro e argento, ma abbastanza debole da non bloccare irreversibilmente la superficie, come invece accade su nichel e platino. Questa situazione ideale consente al *CO di rimanere ancorato alla superficie il tempo necessario per subire l'intero ciclo di idrogenazione a otto elettroni che porta a compimento l'elettroriduzione della CO_2 verso il metano. La sua elevata dispersione atomica svolge un ruolo strutturale fondamentale, in quanto, isolando i siti attivi, impedisce fisicamente a due intermedi carboniosi di incontrarsi, bloccando così la formazione di prodotti più complessi, come l'etilene, e forzando la reazione verso il percorso selettivo del metano.¹³

1.6.2 Ruolo dell'ossido di cerio (CeO_2):

In letteratura è ampiamente documentato come il supporto del rame su matrici di varia natura chimica rappresenti una strategia chiave per modularne le proprietà elettrocatalitiche, ottimizzando in modo mirato la selettività verso la formazione di metano CH_4 . Tra i diversi materiali, l'ossido di cerio CeO_2 si è distinto come uno dei supporti più promettenti permettendo di modificare l'ambiente chimico attorno al rame attraverso diversi tipi di meccanismi. Il più importante è la formazione di vacanze di ossigeno¹⁴ nel reticolo cristallino della ceria. In condizioni riducenti, il cerio alterna facilmente i propri stati di ossidazione tra Ce^{4+} e Ce^{3+} , rilasciando atomi di ossigeno reticolare e generando vacanze sulla superficie. Queste vacanze non sono semplici difetti strutturali: esse costituiscono siti di adsorbimento preferenziale per la CO_2 , che viene catturata e, abbassando significativamente la barriera energetica per la rottura del primo legame C=O e rendendola più reattiva già nelle prime fasi del processo di riduzione. Oltre a facilitare l'attivazione del reagente, la ceria esercita un'influenza elettronica sul rame che stabilizza gli intermedi chiave, come il formile, abbassando la barriera energetica dello stadio

limitante della reazione. Infine, un altro meccanismo riguarda il trasporto protonico: la natura idrofila della superficie della ceria favorisce la ritenzione di molecole d'acqua e la formazione di gruppi ossidrilici di superficie (-OH), che fungono da serbatoio locale di protoni nelle immediate vicinanze dei siti attivi di Cu. Questo accelera il trasferimento protonico necessario agli stadi di idrogenazione della metanazione

1.7 Metal-Organic Frameworks (MOFs) e MOF-DERIVED:

I Metal-Organic Frameworks (MOF) costituiscono una classe di materiali di coordinazione caratterizzati da una struttura cristallina altamente ordinata e porosa. Tali elementi sono composti da unità inorganiche, prevalentemente ioni o cluster metallici (nodi), interconnessi da leganti organici multidentati (linker) attraverso legami di coordinazione che danno origine a strutture estese in una, due o tre dimensioni. Le principali caratteristiche strutturali dei MOF sono l'elevata porosità — il volume dei pori può raggiungere il 90% del volume cristallino, la grande superficie specifica, dell'ordine di migliaia di m^2/g , e l'elevata stabilità termica compresa tra 250 e 500 °C, dovuta alla presenza di legami forti come C–C, C–H, C–O e M–O. Le proprietà sopracitate conferiscono ai MOF un vantaggio competitivo rispetto ad altri materiali porosi convenzionali, in quanto consentono una modulazione della composizione, delle dimensioni dei pori e delle funzionalità chimiche già in fase di sintesi. Queste peculiarità ne fanno materiali altamente versatili per applicazioni in catalisi, stoccaggio di gas e conversione energetica.¹⁵

La sintesi dei MOF è determinata da numerosi fattori legati al tempo e alla temperatura di reazione, al solvente utilizzato, alla natura degli ioni metallici e dei leganti organici, alle dimensioni dei nodi e alle loro caratteristiche strutturali, alla presenza di controioni e alla cinetica della cristallizzazione, che dovrebbe portare alla nucleazione e alla crescita cristallina. Nella maggior parte dei casi, la sintesi dei MOF viene effettuata in fase liquida mediante miscelazione di soluzioni del legante e del sale metallico tramite il solvo(hydro)-iono- thermal method, che attualmente rappresenta il metodo “classico” di sintesi di MOFs. Il solvente svolge inoltre un ruolo importante nel determinare la termodinamica e l'energia di attivazione per ciascuna reazione, e la sua scelta si basa sulla reattività, solubilità e potenziale redox. In alcuni casi sono stati utilizzati metodi di sintesi allo stato solido, nonostante le difficoltà incontrate

nella crescita di cristalli singoli. Negli ultimi anni sono stati sviluppati altri metodi di sintesi alternativi, come quelli meccanochimici, elettrochimici, a microonde e sonochimici.

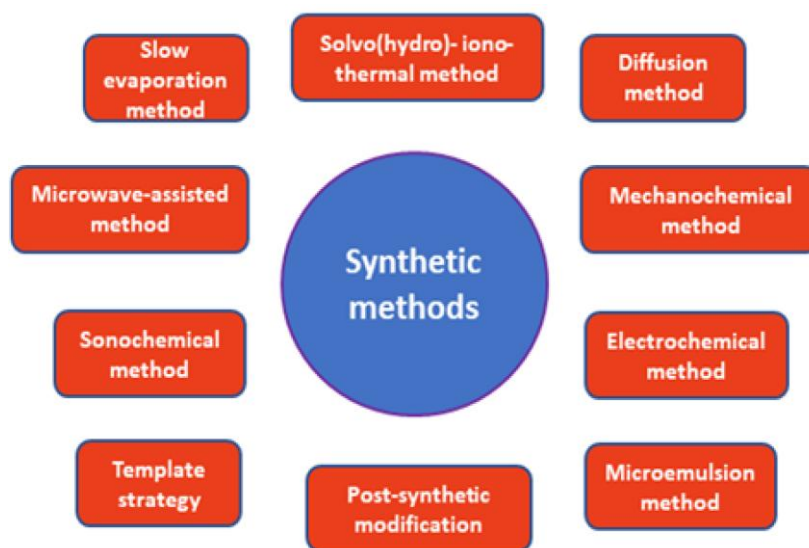


FIGURA 6 VARI METODI DI SINTESI MOFS. (RAPTOPOULOU, C. P. METAL-ORGANIC FRAMEWORKS: SYNTHETIC METHODS AND POTENTIAL APPLICATIONS. MATERIALS 14, 310 (2021).)

In questo lavoro è stata adottata la sintesi assistita da microonde (MW-assisted synthesis). Questo metodo viene spesso impiegato per la sintesi di materiali organici e inorganici nanoporosi. Più recentemente, è stato utilizzato per la sintesi di cluster metallici e MOF. I vantaggi di questo metodo sono il breve tempo di reazione richiesto, l'elevata resa e il basso costo, recenti studi hanno infatti attestato che MOFs a base Cu sintetizzati con MW-assisted hanno prodotto cristalli con resa e proprietà fisiche migliorate, richiedendo un tempo di reazione molto più breve rispetto alla sua sintesi idrotermale convenzionale. Nel contesto della riduzione elettrochimica della CO_2 verso metano (eCO_2RR), questa strategia risulta particolarmente promettente per la sintesi di sistemi a base di rame su supporto ossidico come il CuCeO_2 .

Un'evoluzione significativa nell'utilizzo dei MOF come precursori catalitici è rappresentata dai cosiddetti MOF-derived materials. Attraverso l'applicazione di trattamenti termici o chimici, i MOF possono subire una conversione in materiali carboniosi caratterizzati dalla presenza di nanoparticelle metalliche o ossidi metallici. Questo processo consente di combinare i vantaggi fisico-chimici del precursore, come la porosità e la composizione chimica regolabile, con quelli

del carbonio e dei metalli, tra cui l'elevata conduttività elettrica e la presenza di numerosi siti attivi.

La pirolisi controllata di un MOF precursore contenente rame permette infatti di ottenere nanoparticelle di Cu altamente disperse su una matrice di CeO_2 , sfruttando le vacanze di ossigeno e le proprietà redox del cerio, per modulare l'ambiente elettronico del rame e orientare la selettività verso CH_4 .

1.7.1 Vantaggi E Svantaggi dei MOF come precursori

La peculiarità principale dei MOF risiede nella loro straordinaria area superficiale, che può raggiungere valori di migliaia di m^2/g , e nella porosità regolabile, caratteristiche che li collocano in una posizione di eccellenza per applicazioni che includono lo stoccaggio di gas, la separazione molecolare e, in particolare, la catalisi eterogenea. Grazie alla possibilità di variare la natura del metallo e la struttura del legante organico, è possibile progettare "su misura" l'ambiente chimico del materiale, permettendo un controllo nanometrico sulla distribuzione dei siti attivi e sulla configurazione dei pori, facilitando così il trasporto di massa dei reagenti verso i centri di reazione. Un ulteriore vantaggio risiede nell'omogeneità della distribuzione dei metalli all'interno del reticolo cristallino: a differenza dei metodi di sintesi convenzionali come l'impregnazione o la co-precipitazione, nei MOF ogni nodo metallico è posizionato con precisione molecolare, garantendo una dispersione intrinsecamente uniforme che si traduce, dopo la trasformazione termica, in una distribuzione omogenea dei siti attivi nel materiale finale.

Nonostante questi vantaggi strutturali, l'impiego diretto dei MOF come elettrocatalizzatori presenta limitazioni significative. La principale riguarda la scarsa conducibilità elettrica,

poiché la natura prevalentemente organica del framework impedisce un efficiente trasferimento di carica verso i siti metallici attivi. A ciò si aggiunge la limitata stabilità chimica in ambienti elettrolitici acquosi o a potenziali riduttivi elevati, condizioni tipiche della CO_2RR , nelle quali il framework organico può subire dissoluzione o degradazione, con conseguente perdita rapida delle performance catalitiche.

1.7.2 Processo di pirolisi e formazione MOF-DERIVED

Al fine di superare tali criticità, una possibile strategia consiste nello sviluppo di cosiddetti materiali MOF-derived, ottenuti mediante trasformazione termica controllata del precursore MOF. Il processo di pirolisi, condotto tipicamente in atmosfera inerte (azoto o argon) a temperature comprese tra 400 °C e 1000 °C, innesca una sequenza di trasformazioni chimiche e strutturali che alterano profondamente la natura del materiale pur conservandone la distribuzione spaziale dei componenti metallici.

A temperature relativamente basse, nell'intervallo 200–400 °C, si osserva dapprima la perdita delle molecole di solvente ospitate nei pori e, successivamente, l'inizio della decomposizione dei leganti organici. Superata la soglia dei 400–500 °C, i leganti organici subiscono una carbonizzazione progressiva: i gruppi funzionali vengono eliminati sotto forma di gas e il carbonio residuo si riorganizza in una matrice grafitica o amorfa ad elevata conducibilità elettrica. Parallelamente, i nodi metallici, privati del loro ambiente di coordinazione, subiscono una riduzione e ricristallizzazione, trasformandosi in nanoparticelle metalliche o ossidi metallici finemente dispersi all'interno della matrice carboniosa. La temperatura di pirolisi rappresenta quindi un parametro critico: temperature più basse tendono a preservare una maggiore quantità di carbonio e a produrre nanoparticelle più piccole, mentre temperature più elevate favoriscono la cristallizzazione delle fasi metalliche e una maggiore grafitizzazione della matrice, a scapito però di una possibile sinterizzazione delle nanoparticelle.

Il risultato finale è un nanocomposito in cui la matrice carboniosa svolge un duplice ruolo: da un lato garantisce un'elevata conducibilità elettrica, facilitando il trasferimento di carica verso i siti attivi; dall'altro agisce come barriera fisica che impedisce l'agglomerazione delle nanoparticelle metalliche durante l'operatività, conferendo al materiale una stabilità notevolmente superiore rispetto ai catalizzatori convenzionali.

CAPITOLO 2: Scopo del lavoro

2.1 Motivazione scientifica e Gap nella letteratura

La crescente concentrazione di CO₂ nell'atmosfera e l'urgenza di sviluppare fonti energetiche rinnovabili per rispettare gli impegni presi a livello europeo hanno stimolato, negli ultimi decenni, un interesse crescente verso la reazione di riduzione elettrochimica della CO₂ (CO₂RR). Tra i possibili prodotti ottenibili, il metano (CH₄) rappresenta un obiettivo particolarmente interessante: possiede un'elevata densità energetica, è direttamente compatibile con le infrastrutture del gas naturale già esistenti e può essere prodotto in modo carbon neutral, a condizione che l'energia elettrica impiegata provenga da fonti rinnovabili.

Nonostante i progressi significativi registrati nel settore, la produzione selettiva di CH₄ via CO₂RR rimane una sfida aperta. Gli studi condotti in ambito accademico hanno identificato diversi ostacoli:

Il primo riguarda la selettività: la CO₂RR è una reazione multi-elettronica che può produrre simultaneamente numerosi sottoprodotti (CO, HCOOH, C₂H₄, etanolo), rendendo difficile dirigere la selettività verso un unico prodotto desiderato. La produzione di CH₄ richiede il trasferimento di 8 elettroni e 8 protoni, un processo complesso che necessita di un catalizzatore in grado di stabilizzare selettivamente gli intermedi di reazione corretti. In questo senso il rame attualmente presenta dei limiti in quanto è in linea generale poco selettivo e poco stabile perché tendente ad aggregarsi per minimizzare l'energia superficiale. È proprio per affrontare questi limiti che la ricerca si è orientata verso strategie di ingegneria dell'interfaccia. Quando il rame proviene da strutture MOF sottoposte a pirolisi controllata i siti attivi a distanze che rendono improbabile l'incontro tra due intermedi carboniosi adiacenti, impedisce fisicamente l'accoppiamento C–C necessario alla formazione di prodotti C₂₊ come l'etilene, forzando il meccanismo verso il percorso selettivo del metano.

Un altro aspetto riguarda la competizione con la HER: in un ambiente acquoso, la reazione di evoluzione dell'idrogeno rappresenta un processo termodinamicamente e cineticamente competitivo, che riduce drasticamente l'efficienza faradica verso i prodotti carboniosi, specialmente a potenziali catodici elevati.

Nonostante le promettenti proprietà del sistema Cu/CeO₂, la sua sintesi tramite metodi convenzionali (co-precipitazione, impregnazione) produce spesso materiali con distribuzione irregolare delle fasi, scarsa superficie specifica e limitata riproducibilità. In questo contesto, i Metal-Organic Frameworks (MOF) si affermano come precursori sacrificali ideali: la loro struttura cristallina definita a livello molecolare consente di ottenere, dopo pirolisi controllata, materiali nanostrutturati con elevata dispersione dei siti metallici, porosità ben sviluppata e intima miscibilità tra le fasi Cu e CeO₂. Possiamo dire però che la letteratura in questo specifico caso risulta limitata, lasciando aperta la valutazione dell'utilizzo di setup elettrochimici innovativi non convenzionali, come la cella elettrolitica MEA, e la variazione dei parametri di sintesi del MOF derived, come la quantità di precursore o la temperatura di pirolisi

2.2 Obiettivo della tesi

Il presente lavoro di tesi si propone di sviluppare e ottimizzare elettrocatalizzatori a base di Cu/CeO₂ derivati da MOF per la riduzione elettrochimica della CO₂ con selettività verso il metano, affrontando i gap identificati nella letteratura. Più in particolare l'attività sperimentale si è focalizzata sulla sintesi MW-assisted di materiali MOFs-derived a base Cu/CeO₂ e comparazione delle prestazioni elettrocatalitiche ottenute testando i materiali con celle MEA (Membrane Electrode Assembly), variando le quantità di precursori e i parametri di pirolisi. L'obiettivo primario è stato l'ottimizzazione della selettività verso il metano (CH₄) mirando a massimizzare l'efficienza faradica attraverso l'ottimizzazione del catalizzatore.

2.3 Approccio sperimentale e strategia adottata

Il presente lavoro ha adottato una strategia sperimentale che combina l'utilizzo di specifici setup con uno studio dei parametri di sintesi, con l'obiettivo di individuare le condizioni di preparazione del catalizzatore ottimali in base alle sue performance elettrocatalitiche, valutate osservando i risultati in termini di FE selettiva verso CH₄

Per la caratterizzazione elettrochimica, si è scelto di utilizzare una cella elettrolitica di tipo MEA (Membrane Electrode Assembly), una configurazione che, risulta ancora poco esplorata per sistemi Cu/CeO₂ MOF-derived. A differenza delle celle H tradizionali, la cella MEA consente di operare con flussi continui di CO₂ gassosa direttamente a contatto con l'elettrodo, riducendo i

problemi di trasporto di massa grazie alla distanza nulla tra i due elettrodi e avvicinando le condizioni operative a quelle di un dispositivo reale su scala applicativa.

Per quanto riguarda la sintesi, sono stati esplorati due approcci complementari. Il primo riguarda l'utilizzo di un forno a microonde per la sintesi del MOF precursore: sebbene questa tecnica sia già nota nella letteratura generale sui MOF, la sua applicazione al sistema Cu/Ce specifico per applicazioni elettrocatalitiche risulta non approfondita, rendendo interessante valutarne l'effetto sulla morfologia e sulle proprietà del materiale finale. Il secondo riguarda la variazione della quantità di mmol di Nitrato di rame triidrato $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ inserite all'interno della sintesi, che consente di modulare il rapporto Cu/Ce nel catalizzatore finale e valutarne l'influenza sulla selettività verso il metano.

Il cuore dello studio sperimentale è tuttavia rappresentato dall'ottimizzazione della temperatura di calcinazione del MOF precursore, aspetto che nella letteratura specifica su sistemi Cu/CeO₂ MOF-derived per la eCO₂RR verso CH₄ risulta ancora poco specifico. Sono stati preparati e confrontati campioni ottenuti a diverse temperature — mantenendo un campione di riferimento non calcinato e variando sistematicamente la temperatura da 500 °C fino a 900 °C (500, 600, 700, 800 e 900 °C) in atmosfera di Ar. Questa variazione determina profondi cambiamenti nella struttura del materiale: la progressiva decomposizione del framework organico, la cristallizzazione delle fasi attive, l'evoluzione della porosità e la dispersione dei siti di rame attivi. L'obiettivo è identificare la finestra termica ottimale che massimizzi la FE selettiva verso il CH₄.

CAPITOLO 3: Materiali e metodi

3.1 Sintesi del MOF-derived CuCeO_2 : Descrizione procedura

L'obiettivo della sintesi è l'ottenimento di un framework metallo-organico (MOF) mediante l'impiego della tecnica di riscaldamento assistito da microonde (*MW-assisted*). Tale metodologia rappresenta un approccio non convenzionale rispetto alla sintesi solvotermale "classica" condotta all'interno di un forno elettrico tradizionale. Nel metodo convenzionale, il trasferimento termico avviene dall'esterno verso l'interno del reattore per conduzione e convezione, richiedendo tempi di residenza prolungati, spesso superiori alle 12-24 ore.

L'adozione del sistema *MW-assisted* garantisce un abbattimento dei tempi di processo, poiché la radiazione interagisce direttamente e istantaneamente con le molecole polari del solvente, trasferendo l'energia termica direttamente al cuore della soluzione e permettendo di completare la reazione in un intervallo temporale di norma inferiore a un'ora. A questa rapidità si associa una straordinaria omogeneità termica dovuta all'assenza di gradienti di temperatura all'interno del reattore. Questo riscaldamento di tipo "inverso", che si sviluppa dall'interno verso l'esterno del liquido, annulla i gradienti termici locali tipici del riscaldamento dei forni classici, favorendo una cinetica di nucleazione omogenea in tutto il volume.

I precursori utilizzati nella sintesi sono:

- Nitrato di cerio esaidrato $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$;
- Nitrato di rame triidrato $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$;

Come legante organico: Acido trimesico (H_3BTC)

Come solventi, invece, vengono utilizzati H_2O deionizzata (L'acqua utilizzata in tutti gli esperimenti è stata deionizzata fino al raggiungimento di una resistività di $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), etanolo (EtOH) e metanolo (MeOH).

La procedura prevede, in una prima fase, due trattamenti differenti per i precursori e per il legante che, una volta terminati, verranno miscelati e trattati con MW.

PROCEDIMENTO

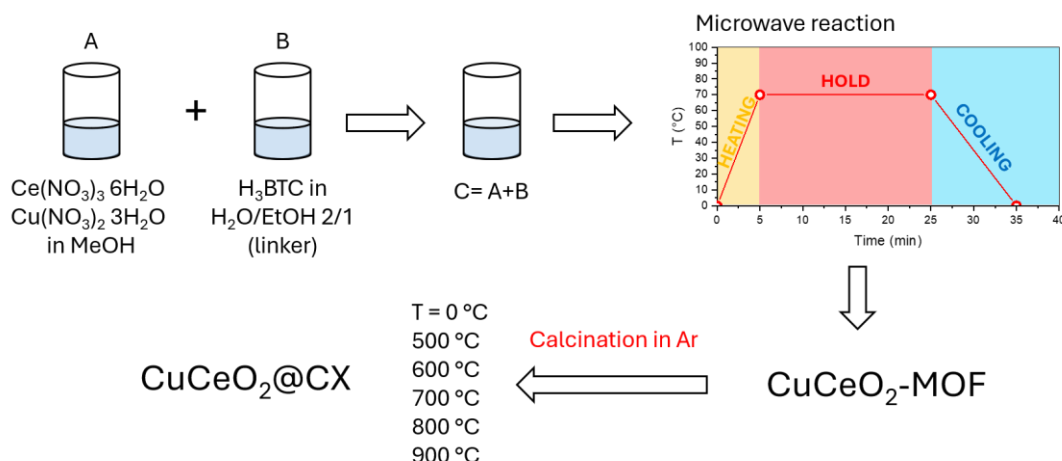


FIGURA 7 SCHEMA RIASSUNIVO SINTESI MOF-DERIVED CuCeO_2

La sintesi è schematizzata in Figura 7

I due composti sono iniziali sono:

- A) 0,9 mmol di $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e 0,9 mmol di $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ miscelati in 20 ml di MeOH. Una volta effettuata la pesatura dei precursori su bilancia analitica e dopo aver versato 20mL di MeOH in un becker apposito sotto cappa, i componenti vengono miscelati e inseriti all'interno di un sonicatore per 30 minuti. Il sonicatore utilizza vibrazioni ultrasoniche per generare cavitazione nel liquido: la formazione e il collasso violento di microbolle produce un'energia sufficiente a disperdere e omogeneizzare i due componenti in modo molto più efficace di una semplice miscelazione meccanica.
- B) 1 mmol di H_3BTC diluiti in 20 ml di H_2O e 10 ml di EtOH. Il legante organico viene pesato utilizzando una bilancia analitica, mentre i due solventi vengono versati in due provette diverse e successivamente miscelati insieme al precursore in un becker. In questo caso è stata utilizzata una piastra magnetica per il tempo necessario a miscelare completamente il legante organico e i solventi.

Dopo aver ottenuto una buona miscela dei due composti A e B con i procedimenti precedenti, il composto A da 20 ml viene versato nel composto B da 30 ml sulla piastra

magnetica con l'ausilio di una pipetta pasteur. Dopo aver lasciato in funzione la piastra magnetica per 20 minuti, è necessario far riposare la miscela C (A+B) per 20 minuti a temperatura ambiente. Il procedimento viene ripetuto con le medesime quantità di precursore e di solventi per cinque volte al fine di pirolizzarle a temperature differenti e osservare le variazioni tra i diversi campioni.

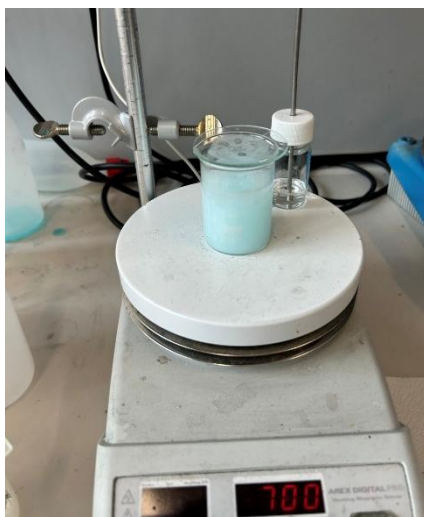


FIGURA 8 FOTOGRAFIA BECHER SU PIASTRA MAGNETICA PER STIRRING COMPOSTO C PRE MW

Infine, è stata condotta una sintesi con il doppio delle quantità di nitrato di rame triidrato (1,8 mmol), che verrà testata come controllo.

A questo punto si completa la sintesi dei MOFs tramite il metodo MW-assisted; Il composto C viene trattato termicamente in un forno a microonde START SYNTH (fig.9) per far sì che il legante organico unisca le componenti metalliche di Ce e Cu che nucleano.

Il composto viene versato in un'autoclave in teflon, un contenitore a pressione che consente di riscaldare il materiale in modo uniforme all'interno del forno. È possibile controllare l'aumento di pressione e di temperatura all'interno della macchina grazie a sonde inserite ai lati dell'autoclave.



FIGURA 9 MICROWAVE SYNTHESIS LABSTATION (STAR SYNTH) EQUIPAGGIATO CON AUTOCLAVE IN TEFLON

In forno a microonde, il materiale viene trattato con una rampa di temperatura che arriva a 70 °C in 5 minuti e poi mantenuto a una temperatura costante di 70 °C per 20 minuti.

Al termine del processo di riscaldamento, è necessario recuperare il prodotto separandolo dai solventi liquidi. Il processo previsto è la centrifugazione alternata a processi di lavaggio. Inizialmente, il materiale viene versato in una provetta (falcon) che viene poi inserita nel rotore della centrifuga insieme a un carico di H₂O uguale e opposto, in modo da stabilizzare la macchina. La centrifuga viene impostata a 4500 giri per 10-15 minuti, dopodiché si ottiene il materiale solido all'interno della provetta Falcon, separato dal liquido.



FIGURA 10 CENTRIFUGA PER CATALYST RECOVERY UNIVERSAL 320

A questo punto, il materiale solido viene filtrato e il liquido viene scartato. Al fine di massimizzare il processo di catalyst recovery, il ciclo di centrifugazione e scarto del liquido viene ripetuto tre volte, alternandolo a tre processi di lavaggio (i primi due con H₂O e l'ultimo con EtOH).



FIGURA 11 MOFs CuCeO₂ DURANTE CATALYST RECOVERY

Infine, il materiale solido ottenuto viene inserito in un forno a vuoto per tutta la notte.



FIGURA 12 MOFs CuCeO₂ PRE PIROLISI PESATO SU BILANCIA ANALITICA

Nell'ultimo passaggio per arrivare al MOFs-derived Cu/CeO₂, il materiale viene inserito in un forno di calcinazione per collassare la struttura del MOF e così facendo creare la microstruttura finale desiderata. 3.1 Trattamento termico e parametri di pirolisi

La fase finale del processo di sintesi del materiale MOF-derived include il trattamento termico del precursore MOF di CuCeO_2 in forno tubolare al quarzo, in atmosfera inerte di Argon. Il materiale viene dapprima posizionato all'interno di una navicella in allumina o porcellana (Al_2O_3) [figura 13], materiale che resiste a temperature elevate (fino a 1700°), rimanendo chimicamente inerte durante tutto il trattamento termico.



FIGURA 13 NAVETTA IN PORCELLANA PER PIROLISI (700°C)

Dopodiché la navetta viene inserita all'interno del forno tubolare, che presenta un'estremità con un'apertura circolare legata a un sistema di bullonatura come chiusura (necessaria per inserimento ed estrazione del materiale) e l'estremità opposta collegata a un sistema di insuflaggio dei gas. Come si vede in **figura 14** Il cilindro di quarzo è inoltre coperto da una griglia protettiva superiore che ha una struttura "a nido d'ape" o traforata che serve come protezione antiscottatura. Permette all'aria di circolare continuamente per convezione, mantenendo la superficie esterna a temperature manipolabili ed evita che l'operatore tocchi accidentalmente il corpo caldo del forno.



FIGURA 14 FORNO TUBOLARE IN QUARZO PER PIROLISI CON GRIGLIA DI COPERTURA SUPERIORE IN ACCIAIO INOX: AZIENDA EUROTHERM

In queste condizioni, il materiale viene sottoposto a pirolisi, un processo che prevede la decomposizione termica del linker organico in assenza di ossigeno, portando alla formazione di Cu/CeO₂ dispersi all'interno della matrice carboniosa residua. L'impalcatura tridimensionale costruita dal linker organico durante la sintesi del MOF riveste un ruolo cruciale in questa fase, agendo da template strutturale. Essa guida e vincola la nucleazione dei cluster metallici, favorendone una distribuzione spazialmente uniforme nel materiale finale. Questa omogeneità è essenziale per le prestazioni elettrocatalitiche del sistema, poiché i cluster di Cu/CeO₂ fungono da siti attivi nella reazione di riduzione elettrochimica della CO₂ a CH₄. Una distribuzione disomogenea di tali cluster potrebbe compromettere la densità di siti accessibili e, di conseguenza, l'efficienza faradica.

Poiché la temperatura di pirolisi influenza significativamente la morfologia, la cristallinità e la dispersione dei cluster nel materiale finale, è stato deciso di ottimizzare questo parametro attraverso uno studio sistematico. Sono stati sintetizzati cinque campioni di MOF-derived Cu/CeO₂, ciascuno ottenuto applicando una temperatura di pirolisi differente (500, 600, 700, 800 e 900°C), mantenendo costanti la durata del trattamento (4 ore) e l'atmosfera inerte di Argon. Le performance elettrochimiche di ciascun campione sono state valutate in termini di efficienza faradica (FE) verso CH₄, e affiancate da un'analisi morfologica e strutturale, al fine di correlare le condizioni di sintesi con le proprietà del materiale e con l'attività catalitica osservata.

A completamento dello studio, è stato incluso nel confronto un campione di MOF Cu/CeO₂ non sottoposto a pirolisi, con l'obiettivo di evidenziare il ruolo del trattamento termico nella formazione e nell'attivazione dei siti catalitici

3.2 Caratterizzazione morfologica e strutturale: XRD, RAMAN, ATR-IR, FESEM, TGA-IR, XPS

Al fine di valutare l'effetto della temperatura di pirolisi sulla struttura e sulla morfologia dei campioni MOF-derived CuCeO₂, i materiali sintetizzati sono stati sottoposti a una caratterizzazione morfologica e strutturale sistematica. In particolare, sono state impiegate tre tecniche complementari: la diffrazione a raggi X (XRD), per l'identificazione delle fasi cristalline presenti e la valutazione del grado di cristallinità in funzione della temperatura di trattamento; la spettroscopia Raman, per l'analisi delle specie chimiche superficiali, delle vacanze di ossigeno nel reticolo del CeO₂ e del grado di grafitizzazione del carbonio residuo; la microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM), per la valutazione morfologica dei campioni in termini di dimensione, forma e distribuzione dei cluster di Cu/CeO₂. L'insieme di queste tecniche ha permesso di costruire una visione integrale del materiale, mettendo in relazione le condizioni di sintesi con le proprietà strutturali e morfologiche osservate, e fornendo una base interpretativa per i risultati elettrochimici discussi nel capitolo successivo.¹⁶

3.2.1 X-Ray Diffraction (XRD)

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica analitica non distruttiva basata sulla legge di Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), dove n è un numero naturale, λ la lunghezza d'onda dei raggi X, d una dimensione del materiale cristallino e θ l'angolo di diffrazione. Secondo tale legge, un fascio di raggi X viene diffratto costruttivamente dai piani reticolari di un materiale cristallino quando la differenza di cammino ottico è un multiplo intero della lunghezza d'onda. Il pattern di diffrazione risultante è caratteristico di ciascuna fase cristallina: le posizioni dei picchi dipendono dalle dimensioni e dalla geometria della cella unitaria, mentre le intensità riflettono il numero atomico e la posizione degli atomi al suo interno. In tale studio, l'XRD è stato utilizzato per confermare le fasi cristalline presenti nei campioni di CuO/CeO₂ derivati da MOF dopo la pirolisi, verificare la purezza di fase e stimare la dimensione media dei cristalliti. La corretta identificazione delle fasi

è fondamentale poiché il rapporto $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ e $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ influenza direttamente le proprietà redox del catalizzatore nella riduzione elettrochimica della CO_2 .¹⁷

3.2.2 Spettroscopia RAMAN

La spettroscopia Raman rappresenta una tecnica vibrazionale non distruttiva basata sulla diffusione anelastica della luce. Quando un fotone interagisce con il reticolo del materiale, può cedere o acquisire energia pari a quella di un modo vibrazionale, generando uno spostamento in frequenza rispetto alla radiazione incidente, il cosiddetto Raman shift. Nel caso della CeO_2 , la banda centrata intorno a $460\text{-}465\text{ cm}^{-1}$ è associata allo stretching simmetrico della cella CeO_8 con simmetria cubica fluorite, mentre le bande nella regione $500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ sono attribuite a difetti reticolari e vacanze di ossigeno. L'incorporazione di Cu nella matrice della ceria provoca una perturbazione del reticolo, che si manifesta come spostamento e allargamento della banda relativa alla ceria. Questo processo fornisce informazioni cruciali sull'interazione tra Cu e Ce, nonché sulla concentrazione di vacanze di ossigeno. Tali elementi rivestono un ruolo cruciale nel processo di eCO_2RR , in quanto fungono da siti di adsorbimento e attivazione della CO_2 .¹⁸ La macchina RAMAN utilizzata in laboratorio è Raman Renishaw InVia

3.2.3 ATR-IR

La spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier in modalità di riflettanza totale attenuata (ATR-IR) è una tecnica vibrazionale non distruttiva utilizzata per identificare i gruppi funzionali e i legami chimici che caratterizzano i catalizzatori. Il principio di funzionamento si basa sul contatto ottico tra il campione e un cristallo ad alto indice di rifrazione (es. diamante o germanio): il fascio di radiazione infrarossa viene fatto riflettere all'interno del cristallo, generando un'onda evanescente che penetra nel campione per una profondità limitata (tipicamente tra 0.5 e $2\text{ }\mu\text{m}$). L'assorbimento di questa energia da parte del materiale, registrato in funzione del numero d'onda cm^{-1} , fornisce lo spettro vibrazionale del campione.

Nello studio strutturale dei *Metal-Organic Frameworks* (MOF), l'ATR-IR agisce come tecnica complementare alla spettroscopia Raman a causa delle rigide regole di selezione quantomeccaniche che governano i due fenomeni. Mentre la spettroscopia Raman è sensibile alle transizioni che comportano una variazione della polarizzabilità della nuvola elettronica

(risultando ideale per studiare i legami altamente simmetrici o i legami metallo-ossigeno M-O del nodo del MOF, l'ATR-IR richiede una variazione netta del momento di dipolo permanente durante la vibrazione. Di conseguenza, l'ATR-IR è d'elezione per mappare con precisione le vibrazioni asimmetriche dei leganti organici (*linker*), come i forti stiramenti dei gruppi carbonilici C=O dei carbossilati o le deformazioni degli anelli aromatici. L'impiego congiunto di ATR-IR e Raman permette quindi di ottenere uno screening vibrazionale completo a 360° dello scheletro metallo-organico, consentendo di monitorare l'integrità strutturale del catalizzatore e le interazioni specifiche con le molecole prima e dopo i processi di pirolisi o di reazione elettrochimica.¹⁹

3.2.4 *Field-Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)*

La microscopia elettronica a scansione a emissione di campo (FESEM) è una tecnica di imaging ad alta risoluzione che si basa sull'uso di un fascio di elettroni focalizzato da lenti elettromagnetiche per ottenere una scansione della superficie del campione in vuoto.



FIGURA 15. VISTA INTERNA DELLA CAMERA D'ANALISI DEL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (FESEM). IN PRIMO PIANO È VISIBILE LO STUB SAMPLE HOLDER MULTI-POSIZIONE CON I CAMPIONI DI POLVERE CATALITICA FISSATI SU NASTRO DI CARBONIO CONDUTTIVO

A differenza del SEM convenzionale, che impiega l'emissione termoionica, il FESEM utilizza un cannone a emissione di campo (FEG) che genera un fascio più coerente e a bassa energia, consentendo risoluzioni fino a 1-2 nm con minimo danneggiamento del campione. Il rilevamento degli elettroni secondari fornisce informazioni topografiche e morfologiche sulla superficie, mentre gli elettroni retrodiffusi sono sensibili al numero atomico, permettendo di distinguere fasi diverse. Nel caso di materiali MOF-derived, il FESEM risulta uno strumento particolarmente utile per verificare se la morfologia caratteristica del precursore venga preservata dopo la calcinazione, in quanto la morfologia finale influenza la superficie attiva esposta e, di conseguenza, le prestazioni elettrocatalitiche.²⁰



FIGURA 16 FOTO MACCHINA FESEM

3.2.5 Thermogravimetric Analysis-IR (TGA-IR)

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica analitica di tipo termico di fondamentale importanza per la caratterizzazione dei materiali porosi cristallini. Essa consente di monitorare le variazioni di massa del campione in funzione della temperatura o del tempo, all'interno di un'atmosfera chimicamente controllata. Il principio di funzionamento si basa sull'utilizzo di una microbilancia termica alloggiata in un forno programmabile: nel presente lavoro, il comportamento del materiale è stato studiato in un intervallo di temperatura compreso tra 100°C e 800°C, impostando una rampa di riscaldamento costante pari a 5°C al minuto. Tale trattamento termico induce nel campione specifici fenomeni fisico-chimici che comportano una perdita progressiva di peso. Per una corretta interpretazione dei dati, alla curva TGA viene accoppiata la sua derivata prima (curva DTG, *Derivative Thermogravimetry*), la quale permette di individuare con esattezza le temperature di picco a cui la velocità di variazione della massa è massima, separando eventi termici altrimenti sovrapposti.²¹

Nel contesto dei MOF-derived ingegnerizzati per la riduzione elettrochimica della CO₂ la TGA permette di quantificare l'efficacia del processo di attivazione, determinando il profilo di desolvatazione e l'evaporazione dei solventi di sintesi intrappolati nelle gabbie del MOF. Inoltre, consente di definire il limite di stabilità termica del materiale, individuando la temperatura esatta di decomposizione del linker organico e il conseguente collasso del network cristallino, permettendo di valutare così l'efficacia del processo di pirolisi.

3.2.6 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica a Raggi X (XPS) è una tecnica di analisi superficiale quantitativa e non distruttiva, fondamentale per determinare la composizione chimica elementare e lo stato di ossidazione delle specie presenti sulla superficie del catalizzatore (fino a una profondità di circa 5–10 nm). Il principio di funzionamento si basa sull'effetto fotoelettrico: il campione viene irradiato con un fascio di raggi X monocromatici, i quali trasferiscono la propria energia agli elettroni dei livelli energetici più interni degli atomi (*core electrons*), causandone l'espulsione come fotoelettroni. Misurando l'energia cinetica (E_c) dei fotoelettroni emessi tramite un analizzatore, è possibile risalire alla loro energia di legame (E_l) mediante la relazione

$$E_l = h\nu - E_c - \Phi$$

, dove $h\nu$ è l'energia dei fotoni incidenti e Φ è la funzione lavoro dello strumento.

Nel contesto dei MOF per la eCO₂RR, l'XPS è cruciale per mappare l'ambiente di coordinazione dei nodi metallici e monitorare i cambiamenti strutturali o i trasferimenti di carica indotti dai siti attivi durante il processo catalitico²².

3.3 Preparazione degli elettrodi

La preparazione degli elettrodi è stata effettuata tramite drop casting. Il protocollo prevede la dispersione del catalizzatore in soluzione per formare un'ink, dopodiché viene eseguita la deposizione dell'ink sul substrato conduttivo tramite drop casting, utilizzando uno ionomero come binder. In questo lavoro come è stato scelto Sustainion XA-9 come binder al posto del più comune Nafion. il Nafion è a scambio cationico (conduce ioni H^+), mentre il Sustainion XA-9 5% è uno ionomero alcalino a scambio anionico (conduce ioni OH^- e HCO_3^-) con concentrazione al 5%, quest'ultimo presenta al suo interno dei gruppi imidazolici che gli conferiscono un'affinità per la CO_2 circa 20 volte superiore rispetto al Nafion, favorendo la disponibilità locale di CO_2 in prossimità dei siti attivi del catalizzatore. La scelta del binder influenza significativamente il microambiente all'interfaccia elettrodo/elettrolita e di conseguenza l'attività, la selettività e la stabilità del catalizzatore durante la eCO_2RR .²³

Come substrato conduttivo per la deposizione del catalizzatore invece, è stato impiegato il carbon paper, un materiale largamente utilizzato nelle applicazioni di eCO_2RR grazie alle sue proprietà. I materiali a base di carbonio, come il carbon paper in fibra di carbonio grafitizzata, sono i substrati più comunemente impiegati per gli elettrodi a diffusione di gas grazie alla loro elevata conducibilità elettrica, eccellente stabilità in ambienti acidi, buona compressibilità e porosità modulabile, che influenzano positivamente la reazione di riduzione della CO_2 all'interfaccia elettrodo/elettrolita.²⁴

3.3.1 Preparazione dell'ink e deposizione

La preparazione prevede che l'ink catalitico venga depositato su un elettrodo con area superficiale di 5 cm^2 catalyst loading di 1.6 mg/cm^2 , per ottenere questa configurazione i materiali utilizzati sono:

- 14 mg di materiale MOF-derived $CuCeO_2$
- 900 μL di isopropanolo (IPA) come solvente
- 80 μL di Sustainion XA-9 (5 wt%) come binder

Dopo aver pesato il catalizzatore su bilancia analitica e aggiunto solvente e binder tramite micropipetta, la miscela è stata inserita in un sonificatore per 20–30 minuti al fine di ottenere una dispersione omogenea. Per la deposizione, il carbon paper è stato fissato su una piastra in plastica (piastra Petri) con superficie attiva di 5 cm^2 , posizionato su una piastra riscaldante a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, e successivamente viene depositato l'ink manualmente goccia a goccia tramite micropipetta fino a completa evaporazione del solvente, completando la preparazione dell'elettrodo di lavoro. Gli elettrodi ottenuti a partire dai materiali sintetizzati a diverse temperature di pirolisi, sono stati quindi assemblati in una cella MEA per le successive misure elettrochimiche, al fine di confrontare l'efficienza faradica (FE) dei diversi campioni.

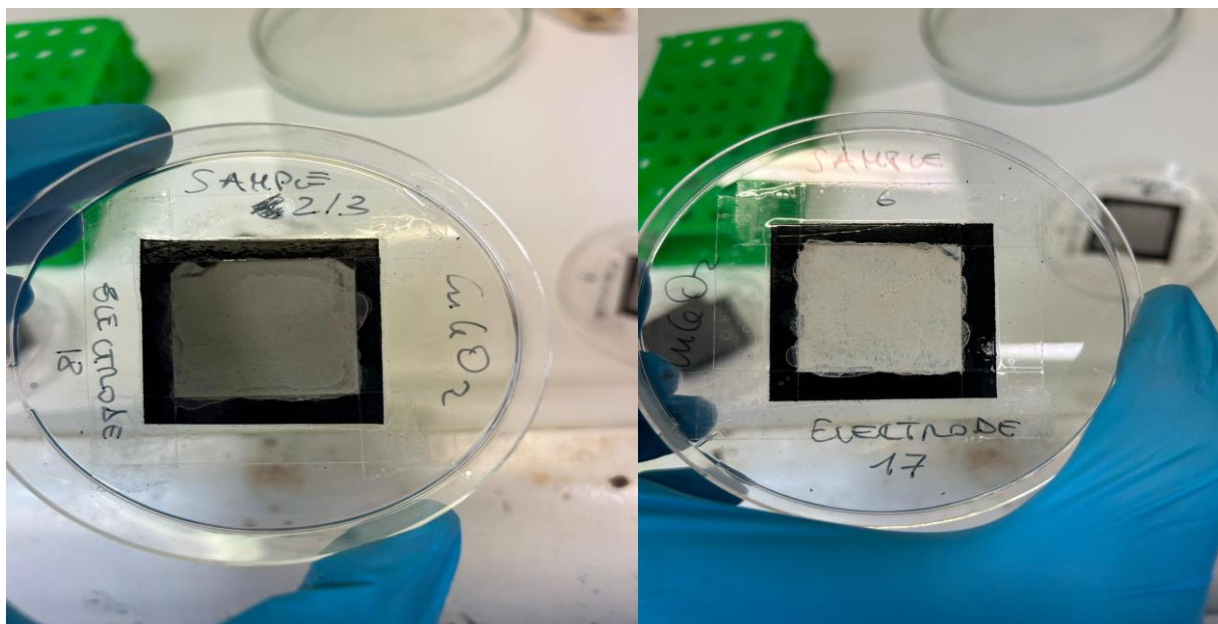


FIGURA 14 ELETTRODI DI 5CM² CON CATALYST LOADING 1.6 MG/CM². SAMPLE 6 (900°C)
ELETTRODO 17 SAMPLE 2 ELETTRODO 18 (600°)

3.4 Setup elettrochimico

Le prestazioni eCO₂RR di diversi catalizzatori vengono valutate MEA. La CO₂ viene immessa sotto forma di gas (25 mL/min) sul retro del carbon paper e dotata su un lato di uno strato microporoso standard (MPL) (CP, Sigracet 29BC). Il CL è a contatto diretto con una membrana a scambio anionico (AEM) Sustainion RT, inserita tra il catodo e l'anodo, costituita da una rete di TiO₂ rivestita con IrOx. Come anolita viene impiegato KHCO₃ 0,1 M, ricircolato a 5 mL/min. Prima di ogni esperimento, vengono acquisiti gli spettri di spettroscopia di impedenza per valutare la resistenza in serie dovuta ai collegamenti elettrici, all'elettrolita e alla conduttività del CL. Successivamente viene eseguita una voltammetria a scansione lineare (LSV) fino a 4 V per misurare la corrente massima raggiungibile nell'intervallo di potenziale esplorato. Viene quindi eseguita una CP a corrente fissa per valutare la selettività dei prodotti dei diversi catalizzatori. La distribuzione dei prodotti viene misurata utilizzando un microgascromatografo (GC) Inficon online dotato di una colonna RT-Molsieve con Ar come gas vettore per il

rilevamento e la quantificazione di H_2 , CO e CH_4 e un Poraplot Q-bond con elio come gas vettore per CO_2 , C_2H_4 e C_2H_6 .

3.4.1 Membrane Electrode Assembly (MEA)

La cella elettrochimica a flusso utilizzata nel presente lavoro è basata sulla configurazione Membrane Electrode Assembly (MEA), ingegnerizzata per massimizzare il trasporto di massa e la selettività durante il processo di riduzione della CO_2 . Come possiamo notare dalla fig.15 Il cuore del sistema è costituito da un assemblaggio a "sandwich" in cui una membrana a scambio anionico commerciale ad alte prestazioni (Sustainion) separa l'anodo dal catodo, fungendo da conduttore ionico e barriera fisica per i reagenti. Il funzionamento del sistema si suddivide in due flussi idrodinamici e gassosi tra loro indipendenti, gestiti in due diversi compartimenti quello anodico (a sx in figura) e quello catodico (a dx in **Figura 17**)

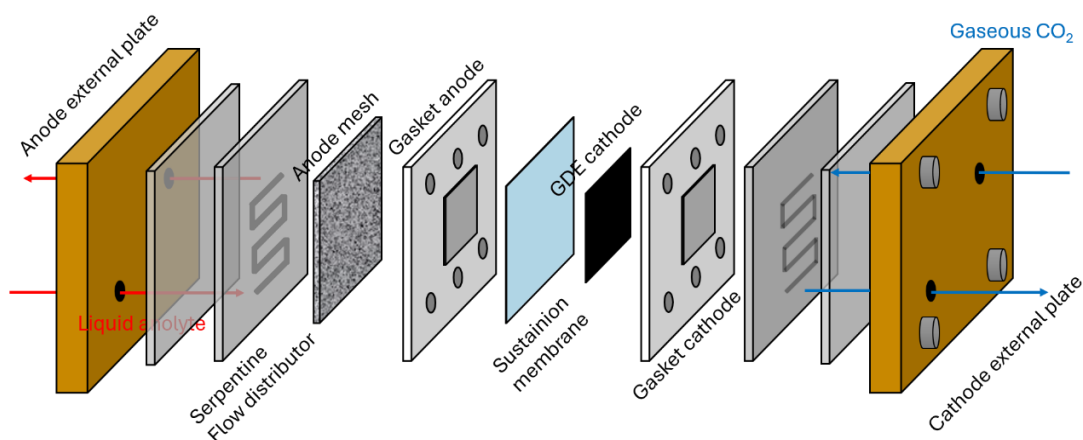


FIGURA 17 SCHEMA DELLA CELLA MEA UTILIZZATA PER I TEST ELETTROCHIMICI

Compartimento Anodico (Ossidazione): Un anolita liquido composto da una soluzione acquosa di bicarbonato di potassio $KHCO_3$ 0,1 M viene prelevato da un apposito serbatoio (250mL) e ricircolato in continuo attraverso il reattore mediante l'azione di una pompa peristaltica. L'anolita entra dalla piastra terminale (*Anode external plate*) e viene distribuito uniformemente sulla superficie elettrocatalitica grazie a un distributore di flusso a serpentina (*Serpentine flow*

distributor). Sul catalizzatore anodico formato da ossidi misti di Iridio (IrOx), supportato da una mesh metallica in titanio (TiO₂) avviene la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER).

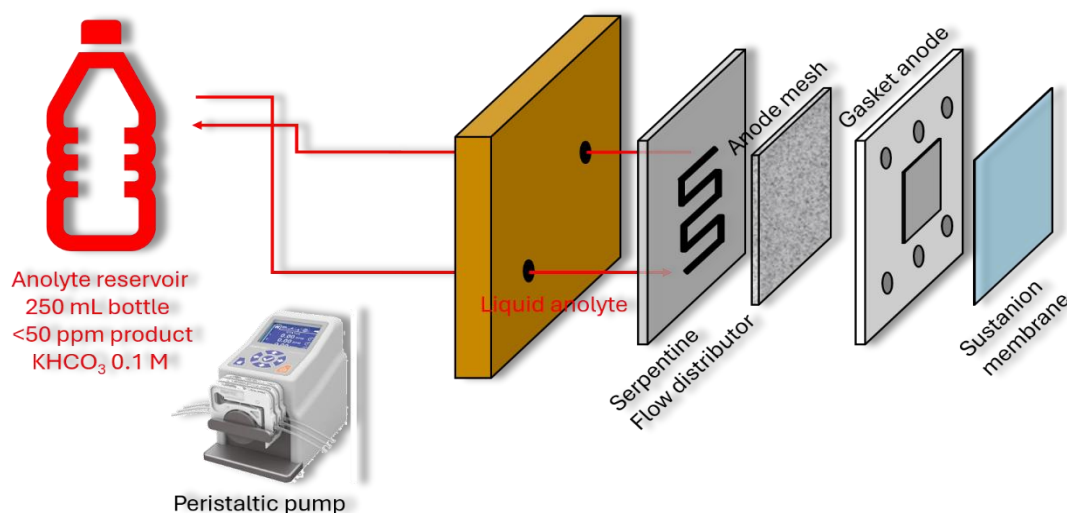


FIGURA 18 COMPARTIMENTO ANODICO

Compartimento Catodico (Riduzione della CO₂): Sul lato opposto del reattore, l'anidride carbonica) viene immessa nel sistema a una portata volumetrica controllata da un regolatore di flusso di massa (*Mass Flow Controller*, MFC). Il gas attraversa una piastra a serpentina speculare e raggiunge il catodo di superficie attiva 5cm² con catalyst loading di 1.6 mg/cm² a diffusione di gas (*Gas Diffusion Electrode*, GDE), sul quale è depositato il catalizzatore *MOF-derived*. In questo sito attivo avviene la eCO₂RR selettiva verso il metano (CH₄). I prodotti gassosi uscenti dal compartimento catodico vengono convogliati in una trappola a gel di silice (*Silica for wet trap*) avente lo scopo di condensare ed eliminare l'umidità residua, preservando la strumentazione a valle. Successivamente, la portata totale dei gas in uscita viene misurata in tempo reale tramite un misuratore di flusso di massa (*Mass Flow Meter*, MFM), per poi essere inviata direttamente a un micro-gascromatografo per l'analisi quantitativa dei prodotti e il conseguente calcolo dell'efficienza faradica.

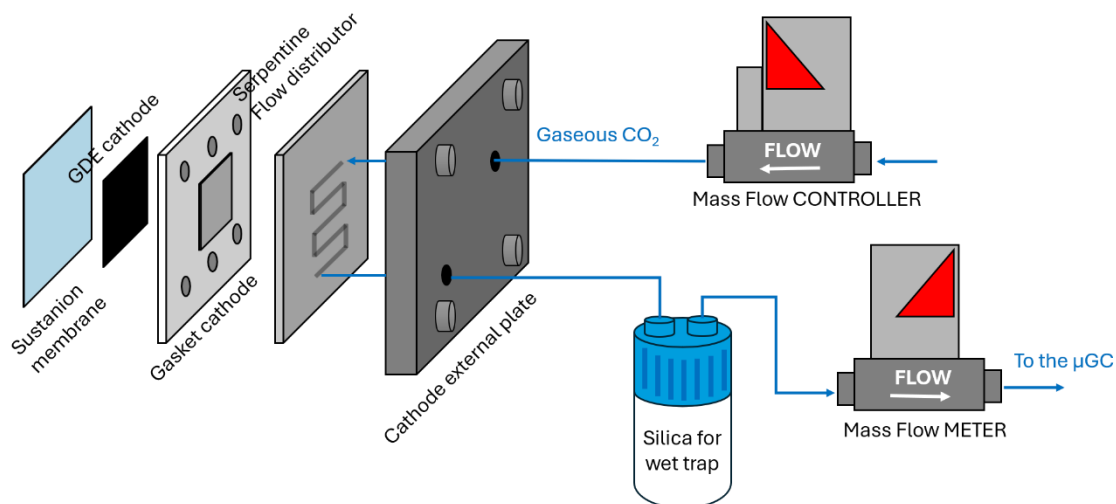


FIGURA 19 COMPARTIMENTO CATODICO

3.4.2 Controllo Elettrochimico tramite Potenziostato/Galvanostato

Le misure di riduzione elettrochimica della CO_2 (CO_2RR) sono state condotte utilizzando un potenziostato/galvanostato ad alte prestazioni BioLogic SP-300, equipaggiato con un booster di corrente da 10 A necessario per gestire gli elevati flussi elettronici richiesti dall'architettura a flusso della cella. Al fine di operare in condizioni industrialmente rilevanti (*industrially relevant conditions*), i test sono stati eseguiti in modalità galvanostatica applicando una corrente totale (I) costante pari a 500 mA. Considerando un'area geometrica attiva dell'elettrodo pari a 5 cm^2 la densità di corrente geometrica (J) è stata calcolata mediante la relazione:

$$J = I/A_{(\text{elettrodo})} = 500\text{mA}/5\text{cm}^2 = 100\text{mA}/\text{cm}^2$$

3.4.3 Quantificazione dei Prodotti Gassosi tramite Micro-Gascromatografia (μ GC)

L'analisi qualitativa e quantitativa dei prodotti gassosi effluenti dal compartimento catodico (con focus sulla selettività verso il metano, CH_4) è stata eseguita in linea (*on-line*) mediante un sistema di micro-gascromatografia (μ GC). Il principio di funzionamento si basa sulla separazione fisica dei componenti della miscela gassosa all'interno di micro-colonne impaccate o capillari a temperatura controllata, sfruttando la differente affinità delle specie chimiche tra una fase stazionaria e una fase mobile inerte (gas di trasporto, tipicamente elio o argon). All'uscita delle colonne, i gas separati vengono campionati da un rivelatore a conducibilità termica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*), il quale genera un segnale elettrico proporzionale alla concentrazione di ciascun analita confrontando la conducibilità termica del flusso di gas con quella del gas di trasporto puro.²⁵

Nel presente setup, il μ GC effettua campionamenti automatici a intervalli regolari durante il test galvanostatico a 100 mA/cm^2 , permettendo di calcolare l'efficienza faradica (FE) verso CH_4 e di verificare la stabilità catalitica nel tempo del materiale.

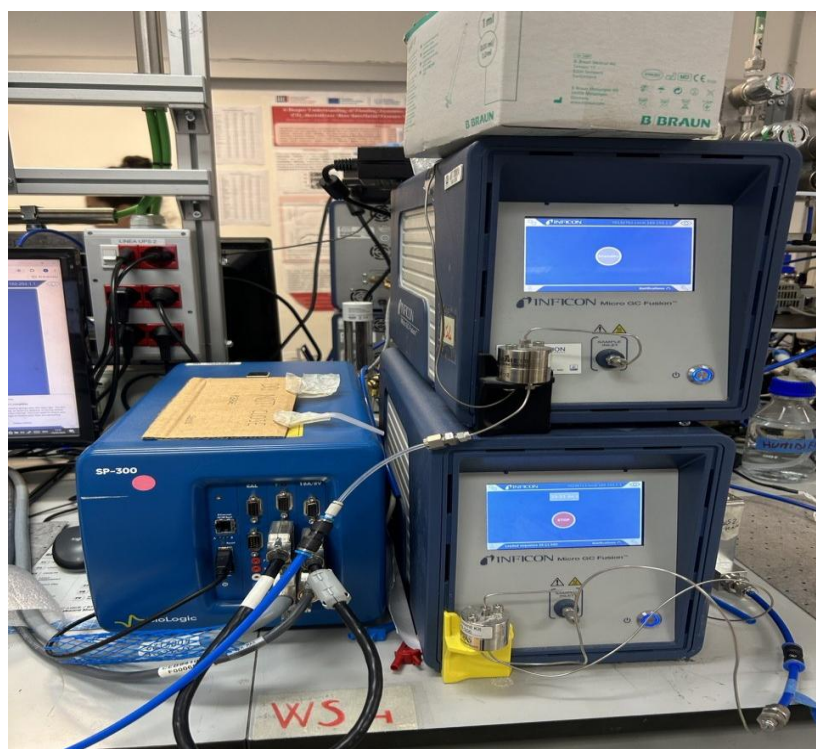


FIGURA 20 POSTAZIONE WS4 PER ANALISI ELETTROCHIMICHE POTENZIOSTATO (A SX) + GC (A DX)

CAPITOLO 4: Risultati e discussioni

4.1 Caratterizzazioni chimico-fisiche

Le proprietà chimico-fisiche, morfologiche e strutturali dei catalizzatori sintetizzati sono state investigate attraverso l'impiego di molteplici tecniche analitiche sulle polveri. Nello specifico, l'architettura cristallina e la purezza di fase dei campioni sono state determinate mediante diffrazione a raggi X su polveri (XRD), mentre l'analisi completa dei gruppi funzionali, dei legami chimici e dello scheletro strutturale è stata condotta accoppiando in modo complementare la spettroscopia Raman e la spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier a riflettanza totale attenuata (ATR-FTIR). L'indagine microstrutturale e la morfologia superficiale sono state valutate tramite microscopia elettronica a scansione a emissione di campo (FESEM). La stabilità termica e l'evoluzione della microstruttura a seguito di trattamento termico sono stati monitorati mediante analisi termogravimetrica accoppiata a spettroscopia infrarossa (TGA-IR), mentre la composizione chimica elementare superficiale e gli stati di ossidazione dei siti attivi sono stati quantificati tramite spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS). Ciascuna di tali metodologie, con i relativi parametri sperimentali e principi di funzionamento, viene dettagliata analiticamente nei paragrafi successivi.

4.1.1 Analisi risultati XRD

L'analisi XRD è stata condotta sui campioni MOF-derived Cu/CeO₂ che hanno subito un processo di pirolisi a temperature differenti e sul MOF non pirolizzato. Come evidenziato dal grafico riportato in **figura 21**, è possibile effettuare un confronto tra i diversi pattern dei

materiali pirolizzati, utilizzando come riferimento il campione non trattato termicamente (primo pattern blu in figura).

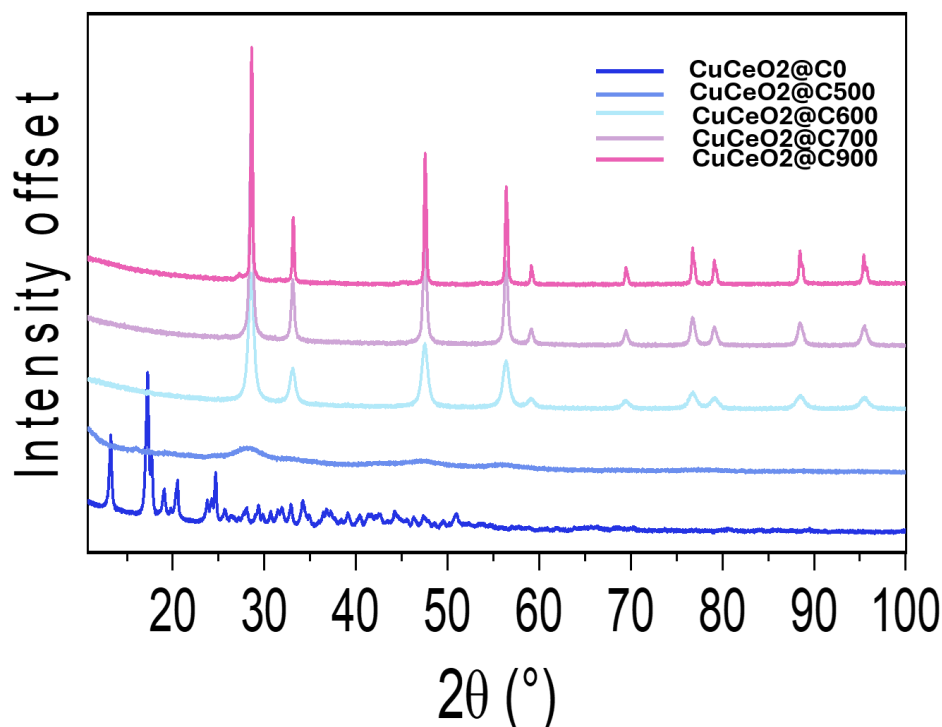


FIGURA 21 CONFRONTO PATTERN XRD MOF NON PIROLIZZATO (LINEA BLU) E MOF-DERIVED PIROLIZZATI A DIVERSE T (500/600/700/900°C)

L'evoluzione strutturale e le transizioni di fase del catalizzatore in funzione della temperatura di pirolisi sono state investigate mediante diffrazione a raggi X su polveri (XRD). Il profilo diffrazzometrico del campione originario, analizzato nello stato Pattern blu scuro, in basso, mostra picchi di diffrazione estremamente intensi, stretti e ben definiti ad angoli inferiori a $2\theta = 25^\circ$. Tale evidenza sperimentale costituisce il fingerprint tipico di una struttura metallo-organica (MOF) dotata di un elevato grado di cristallinità a lungo raggio.

In seguito al trattamento termico condotto a 500° (Pattern azzurro), si assiste alla completa scomparsa dei riflessi caratteristici del MOF stesso, a favore della comparsa di un profilo debolmente strutturato con un vistoso alone amorfo centrato intorno a $2\theta = 25^\circ$ -30°. Tale transizione è perfettamente coerente con l'inizio dell'evoluzione di uno scheletro carbonioso in grado di ospitare e confinare i domini nanostrutturati di ceria e rame. L'evoluzione di questa matrice derivata (MOF-derived) risulta infatti indispensabile per ottimizzare l'architettura del catalizzatore e massimizzare l'esposizione dei siti attivi, che determinano direttamente

l'efficienza faradica del materiale. Passando invece ai pattern XRD ottenuti dai MOF-derived trattati a temperature più alte (da 600° fino a 900°), il sistema evolve progressivamente verso uno stato termodinamicamente più stabile, evidenziato dalla nucleazione e crescita di una nuova fase cristallina ben definita. Come possiamo vedere dalla **figura 22** i picchi principali emergenti a circa $2\theta = 28.5^\circ$, 33.0° , 47.5° e 56.3° sono univocamente indicizzabili come i piani cristallografici (111), (200), (220) e (311) della struttura cubica a facce centrate tipo fluorite della CeO_2 .²⁶

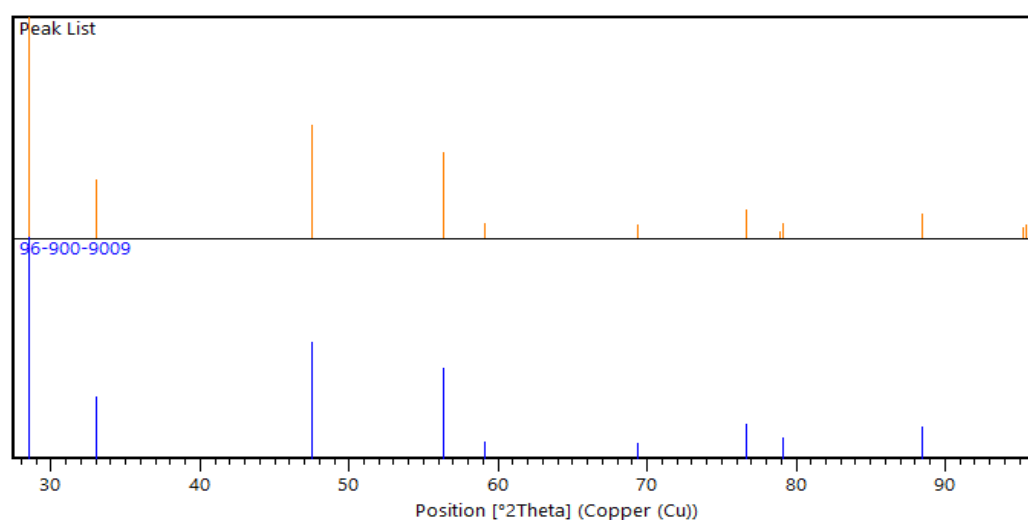


FIGURA 22 CONFRONTO PATTERN XRD MOF-DERIVED A 700°C (PATTERN GIALLO) E PATTERN TIPICO CERIA (PATTERN BLU)

All'aumentare della temperatura, si osserva un marcato incremento dell'intensità dei picchi associato a una drastica riduzione della loro larghezza; in accordo con la legge di Scherrer, tale tendenza testimonia un fenomeno di sinterizzazione e crescita dei cristalliti (*grain growth*), guidato dall'apporto energetico termico che favorisce l'estensione dei domini cristallini di ceria e la contestuale riduzione dei difetti di coordinazione. Il progressivo restringimento e l'aumento di intensità dei picchi associati al CeO_2 rilevabili al crescere della temperatura di trattamento, evidenziano l'evoluzione strutturale del materiale. Il pattern relativo alla pirolisi a 900° mostra i picchi più acuti e intensi, indicando che a questa temperatura si raggiunge il grado di cristallinità

più elevato e la formazione di cristalliti di ceria di dimensioni maggiori, stabilizzati all'interno della matrice di carbonio.

Un dato chimicamente cruciale per il meccanismo catalitico è l'assenza di riflessi associati a fasi cristalline isolate del Rame Cu^0 metallico o ossidi CuO o Cu_2O . Poiché il sistema è nominalmente un composito Cu/CeO_2 la mancata rilevazione del rame indica che le specie metalliche si trovano in uno stato di altissima dispersione superficiale o confinate all'interno del reticolo come cluster sub-nanometrici o atomi singoli (*single-atoms*). Tali domini presentano dimensioni medie inferiori al limite di rilevabilità intrinseco della tecnica XRD (tipicamente= 2-3nm) , impedendo la diffrazione coerente dei raggi X. Nonostante ciò, nel contesto della riduzione elettrochimica della CO_2 la formazione di una fase atomicamente ultra-dispersa di rame, stabilizzata dall'interazione forte con il supporto nanostrutturato di CeO_2 costituisce un prerequisito fondamentale per garantire un'elevata densità di siti attivi e massimizzare l'efficienza faradica verso il metano (CH_4).

4.1.2 Analisi risultati spettroscopia RAMAN

Al fine di monitorare l'evoluzione chimico-strutturale e le transizioni micro-reticolari indotte dal trattamento termico, i campioni sono stati analizzati mediante spettroscopia Raman. La **figura 23** descrive i profili vibrazionali registrati a differenti stadi del processo: il materiale originario non pirolizzato è riportato in Figura (a), mentre i successivi trattamenti di pirolisi condotti a 500°C, 700°C e 900°C sono illustrati rispettivamente nelle Figure (b), (c) e (d).

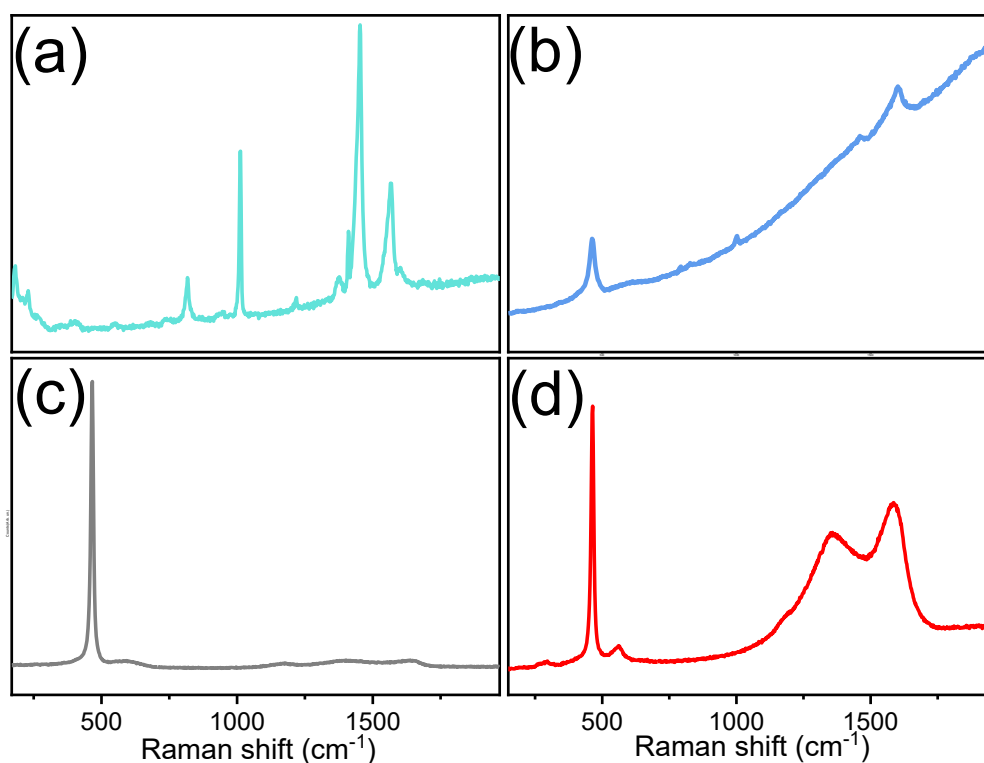


FIGURA 23 SPETTRI RAMAN (A) MOF NON PIROLIZZATO (B) PIROLISI A 500°C (C) PIROLISI A 700°C (D) PIROLISI A 900°C

Lo spettro del MOF non pirolizzato (Figura a) mostra il *fingerprint* vibrazionale caratteristico del reticolo metallo-organico integro. Sono chiaramente visibili picchi multipli, stretti e intensi nell'intervallo tra 700 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} riconducibili ai modi di stiramento (*stretching*) e di deformazione nel piano dei legami del *linker* organico (H_3BTC), a conferma dell'avvenuta coordinazione molecolare e dell'assenza di fenomeni degradativi pretrattamento.²⁷

In seguito alla pirolisi iniziale a 500°C (Figura b), l'architettura originaria subisce un drastico collasso.

Lo spettro evidenzia la comparsa di un segnale acuto a circa 460 cm^{-1} associato al modo di vibrazione a simmetria totale F_{2g} caratteristico del breathing della cella CeO_8 della struttura fluorite del biossido di cerio CeO_2 . Al contempo, a frequenze più elevate si sviluppa un profilo marcatamente crescente e privo di picchi definiti; questo andamento di fondo descrive la transizione dei leganti organici verso una fase di carbonio prevalentemente amorfo e disordinato, associata a un forte background di fluorescenza tipico delle matrici organiche parzialmente decomposte.

Incrementando la temperatura a 700°C (Figura c), si assiste a una netta evoluzione strutturale. Il picco del CeO₂ a 460cm⁻¹ presenta un vistoso incremento di intensità e un restringimento della propria larghezza, confermando il progressivo consolidamento e la cristallizzazione dei domini nanostrutturati di ceria. Parallelamente, l'andamento crescente svanisce e la matrice carboniosa inizia il suo processo di organizzazione a lungo raggio (*grafitizzazione*), accennando le prime ampie bande ad alti numeri d'onda.

Questo fenomeno di riorganizzazione strutturale culmina nel campione pirolizzato a 900°C (Figura d). Oltre alla risposta cristallina della ceria, lo spettro mostra la netta definizione di due ampie bande dominanti centrate rispettivamente intorno a 1350cm⁻¹ e 1590cm⁻¹. Nel panorama della spettroscopia Raman dei materiali carboniosi, questi segnali corrispondono rispettivamente alla banda D (*Disorder-induced band*) — legata alla presenza di difetti, bordi di grano e ibridazioni sp³ — e alla banda G (*Graphitic band*), originata dallo stiramento in piano dei legami carbonio-carbonio con ibridazione sp² nei piani esagonali grafitici. L'elevata definizione e l'intensità di tali bande indicano il raggiungimento di un alto grado di grafitizzazione. L'architettura finale ottenuta a 900°C si configura quindi come un materiale composito MOF-derived, in cui fasi cristalline di ceria risultano intimamente interconnesse a strutture carboniose grafitiche.

4.1.3 Analisi risultati ATR-IR

Al fine di valutare la robustezza, l'efficienza e la riproducibilità del protocollo di sintesi MW-assisted del MOF originario prima del trattamento termico, la spettroscopia infrarossa a riflettanza totale attenuata (ATR-IR) è stata condotta su quattro differenti lotti di reazione (*synthesis batch 1-4*). I profili di assorbanza registrati in funzione del numero d'onda cm⁻¹ riportati in **figura 24** evidenziano una perfetta sovrapponibilità di tutti i segnali vibrazionali principali tra i diversi *batch*. Questa evidenza sperimentale dimostra l'eccellente stabilità del processo di

coordinazione intercorsa tra i nodi metallici e i leganti organici, garantendo l'omogeneità strutturale del precursore MOF CuCeO₂

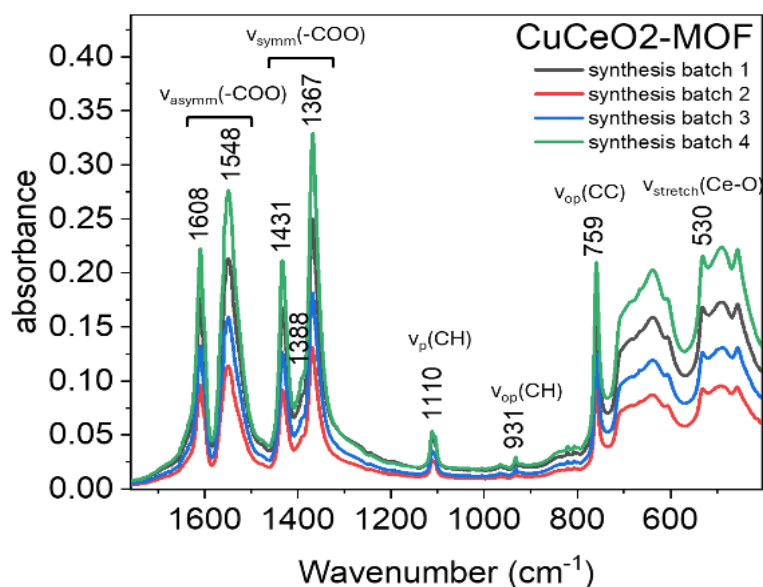


FIGURA 24 SPETTRI DI ASSORBANZA ATR-IR REGISTRATI SU QUATTRO DIFFERENTI LOTTI DI SINTESI (SYNTHESIS BATCH 1-4) DEL PRECURSORE MOF CuCeO₂ NON PIROLIZZATO.

L'analisi dettagliata dello spettro permette di identificare i contributi vibrazionali specifici dello scheletro metallo-organico. I picchi acuti a 1608cm⁻¹ e 1548cm⁻¹ sono associati ai modi di stiramento asimmetrico (ν_{asym}) dei gruppi carbossilici -COO⁻ del *linker*, mentre i segnali intensi a 1431cm⁻¹, 1388 cm⁻¹ e 1367cm⁻¹ corrispondono alle rispettive vibrazioni di stiramento simmetrico (ν_{sym}). Scendendo a frequenze intermedie, si riscontrano i modi di deformazione nel piano (ν_p) e fuori dal piano (ν_{op}) dei legami C- H dell'anello aromatico, localizzati rispettivamente a 1110cm⁻¹ e 931cm⁻¹, seguiti dallo stiramento dello scheletro carbonioso $\nu_{\text{op}}(\text{CC})$ a 759cm⁻¹. Infine, l'ampia banda multimodale al di sotto dei 600cm⁻¹, centrata intorno a 530cm⁻¹, raccoglie le vibrazioni di stiramento dei legami metallo-ossigeno $\nu_{\text{(stretch)}}$ (M-O) confermando l'avvenuta incorporazione della ceria (Ce-O) nel reticolo del MOF.

Sebbene sia l'ATR-IR sia la spettroscopia Raman siano tecniche che si basano entrambe sull'eccitazione di moti vibrazionali dei legami chimici delle molecole, queste due tecnologie grazie alle loro differenze di selezione fisica sono due spettroscopie vibrazionali complementari.

Il principio fisico dell'ATR-IR si basa sull'assorbimento diretto di un fotone infrarosso, un fenomeno che può avvenire esclusivamente se il modo vibrazionale comporta una variazione netta del momento di dipolo permanente della molecola. Per questa ragione, i gruppi funzionali fortemente asimmetrici o polari (come i legami carbossilici o le flessioni aromatiche) generano segnali dominanti e intensissimi nell'ATR-IR, mentre risultano estremamente deboli o del tutto assenti nello spettro Raman.²⁸ Al contrario, il Raman si basa sullo scattering anelastico di un fotone visibile, regolato dalla variazione della polarizzabilità della nuvola elettronica durante la vibrazione; i legami altamente simmetrici o i network inorganici densi sono altamente polarizzabili e dominano il Raman, pur risultando quasi silenti all'infrarosso. L'impiego congiunto delle due tecniche permette quindi di mappare l'intera dinamica reticolare del catalizzatore senza zone d'ombra informative.

4.1.4 Analisi immagini FESEM

Al fine di valutare l'evoluzione morfologica e strutturale del materiale in funzione dei trattamenti termici subiti, sono stati selezionati quattro campioni rappresentativi per l'analisi microscopica ad alta risoluzione. Come dettagliato nella didascalia di **Figura 25**, le indagini condotte tramite microscopia elettronica a scansione a emissione di campo (FESEM) mettono a confronto il precursore metallo-organico originario con i prodotti derivanti da processi di pirolisi condotto a 500°C, 700°C e 900°C in atmosfera di Argon. Dall'osservazione delle quattro immagini, tutti acquisite al medesimo ingrandimento di 50kX per garantire una corretta comparazione geometrica, emergono variazioni strutturali che testimoniano il progressivo collasso e la riorganizzazione del network.

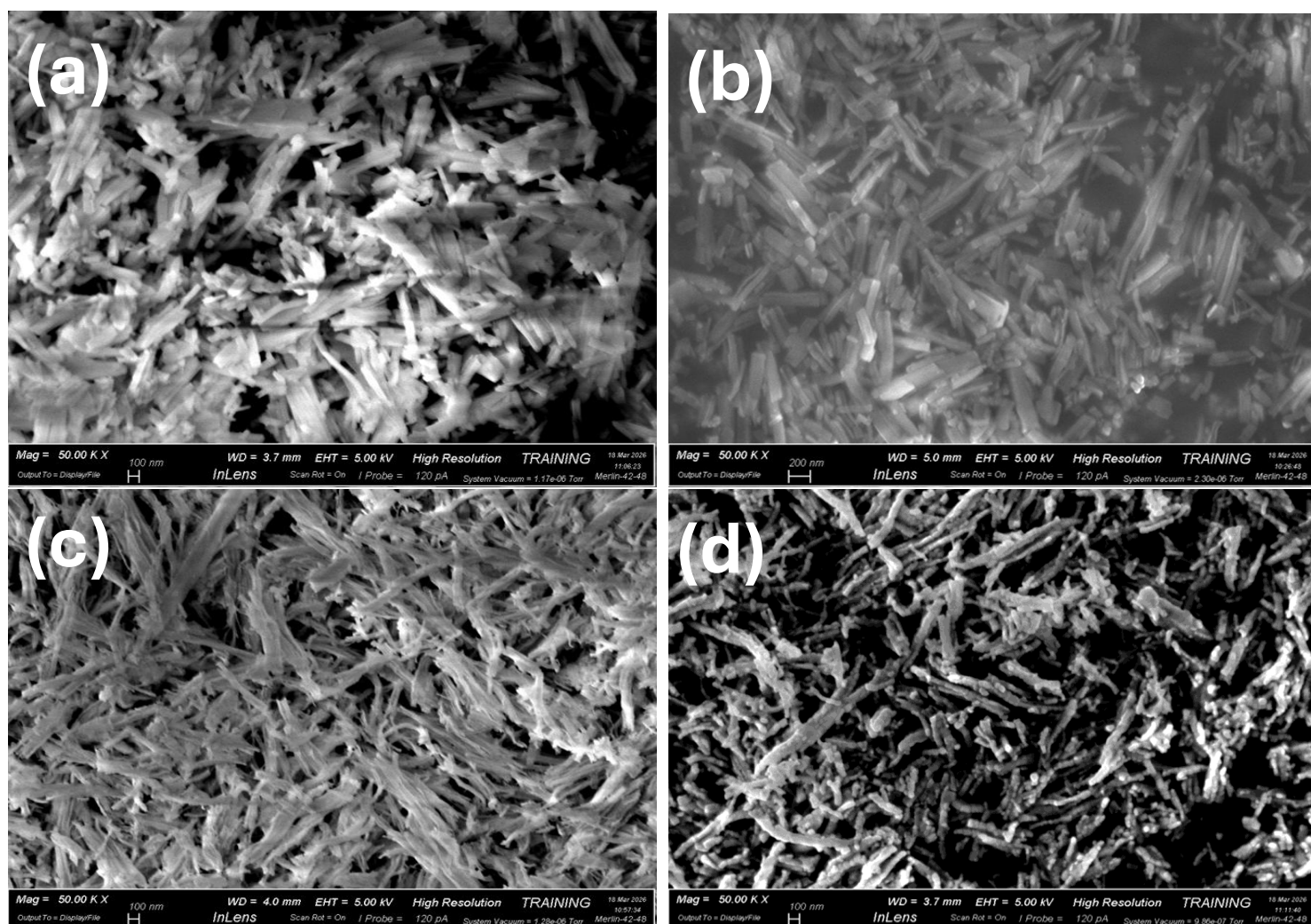


FIGURA 25 IMMAGINI FESEM DI 4 DIFFERENTI CAMPIONI CON INGRANDIMENTO 50KX. (A) MOF NON PIROLIZZATO, (B) PIROLIZZATO A 500°C, (C) PIROLIZZATO A 700°C, (D) PIROLIZZATO A 900°C

Nel campione di partenza, corrispondente al MOF non pirolizzato visibile nel riquadro (a), si nota una morfologia cristallina del framework metallo-organico, il quale si presenta ben definito e costituito da strutture geometriche assimilabili a nanorods asimmetrici e placchette dai bordi netti, con superfici lisce e prive di evidente porosità macroscopica. Questa impostazione inizia a modificarsi nel campione pirolizzato a 500°C (b),

temperatura che segna l'avvio della transizione termica e della parziale decomposizione dei leganti organici; qui, anche se la forma e l'orientamento dei nanorods originari siano ancora parzialmente presenti, i contorni dei cristalli sono decisamente meno nitidi a causa dell'inizio del collasso strutturale.

La trasformazione appare più pronunciata aumentando la temperatura a 700°C (c), dove la degradazione profonda della matrice organica induce lo sviluppo di una fitta rete di nanorods interconnessi tra loro, filiformi e caratterizzati da elevata rugosità superficiale, indice della formazione di porosità. Infine, nel campione trattato a 900°C (d), i fenomeni di grafitizzazione avanzata determinano un ulteriore disordine strutturale: i nanorods appaiono frammentati, mostrando contorni molto irregolari e un aspetto rugoso. Il materiale evolve così verso una struttura carboniosa altamente porosa, in cui il precursore è stato interamente sostituito da una nanostruttura disordinata tipica dei derivati di pirolisi spinta.²⁹

4.1.5 Analisi risultati TGA-IR

Per caratterizzare il comportamento degradativo del precursore metallo-organico e mappare la natura dei prodotti volatili rilasciati durante il trattamento termico, è stata condotta un'analisi combinata di termogravimetria e spettroscopia infrarossa (TGA-IR). Come illustrato nel profilo termogravimetrico (a) di **Figura 26**, il materiale mostra un processo di decomposizione diviso principalmente in due macro-fasi di perdita di peso distinte, intervallate da una regione di relativa stabilità termica.

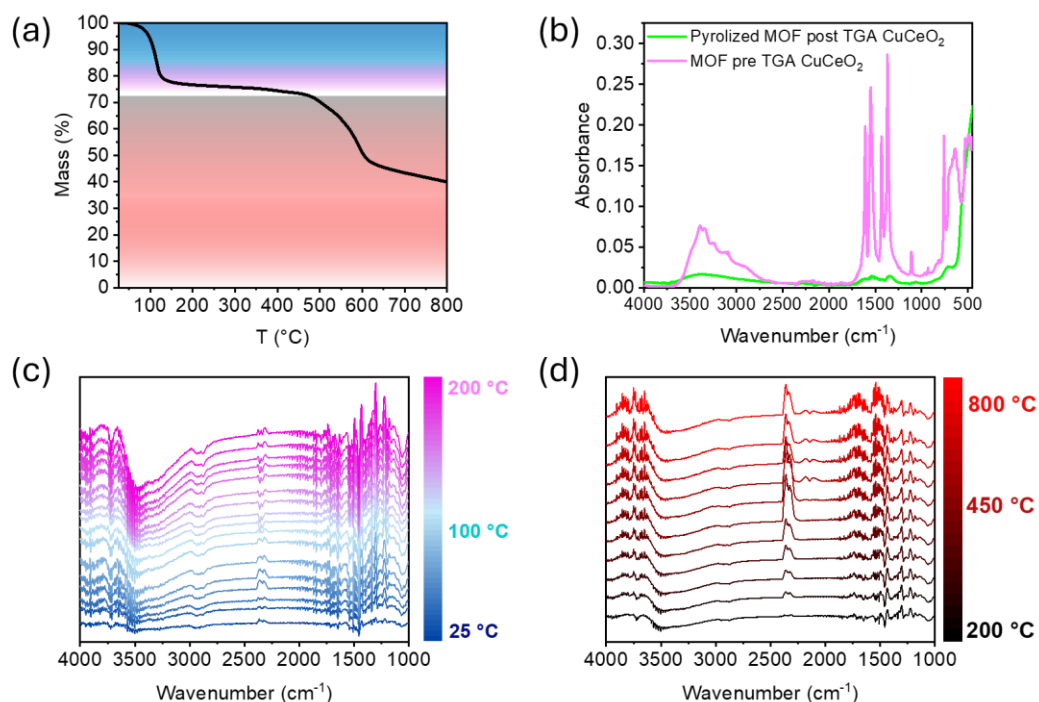


FIGURA 25 ANALISI TGA-IR DEL PRECURSORE MOF CuCeO_2 : (A) PROFILO DI PERDITA DI MASSA, (B) SPETTRI FTIR PRE E POST-PIROLISI, (C) EVOLUZIONE DEI GAS (UMIDITÀ/SOLVENTI) FINO A 200 °C, (D) EVOLUZIONE DEI GAS (CO_2 DOVUTA A COLLASSO DEL LEGANTE) FINO A 800°C

La prima significativa diminuzione di massa, pari a circa il 20% del peso iniziale, si concentra nell'intervallo termico compreso tra 100°C e 150°C. L'analisi spettroscopica a bassa temperatura, dettagliata nel riquadro (c), permette di associare univocamente questo fenomeno al rilascio di umidità intrinseca, acqua di coordinazione e molecole di solvente intrappolate nelle cavità del framework; ciò è dimostrato dalla netta evoluzione della banda larga centrata attorno a 3500 cm^{-1} tipica delle vibrazioni di stretching dei legami O-H. Successivamente, superata questa fase di desorbimento, il MOF preserva la propria integrità strutturale all'interno di un plateau di stabilità che si estende approssimativamente fino a 450°C, intervallo in cui si può vedere un plateau dove non si registrano ulteriori variazioni di massa.

Arrivati a 500°C possiamo vedere il vero e proprio collasso termico del precursore, che prosegue in modo continuo fino al limite strumentale di 800°C. In questa seconda macroregione, la perdita di peso è da attribuirsi alla degradazione dei leganti organici stabili del framework, che comporta la rottura dei legami C-H e la carbonizzazione della matrice. Monitorando l'evoluzione spettrale

ad alta temperatura nel riquadro (d) infatti, la decomposizione dei gruppi funzionali del linker si nota grazie alla comparsa del picco intenso a circa 2350 cm^{-1} , segnale caratteristico dell'anidride carbonica CO_2 generata durante il processo di decomposizione dei gruppi coordinanti. Il confronto diretto tra lo stato del precursore prima e dopo il saggio termico, riportato nel profilo di assorbanza (b), conferma la completa trasformazione del materiale: lo spettro del pirolizzato post-TGA mostra il quasi totale annullamento dei segnali organici del MOF originario, lasciando unicamente le bande a bassa frequenza nella regione inferiore a 1000 cm^{-1} riconducibili alla formazione delle fasi di cerio³⁰ (CeO_2)

4.1.6 Analisi risultati XPS

Per determinare la composizione chimica superficiale e valutare quantitativamente l'effetto del trattamento termico sui campioni indagati, è stata condotta un'analisi spettroscopica XPS di tipo *survey*. Gli spettri (*survey spectra*) generali acquisiti per il campione non pirolizzato $\text{CuCeO}_2@\text{C0}$, per il campione pirolizzato a 700°C ($\text{CuCeO}_2@\text{C700}$) e per quello pirolizzato a 900°C ($\text{CuCeO}_2@\text{C900}$) sono riportati rispettivamente nei riquadri (a), (b) e (c) della **fig. 27**.

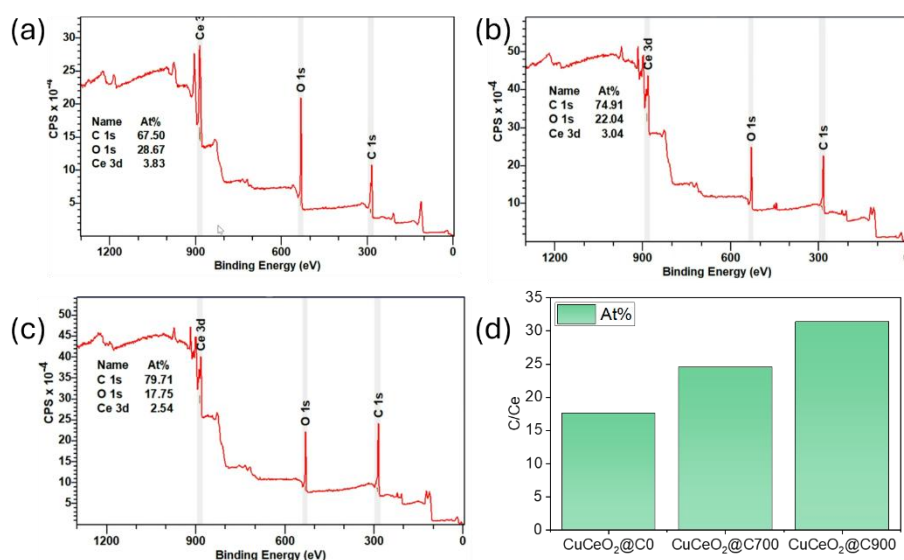


FIGURA 27 SURVEY SPECTRA (A) $\text{CuCeO}_2@\text{C0}$; (B) $\text{CuCeO}_2@\text{C700}$; (C) $\text{CuCeO}_2@\text{C900}$; (D) CONFRONTO RAPPORTO C/CE

Tutti e tre i profili mostrano chiaramente i segnali fotoelettronici principali attesi per questi sistemi, ovvero il picco del carbonio C 1s a circa 285eV, il picco dell'ossigeno O 1s posizionato intorno a 530 eV e il picco del cerio Ce 3d localizzato nella regione ad alta energia di legame tra 880 eV e 920 eV.

I dati quantitativi sulla composizione atomica percentuale (At%) riportati all'interno dei singoli grafici evidenziano una tendenza specifica e coerente con il progredire del processo di grafitizzazione. Nel precursore non pirolizzato (a), la percentuale atomica di carbonio è 67.50%, Con l'innalzamento della temperatura di trattamento, si osserva un incremento progressivo del contenuto di carbonio superficiale, che sale al 74.91% nel campione trattato a 700°C (b) e raggiunge il 79.71% nel campione pirolizzato a 900°C (c). Contemporaneamente all'aumento del carbonio, si registra una diminuzione delle percentuali atomiche dei restanti elementi. L'ossigeno subisce una contrazione, passando dal 28.67% del precursore iniziale fino al 22.04% a 700°C, per poi ridursi ulteriormente al 17.75% nel trattamento a 900°C. Tale andamento conferma la deossigenazione del framework dovuta alla rottura termica dei gruppi carbossilici del linker e al successivo rilascio di anidride carbonica e acqua. Anche la frazione superficiale del cerio mostra un andamento decrescente, riducendosi dal 3.83% iniziale fino al 2.54% nel campione calcinato alla massima temperatura. Dal momento che XPS è una tecnica superficiale, questo andamento dimostra un arricchimento della superficie in carbonio, indicando un progressivo incapsulamento della CeO₂ dal carbonio via via più grafítico. L'evoluzione chimica globale del sistema è riassunta nel grafico comparativo (d), che mappa l'andamento del rapporto atomico tra carbonio e cerio (C/Ce) all'aumentare della temperatura di pirolisi. Il diagramma a barre mostra un incremento fortemente lineare del rapporto C/Ce, il quale passa da un valore inferiore a 20 per il campione integro non pirolizzato, fino a superare la soglia di 30 per il campione pirolizzato a 900°C. Questo parametro sintetizza in modo ottimale l'efficacia del trattamento termico nel trasformare la chimica superficiale del catalizzatore, attestando la transizione da un precursore metallo-organico coordinato a un materiale composito bimetallico supportato su una matrice carboniosa altamente conduttiva, ideale per le applicazioni di riduzione elettrochimica della CO₂.

4.2 Risultati test elettrochimici

4.2.1 Analisi FE (%) MOF non pirolizzati

Per valutare le performance catalitiche dei materiali sintetizzati e identificare i fattori chiave che governano la CO₂RR. In una prima fase dello studio, le indagini si sono concentrate su tre campioni basati su MOF non pirolizzati, sintetizzati modificando i rapporti stechiometrici dei precursori, con l'obiettivo di isolare il contributo chimico di ciascun componente del catalizzatore. Nello specifico, sono stati testati un sistema di controllo privo di rame contenente esclusivamente cerio e l'acido trimesico come linker (Ce-H₃BTC), un sistema a basso contenuto di cerio con rapporto 0.5/2/2 (Ce/Cu/H₃BTC) e un sistema equimolare con rapporto 1/1/1 (Ce/Cu/H₃BTC). Questo primo screening comparativo è stato fondamentale per attestare, a livello di meccanismo di reazione, che la presenza del rame costituisce il prerequisito essenziale per attivare il cammino di metanazione e guidare la conversione verso gli idrocarburi, mentre l'introduzione del cerio agisce da supporto sul piano elettronico e morfologico, aumentando la selettività complessiva del processo verso il metano (CH₄).

Come evidenziato dallo screening iniziale condotto sui sistemi a base di MOF non pirolizzati (analizzabili in **Figura 28 (a)**), i profili di selettività hanno fornito una conferma delle ipotesi teoriche circa il ruolo sinergico dei centri metallici. Dal punto di vista operativo, la scarsa conducibilità intrinseca del sistema di controllo privo di rame (Ce-H₃BTC), indicato nel grafico come (CeO₂@C0) ha imposto la conduzione del test di elettrolisi a una corrente ridotta di 250 mA, al contrario, l'introduzione della fase attiva di rame ha migliorato le proprietà di trasporto complessive dei sistemi 0.5/2/2 e 1/1/1, permettendo di analizzarli stabilmente a una corrente doppia, pari a 500 mA. In queste condizioni operative, il sistema CeO₂@C0 ha mostrato una selettività quasi totale verso la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER), con una FE{H₂} che sfiora il 77%, a fronte di una produzione di metano marginale e confinata all' 8%. Questo dato attesta che il cerio isolato non possiede un'attività catalitica diretta verso i cammini di riduzione multi-elettronica della CO₂, confermando come il suo ruolo in questi sistemi sia esclusivamente quello di supporto elettronico e strutturale per la fase attiva del rame.

Al contrario, l'introduzione dei siti attivi di rame modifica radicalmente lo scenario catalitico, attivando efficacemente il cammino di metanazione. Il campione a basso contenuto di cerio, caratterizzato dal rapporto stechiometrico 0.5/2/2 (Ce/Cu/H₃BTC), mostra un'immediata

inversione di tendenza, in cui la $FE(CH_4)$ sale drasticamente al 35%. Il punto di massimo per la serie non pirolizzata viene tuttavia raggiunto dal sistema equimolare con rapporto 1/1/1 (Ce/Cu/H₃BTC), il quale fa registrare la maggiore efficienza faradica verso il metano, pari al 39.5%, riducendo contestualmente la produzione di idrogeno al 45.5%.

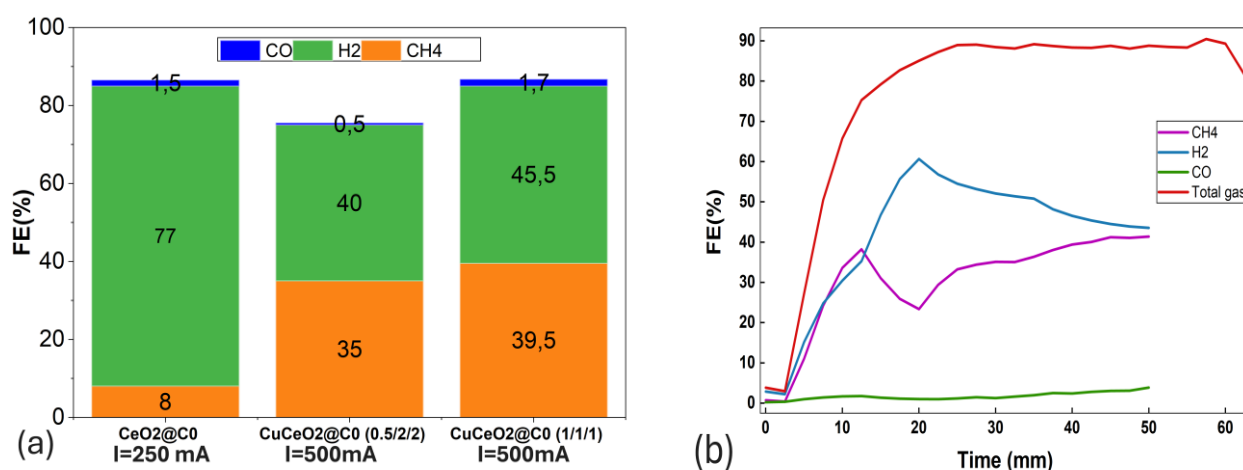


FIGURA 28 (A) CONFRONTO FE (%) CuCeO₂@C₀ CON PARAMETRI DI DIVERSI (B) SAMPLE CuCeO₂@C₀ (1/1/1) ANDAMENTO FE (%) PRODOTTI GASSOSI NEL TEMPO (MIN)

Questo andamento incrementale supporta l'ipotesi che una maggiore densità e una corretta dispersione dei siti atomici o nanostrutturati di rame costituiscano il prerequisito fondamentale per stabilizzare gli intermedi per arrivare alla metanazione.

In questo contesto, invece il cerio agisce da promotore elettronico e strutturale: la sua vicinanza al rame modula la densità elettronica di quest'ultimo tramite effetti di trasferimento di carica intermetallica, ottimizzando l'energia di adsorbimento della CO₂ e dei suoi intermedi, massimizzando così la selettività complessiva verso gli idrocarburi rispetto al cammino competitivo dell'HER

4.2.2 Analisi EIS e LSV

Prima di analizzare nel dettaglio la selettività dei catalizzatori verso i prodotti di reazione, le tecniche di Voltammetria a Scansione Lineare (LSV) e Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS) sono state impiegate per valutare la funzionalità e le proprietà di trasporto di carica dei diversi elettrodi. Il confronto tra i MOF pirolizzati a differenti temperature evidenzia chiaramente l'effetto del trattamento termico sulla conducibilità del materiale.

Il grafico LSV in **figura 29 (b)** mostra che l'aumento della temperatura di pirolisi determina un forte incremento della corrente totale $I(\text{mA})$. In particolare, i campioni trattati a 800 °C e 900 °C mostrano un netto anticipo del potenziale di inizio reazione (*onset potential*) e correnti che superano i 900 mA, nettamente superiori rispetto al campione pirolizzato a 700 °C, il quale si ferma a un picco di circa 650 mA.

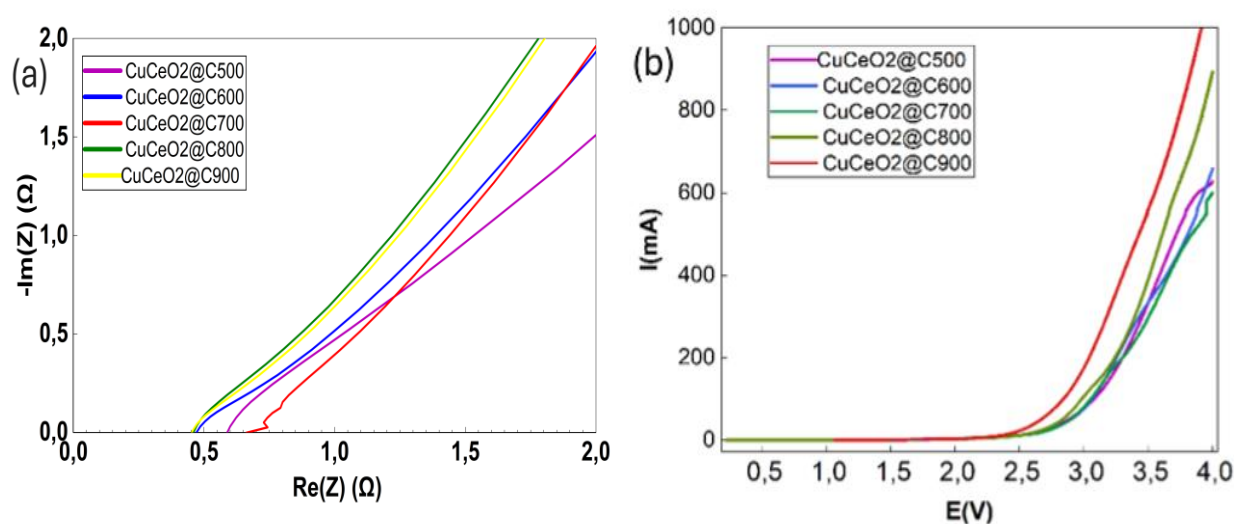


FIGURA 269 (A) CONFRONTO MOF-DERIVED A DIVERSA T DI PIROLISI (500°C-900°C) DIAGRAMMA DI NYQUIST (EIS); (B) CONFRONTO MOF-DERIVED LSV $I(\text{mA})/E(\text{V})$

Questa tendenza trova una conferma nei diagrammi di Nyquist ottenuti tramite EIS (**figura 29 (a)**). All'aumentare della temperatura a 800-900 °C, le curve si spostano visibilmente verso sinistra sull'asse reale ($\text{Re}(Z)$), indicando una drastica riduzione della resistenza ohmica interna del materiale. Tale crollo resistivo è la conseguenza diretta del processo di grafitizzazione del precursore MOF: le alte temperature favoriscono la riorganizzazione della matrice carboniosa in domini grafittici altamente ordinati, aumentando drasticamente la conducibilità elettrica del catalizzatore e giustificando le elevate correnti osservate in LSV.

Dall'altro lato, il campione pirolizzato a 700 °C è caratterizzato da una resistenza moderata e correnti più contenute, a causa di una grafitizzazione meno estesa. Tuttavia, come si vedrà nel successivo paragrafo dedicato all'analisi delle Efficienze Faradiche, questa conducibilità non eccessiva e la struttura risultante si riveleranno fondamentali. Tale configurazione, infatti, permette di mantenere un'energia interfacciale ideale tra i siti attivi di Cu-Ce e il supporto, ottimale per trattenere fortemente gli intermedi di reazione chiave (*CO) e arrivare a metanazione.

4.2.3 Analisi FE (%) MOF-derived

Identificato nel sistema 1/1/1 il miglior bilancio stechiometrico, l'indagine è stata estesa all'effetto della temperatura di pirolisi (da 500 °C a 900 °C) sulla selettività (FE%) verso il metano. Sulla base dei risultati preliminari di LSV, che hanno evidenziato la capacità degli elettrodi di sostenere elevate densità di corrente, tutti i test di elettrolisi per la determinazione dell'efficienza faradica sono stati condotti applicando una corrente costante di 500 mA, un valore ottimale per garantire un regime di reazione intenso e stabile.

Il trattamento termico induce la decomposizione controllata del framework del MOF, ne aumenta la conducibilità elettrica attraverso la progressiva carbonizzazione del linker organico, e promuove la nucleazione e segregazione delle fasi attive di rame e ossido di cerio.

I risultati delle efficienze faradiche in funzione della temperatura di pirolisi, riportati in **figura 30 (a)** mostrano chiaramente un andamento non lineare per la produzione di metano ($\text{FE\%}(\text{CH}_4)$) delineando un profilo a campana.

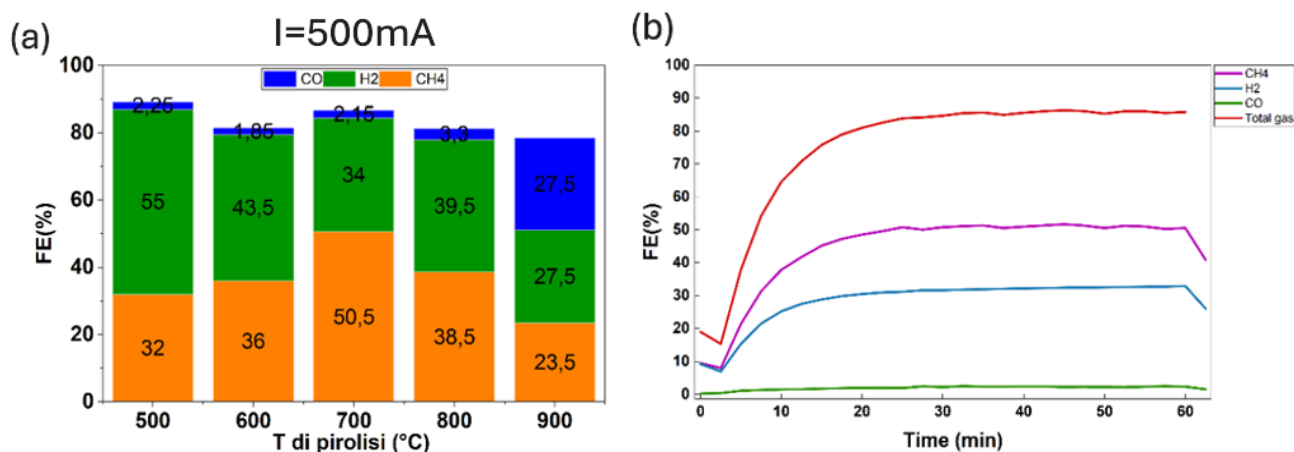


FIGURA 30 (A) CONFRONTO FE (%) MOF-DERIVED A DIVERSA T DI PIROLISI (500°C-900°C); (B) DIAGRAMMA FE (%) /TEMPO(MIN) CuCeO₂@C700

Alle temperature più basse testate (500°C) e 600°C), il materiale non esprime ancora appieno il suo potenziale catalitico, mostrando valori di FE CH₄ rispettivamente del 32% e del 36%. In questo intervallo termico, la carbonizzazione della matrice organica è parziale, questo induce a una limitata conducibilità elettrica dell'elettrodo e in una incompleta esposizione dei siti attivi metallici, ostacolando le cinetiche di reazione necessarie per completare la riduzione a metano.

Il picco di selettività in metano si colloca in corrispondenza del campione pirolizzato a 700°C. A questa specifica temperatura si è testato un materiale, che permette di catalizzare la massima efficienza faradica per il metano, raggiungendo il 50.5%. Questo fenomeno determina una netta e complementare inibizione della reazione parassita di evoluzione dell'idrogeno (HER), quest'ultima infatti tocca il punto di minimo del 34%. Fino a questa soglia termica, inoltre, la produzione di CO rimane confinata a livelli trascurabili, fluttuando attorno al 2%.

Oltrepassata la soglia critica dei 700°C, tuttavia, il sistema subisce una drastica inversione della selettività. Nel campione pirolizzato a 800°C la FE CH₄ inizia a flettere (38.5%), per poi subire un vero e proprio crollo nel campione a 900°C, dove la selettività per il metano precipita al 23.5. In modo perfettamente complementare alla disattivazione del cammino del metano, si assiste a un'impennata della produzione di monossido di carbonio (CO), la cui efficienza faradica sale al 3.3% a 800°C fino a raggiungere il suo picco a 27.5% a 900°C, eguagliando la quota di idrogeno e superando nettamente quella del metano.

La diminuzione di selettività verso CH_4 e il conseguente aumento di quella verso CO è un chiaro effetto della grafittizzazione durante la formazione del MOF-derived. Le temperature elevate (800-900 °C) inducono una riorganizzazione del carbonio amorfo verso strutture grafitiche altamente ordinate, riducendo drasticamente la presenza di difetti strutturali. Se da un lato l'elevato grado di grafittizzazione migliora la conducibilità elettrica intrinseca, dall'altro altera le proprietà di adsorbimento chimico del catalizzatore all'interfaccia con i siti attivi di rame e cerio.

Nei meccanismi di riduzione della CO_2 il monossido di carbonio adsorbito ($^*\text{CO}$) è l'intermedio chiave: affinché avvenga la metanazione, la superficie del catalizzatore deve trattenere fortemente la molecola di $^*\text{CO}$ per consentire i successivi e consecutivi stadi di idrogenazione. La grafittizzazione del supporto a 900 °C modifica la densità elettronica locale dei siti attivi di Cu-Ce, indebolendo l'energia di legame metallo-carbonio, necessario per trattenere il monossido di carbonio alla superficie. Di conseguenza, l'intermedio $^*\text{CO}$ non incontra più una superficie capace di stabilizzarlo, ma ne viene favorito il desorbimento termodinamico precoce. Il sistema catalitico viene così privato della capacità di procedere con le altre reazioni che permettono la formazione dell'idrocarburo, deviando il meccanismo di reazione verso un cammino a soli 2 elettroni, rispetto agli 8 che ne richiede la metanazione, con il rilascio finale di CO gassoso.

Il trattamento a 700°C rappresenta il perfetto compromesso: garantisce la totale decomposizione del MOF in una matrice carboniosa altamente conduttiva e porosa, preservando al contempo le specie di rame e cerio in uno stato di elevatissima dispersione nanometrica, prevenendo l'aggregazione termica e massimizzando l'area superficiale attiva.

4.3 Sintesi dei traguardi raggiunti

Il presente lavoro di tesi si è basato sull'ottimizzazione sistematica dei parametri di sintesi del catalizzatore, ponendo il focus principale sulla variazione della temperatura di pirolisi del precursore, indagine che ha permesso di identificare nel trattamento a 700 °C ($\text{CuCeO}_2\text{@C700}$) la migliore opzione in assoluto per guidare la riduzione selettiva della CO_2 a metano (FE_{CH_4} = 50.5% a 500 mA). Questa scelta costituisce il punto di arrivo di una convergenza tra le proprietà termiche, strutturali, chimico-superficiali ed elettrochimiche emerse da tutte le analisi condotte. Il percorso è iniziato modificando i parametri e i rapporti stechiometrici dei precursori per confermare il ruolo del rame come sitoattivo per l'elettrometanazione della CO_2 .

Successivamente, lo studio si è concentrato sull'evoluzione strutturale guidata dal comportamento termico mediante TGA-IR: questa analisi ha dimostrato che il vero e proprio collasso del framework metallo-organico e la carbonizzazione dei leganti acido trimesico (H_3BTC) avvengono a partire dai 500 °C, liberando anidride carbonica (picco IR a 2350 cm^{-1}) dovuta alla rottura dei gruppi carbossilici e lasciando, al di sotto dei 1000 cm^{-1} , i legami stabili della ceria (CeO_2).

Quando questo processo viene condotto alla temperatura di 700 °C, il sistema raggiunge un equilibrio termodinamico e strutturale. I pattern XRD e gli spettri Raman (con la comparsa del picco a 460 cm^{-1} confermano la corretta nucleazione e cristallizzazione dei domini nanostrutturati di CeO_2 tipo fluorite. Un dato cruciale dell'XRD è l'assenza totale di riflessi isolati del rame (come Cu^0 o ossidi); tuttavia, poiché la presenza quantitativa del rame all'interno del materiale viene accertata e confermata dalle analisi ICP, la sua mancata rilevazione costituisce la prova scientifica che la fase attiva metallica si trova per forza in uno stato di altissima dispersione superficiale, confinata sotto forma di cluster sub-nanometrici o singoli atomi inferiori al limite di rilevabilità della tecnica (2-3 nm) e stabilizzata dall'interazione forte con la ceria.

Dal punto di vista morfologico, le immagini FESEM a 700 °C descrivono la transizione verso una fitta rete di nanorods filiformi interconnessi e caratterizzati da un'elevata rugosità superficiale, questa specifica microstruttura ha evidentemente permesso di massimizzare l'esposizione di questi siti attivi ultra-dispersi.

La chimica della superficie attiva viene definita invece dall'indagine XPS, la quale rivela un progressivo aumento del carbonio superficiale (74.91%) e una contrazione dell'ossigeno (22.04%), coerentemente con la deossigenazione vista in TGA-IR. L'incremento lineare del rapporto atomico C/Ce dimostra che il carbonio derivante dal linker sta progressivamente incapsulando la fase CeO_2 e i cluster di Cu, creando una "gabbia" conduttiva attorno ai siti attivi.

Questo preciso assetto strutturale si traduce direttamente nelle performance elettrochimiche, spiegando l'andamento a campana della selettività verso CH_4 rispetto alle altre temperature. Alle basse temperature (500-600 °C), la TGA-IR e il Raman mostrano una carbonizzazione solo parziale del MOF, che si riflette in una scarsa conducibilità elettrica e in un'incompleta esposizione dei siti attivi, limitando la FE% (CH_4) al 32-36%. Al contrario, l'innalzamento della pirolisi a 800-900 °C favorisce, come evidenziato dal Raman, un processo di grafittizzazione spinta (bande D e G nettamente definite). Se da un lato questo ordine grafittico riduce la resistenza ohmica interna del materiale, come confermato dai diagrammi di Nyquist dell'EIS e

dalle correnti (oltre 200 mA/cm² a 4 V) registrate in LSV, dall'altro lato l'XPS dimostra un eccessivo incapsulamento superficiale e una drastica alterazione della densità elettronica locale dei siti attivi CuCeO₂. Nell'eCO₂RR, l'intermedio chiave è il monossido di carbonio adsorbito (*CO), il quale deve essere trattenuto fortemente sulla superficie per essere idrogenato progressivamente. La grafitizzazione a 900 °C indebolisce l'energia di legame metallo-carbonio, provocando un desorbimento precoce del monossido di carbonio gassoso prima che possa ridursi ulteriormente e arrivare alla metanazione. Il meccanismo viene così interrotto a una riduzione a soli 2 elettroni: la FE% (CH₄) crolla al 23.5%, mentre la selettività verso il CO incrementa in modo complementare, passando dal 2% (a 700 °C) al 27.5% (a 900 °C).

Il trattamento a 700 °C rappresenta quindi il compromesso ideale; garantisce l'eccellente conducibilità della matrice porosa senza incorrere in una eccessiva grafitizzazione che sfavorirebbe il processo di metanazione. Questo campione mantiene un network carbonioso parzialmente disordinato e ricco di difetti (confermato dal Raman), preservando l'altissima dispersione del rame sulla ceria (visto in XRD) e offrendo un'elevata rugosità (visto in FESEM), il catalizzatore a 700 °C stabilizza in modo ottimale l'intermedio *CO sulla propria superficie, massimizzando l'efficienza cinetica verso il metano, riducendo la reazione parassita di evoluzione dell'idrogeno (HER = 34%).

4.3.1 Rilevanza e importanza del lavoro nello stato dell'arte

I risultati ottenuti in questo studio rivestono un'importanza significativa nel panorama della ricerca sulla transizione energetica e sulla valorizzazione delle emissioni di carbonio (Carbon Capture and Utilization, CCU). La reazione di riduzione elettrochimica della CO₂ (eCO₂RR) rappresenta una tecnologia cruciale per immagazzinare l'energia rinnovabile intermittente sotto forma di vettori energetici ad alta densità. Tuttavia, guidare la reazione in modo altamente selettivo verso un singolo idrocarburo specifico come il metano (CH₄), evitando la formazione competitiva di specie multicarboniose (C₂₊) tipica del rame puro o la reazione parassita di evoluzione dell'idrogeno (HER), costituisce una delle sfide scientifiche nel campo dell'elettrocatalisi.

La rilevanza di questo catalizzatore risiede nell'efficacia dimostrata del design strutturale *MOF-derived*. L'utilizzo del framework metallo-organico bimetallico come precursore sacrificale ha permesso di superare i limiti intrinseci dei catalizzatori tradizionali (preparati per impregnazione o co-precipitazione), i quali soffrono frequentemente di sinterizzazione termica,

agglomerazione dei siti attivi e disomogeneità distributiva.³¹ Per ottenere il catalizzatore finale inoltre è stata accoppiata l'efficacia del metodo di sintesi rapido assistito da microonde (MW-assisted method) per la generazione del precursore con un successivo trattamento termico ottimizzato, combinazione che ha permesso di ottenere un materiale finale capace di esprimere un'elevata efficienza faradica verso il metano, pari al 50.5% a 500 mA. Proprio grazie a questa precisa strategia si è riusciti a intrappolare i cluster ultra-dispersi di rame all'interfaccia con l'ossido di cerio, racchiusi in un network carbonioso poroso, si è dimostrato sperimentalmente che è possibile modificare l'energia di adsorbimento e il desorbimento degli intermedi di reazione chiave (come il *CO) controllando la temperatura di pirolisi del supporto. Questo lavoro dimostra che le performance catalitiche non dipendono solo dalla natura chimica dei metalli, ma dal fine bilanciamento tra la conducibilità elettrica del supporto e la conservazione dei difetti strutturali dell'interfaccia, necessari a stabilizzare i cammini di riduzione multi-elettronica a 8 elettroni per arrivare a metanazione.

4.3.2 Prospettive e sviluppi futuri

Nonostante i promettenti traguardi raggiunti in termini di selettività ed efficienza faradica con il campione pirolizzato a 700 °C, il sistema catalitico studiato apre la strada a diverse e stimolanti linee di ricerca future, mirate sia all'ottimizzazione chimica del materiale che al suo scale-up ingegneristico. Un primo e cruciale sviluppo consisterà nell'ingegnerizzazione del precursore per l'arricchimento in rame. Poiché i dati quantitativi ottenuti tramite l'analisi ICP hanno evidenziato che, anche se il rame sia disperso al punto di essere invisibile alle analisi superficiali, la sua percentuale in peso complessiva all'interno del catalizzatore finale è estremamente ridotta, questa bassa densità di siti attivi potrebbe rappresentare un fattore limitante per la produttività volumetrica. Sarà quindi necessario introdurre strategie di modificazione post-sintetica o variare l'apporto dei sali precursori per forzare l'incapsulamento di una frazione maggiore di rame, mantenendo al contempo la stessa dispersione sub-nanometrica ed evitando la sinterizzazione in macro-particelle durante la pirolisi.

Parallelamente all'ottimizzazione chimica, per una reale proiezione su scala industriale risulterà fondamentale la valutazione della stabilità a lungo termine del materiale direttamente all'interno dell'assemblaggio a membrana da noi utilizzato (MEA, Membrane Electrode

Assembly). Sarà necessario condurre test di elettrolisi prolungati, superiori alle 48-100 ore, operando stabilmente alle densità di corrente di reale interesse industriale già accessibili con questo sistema (superiori a 200-300 (mA/cm²)).³² Questo consentirà di verificare se l'incapsulamento del carbonio evidenziato dall'XPS sia efficace nel prevenire la sinterizzazione e l'avvelenamento dei siti attivi.

Infine, risulterebbe di eccezionale valore scientifico integrare nella configurazione MEA delle analisi di spettroscopia Raman o ATR-FTIR *in-operando*.³³ Un simile approccio avanzato permetterebbe di monitorare in tempo reale la dinamica di adsorbimento e la copertura superficiale dell'intermedio *CO direttamente durante la reazione, dimostrando sperimentalmente l'indebolimento del legame metallo-carbonio causato dalla forte grafitizzazione nei campioni a temperature superiori (800-900 °C).

BIBLIOGRAFIA

1. Calvin, K. et al. IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (Eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland. <https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/> (2023) doi:10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.
2. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Earth System Research Laboratories. National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). (2023).
3. Roca Bravo, D. Analisi delle Tecnologie di Cattura e Utilizzo della CO₂ e applicazione in Alperia SpA = CCUS Study: State of the Art and Pre-Feasibility at Alperia SpA. (Politecnico di Torino, 2025).
4. ARMAROLI, N. Sequestro e cattura del CO₂ (CCS) Stato e prospettive. <https://www.greenpeace.org/static/planet4-italy-stateless/2024/02/8fbbf562-sequestro-e-cattura-del-co2-ccs-stato-e-prospettive-dotto.armaroli.pdf> (2023).
5. Dos-Santos, M. Climate change mitigation with CCUS. <https://repositorio.iscte-iul.pt/handle/10071/34415> (2024).
6. Hanson, E., Nwakile, C. & Hammed, V. O. Carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technologies: Evaluating the effectiveness of advanced CCUS solutions for reducing CO₂ emissions. *Results Surf. Interfaces* **18**, 100381 (2025).
7. Siritanaratkul, B., Eagle, C. & Cowan, A. J. Manganese Carbonyl Complexes as Selective Electrocatalysts for CO₂ Reduction in Water and Organic Solvents. *Acc. Chem. Res.* **55**, 955–965 (2022).
8. Mei, X. & Xu, W. Recent advances in two-dimensional materials as catalysts for the electrochemical reduction of carbon dioxide. *iScience* **26**, (2023).

9. Zhang, Y., Zhang, X.-Y. & Sun, W.-Y. In Situ Carbon-Encapsulated Copper-Doped Cerium Oxide Derived from MOFs for Boosting CO₂ -to-CH₄ Electro-Conversion. *ACS Catal.* **13**, 1545–1553 (2023).
10. Kuhl, K. P., Cave, E. R., Abram, D. N. & Jaramillo, T. F. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7050–7059 (2012).
11. Anxolabéhère-Mallart, E. & Banse, F. Bioinspired molecular catalysts for homogenous electrochemical activation of dioxygen. *Curr. Opin. Electrochem.* **15**, 118–124 (2019).
12. Wang, Y. et al. Single-Atomic Cu with Multiple Oxygen Vacancies on Ceria for Electrocatalytic CO₂ Reduction to CH₄. *ACS Catal.* **8**, 7113–7119 (2018).
13. Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte | *Chemical Reviews*. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00705>.
14. Li, Q. et al. A Review on CeO₂-Based Electrocatalyst and Photocatalyst in Energy Conversion. *Adv. Energy Sustain. Res.* **2**, 2000063 (2021).
15. Raptopoulou, C. P. Metal-Organic Frameworks: Synthetic Methods and Potential Applications. *Materials* **14**, 310 (2021).
16. Payam, A. F., Khalil, S. & Chakrabarti, S. Synthesis and Characterization of MOF-Derived Structures: Recent Advances and Future Perspectives. *Small* **20**, 2310348 (2024).
17. Sakinala, S., Kothoori, N. P. S., Jeedi, S., Varkolu, M. & Baithy, M. Boosting catalytic efficiency of nanostructured CuO-supported doped-CeO₂ in oxidative coupling of benzyl amines to N-benzylidenebenzyl amines and benzimidazoles: impact of acidic and defect sites. *Front. Nanotechnol.* **6**, (2025).
18. Loridant, S. Raman spectroscopy as a powerful tool to characterize ceria-based catalysts. *Catal. Today* **373**, 98–111 (2021).

19. Bonino, F., Lamberti, C. & Bordiga, S. IR and Raman Spectroscopies Probing MOFs Structure, Defectivity, and Reactivity. in *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks* 657–690 (John Wiley & Sons, Ltd, 2016). doi:10.1002/9783527693078.ch22.
20. Aziz, A., Shaikh, H., Abbas, A., Zehra, K. E. & Javed, B. Microscopic Techniques for Nanomaterials Characterization: A Concise Review. *Microsc. Res. Tech.* **88**, 1599–1614 (2025).
21. Ding, M., Flaig, R. W., Jiang, H.-L. & Yaghi, O. M. Carbon capture and conversion using metal–organic frameworks and MOF-based materials. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 2783–2828 (2019).
22. Yi, J.-D. et al. Highly Selective CO₂ Electroreduction to CH₄ by In Situ Generated Cu₂O Single-Type Sites on a Conductive MOF: Stabilizing Key Intermediates with Hydrogen Bonding. *Angew. Chem.* **132**, 23849–23856 (2020).
23. Peerlings, M. L. J., Vink-van Ittersum, M. E. T., de Rijk, J. W., de Jongh, P. E. & Ngene, P. Ionomer-Modulated Electrochemical Interface Leading to Improved Selectivity and Stability of Cu₂O-Derived Catalysts for CO₂ Electroreduction. *ACS Catal.* **15**, 9695–9705 (2025).
24. Theußl, V. et al. Impact of the Carbon Substrate for Gas Diffusion Electrodes on the Electroreduction of CO₂ to Formate. *ChemElectroChem* **10**, e202300121 (2023).
25. Kuhl, K. P., Cave, E. R., Abram, D. N. & Jaramillo, T. F. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7050–7059 (2012).
26. Cullity, B. D. & Stock, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction* 3rd Ed. (Pearson Education Limited, 2014).
27. Ferrari, A. C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, 14095–14107 (2000).

28. Al-Amin, K., Kawsar, M., Bhuiyan Mamun, M. T. R. & Hossain, M. S. Fourier transform infrared spectroscopic technique for analysis of inorganic materials: a review. *Nanoscale Adv.* **7**, 6677–6702 (2025).
29. MOF-derived Carbon-Based Materials for Energy-Related Applications - Chai - 2025 - *Advanced Materials* - Wiley Online Library.
https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202413658?casa_token=pWStvOsREFsAAAAA%3AU2M2GzBBVtNuzffKUPOeHqkqClxke5zpKEf7u8i2o0fwleFxVSJV93zVSOZsH5b27ma-s9YQEaJ47g0.
30. Silverstein, R. M. & Bassler, G. C. Spectrometric identification of organic compounds. *J. Chem. Educ.* **39**, 546 (1962).
31. Nitopi, S. et al. Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *Chem. Rev.* **119**, 7610–7672 (2019).
32. Singh, C. et al. Unlocking long-term stability in metal-based gas diffusion electrodes for CO₂ electroreduction. *EES Catal.* **4**, 97–107 (2026).
33. In situ Raman spectroscopic studies of CO₂ reduction reactions: from catalyst surface structures to reaction mechanisms. ResearchGate <https://doi.org/10.1039/D5SC00569H>
doi:10.1039/D5SC00569H.