



Giulia Tuci
ICCOM-CNR
Area della Ricerca CNR di Firenze
Sesto Fiorentino (FI)
giulia.tuci@iccom.cnr.it

DESIGN AD HOC DI CATALIZZATORI

L'attività legata al "Premio Junior alla Ricerca 2021" del Gruppo Interdivisionale di Catalisi ha riguardato lo sviluppo di protocolli innovativi per la sintesi di nanomateriali carboniosi decorati ad hoc con gruppi azotati selezionati da impiegare come catalizzatori metal-free in processi per la produzione sostenibile di energia, la valorizzazione di CO₂ e la sintesi industriale di materie prime.

L'attività di ricerca per la quale ho ricevuto il "Premio Junior alla Ricerca 2021" riguarda il lavoro svolto nell'ultimo decennio presso l'Istituto di Chimica dei Composti Organometallici del Consiglio Nazionale delle Ricerche nel "Nanomaterials and Catalysis Group" guidato dal Dr. Giuliano Giambastiani. Il lavoro ha riguardato lo sviluppo di materiali innovativi e sostenibili da impiegare come catalizzatori eterogenei in processi catalitici di rilevanza industriale. Sono stati progettati e sintetizzati materiali carboniosi nanostrutturati privi di metalli come catalizzatori per la produzione sostenibile di energia, per la valorizzazione di prodotti di scarto dell'attività antropica (ad es. CO₂) e per la produzione di materie prime. La catalisi rappresenta il motore della maggior parte delle trasformazioni chimiche e, in particolare, la catalisi eterogenea costituisce il fulcro di ogni processo sostenibile, permettendo di promuovere reazioni con cammini energetici favorevoli, limitando i prodotti di scarto e consentendo il recupero ed il riciclo del materiale catalitico a fine processo. I catalizzatori per eccellenza sono costituiti da metalli, molto spesso nobili, che sollevano però non pochi dubbi sia da un punto di vista ambientale che economico riguardo ad un loro potenziale sviluppo su larga scala. In particolare, i metalli del gruppo del platino (PGM) sono da tempo indicati dalla Comunità Europea come "critici" a causa della loro scarsa abbondanza e dei problemi legati al loro approvvigionamento, che smuove spesso delicati equilibri geopolitici. Per questi motivi una delle principali sfide della catalisi è riuscire a pro-

muovere processi di fondamentale importanza per lo sviluppo della Società moderna, sostituendo i PGM con materiali non critici, abbondanti e a basso costo, garantendo tuttavia lo stesso livello di efficienza e selettività.

In questo contesto si inserisce la nostra attività di ricerca verso materiali *metal-free* capaci di promuovere processi per i quali i catalizzatori metallici (soprattutto PGM) trovano ampio uso. Sono stati progettati e sintetizzati nanomateriali carboniosi 1D e 2D dopati con eteroelementi leggeri (principalmente azoto) capaci di promuovere la riduzione elettrochimica di ossigeno (processo chiave della tecnologia delle celle a combustibile), la valorizzazione di CO₂ attraverso la sua riduzione chimica e/o elettrochimica in prodotti ad alto valore aggiunto (CO o metanolo) e la produzione sostenibile di stirene attraverso deidrogenazione di etilbenzene in condizioni altamente sostenibili.

Nell'ultimo decennio, i nanomateriali carboniosi eterodopati hanno visto un enorme sviluppo come catalizzatori eterogenei in processi chimici ed elettrochimici. Tuttavia, nonostante gli importanti risultati raggiunti in termini di attività e selettività, una delle questioni più controverse rimane la natura dei siti attivi coinvolti nel processo catalitico e, di conseguenza, la comprensione del meccanismo di reazione. Tali aspetti rappresentano un tassello fondamentale per lo sviluppo futuro di materiali sempre più efficienti per il processo investigato. Tuttavia, la complessità dei sistemi riportati in letteratura e preparati con approcci sintetici bulk

A Giulia Tuci è stato assegnato il Premio Junior alla Ricerca 2021 dal Gruppo Interdivisionale di Catalisi della SCI.

(es. *Chemical Vapour Deposition*) non permette la comprensione delle relazioni struttura-reattività. In particolare, la coesistenza nello stesso materiale di gruppi funzionali azotati con diversa configurazione dell'eteroelemento rende pressoché impossibile determinare la funzione svolta da ognuno di essi nel processo catalitico in analisi.

Per cercare di fare luce su questo aspetto la nostra attività di ricerca si è concentrata sullo sviluppo di un protocollo sintetico innovativo basato sulla funzionalizzazione chimica esoebrica di nanomateriali carboniosi. Ciò ha permesso di ancorare alla superficie del materiale un unico gruppo funzionale selezionato *ad hoc* per il processo catalitico di interesse. In questo modo i siti attivi sono tutti esposti alla superficie e disponibili per la catalisi (*atom economy*) ed è permesso tracciare una corrispondenza univoca tra attività catalitica osservata e natura chimica del frammento azotato ancorato al materiale. Siamo, quindi, stati in grado di individuare senza ambiguità le funzionalità con maggiore attività nel processo e, soprattutto, di identificare dei descrittori che mettessero direttamente in relazione la struttura del catalizzatore con l'attività osservata. Di seguito sono riportati alcuni esempi significativi dei risultati che abbiamo ottenuto nell'ambito della elettroreduzione di O_2 e CO_2 e nella deidrogenazione di etilbenzene a stirene.

Per quanto riguarda la riduzione elettrochimica di O_2 , sono stati sintetizzati una serie di materiali costituiti da nanotubi di carbonio decorati con funzio-

nalità azotate di tipo piridinico o pirrolico (Fig. 1). Alcuni materiali di questa serie hanno mostrato attività catalitiche comparabili a quelle registrate con i catalizzatori di riferimento a base di platino, oltre che una maggiore resistenza alla disattivazione. Grazie alla precisa identificazione dei gruppi ancorati è stato possibile stabilire senza ambiguità la maggiore attività nel processo dei derivati piridinici rispetto ai frammenti pirrolici ed abbiamo individuato il ruolo primario svolto dall'intorno chimico del gruppo funzionale. In particolare, abbiamo dimostrato la funzione del carbonio in posizione alfa al gruppo azotato (C_α , caratterizzato da una parziale carica positiva) che viene coinvolto nell'attivazione del substrato (O_2) e/o degli intermedi di reazione. Come mostrato in Fig. 1, la carica del C_α è direttamente correlata alle prestazioni catalitiche osservate e, più in particolare, al potenziale necessario per far avvenire il processo (potenziale di onset, E_{on}). Degno di nota, è stato possibile individuare un andamento a vulcano, analogo a quanto normalmente riportato per i sistemi metallici, che identifica un intervallo stretto di valori di carica sul C_α dell'eterociclo che assicurano un'interazione ideale con O_2 e, di conseguenza, le migliori *performance* catalitiche. Se da un lato valori di carica troppo bassi sul C_α non permettono una coordinazione sufficiente con O_2 , dall'altro valori di carica troppo alti causano un'interazione troppo forte del substrato e/o di qualche intermedio di reazione con il catalizzatore causandone una sorta di "avvelenamento".

Analogha correlazione tra struttura e reattività è stata dimostrata anche nel campo del *Carbon Capture and Utilization* (CCU), che permette di sfruttare un noto gas serra (CO_2) come materia prima abbondante e a basso costo da trasformare in prodotti a più alto valore aggiunto. Tra i processi catalitici sviluppati in questo ambito, la elettroreduzione rappresenta uno degli approcci più promettenti in quanto avviene a temperatura e pressione ambiente e può essere promossa da energia elettrica proveniente da fonti rinnovabili. Anche per questo processo, è stata sintetizzata una serie

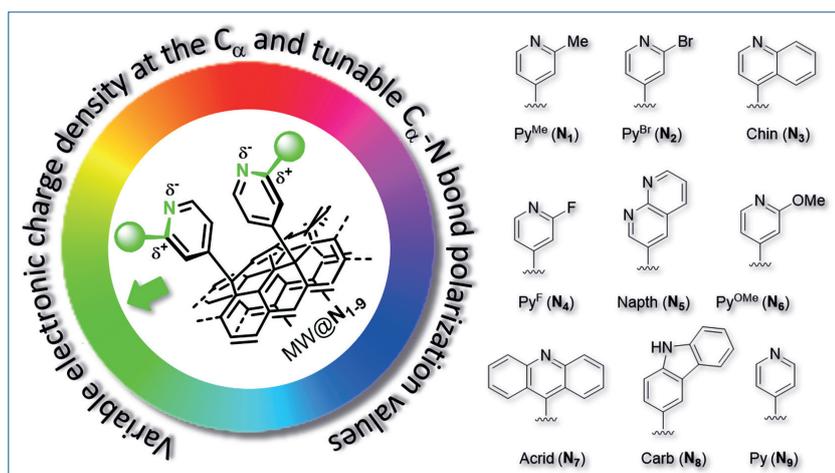


Fig. 1 - Da G. Tuci *et al.*, *ACS Catalysis*, 2013, 3, 2108; G. Tuci *et al.*, *Chem. Mater.*, 2014, 26, 3460

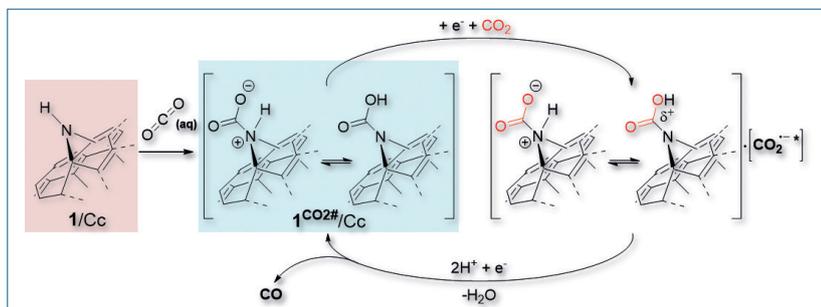
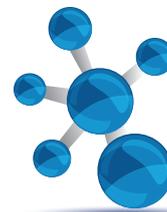


Fig. 2 - Da G. Tuci et al., *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 16382; G. Tuci et al., *Energies*, 2020, 13, 2703

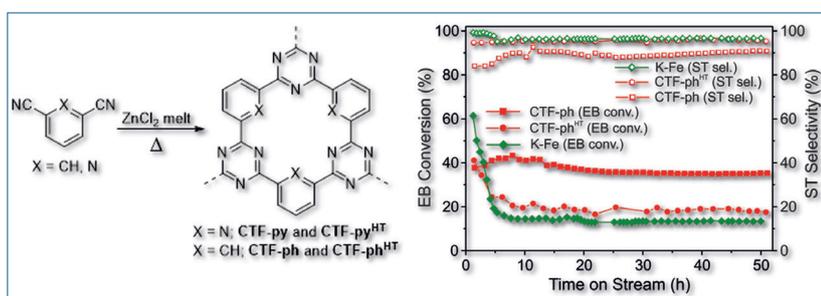


Fig. 3 - Da G. Tuci et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27, 1605672

di materiali catalitici a base di nanotubi di carbonio funzionalizzati con gruppi azotati selezionati. In particolare, nanomateriali decorati con gruppi altamente basici di tipo aziridinico hanno mostrato ottime prestazioni nella elettroriduzione chemoselettiva di CO_2 a CO con valori di produttività tra i più alti della letteratura per questa classe di materiali. La precisa identità del sito attivo presente alla superficie dei materiali ha, inoltre, permesso di speculare sul meccanismo di reazione a lavoro con questi sistemi *metal-free*. La capacità del gruppo azotato di chemisorbire CO_2 costituisce la *driving force* del processo (Fig. 2) mentre la carica positiva sul carbonio della risultante funzionalità carbamica stabilizza l'intermedio chiave della reazione (CO_2^-) promuovendo il processo in modo efficiente. Infine, l'attività di ricerca si è concentrata sullo sviluppo di polimeri organici 2D altamente porosi e ricchi di azoto appartenenti alla classe dei *Covalent Triazine Frameworks* (CTFs). Controllando le condizioni di sintesi, è stato possibile modulare finemente le proprietà chimico-fisiche e morfologiche dei materiali che sono stati testati nella deidrogenazione diretta di etilbenzene a stirene, processo industriale di primaria importanza (domanda globale stirene: 25 milioni t/anno). Il processo endotermico

avviene in condizioni severe (550-600 °C). Il catalizzatore industriale attualmente impiegato è a base di ferro e il maggiore inconveniente è la sua disattivazione a causa della formazione di coke che rende necessari periodici e costosi cicli di rigenerazione. I catalizzatori *metal-free* offrono prestazioni migliori del catalizzatore *benchmark* metallico, pur soffrendo dello stesso problema della disattivazione. Date le proprietà chimico-fisiche e morfologiche dei CTF e la loro elevata stabilità termica, abbiamo testato per la prima volta questa classe di materiali nel processo di deidrogenazione con ottimi risultati in termini di produttività. Degno di nota, la basicità di superficie di questa classe di materiali ha prodotto sistemi estremamente stabili, robusti e durevoli per il processo. Materiali

CTF selezionati hanno mostrato una stabilità senza precedenti, non subendo alcuna disattivazione dopo decine di ore di reazione (Fig. 3).

In conclusione, l'attività di ricerca descritta apre allo sviluppo di nuovi sistemi da impiegare come catalizzatori sostenibili in svariati processi per la produzione di energia e di *commodities*.

Ringraziamenti

La natura multidisciplinare della mia attività si colloca nell'ambito delle tematiche promosse dal Gruppo Interdivisionale di Catalisi che ringrazio sentitamente per il riconoscimento assegnatomi.

Ad-hoc Designed Catalysts

The research activity related to the "Premio Junior alla Ricerca 2021" of the Interdivisional Group of Catalysis of Società Chimica Italiana mainly refers to the development of innovative protocols for the synthesis of tailored *N*-decorated carbon nanomaterials to be exploited as metal-free catalysts in processes for the sustainable production of energy, CO_2 valorization and industrial production of raw materials.