



MOF COME SENSORI LUMINESCENTI E CONDUTTORI NELLE TECNOLOGIE SOSTENIBILI DEL FUTURO

Di recente i MOF sono stati proposti anche per applicazioni oltre l'originale cattura e separazione di gas. Infatti, modificando opportunamente struttura e proprietà chimiche, possono essere impiegati come sensori luminescenti per il monitoraggio ambientale, conduttori ionici per batterie di nuova generazione, e conduttori misti di elettroni e protoni per dispositivi intelligenti e neuromorfici.

I MOF, oltre al loro impiego tradizionale nello stoccaggio e nella separazione dei gas, stanno trovando applicazioni sempre più interessanti in ambiti non convenzionali, aprendo così nuove prospettive tecnologiche. L'utilizzo come sensori luminescenti consente lo sviluppo di dispositivi altamente sensibili, selettivi e a basso consumo energetico per il monitoraggio ambientale e la diagnostica biomedica. Allo stesso tempo, le proprietà di conduzione ionica ed elettronica rendono i MOF candidati promettenti per sistemi energetici di nuova generazione, come batterie più efficienti, celle a combustibile e dispositivi elettronici intelligenti. La possibilità di progettare razionalmente la loro struttura e funzionalità rende questi materiali estremamente versatili e strategici per lo sviluppo di tecnologie sostenibili e avanzate.

MOF come sensori luminescenti di inquinanti nelle acque

La crescente contaminazione delle risorse idriche rappresenta una delle principali sfide ambientali del XXI secolo. L'Unione Europea e l'Italia sono attive nel promuovere progetti di ricerca sul trattamento delle acque. *Water4All* è un partenariato europeo cofinanziato dall'UE che riunisce enti di ricerca, università, industrie e autorità pubbliche per promuovere innovazione, sviluppo tecnologico e cooperazione internazionale in settori come la qualità dell'acqua, il trattamento e riuso, la resilienza ai cambiamenti cli-

matici e la governance delle risorse idriche, con l'obiettivo di affrontare sfide globali legate alla scarsità e all'inquinamento dell'acqua (<https://www.water4all-partnership.eu/>).

I MOF luminescenti [1] offrono opportunità uniche per la rilevazione ottica di contaminanti in acqua, grazie alla loro capacità di emettere segnali facilmente misurabili in risposta all'interazione con analiti specifici. La loro struttura porosa consente l'accesso selettivo di molecole ospiti, rendendoli particolarmente adatti per applicazioni di sensing e di adsorbimento.

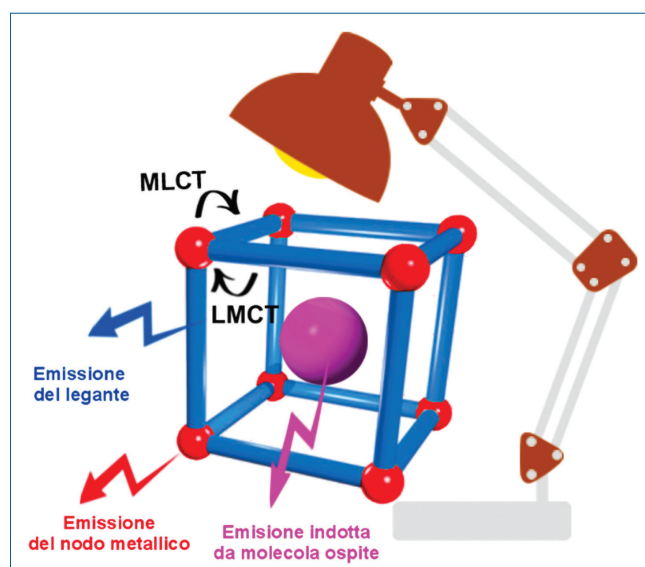


Fig. 1 - Meccanismi di luminescenza nei MOF



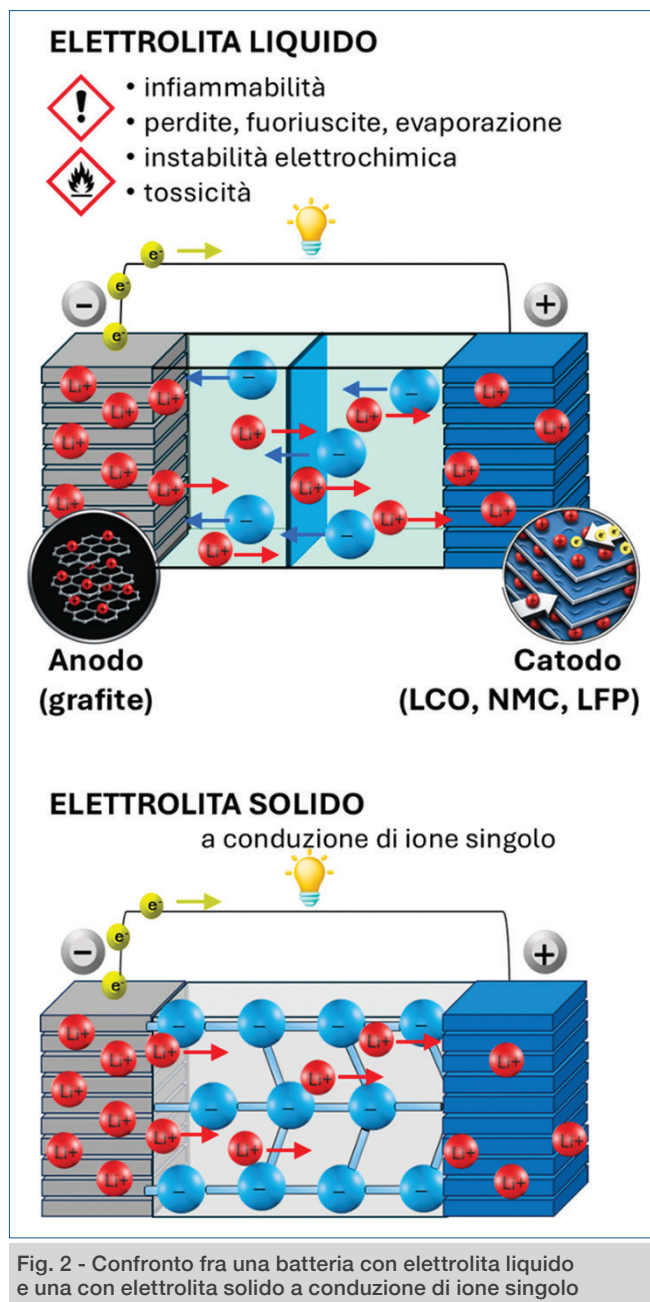
Nei MOF luminescenti, l'emissione può essere generata in diversi modi: dal centro metallico, dal legante organico o attraverso transizioni di trasferimento di carica (legante-metallo o metallo-legante). La Fig. 1 riassume questi meccanismi.

Questa varietà di meccanismi consente di modulare finemente le proprietà ottiche del materiale. Quando un analita entra nei pori del MOF e interagisce con la struttura, può verificarsi una variazione dell'intensità o della lunghezza d'onda dell'emissione, fenomeno che costituisce la base del segnale sensoriale. Attraverso la scelta mirata di leganti e metalli, è possibile progettare siti di interazione specifici per determinate classi di inquinanti. Tra i meccanismi di rilevazione più comuni si annoverano il *quenching* (spegnimento) della fluorescenza e, meno frequentemente, l'*enhancement* (aumento dell'emissione). Un aspetto fondamentale che contribuisce all'efficacia dei MOF come sensori luminescenti è la loro capacità di adsorbire *selettivamente* gli inquinanti all'interno della struttura porosa. L'adsorbimento nei MOF spesso coinvolge una combinazione di interazioni deboli tra framework e molecola ospite: interazioni elettrostatiche, legami a idrogeno, interazioni $\pi-\pi$, forze di van der Waals. Inoltre, la presenza di siti metallici coordinativamente insaturi può offrire punti di ancoraggio diretti per molecole contenenti atomi donatori di elettroni, come azoto, zolfo o ossigeno. Un elemento chiave è rappresentato dalla dimensione e dalla forma dei pori, che determinano un effetto di "setaccio molecolare". Questo consente ai MOF di discriminare tra molecole sulla base del loro ingombro sterico, aumentando ulteriormente la selettività. L'adsorbimento svolge un ruolo cruciale anche per la sensoristica perché porta l'analita in prossimità dei centri emissivi del MOF; l'efficienza del segnale ottico è direttamente correlata alla capacità del materiale di concentrare localmente l'inquinante in prossimità dei siti attivi. È importante sottolineare che l'adsorbimento nei MOF è spesso reversibile, caratteristica che consente il riutilizzo del sensore dopo un opportuno processo di desorbimento. Un altro aspetto cruciale è la sensibilità: i MOF possono rilevare concentrazioni molto basse di inquinanti, spesso nell'ordine delle parti per milione (ppm), rendendoli competitivi rispetto ad altre tecniche analitiche più complesse. Inoltre, la risposta luminescente è generalmente rapida, permettendo analisi quasi

in tempo reale. La stabilità in acqua rappresenta un requisito fondamentale per applicazioni pratiche. MOF robusti, come quelli basati su cluster di zirconio, mostrano un'elevata resistenza alla degradazione idrolitica, rendendoli adatti all'impiego in matrici reali [2, 3]. Strategie di post-sintesi permettono di introdurre funzionalità specifiche nei pori, migliorando ulteriormente le prestazioni sensoriali. Nonostante i numerosi vantaggi, esistono ancora alcune sfide; la riproducibilità della sintesi, la scalabilità dei materiali e l'integrazione in dispositivi pratici rappresentano aspetti critici. Inoltre, la selettività in matrici complesse può essere influenzata dalla presenza di interferenti, richiedendo ulteriori ottimizzazioni. I progressi nella progettazione razionale e nelle tecniche di funzionalizzazione stanno contribuendo a superare alcune delle limitazioni attuali, aprendo la strada ad applicazioni sempre più concrete. In particolare, l'utilizzo di MOF stabili in acqua e la possibilità di integrarli in dispositivi portatili per sensoristica ed adsorbimento *in situ* potrebbero rivoluzionare il monitoraggio ambientale, rendendolo più rapido, economico e accessibile. In questo contesto, il progetto PRIN 2022 LUMIMOF (<http://www.iccom.cnr.it/it/prin-2022-lumimof/>) coordinato a livello nazionale da CNR-ICCOM (Firenze) ha sviluppato nuovi MOF di zirconio contenenti leganti luminescenti a base tiazolica per sensoristica luminescente ed adsorbimento di antinfiammatori come Diclofenac ed Ibuprofene e di sostanze perfluorate (PFAS) in acque reflue e potabili. Parte del progetto verte anche sulla realizzazione di oggetti stampati 3D con tecnologia Digital Light Processing (DLP) che contengono la polvere di MOF e che mantengono le sue stesse proprietà emissive, di più pratico utilizzo in sistemi di monitoraggio reali. In prospettiva, l'intersezione tra chimica dei materiali, nanotecnologia e ingegneria dei sensori sarà determinante per tradurre il potenziale dei MOF in soluzioni utili per la tutela delle risorse idriche.

MOF come conduttori ionici

Lo sviluppo di batterie di nuova generazione è fondamentale per sostenere la transizione energetica, per permettere l'accumulo dell'energia da fonti rinnovabili (solitamente caratterizzate da una natura non continua ed uniforme nel tempo) e per alimentare non solo i dispositivi elettronici ma anche i



sempre più diffusi veicoli elettrici. Questo progresso riguarda non solo l'ottimizzazione ingegneristica delle batterie ma anche (e soprattutto) lo sviluppo di nuovi materiali per le loro componenti interne, come gli elettroliti solidi. A differenza degli elettroliti liquidi tradizionali, quelli solidi offrono maggiore sicurezza per il minor rischio di fuoriuscite e la minore infiammabilità e consentono una maggiore densità energetica, rendendo le batterie più efficienti e durature. Attualmente le classi di materiali più comunemente proposte per questo tipo di applicazione sono os-

sidi, solfuri, alogenuri e polimeri, oltre ovviamente a materiali compositi che mettono insieme materiali di diverso tipo per combinarne sinergicamente i vantaggi e mitigarne i rispettivi svantaggi [4].

Oltre a queste principali classi di materiali, la comunità scientifica sta via via esplorando altre tipologie, come appunto i MOF. La possibilità di modulare finemente l'architettura dei pori e le proprietà chimiche dei leganti e dei centri metallici all'interno dei MOF, li rende dei potenziali candidati ottimali per lo sviluppo di elettroliti allo stato solido, unendo un controllo puntuale del trasporto ionico a livello molecolare con una processabilità compatibile con applicazioni su larga scala. Tuttavia i primi esempi riportati su riviste scientifiche in tal senso risalgono solo ai primi anni 2010 (Fig. 2) [5].

Ovviamente i MOF, come tutti i materiali altamente porosi, possono essere utilizzati come semplici contenitori della soluzione elettrolitica, confinando così il liquido nelle cavità della struttura per limitarne il rischio di fuoriuscite. Tuttavia, la vera sfida verso cui si sta orientando la ricerca è lo sviluppo di MOF che siano intrinsecamente conduttori di ioni, in cui i portatori di carica necessari al funzionamento della batteria siano presenti all'interno dei pori come controioni della carica elettrica netta formalmente presente sulla struttura stessa del MOF; questo principio prende il nome di conduzione a ione singolo ed è uno degli obiettivi principali della ricerca volta allo sviluppo di nuovi elettroliti solidi.

Infatti, in un elettrolita liquido, la conduzione ionica coinvolge il movimento di cationi e anioni, ma solo una delle due specie ioniche contribuisce effettivamente al funzionamento della batteria (se si pensa alle batterie al litio, ovviamente i portatori di carica sono gli ioni Li^+). Il fatto che entrambe le specie ioniche siano mobili comporta la formazione di gradienti di cariche nel liquido, che risulta così polarizzato in verso opposto rispetto alla polarità della batteria causando il malfunzionamento dell'intero dispositivo (resistenze interne e sovratensioni aggiuntive, distribuzione di corrente non uniforme, sottoutilizzo dei materiali attivi e, in casi estremi, promozione di reazioni parassitiche con possibile rischio di cortocircuito) [4].

Al contrario, un conduttore a ione singolo è progettato in modo tale che solo una specie ionica sia mobile mentre l'opposta carica netta sia immobilizzata nella struttura, permettendo così un funzionamento

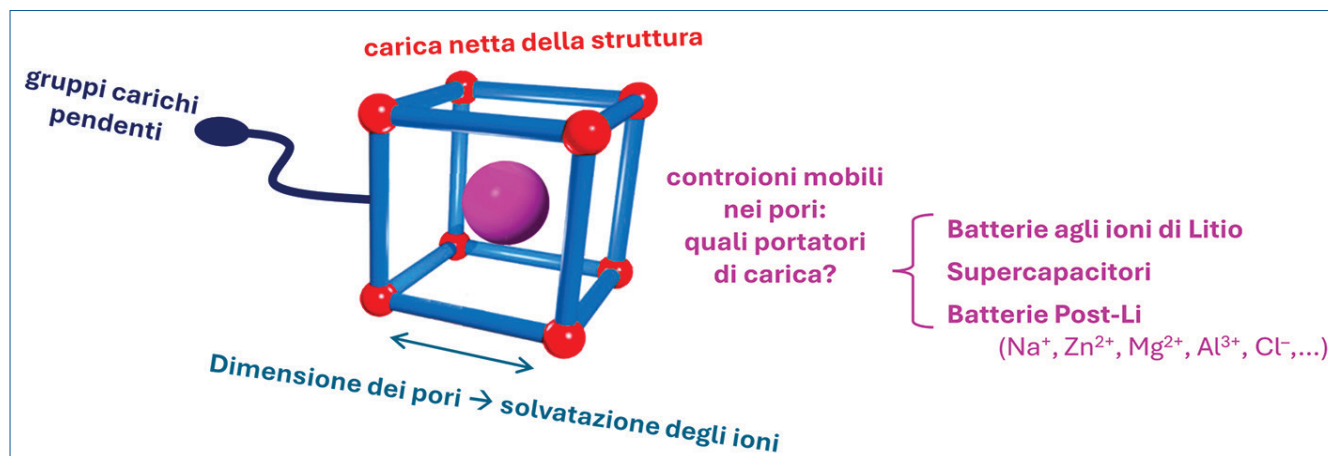


Fig. 3 - Requisiti e proprietà di un MOF generico per poter essere usato come elettrolita solido

più efficace della batteria perché non si formano gradienti di concentrazione al suo interno. Nei MOF questa carica netta può derivare da uno sbilanciamento fra lo stato di ossidazione dei nodi metallici e i gruppi funzionali dei leganti, da vacanze di coordinazione sui nodi, o da gruppi funzionali carichi appositamente aggiunti alla struttura molecolare dei leganti (Fig. 3).

Per essere un buon elettrolita, un MOF deve soddisfare una serie di requisiti, oltre alla già discussa carica netta immobilizzata nella struttura e la presenza di controioni mobili nei pori. Innanzitutto, la struttura deve esporre dei siti in grado di interagire con gli ioni: l'interazione deve essere sufficientemente forte da stabilizzare gli ioni, ma non troppo forte in modo che gli ioni possano transitare reversibilmente, veicolando così il passaggio degli ioni portatori di carica attraverso i canali del materiale. I siti di ancoraggio spesso coincidono con gli stessi siti carichi della struttura, talvolta modulati dalla presenza di molecole di solvente strutturali o di altre specie più o meno flessibilmente connesse alla struttura del MOF. Infine ovviamente giocano un ruolo fondamentale la forma e la dimensione dei pori in cui i controioni portatori di carica si trovano a muoversi; la diversa porosità infatti contribuisce a determinare l'intensità dell'interazione fra la struttura carica e i controioni, i quali possono essere completamente isolati o, come nella maggior parte dei casi finora riportati in letteratura, solvatati da un numero minimo di molecole di solvente che favoriscono la conducibilità ionica e il trasferimento di carica all'interfaccia con gli elettrodi. Per questo motivo i MOF attualmente utilizzati come elettroliti vengono defi-

niti "quasi solidi", a causa della frazione di solvente confinata all'interno dei pori. Se da un lato questa fase secondaria contribuisce al funzionamento del materiale, dall'altro lato può anche essere fonte di criticità in termini di confinamento del solvente, bagnabilità interfacciale, reazioni collaterali e stabilità a lungo termine.

Di contro, è interessante notare come la grande variabilità dei MOF in termini di strutture e composizione chimica permette l'applicazione non solo come elettroliti nelle convenzionali batterie agli ioni di litio, ma si adattano facilmente anche ad altri dispositivi basati su diverse specie ioniche, come i supercapacitori, le batterie agli ioni di sodio attualmente prossime ad essere commercializzate o batterie basate su ioni multivalenti; addirittura, la possibilità di avere sia strutture cariche negativamente sia anche strutture cariche positivamente, permettendo così non solo la conduzione di cationi ma anche la conduzione di anioni, recentemente proposti come specie attive per batterie di nuova concezione come batterie agli ioni di fluoro e cloro [6].

In generale dunque l'applicazione dei MOF nei dispositivi di accumulo elettrochimico dell'energia può costituire un piccolo ma concreto passo verso dispositivi più sicuri ed efficienti a supporto della transizione energetica. Sebbene il passaggio dalla scala di laboratorio ai dispositivi commerciali sia ancora lungo, i risultati fin qui riportati nella letteratura scientifica già delineano le potenzialità e identificano i parametri chiave e le sfide da prendere in considerazione affinché gli elettroliti a base di MOF possano svolgere un ruolo significativo nelle future tecnologie di accumulo dell'energia.

MOF come conduttori misti intrinseci (protone-elettrone)

Combinare la conduzione elettronica e quella ionica nello stesso materiale è una sfida importante per i MOF, così come per altre classi di materiali come i solidi cristallini inorganici o i solidi organici. Permettere il trasporto simultaneo di elettroni e ioni può infatti comportare compromessi: migliorare un tipo di conduzione può peggiorare l'altro.

Questo problema è particolarmente evidente nei materiali senza porosità permanente, dove il movimento degli ioni può causare piccole deformazioni strutturali che ostacolano il trasporto degli elettroni. I materiali porosi, invece, offrono un vantaggio importante: permettono di separare fisicamente i due percorsi di trasporto. In questi sistemi, gli elettroni possono muoversi attraverso la struttura del MOF, mentre gli ioni viaggiano nei pori.

La natura modulare dei MOF permette di progettare in modo razionale la struttura del materiale (topologia) e le sue unità molecolari, così da favorire contemporaneamente il trasporto ionico ed elettronico. Tuttavia, anche se il concetto è semplice, realizzare concretamente questi materiali è difficile, soprattutto dal punto di vista della progettazione dei leganti. Questo perché trasporto elettronico e ionico richiedono spesso caratteristiche chimiche diverse: ad esempio, i primi favoriscono sistemi aromatici e coniugati, mentre i secondi richiedono gruppi ionici mobili. In pratica, quindi, è più efficace partire da due strategie principali: i) partire da un MOF che conduce ioni ma non elettroni per poi introdurre componenti che favoriscano il trasporto elettronico; ii) oppure partire da un MOF già elettronicamente conduttivo e aggiungere gruppi o specie ioniche che permettano il trasporto degli ioni.

Nel primo caso, l'inserimento di strutture aromatiche e unità redox-attive nei linker può facilitare il trasporto elettronico tramite un meccanismo chiamato "redox hopping", cioè il salto di carica tra siti attivi. Nel secondo caso, partendo da MOF bidimensionali (2D) già conduttivi elettronicamente, si possono introdurre gruppi funzionali contenenti ioni mobili per attivare anche la conduzione ionica.

La conduzione mista protone-elettrone (*conduzione mista intrinseca*) è la più comune nei MOF [7], perché è relativamente facile introdurre protoni mobili attraverso gruppi acidi organici. Sostituire questi protoni con altri cationi richiede un approccio sinte-

tico più complesso. I MOF conduttori protone-elettrone mostrano generalmente una forte dipendenza dall'umidità e le migliori prestazioni si osservano tipicamente ad alta umidità relativa, poiché il trasporto dei protoni sfrutta la rete di legami a idrogeno formata dalle molecole d'acqua nei pori. Un esempio è costituito da un MOF 2D a base di tetratiafulvalene (TTF) quale linker redox-attivo e complessi anionici di indio $[\text{In}(\text{COO})_4]^-$ [8]. In questo materiale, la conduzione protonica è resa possibile grazie ai gruppi carbossilici presenti nella struttura e alla presenza di metilammonio e idronio, che contribuiscono a formare una rete di legami a idrogeno. Questa rete facilita il movimento dei protoni attraverso il MOF. Nonostante il materiale non possieda veri e propri percorsi intrinseci per il trasporto elettronico, è stata comunque osservata una corrente elettrica. Gli autori hanno attribuito questo fenomeno a processi pseudocapacitivi di tipo faradaico che avvengono all'interfaccia tra il MOF e l'elettrodo. In pratica, i linker redox-attivi del materiale cambiano stato di ossidazione durante il trasferimento di carica, contribuendo così alla conduzione elettrica. Inoltre, la corrente pseudocapacitiva aumenta in condizioni di elevata umidità, poiché la maggiore presenza di acqua favorisce un incremento dei portatori di carica protonici e quindi del trasporto di protoni all'interno della struttura. Di recente è stata sviluppata una nuova famiglia di MOF 2D a base di tetratiafulvalene tetracarbossilato (TTFTC) e lantanidi (disprosio, erbio e itterbio), capace di condurre contemporaneamente protoni ed elettroni in modo molto efficiente, come mostrato in Fig. 4. Questi materiali rappresentano una piattaforma particolarmente stabile e promettente per lo sviluppo di conduttori misti protone-elettrone. La conduzione elettronica avviene grazie a colonne di molecole di TTFTC impilate tra loro tramite interazioni $\pi-\pi$. Al-

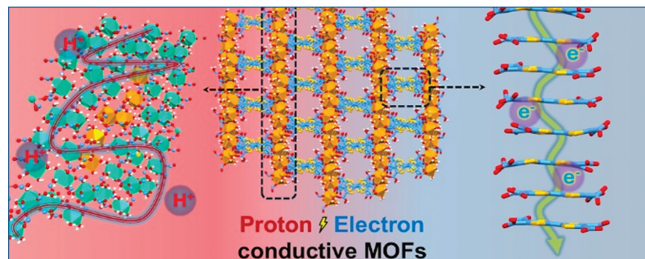


Fig. 4 - Rappresentazione schematica dei due percorsi di conduzione intrinsecamente definiti dalla struttura del MOF: a sinistra il trasporto protonico 2D e a destra il trasporto elettronico mediato da interazioni $\pi-\pi$ via TTFTC linker (adattata dal riferimento [9])



cune di queste molecole risultano parzialmente ossidate, permettendo il movimento delle cariche elettriche attraverso il materiale con un comportamento tipico dei semiconduttori. Un aspetto importante è che questa distribuzione di carica rimane stabile anche al variare dell'umidità, per cui la conducibilità elettronica cambia solo leggermente a seconda del composto considerato. Parallelamente, il trasporto dei protoni è favorito da una fitta rete di legami a idrogeno formata da molecole d'acqua coordinate alle strutture rigide dei cluster metallici di lantanidi. Questo permette un'efficiente conduzione protonica in un ampio intervallo di temperatura e umidità. Tra tutti i materiali studiati, il composto basato sull'erbio ($\text{Er}_6\text{TTFTC}_5$) ha mostrato le prestazioni migliori con valori alti di conducibilità elettronica, mai osservata in un MOF a base di tetratiafulvalene, insieme a una rilevante conducibilità protonica in condizioni umide (80 °C e 80% di umidità relativa). Per confrontare le proprietà dei materiali in modo accurato, la conducibilità elettronica e protonica è stata misurata nelle stesse condizioni sperimentali. Da questi dati è stata ricavata anche una conducibilità "ambipolare", cioè la capacità complessiva del materiale di trasportare contemporaneamente protoni ed elettroni, con valori tra i più elevati mai riportati per conduttori misti protone-elettrone con struttura ben definita [9].

Finora, la *conduzione ionica mista intrinseca* è stata osservata quasi esclusivamente nei casi in cui i protoni sono i portatori di carica. Esplorare MOF elettronicamente conduttivi con altri tipi di cationi potrebbe essere una direzione interessante per il futuro. A questo scopo, strategie già utilizzate per ottenere MOF ionicamente conduttivi puri, come la deprotonazione dei ligandi tramite basi inorganiche, potrebbero essere impiegate anche per progettare conduttori duali capaci di trasportare ioni diversi dai protoni.

I MOF a conduzione mista intrinseca sono materiali innovativi molto promettenti per tecnologie emergenti quali, ad esempio, la bioelettronica e i memristor. In questi materiali, infatti, il movimento di protoni o altri ioni all'interno della struttura porosa può modificare in modo reversibile la loro conducibilità elettrica. Grazie a questa proprietà, i MOF possono funzionare come *memristor* (*memory resistor*), componenti elettronici capaci di "ricordare" gli stimoli elettrici ricevuti anche senza alimentazione. Per questo motivo, sono considerati componenti chiave per lo sviluppo di memorie a basso consumo ener-

getico, intelligenza artificiale e computer neuromorfici ispirati al funzionamento del cervello umano, aprendo nuove prospettive per l'elettronica del futuro.

Conclusioni

Questa breve panoramica, basata su alcune delle più recenti linee di ricerca, mostra come i MOF stiano emergendo come materiali altamente versatili per le tecnologie sostenibili del futuro. Nati inizialmente per la cattura e separazione dei gas, oggi trovano applicazione nella depurazione delle acque, nelle batterie allo stato solido e sono candidati molto promettenti per lo sviluppo di dispositivi neuromorfici. La straordinaria possibilità di modularne struttura e proprietà chimiche lascia inoltre immaginare sviluppi futuri ancora difficili da prevedere.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Mercuri *et al.*, *Inorganics*, 2019, **7**, 144.
- [2] G. Provinciali *et al.*, *ACS ES&T Water*, 2024, **4**, 2339.
- [3] G. Provinciali *et al.*, *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, **13**, 16427.
- [4] A. Manthiram *et al.*, *Nature Reviews Materials*, 2017, **2**, 16103.
- [5] A. Morozana, F. Jaouen, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 9269.
- [6] V. G. Martello *et al.*, *ACS Energy Letters*, 2026, **11**, 419.
- [7] A. Y. Su, M. Dincă, *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147**, 46720.
- [8] J. Su *et al.*, *Matter*, 2020, **2**, 711.
- [9] F. Manna *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, 2026, DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.6c05458>

MOFs as Luminescent Sensors and Conductors for Sustainable Technologies of the Future

MOFs have recently been proposed for applications beyond the original gas capture and separation. By appropriately modifying structure and chemical properties, they can be used as luminescent sensors for environmental monitoring, ionic conductors for next-generation batteries, and mixed electron-proton conductors for smart and neuromorphic devices.