

Ricerca di Sistema elettrico



Sintesi di metal-organic frameworks ad elevata stabilità in acqua da ottimizzare per la separazione di miscele CO₂/N₂ mediante Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA) (LA2.18)

I. Francolini, L.M. Migneco, A. Piozzi, A. Martinelli, M. Boattini, B. Brugnoli

SINTESI DI METAL-ORGANIC FRAMEWORKS AD ELEVATA STABILITÀ IN ACQUA DA OTTIMIZZARE PER LA SEPARAZIONE DI MISCELE CO₂/N₂ MEDIANTE MAGNETIC INDUCTION SWING ADSORPTION (MISA) (LA2.18)

I. Francolini, L.M. Migneco, A. Piozzi, A. Martinelli, M. Boattini, B. Brugnoli, Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma (UNIROMA1_DC)

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali*

Linea di attività: 2.18

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile del Work Package: Miriam Benedetti, ENEA

Responsabile Linea di Attività: UNIROMA1_DC

Mese inizio previsto: 13

Mese inizio effettivo: 13

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti	5
3	Prodotti attesi	6
4	Prodotti sviluppati	7
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	8
6	Sintesi delle attività svolte	9
7	Dettaglio delle attività svolte.....	10
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	17
9	Pubblicazioni scientifiche.....	18
10	Eventi di disseminazione	19

Indice delle figure

Figura 1. Preparazione di CALF-20: A) soluzioni di OXA e TRZ in etanolo ed acqua; B) sospensione bianca formatasi a seguito dell'aggiunta dei due reagenti e C) prodotto secco dopo lavaggi e filtraggio.....	10
Figura 2. Spettro ATR-FTIR del CALF-20 (A); Spettri XRD del CALF-20, <i>scale up</i> CALF-20 10X e riferimento teorico	11
Figura 3. Struttura del CALF-20, con in evidenza b)(100), c)(011) e d)(020) hkl piani. Le linee rosa rappresentano i piani portanti. In rosso, l'ossigeno; In blu, l'azoto; in bianco, l'idrogeno; in grigio, il carbonio; e in celeste, lo zinco [5].....	11
Figura 4. Analisi TGA (A) e DSC del CALF-20 (B).	12
Figura 5. Polimorfi del CALF-20. Codice dei colori: Zn-giallo, C-grigio, O-rosso, N-blu; O= atomo di ossigeno proveniente dall'acqua coordinata dallo Zinco. I ligandi ossalato cambiano da A) bis-bidentati in α -CALF-20 a B) bis-monodentato in β -CALF-20 [6].....	12
Figura 6. Analisi morfologica del CALF-20 mediante SEM.	13
Figura 7. Spettro XRD del CALF-20 e del CALF-20 con ligando idrofobo 3-Metil-1H-1,2,4-triazolo	14
Figura 8. Spettri XRD del CALF-20 e del CALF-20 contenente MNPs 10% ottenuti con rapporto EtOH:H ₂ O 1:1.	15
Figura 9. Spettri XRD del CALF-20 (rapporto EtOH:H ₂ O 1:1), CALF-20 ottenuto con rapporto EtOH:H ₂ O 1:10 e CALF-20 MNPs (10%) 1:10.....	15

1 Risultati attesi

- Produzione di MOFs, selezionati da ENEA, mediante metodologie di sintesi e purificazione “green” e a basso impatto energetico/ambientale.
- Caratterizzazione dei materiali sintetizzati mediante analisi strutturale (diffrazione di Raggi X), termica, morfologica (microscopia elettronica a scansione).
- Sintesi di MOFs mediante l’introduzione di linkers dotati di opportuni gruppi funzionali.
- Sintesi di materiali compositi magnetici costituiti da una componente metallorganica e nanoparticelle magnetiche
- Caratterizzazione dei materiali compositi sintetizzati mediante analisi strutturale (diffrazione di Raggi X), termica, morfologica (microscopia elettronica a scansione).
- Selezione del metodo di sintesi più promettente per lo sviluppo del materiale composito

2 Risultati ottenuti

- È stata sviluppata una sintesi sostenibile del CALF-20, un MOF a base di ossido di zinco e triazolo conosciuto per la stabilità in acqua e buona capacità separativa di miscele CO₂/N₂ nelle condizioni sperimentali tipiche dei processi separativi post-combustione. Il CALF-20 è stato ottenuto con un processo sostenibile a pressione e temperatura ambiente utilizzando una soluzione idroalcolica e tempi di reazione pari a 19 h, superando i limiti delle metodologie di sintesi tradizionali che prevedono l'impiego di autoclavi, temperature elevate (180 °C), alte pressioni e lunghi tempi di sintesi (48 ore). La sintesi, quindi, promette un risparmio di costi nella produzione di tale materiale.

- Il CALF-20 ottenuto con la nuova sintesi è stato caratterizzato nelle sue proprietà strutturali, di stabilità termica, morfologiche e di area superficiale. Dalla caratterizzazione si è evinta l'efficacia del nuovo processo produttivo nell'ottenimento della struttura cristallina del CALF-20. Il processo è risultato anche scalabile.

- È stato anche sintetizzato il CALF-20 introducendo in fase di sintesi un ligando idrofobo, 3-Metil-1H-1,2,4-triazolo, al fine di ridurre la competizione tra l'adsorbimento di CO₂ e H₂O da parte del MOF stesso. La caratterizzazione strutturale del MOF risultante ha evidenziato una variazione del pattern di diffrazione del MOF presumibilmente riconducibile alla presenza del gruppo metilico -CH₃ nel linker triazolico che andrebbe a modificare le distanze caratteristiche della struttura cristallina del CALF-20. Pertanto, la sintesi di questo prodotto richiede una ulteriore fase di ottimizzazione.

- Sono stati anche sviluppati processi di sintesi per l'ottenimento di compositi del CALF-20 e nanoparticelle magnetiche (MNPs) a base di ossidi ferro. L'acquisizione di capacità di sintesi di tali materiali è necessaria per il conseguente utilizzo del sorbente magnetico da rigenerare mediante tecnologia MISA (Magnetic Induction Swing Adsorption). La metodologia one-pot impiegata ha permesso l'ottenimento di materiali metallo-organici compositi contenenti quantità variabili di MNPs (1% e 10% w/w).

- I materiali metallo-organici compositi (MOF/MNPs) ottenuti sono stati caratterizzati in termini di contenuto di ferro e nelle loro proprietà strutturali. Il processo utilizzato ha permesso di intrappolare le MNPs, in maniera pressoché quantitativa nel caso del 10% MNPs. La caratterizzazione strutturale ha evidenziato il mantenimento della struttura cristallina del CALF-20 nel composito e l'importanza del rapporto in volume solvente alcolico/acqua per l'ottenimento del composito stesso.

L'aumento della sostenibilità della sintesi del MOF e la messa a punto di un processo di ottenimento di compositi MOF/MNPs hanno la potenzialità di incidere positivamente sul costo e sull'efficienza della tecnologia proposta.

3 Prodotti attesi

Report con approcci di sintesi materiali MOF tal quali e compositi con nanoparticelle magnetiche e la loro qualifica chimico fisica e morfologica.

4 Prodotti sviluppati

- 1 metal organic framework CALF-20 ottenuto con sintesi sostenibile a base idroalcolica
- 1 metal organic framework CALF-20 con ligando idrofobo triazolo metil sostituito
- 2 metal organic framework compositi CALF-20-Nanoparticelle magnetiche
- Report con la qualifica chimico fisica e morfologica dei materiali MOF tal quali e compositi e relative procedure di ottenimento.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Per la LA2.18 non ci sono stati discostamenti tecnici ed economici rispetto al preventivo, né sono state riscontrate criticità.

I rischi previsti per la LA2.18 nel piano dei rischi non si sono verificati.

6 Sintesi delle attività svolte

La LA2.18 ha sviluppato un approccio sintetico a basso impatto energetico/ambientale per l'ottenimento del metal-organic framework (MOF) CALF-20 selezionato da ENEA per la separazione di miscele CO₂/N₂ da post-combustione e per sintetizzare compositi CALF-20 e nanoparticelle magnetiche per la Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA). Il CALF-20, MOF a base di ossido di zinco e triazolo, è stato ottenuto con una metodologia "green", utilizzando etanolo e acqua come solventi, a pressione e temperatura ambiente. Il MOF è stato caratterizzato in termini di proprietà chimiche, termiche, morfologiche e strutturali. Sono stati inoltre sintetizzati un MOF con un triazolo sostituito e due compositi del CALF-20 con quantità diverse di nanoparticelle magnetiche mediante metodologia *one-pot*. La caratterizzazione strutturale dei compositi ha permesso l'ottimizzazione del processo produttivo del materiale in forma composita per ottenere il sorbente finale da rigenerare mediante MISA.

7 Dettaglio delle attività svolte

La tecnologia MISA (Magnetic Induction Swing Adsorption) utilizza composti costituiti da nanoparticelle magnetiche e componenti organiche ad alta area superficiale e capacità adsorbenti. Le nanoparticelle si riscaldano rapidamente con un campo magnetico alternato, consentendo una rigenerazione rapida e localizzata del sorbente, limitando la formazione di "hot-spot" dannosi per i materiali e velocizza la rigenerazione [1]. Questo processo elimina inefficienze termiche, uniforma la temperatura nel letto sorbente e accelera la rigenerazione, superando la tradizionale TSA (Temperature Swing Adsorption) in efficienza e produttività. Applicata alla separazione di miscele CO₂/N₂ da post-combustione, scopo del PTR 2022-2024, la MISA utilizza MOFs (metal-organic frameworks) per le loro straordinarie proprietà chimico-fisiche e versatilità. I MOF, composti cristallini con strutture tridimensionali porose, offrono un'efficienza di adsorbimento superiore rispetto a carboni attivi e zeoliti. In Italia, questa tecnologia è rilevante poiché i processi industriali contribuiscono al 30% delle emissioni di CO₂.

Tra i MOFs più promettenti per l'adsorbimento di CO₂ spicca il Calgary Framework 20 (CALF-20) (C₆H₄N₆O₄Zn₂), appartenente al sistema monoclinico con gruppo spaziale P2₁/c e composto da strati costituito da strati di ioni Zn(II) con ponti 1,2,4-triazolici supportati da ioni ossalato. Possiede canali di 2,73 Å per 2,91 Å, 1,94 Å per 3,11 Å e 2,74 Å per 3,04 Å lungo [100], [011] e [0 $\bar{1}\bar{1}$]. L'unico centro Zn è pentacoordinato con una geometria bipiramidale trigonale distorta [Zn-O = 2.022(2), 2.189(3) Å; Zn-N = 2.007(2), 2.016(3), 2.091(3) Å]. Gli atomi di N nelle posizioni 1,2 del triazolo sono a ponte con lo Zn e questo dimero è collegato al successivo tramite l'atomo di N in posizione 4. La coordinazione dello Zn è completata da due atomi di ossigeno di un gruppo di ossalato chelante e non ci sono siti di coordinamento aperti [2]. Il CALF-20 è efficace per l'adsorbimento di CO₂ anche in condizioni di elevata temperatura, umidità. Tuttavia, le metodologie di sintesi tradizionali prevedono l'impiego di autoclavi, temperature elevate (180 °C), alte pressioni e lunghi tempi di sintesi (48 ore), limitandone l'efficienza produttiva.

Nell'ambito della LA2.18, il CALF-20 è stato ottenuto con un processo sostenibile a pressione e temperatura ambiente utilizzando una soluzione idroalcolica, nello specifico etanolo:acqua (EtOH:H₂O) in rapporto v/v 1:1. La sintesi è stata condotta partendo da acido ossalico diidrato (0.200 g, 1.586 mmol) e 1,2,4-triazolo (0.220 g, 3.172 mmol), i quali sono stati disciolti rispettivamente in etanolo (0.80 mL) e in acqua (0.80 mL) (Figura 1).

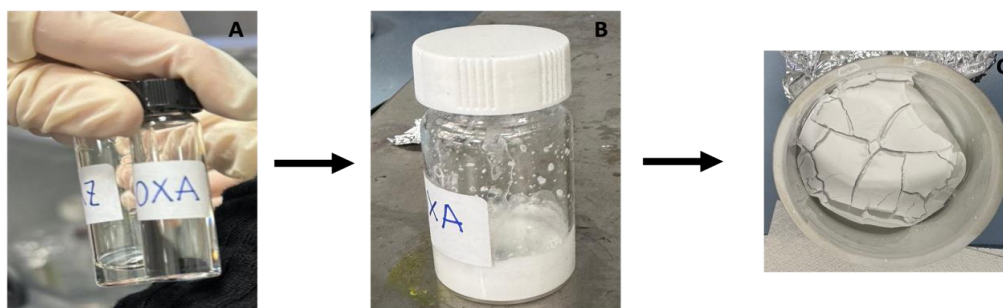


Figura 1. Preparazione di CALF-20: A) soluzioni di OXA e TRZ in etanolo ed acqua; B) sospensione bianca formata si a seguito dell'aggiunta dei due reagenti e C) prodotto secco dopo lavaggi e filtraggio.

Le due soluzioni sono state mescolate e poste sotto agitazione magnetica, ottenendo una sospensione bianca di 1,2,4-ossalato di triazolo, alla quale è stato aggiunto del carbonato di Zn solido (0.348 g, 5.308 mmol) con visibile formazione di effervescenza. La miscela risultante è

stata mantenuta in agitazione per 19 ore a temperatura ambiente. La sospensione è stata filtrata e lavata in sequenza con acqua, etanolo e acido acetico, quest'ultimo impiegato per purificare il prodotto da idrossidi di Zinco. La polvere è stata quindi essiccata e sottoposta a caratterizzazione.

L'analisi elementare ha confermato la presenza di C, N e H in rapporti coerenti con i dati di letteratura ($N/C = 1.03$) [3]. La spettroscopia infrarossa in riflessione totale attenuata (ATR-FTIR) ha evidenziato la presenza degli assorbimenti caratteristici del campione (Figura 2A). Infine, la struttura cristallina è stata confermata dalla spettroscopia XRD sulle polveri (Figura 2B). Dal pattern di diffrazione, si evince che il prodotto ottenuto mostra i tipici picchi a 11° , 13.9° e 18° del CALF-20 [4], che possono essere attribuiti rispettivamente ai seguenti indici di Miller: (100), (011) e (020) (Figura 3).

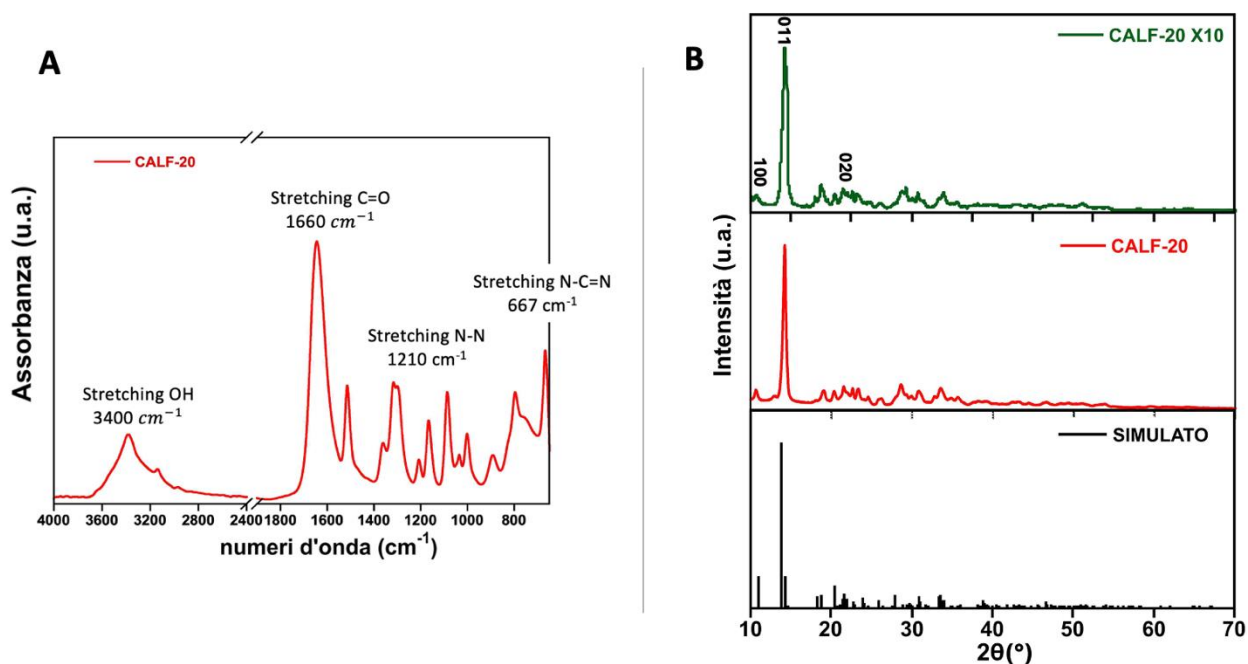


Figura 2. Spettro ATR-FTIR del CALF-20 (A); Spettri XRD del CALF-20, *scale up* CALF-20 10X e riferimento teorico

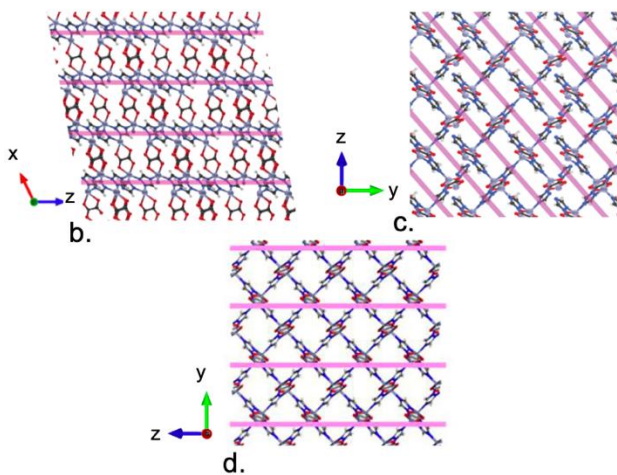


Figura 3. Struttura del CALF-20, con in evidenza b) (100), c) (011) e d) (020) hkl piani. Le linee rosa rappresentano i piani portanti. In rosso, l'ossigeno; In blu, l'azoto; in bianco, l'idrogeno; in grigio, il carbonio; e in celeste, lo zinco [5].

La stabilità termica del CALF-20 è stata studiata mediante analisi termogravimetrica (TGA) e Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC). La TGA ha evidenziato la stabilità del MOF fino a circa 360 °C. Successivamente si osserva il collasso dello scheletro metallo-organico con decomposizione del materiale (Figura 4A).

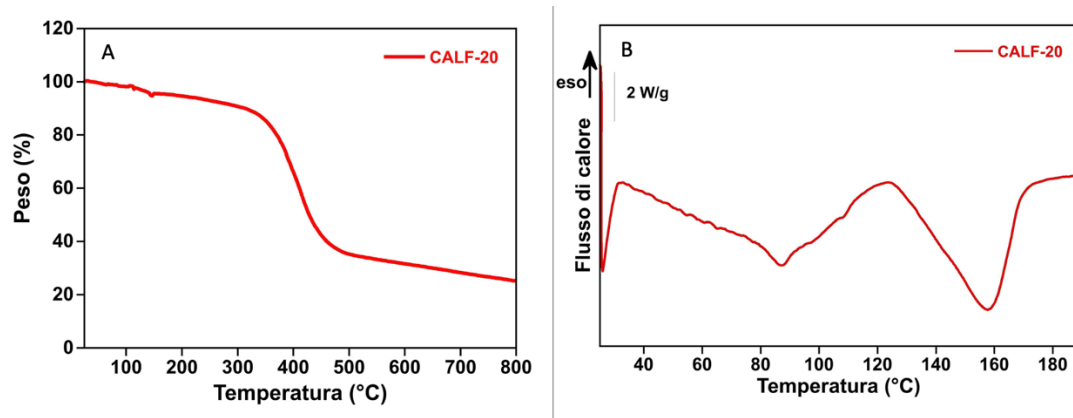


Figura 4. Analisi TGA (A) e DSC del CALF-20 (B).

L'analisi DSC mostra una larga banda endotermica intorno ai 100 °C, attribuita all'evaporazione dell'acqua adsorbita dal MOF e una banda endotermica a circa 160 °C, con un ΔH° di 138.4 J/g, che potrebbe essere associato a una possibile transizione di fase della struttura cristallina. Infatti, diversi studi [6], infatti, hanno evidenziato come il CALF-20 possa esistere in diverse fasi cristalline (Figura 5).

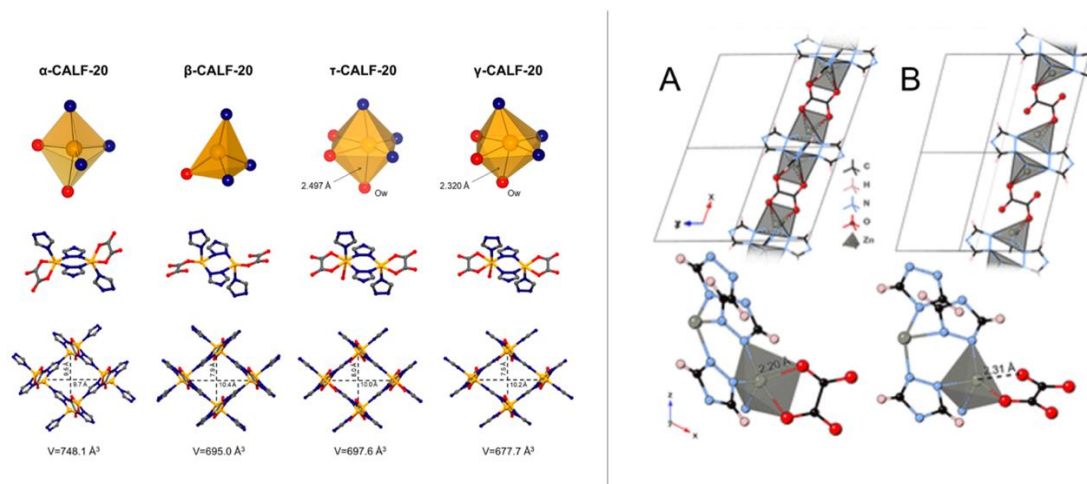


Figura 5. Polimorfi del CALF-20. Codice dei colori: Zn-giallo, C-grigio, O-rosso, N-blu; Ow-oatomo di ossigeno proveniente dall'acqua coordinata dallo Zinco. I ligandi ossalato cambiano da A) bis-bidentati in α -CALF-20 a B) bis-monodentato in β -CALF-20 [6].

La struttura α -CALF-20 può subire una trasformazione reversibile della struttura in seguito all'esposizione ad ambienti umidi (oltre il 23% di umidità) per generare un nuovo polimorfo (β -CALF-20). La struttura β mantiene gli strati zinco-triazolo dell' α , riducendo tuttavia il numero di coordinazione dello Zn, il quale passa da 5 a 4. Ciò è dovuto al fatto che i ligandi ossalato che collegano questi strati cambiano da bis-dentati (α -CALF-20) a bis-monodentati (β -CALF-

20), con una riduzione del volume del reticolo e dei pori. Le forme τ -CALF-20 e γ -CALF-20 possono essere invece ottenute per riscaldamento del MOF sopra ad 80 °C per 7 o 10 giorni.

La morfologia di CALF-20 è stata determinata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM)(Figura 6). Entrambe le micrografie ottenute a ingrandimenti 20 KX e 50 KX evidenziano che il CALF-20 presenta particelle di dimensioni irregolari e aggregate. Si osserva anche la presenza di strutture di tipo foglietto ordinate, con pori di circa 20 nm, analoghe a quelle riportate in letteratura [7].

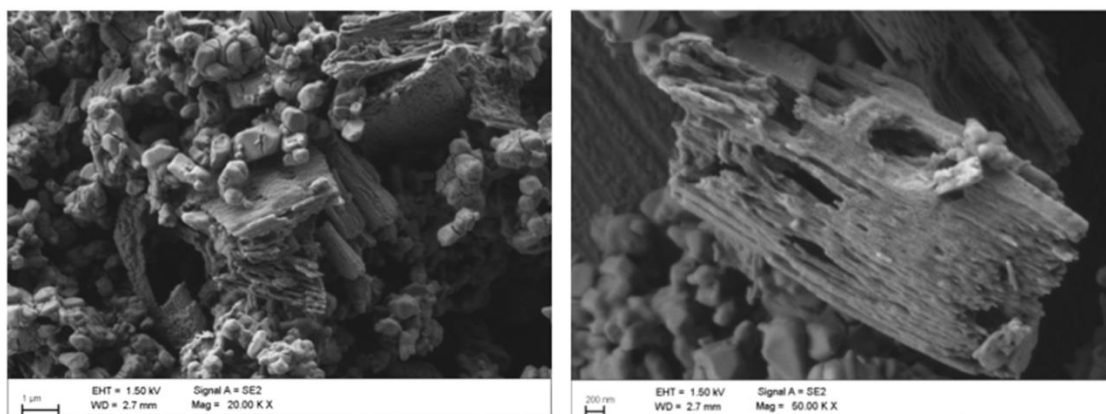


Figura 6. Analisi morfologica del CALF-20 mediante SEM.

Al fine di verificare la scalabilità del CALF-20, si è deciso di effettuare una sintesi dove sono stati aumentati di 10 volte sia i quantitativi dei reagenti che i volumi dei solventi. Si è ottenuto così il CALF-20 X10 il cui spettro XRD, riportato in Figura 2B, conferma l'ottenimento della struttura cristallina del MOF.

Ottimizzata la sintesi sostenibile del CALF-20, il secondo obiettivo della LA 2.18 è stato sintetizzare lo stesso materiale metallo-organico andando ad introdurre un ligando idrofobo al fine di ridurre la competizione tra l'adsorbimento di CO₂ e H₂O da parte del MOF stesso. In particolare, il 50% del legante 1,2,4-triazolo è stato sostituito con il ligando 3-Metil-1H-1,2,4-triazolo. Dallo spettro XRD del materiale (Figura 7) si osserva una variazione del pattern di diffrazione del MOF, che si manifesta come uno spostamento dei picchi da 11° a 13° e da 14° a 18°. Ciò può essere riconducibile alla presenza del gruppo metilico -CH₃ nel linker triazolico che, secondo degli studi basati sulle funzioni di distribuzione radiale [8], andrebbe ad aumentare la distanza tra le molecole d'acqua e i legami di coordinazione con lo Zn, portando inevitabilmente a una modifica delle distanze caratteristiche della struttura cristallina del CALF-20.

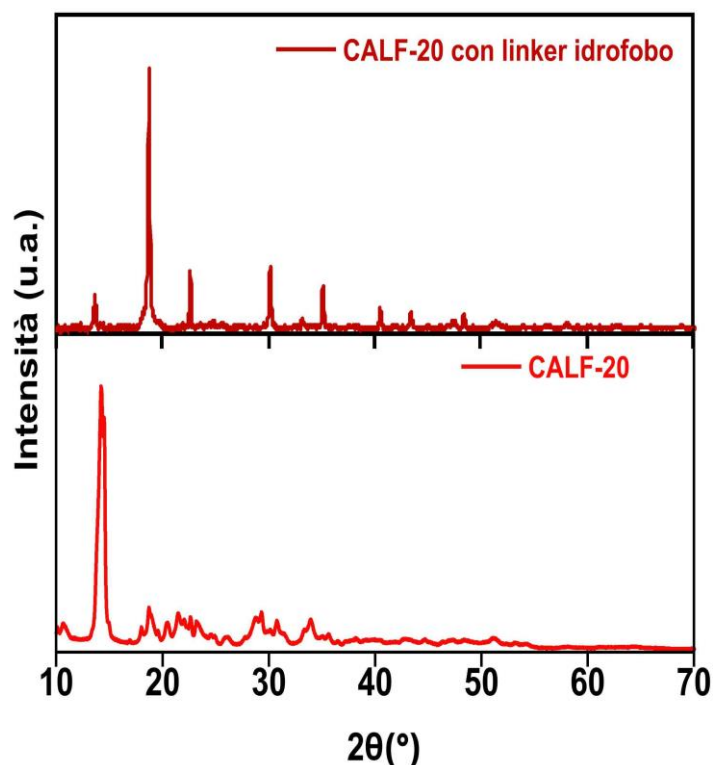


Figura 7. Spettro XRD del CALF-20 e del CALF-20 con ligando idrofobo 3- Metil-1H-1,2,4-triazolo

La sperimentazione è quindi proseguita con il terzo obiettivo della LA 2.18, sintetizzando MOF composti andando a disperdere nel CALF-20 quantità variabili di nanoparticelle magnetiche (MNPs) a base di ossidi di ferro (Fe_3O_4), stabilizzate con acido ossalico e fornite dall'Università di Firenze sottoforma di sospensione acquosa (5 mg/mL). Sono state intrappolate due quantità in peso di MNPs, 1% w/w e 10 % w/w rispetto al CALF-20 attraverso una procedura *one-pot* in cui la sospensione acquosa di MNPs, è stata utilizzata direttamente per dissolvere l'1,2,4-triazolo. In questo modo, le MNPs possono fungere da nuclei di cristallizzazione ed essere inglobate nella struttura del MOF. Nel caso del composito contenente 10% w/w di MNPs, a causa della concentrazione della sospensione di MNPs, è stato necessario aumentare i volumi di reazione, mantenendo costanti i quantitativi dei reagenti e il loro rapporto in peso. Si è lavorato, pertanto, in condizioni più diluite rispetto a quanto fatto per il CALF-20 e il CALF-20 MNPs 1%. Tuttavia, è stato mantenuto costante il rapporto in volume EtOH:H₂O di 1:1. Dopo purificazione, i campioni sono stati caratterizzati mediante spettrometria di emissione ottica (ICP-ottico) per determinare il contenuto di ferro e XRD per identificarne la struttura.

L'analisi all'ICP ottico ha evidenziato che il campione CALF-20 MNPs 1% 1:1 conteneva un contenuto in Fe pari a 0.2 % w/w rispetto allo 0.71 % w/w teorico. L'area superficiale determinata mediante analisi BET effettuata dall'ENEA è risultata pari a 576 m²/g, solo di poco inferiore a quella del CALF-20 tal quale pari a 584 m²/g. La spettroscopia XRD non ha evidenziato nel campione la presenza dei picchi di diffrazione delle MNPs probabilmente a causa della bassa quantità di MNPs intrappolate. Al contrario, lo spettro XRD del campione CALF-20 MNPs 10% 1:1 (Figura 8) non solo ha confermato la struttura cristallina del CALF-20 ma ha anche mostrato la presenza di picchi a dei picchi a 19°, 30° e 36° riconducibili alle MNPs [9]. La quantità di Fe presente nel campione, determinata mediante ICP-ottico, è pressoché analoga a quella teorica (7,2% w/w).

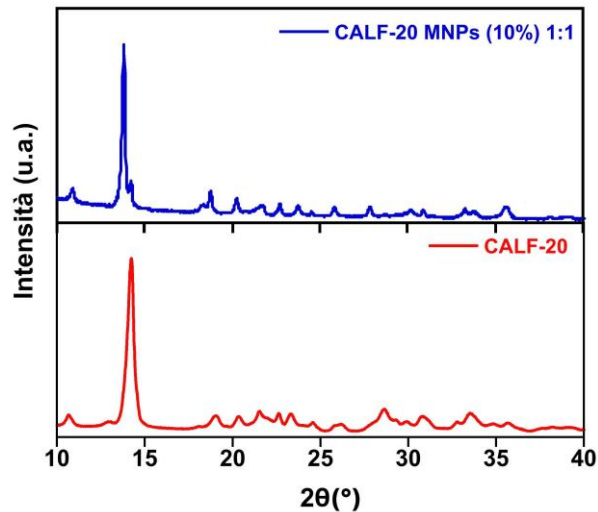


Figura 8. Spettri XRD del CALF-20 e del CALF-20 contenente MNPs 10% ottenuti con rapporto EtOH:H₂O 1:1.

Infine, è stata sintetizzato un materiale composito contenente MNPs al 10% w/w ma con un rapporto EtOH:H₂O pari a 1:10, in largo eccesso di H₂O, mantenendo costante la quantità di reagenti impiegati, al fine di valutare l'effetto del rapporto dei solventi sulla struttura del CALF-20 e l'intrappolamento delle MNPs. In Figura 9, si riportano gli spettri XRD del CALF 20, CALF-20 ottenuto con rapporto EtOH:H₂O pari a 1:10 e CALF-20 MNPs (10%) 1:10.

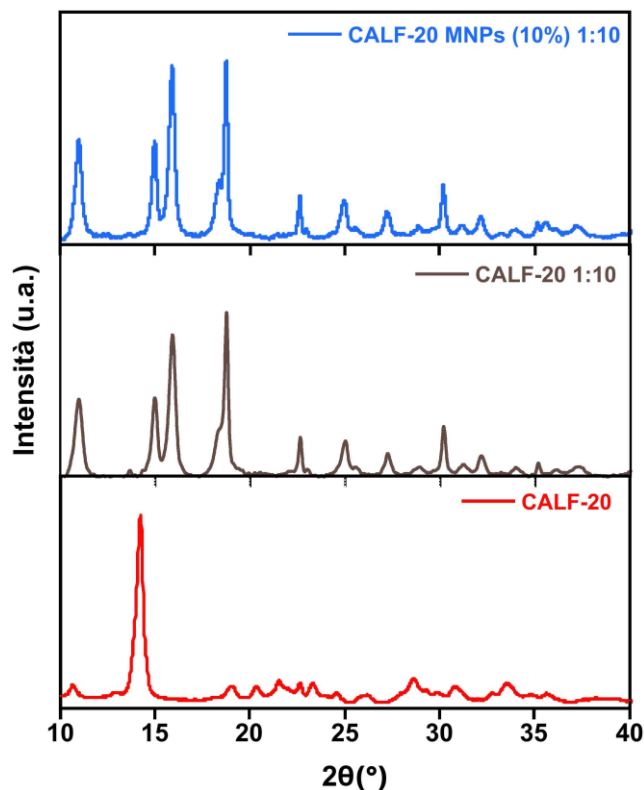


Figura 9. Spettri XRD del CALF-20 (rapporto EtOH:H₂O 1:1), CALF-20 ottenuto con rapporto EtOH:H₂O 1:10 e CALF-20 MNPs(10%)1:10.

Il pattern di diffrazione del CALF-20 1:10 con e senza MNPs 10% mostra, oltre ai tipici picchi del MOF a 11° e 18°, ulteriori segnali, i picchi a 14.7°, 15.6°, 30°, 40.3° e 51.4°, presumibilmente relativi

all'acido ossalico diidrato (OXA) [10], piani (001), (200), (-401), (112) e (013). Evidentemente, l'elevata diluizione insieme alla elevata quantità di acqua ha ostacolato la coordinazione dell'OXA con lo Zn, favorendo invece la cristallizzazione di OXA libero. La presenza di un largo eccesso di acqua può causare un veloce trasferimento degli ioni ossalato dall'etanolo all'acqua con conseguente rapida saturazione di ioni ossalato nella soluzione, con cristallizzazione prematura dell'OXA. Al contrario, il rapporto EtOH:H₂O a 1:1 permette di rallentare la cristallizzazione dell'OXA, regolando la polarità dell'ambiente di reazione. La precipitazione dell'acido ossalico avviene sia in presenza che in assenza di MNPs. In conclusione, la ricerca ha avanzato le conoscenze sulla sintesi sostenibile del CALF-20 e dei compositi CALF-20/MNPs per la MISA. Si proseguirà ottimizzando i precursori organici per ridurre l'adsorbimento di umidità e investigando modifiche post-sintesi, come lo scambio di leganti assistito da solvente, per introdurre nuove funzionalità senza alterare la struttura dei MOF. I MOF funzionalizzati saranno impiegati nella produzione di compositi avanzati con MNPs e granuli di MOF, utilizzando polimeri selezionati per migliorare l'applicabilità nei test funzionali in impianto.

Riferimenti

1. Li H, Sadiq MM, Suzuki K, Ricco R, Doblin C, Hill AJ, Lim S, Falcaro P, Hill MR. Magnetic Metal-Organic Frameworks for Efficient Carbon Dioxide Capture and Remote Trigger Release. *Adv. Mat.* 2016, 28(9), 1839-1844.
2. Sun M, Wang X, Gao F, Xu M, Fan W, Xu B, Sun D. Synthesis strategies of metal-organic frameworks for CO₂ capture. *Microstruct.* 2023;3:2023032.
3. Xue-Feng W, Juan M, Ling-Ling S. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Property of One 3D Porous Metal-Organic Framework With dmc Topology. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 2016, 46(3), 365-369.
4. Yi W, Qi F, Li Y, Min X, Wang Q, Jiangliang H, Tianjun S. Efficient Xe selective separation from Xe/Kr/N₂ mixtures over a microporous CALF-20 framework. *RSC Adv.* 2022, 28, 18224-18231.
5. Oktavian R, Goeminne R, Glasby LT, Song P, Huynh R, Qazvini OT, Moghadam P Z. Gas adsorption and framework flexibility of CALF-20 explored via experiments and simulations. *Nature Comm.* 2024, 15(1), 3898.
6. Drwęska J, Formalik F, Roztocki K, Snurr RQ, Barbour LJ, Janiak AM. Unveiling Temperature-Induced Structural Phase Transformations and CO₂ Binding Sites in CALF-20. *Inorg. Chem.* 2024, 63(41), 19277-19286.
7. Jia Q, Lasseguette E, Kaur H, Naden AB, Ferrari MC, Wright PA. Zinc triazolate oxalate CALF-20 with platelet morphology and its PEBA-based mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. *Chem. Comm.* 2024, 60(79), 11128-11131.
8. Wang X, Alzayer M, Shih AJ, Bose S, Xie H, Vornholt SM, Farha OK. Tailoring Hydrophobicity and Pore Environment in Physisorbents for Improved Carbon Dioxide Capture under High Humidity. *J. Am. Chem. Soc.* 2024, 146(6), 3943-3954.
9. Lu W, Shen Y, Xie A, Zhang W. Green synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 2010, 322(13), 1828-1833.
10. Mahendra K, Fernandes BJ, Pattar J, Pujar S, Nagaraja BS, Ramesh KP, Udayashankar NK. Systematic investigation and comparison of oxalic acid dihydrate, ammonium oxalate hydrate and ammonium hydrogen oxalate oxalic acid dihydrate single crystals. *Mater. Sci. Eng. B* 2023, 288, 116157.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state utilizzate consulenze all'interno della LA.

9 Pubblicazioni scientifiche

10 Eventi di disseminazione

Matteo Boattini, Benedetta Brugnoli, Alessandro Latini, Maria Chiara Di Gregorio, Mariangela Bellusci, Francesca Varsano, Iolanda Francolini. Green Synthesis of CALF-20 for the separation of CO₂/N₂ mixtures. Abstract Book of the Symposium for YouNg Chemists (SYNC2024), 24-28 June, 2024-Rome, Pag. 328.