

RIASSUNTO DELLA TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Titolo: Computational study of 5-hydroxymethylfurfural electrocatalytic hydrogenation over Cu(111) and Ag(111)

Studente: Fabio Loprete

Tra le molecole piattaforma derivate da biomassa il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) riveste un ruolo cruciale a causa del suo potenziale nella produzione di numerosi monomeri. Una delle più interessanti molecole ottenute a partire dall'HMF è il 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF), un diolo simmetrico che può trovare applicazione in rilevanti processi di polimerizzazione, come, ad esempio, la sintesi di polieteri e poliesteri¹. In questo quadro, l'idrogenazione elettrocatalitica (ECH) selettiva dell'HMF a BHMF sta attraendo una crescente attenzione. Essa, infatti, sfrutta condizioni di reazione più blande rispetto al classico processo termocatalitico, operando a temperatura e pressione ambiente, e permette inoltre di evitare l'utilizzo di H₂ come agente riducente². Questi fattori rendono il processo elettrocatalitico una promettente alternativa più sostenibile.

La principale sfida rimane tuttavia quella di ottenere un'elevata efficienza faradica e una buona selettività verso la formazione del BHMF. Sperimentalmente è stato osservato che utilizzando elettrocatalizzatori a base di Ag è possibile raggiungere conversioni, selettività ed efficienze faradiche più alte rispetto al caso degli elettrocatalizzatori a base di Cu³. Una migliore comprensione del network di reazione per entrambi i metalli si rivela necessaria per ridurre la generazione di sottoprodotti, in particolare l'idrofuroina (BHH) e le umine, e per limitare la sovratensione da applicare. La modellazione ab initio può essere considerata un potente strumento per questo scopo. Nell'ultimo decennio infatti, gli approcci computazionali hanno dimostrato una notevole abilità nel fornire un insight sul sito attivo del catalizzatore e soprattutto nel delucidare il meccanismo di reazioni eterogeneamente catalizzate⁴.

Utilizzando l'approccio dell'elettrodo a idrogeno computazionale (CHE) e il metodo del funzionale densità elettronica gran-canonico (GC-DFT)⁵, questo lavoro di tesi indaga la conversione dell'HMF a BHMF, includendo le possibili reazioni parassite che conducono al metilfurfurale (MF), all'alcol metilfurfurilico (MFA) e all'idrofuroina (BHH). Le indagini computazionali condotte presso l'Ecole Normale Supérieure de Lyon (ENSL) sono supportate dai dati sperimentali raccolti presso il Dipartimento "Toso Montanari" dell'Università di Bologna.

¹ L. Hu, J. Xu, S. Zhou, A. He, X. Tang, L. Lin, J. Xu, Y. Zhao, "Catalytic advances in the production and application of biomass-derived 2,5-dihydroxymethylfuran", *ACS Catal.*, vol. 8, pp. 2959-2980, 2018

² S.A. Akhade, "Electrocatalytic hydrogenation of biomass-derived organics: a review", *Chemical Reviews*, vol. 120, pp. 11370-11419, 2000

³ G. S. De Luna, P. H. Ho, A. Lolli, F. Ospitali, S. Albonetti, G. Fornasari, P. Benito, "Ag electrodeposited on Cu open-cell foams for the selective electroreduction of 5-hydroxymethylfurfural", *ChemElectroChem*, vol. 7, pp. 1238-1247, 2020

⁴ R. Røeoreux e C. Michel, "Rational design of heterogeneous catalysts for biomass conversion – Inputs from computational chemistry", *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 10, pp. 51-59, 2018

⁵ N. Abidi, K. Lim, Z. Seh, S. Steinmann, "Atomistic modeling of electrocatalysis: are we there yet?", *WIREs Computational Molecular Science*, vol.11, n.3, 2021

Per studiare la competizione tra la reazione di evoluzione di idrogeno (HER) e l'idrogenazione elettrocatalitica dell'HMF (HMF-ECH) è stata studiata la copertura di idrogeno su Cu(111) e Ag(111) in funzione del potenziale applicato. I risultati hanno permesso di concludere che Cu mostra una maggiore attività verso l'HER rispetto ad Ag, in accordo con i dati sperimentali. Successivamente è stato esplorato un esteso network di reazione per l'HMF-ECH sia su Cu(111) che Ag(111), includendo solo il meccanismo di Proton-coupled electron transfer (PCET). Sono stati quindi calcolati i profili energetici. Le performance del metodo CHE e del metodo GC-DFT sono state confrontate. Sebbene il GC-DFT richieda un costo computazionale maggiore, si rivela tuttavia necessario per rifinire i risultati ottenuti con il metodo CHE, soprattutto per quei passaggi reattivi in cui si verifica una spiccata differenza nel momento di dipolo del prodotto rispetto al reagente, in accordo con quanto riportato precedentemente in letteratura per altri sistemi⁶.

Per Ag e Cu sono stati calcolati simili overpotential termodinamici per la formazione del BHMF. Anche sperimentalmente si osservano simili attività per i due metalli. Gli overpotential termodinamici, tuttavia sono distanti dalle condizioni utilizzate sperimentalmente in laboratorio (-1.3 V vs SCE, pH = 9.2). Nelle condizioni sperimentali, i profili di reazione calcolati mostrano che per entrambi i metalli la formazione di tutti i prodotti (BHMF, MFA, MF e BHH) è termodinamicamente favorita. Lungo il percorso verso il BHMF, la formazione dell'intermedio I02, che è coinvolto anche nella formazione del BHH, è atermica su Ag(111) ed esotermica su Cu(111) nelle condizioni sperimentali. Su entrambi i metalli la stabilizzazione di I02 diminuisce utilizzando potenziali più anodici. Basandosi esclusivamente sulla termodinamica, questo risultato potrebbe suggerire una spiegazione per la minore selettività verso la formazione complessiva di BHH e umine, nel caso dell'elettrocatalizzatore a base di Ag rispetto a quello a base di Cu, favorendo quindi la riduzione selettiva a BHMF. La stabilità dell'intermedio I02 potrebbe quindi fornire un semplice criterio per lo screening in silico di catalizzatori per l'idrogenazione elettrocatalitica selettiva dell'HMF a BHMF.

⁶ S. Steinmann, C. Michel, R. Schwiedernoch, J. Filhol e P. Sautet, "Modeling the HCOOH/CO₂ electrocatalytic reaction: when details are key", *ChemPhysChem*, vol.16, n.11, pp 2307-2311, 2015