



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo e caratterizzazione sperimentale di catalizzatori magnetici

A. Caneschi, M. Petrecca, M. Albino, C. Innocenti,  
G. Varvaro, A. Capobianchi, D. Peddis, C. Sangregorio

## SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE DI CATALIZZATORI MAGNETICI

A. Caneschi, M. Petrecca, M. Albino, C. Innocenti, G. Varvaro, A. Capobianchi, D. Peddis, C. Sangregorio  
(Università di Firenze, Dipartimento di Chimica)

Settembre 2017

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazione con altri vettori energetici

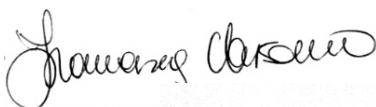
Progetto "Processi e macchinari industriali"

Obiettivo: Studio di catalizzatori a elevata attività con finalità di efficientamenti energetico dei processi produttivi nell'industria chimica

Responsabile del Progetto: Ilaria Bertini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo e caratterizzazione sperimentale di catalizzatori magnetici"

Responsabile scientifico ENEA: Dr. Francesca Varsano



Responsabile scientifico Università di Firenze: Prof. Andrea Caneschi



Gli autori ringraziano la Dott.ssa Claudia Innocenti per le utili discussioni, il costante supporto e l'aiuto nella stesura di questo testo.

## Indice

1	INTRODUZIONE.....	4
2	PARTE SPERIMENTALE .....	4
2.1	CATALIZZATORI A BASE DI NANOPARTICELLE DI COBALTO E DI NICHEL.....	4
2.2	NANOPARTICELLE DI LEGA CoNi .....	7
2.3	NANOPARTICELLE DI LEGA CoNi SUPPORTATE SU ALLUMINA POROSA .....	10
2.4	CARATTERIZZAZIONE MAGNETICA E CALORIMETRICA DI CAMPIONI MICROSTRUTTURATI.....	10
3	CONCLUSIONE E PROSPETTIVE .....	13
3	PROFILO SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO DCUF.....	14

## 1 Introduzione

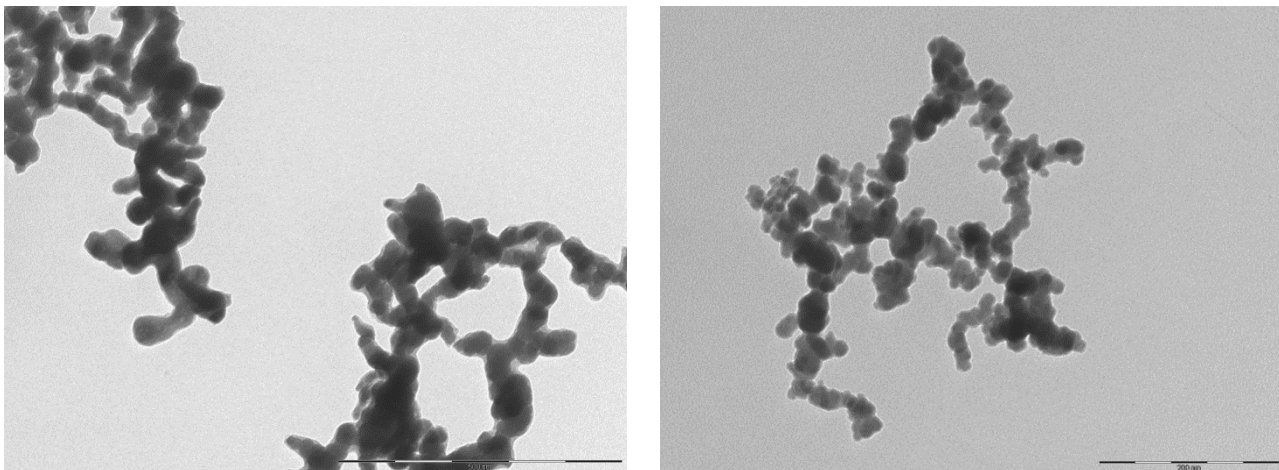
L'attività di ricerca svolta nel presente progetto si è focalizzata sulla sintesi e caratterizzazione di materiali nanostrutturati a base di Cobalto e Nichel metallici da utilizzare come catalizzatori nelle reazioni chimiche che vengono sfruttate nei processi di *reforming* del metano. Tali reazioni avvengono allo stato gassoso e a temperature elevate ( $T > 750$  °C) e prevedono la catalisi da parte del nichel metallico. L'elevata temperatura viene raggiunta scaldando la camera di reazione mediante processi convenzionali.

Lo scopo di questo lavoro è quella di coniugare in uno stesso sistema nanostrutturato il nichel con il cobalto. Quest'ultimo permette infatti un riscaldamento efficace mediante induzione magnetica, sfruttando il rilascio di calore dovuto all'applicazione di un campo magnetico alternato. L'innalzamento di temperatura sulla superficie delle nanoparticelle di cobalto dovrebbe determinare l'attivazione del processo catalitico dettato dal nichel. Per realizzare questo obiettivo sono stati seguiti due diversi approcci: in un caso sono stati preparati sistemi misti di nanoparticelle di cobalto e nichel (sistema A, paragrafo 1.1), e in un altro è stato sintetizzato un sistema di nanoparticelle di lega cobalto-nichel in rapporto molare 50:50 (sistema B, paragrafo 1.2). Nel sistema B l'effetto di ipertermia magnetica dovuto alla presenza del cobalto e quello catalitico dovuto alla presenza del nickel sono combinati in una lega equimolare dei due elementi. Oltre alla preparazione di campioni nanostrutturati, in questo anno di lavoro DCUF si è occupato anche della caratterizzazione magnetica dei campioni microstrutturati preparati da ENEA, sia mediante misure magnetometriche statiche, sia mediante misure in campo alternato (paragrafo 1.3).

## 2 Parte sperimentale

### 2.1 Catalizzatori a base di nanoparticelle di cobalto e di nichel

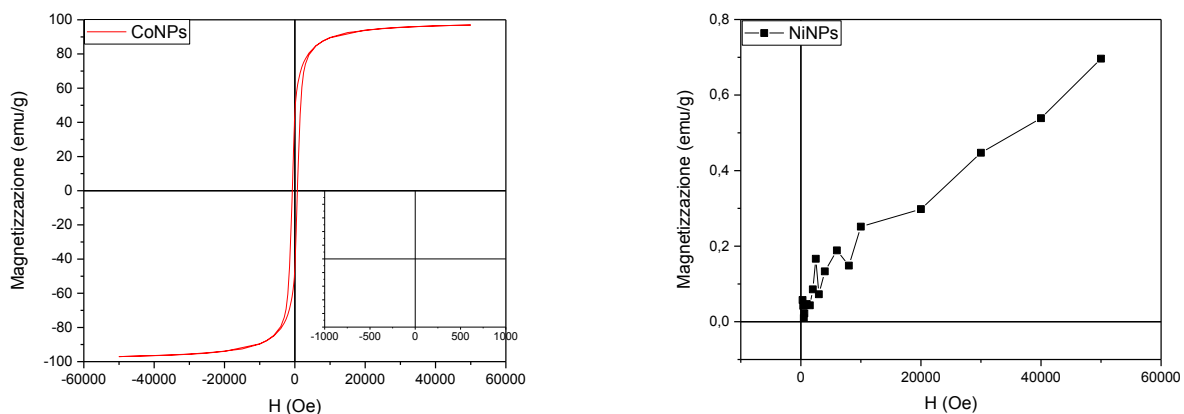
Per sviluppare questa tipologia di catalizzatori sono state sintetizzate separatamente nanoparticelle di cobalto, nanoparticelle di nichel. Queste sono state caratterizzate sia dal punto di vista morfologico-strutturale, sia da quello magnetico. Nell'ottica di un possibile utilizzo su larga scala, tra le varie metodologie di sintesi proposte in letteratura, la ricerca si è inizialmente focalizzata su un processo semplice, economicamente ed ecologicamente sostenibile che prevede la sintesi per riduzione mediante boro idruro di sodio dei cloruri dei metalli di transizione considerati in solvente acquoso. Nel dettaglio, le nanoparticelle di cobalto (in seguito indicate come CoNPs) e nichel (NiNPs) sono state sintetizzate solubilizzando 10 mmol di  $\text{MeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 250 mL di  $\text{H}_2\text{O}$  demineralizzata e aggiungendo a filo una soluzione di  $\text{NaBH}_4$ , preparata solubilizzando 40 mmol dell'agente riducente in 80 mL di  $\text{H}_2\text{O}$  demineralizzata. La reazione viene lasciata in agitazione, a temperatura ambiente e sotto flusso di  $\text{N}_2$  fino a completo sviluppo di gas. Le nanoparticelle così formate vengono sottoposte a lavaggi con acqua demineralizzata così da eliminare i sottoprodotti di reazione. Dovendo preservare il carattere metallico delle particelle e ridurre al minimo i fenomeni di ossidazione, tutto il processo di lavaggio viene condotto in atmosfera di azoto e solo nelle fasi finali si espongono le nanoparticelle all'aria, così da ossidare in maniera controllata i primi strati superficiali e renderle stabili ed inerti a successive ossidazioni. I prodotti così sintetizzati sono stati sottoposti ad analisi morfologico-strutturali e magnetiche. La cristallinità delle nanoparticelle è stata indagata mediante diffrazione di raggi X su polveri (PWXR), utilizzando un diffrattometro Bruker D8 Advantage, equipaggiato con una sorgente di raggi X al rame. Il grado di cristallinità dei sistemi così sintetizzati è risultato essere molto basso e non è stato possibile individuare i picchi di diffrazione caratteristici delle fasi metalliche Co e Ni. Questo risultato non è del tutto inatteso, alla luce del fatto che il processo sintetico viene condotto a temperatura ambiente e non è previsto nessun tipo di trattamento termico post sintesi. Quindi, per indagare meglio i prodotti ottenuti, si è resa necessaria l'analisi mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM), utilizzando un microscopio Philips CM12, equipaggiato con un filamento al  $\text{LaB}_6$ , operante a 100 kV. Le immagini di CoNPs e NiNPs sono riportate rispettivamente in Figura 1a e 1b.



**Figura 1: a. Immagine TEM del campione CoNPs. La barra di scala corrisponde a 500 nm. b. Immagine TEM del campione NiNPs. La barra di scala corrisponde a 200 nm.**

Considerando che le particelle sintetizzate non presentano nessun legante stabilizzante sulla superficie che possa permetterne l'auto-organizzazione in strutture ordinate, come comunemente osservato, il grado di aggregazione è elevato e, quindi, l'analisi TEM si è incentrata sulle nanoparticelle presenti al margine degli aggregati. Per entrambi i sistemi non è possibile effettuare una statistica accurata delle dimensioni delle singole nanoparticelle dalle immagini TEM. Si può comunque affermare che i sistemi sintetizzati presentano delle dimensioni nella scala nanometrica, comprese nell'intervallo 40 - 70 nm per CoNPs e 20 - 30 nm per NiNPs. Per entrambi i campioni le immagini TEM non hanno mostrato la presenza di particelle di dimensioni al di sopra degli intervalli sopra indicati, dato confermato dalla facilità di dispersione delle polveri in etanolo quando sottoposte a sonicazione.

Le proprietà magnetiche sono state valutate a temperatura ambiente mediante misure di magnetizzazione in funzione del campo magnetico applicato utilizzando un magnetometro SQUID (Quantum Design MPMS). I cicli di isteresi sono mostrati in Figura 2a e 2b rispettivamente per i campioni CoNPs e NiNPs.

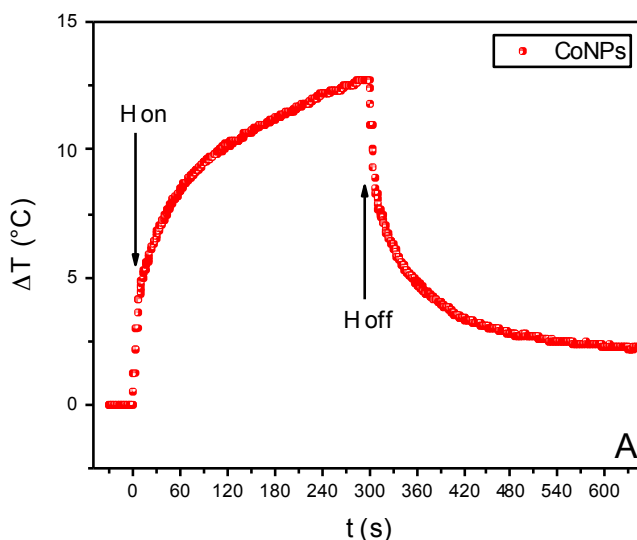


**Figura 2. (a) Ciclo di isteresi del campione CoNPs a 300 K; (b) primo ramo della curva di isteresi del campione NiNPs.**

Per quanto riguarda il campione di nanoparticelle di cobalto, il ciclo di isteresi evidenzia un valore di magnetizzazione di saturazione ( $M_s$ ) di  $\sim 99$  emu/g, ottenuto tramite fit dei dati registrati ad alto campo

alto, e campo coercitivo ( $H_C$ ) pari a 710 Oe. Questi valori sono consistenti con la formazione di un nucleo metallico di cobalto a bassa cristallinità parzialmente ossidato. In particolare, il valore di  $M_S$  è ridotto di circa il 40% rispetto a quello atteso ( $\sim 165$  emu/g per Co *fcc* e  $\sim 160$  emu/g per Co *hcp*). Questo valore è in accordo con la presenza di uno strato superficiale di ossido di cobalto che a temperatura ambiente ha un comportamento di tipo paramagnetico (la temperatura di ordine,  $T_N$ , è 290 K) e determina una diminuzione della magnetizzazione di saturazione del sistema. In Figura 2b è mostrato il primo ramo del ciclo di isteresi di NiNPs in funzione del campo magnetico esterno, (registrato con campi decrescenti da 5 T a 0 T). In questo caso non si osserva irreversibilità magnetica mentre il valore del momento magnetico è estremamente basso, inferiore a 1 emu/g. Questo comportamento è in accordo con la completa ossidazione della particella metallica, conseguente all'elevato potenziale di ossidazione del nichel in presenza di umidità (0,72 eV).

Poiché l'utilizzo finale di questi materiali nanostrutturati richiederà l'inserimento all'interno di un reattore che lavora in atmosfera riducente e che determina la riduzione degli ossidi presenti, non è stato indagato ulteriormente l'ottenimento di sistemi a minor grado di ossidazione, focalizzandosi piuttosto sulla valutazione delle capacità di riscaldamento del campione di CoNPs, così da valutarne l'effettiva possibilità di utilizzo per gli scopi proposti. In questa ottica sono state effettuate delle misure di aumento di temperatura in funzione del campo magnetico alternato applicato. Il setup messo a punto precedentemente nel Laboratorio di Magnetismo Molecolare (LaMM) dell'Università di Firenze si compone di un generatore di campo alternato con frequenze modulabili fino a 450 kHz e campi fino a  $\sim 23$  mT, comparabili con quelli dello strumento disponibile presso i laboratori di ENEA. In dettaglio, la misura delle capacità di conversione dell'energia del campo in calore viene effettuata rilevando mediante un termometro a fibra ottica, la variazione di temperatura in funzione del tempo di applicazione del campo. La fibra ottica è stata inserita nel campione in polvere di massa nota ed il tutto è stato poi introdotto all'interno delle spire che generano il campo, in una apposita camicia termostattizzata. In Figura 3 è mostrato l'andamento della temperatura in funzione del tempo ottenuto misurando il campione CoNPs, applicando un campo di frequenza 183 kHz e ampiezza 16.96 kA/m, corrispondente a 21.31mT. L'ampiezza e la frequenza del campo sono state determinate mediante l'utilizzo di una sonda AMF Life System.



**Figura 3: Variazione di temperatura in funzione del tempo per 6.75 mg di campione CoNPs, applicando un campo alternato di frequenza 183 KHz e ampiezza 16.96 kA/m. La deviazione dalla linearità è dovuta alla non adiabaticità del setup utilizzato (vedi report del I anno).**

Dalla pendenza iniziale della curva, pari a  $\Delta T/\Delta t = 0.58 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  è possibile stimare il calore assorbito nell'unità di tempo dall'unità di massa, come  $Q = C_p \cdot \Delta T/\Delta t$ , dove  $C_p$  è il calore specifico ( $0.43 \text{ kJ}\cdot^\circ\text{C}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), che è

risultato pari a 249 J/kg. Alla luce delle proprietà magnetiche osservate per NiNPs, non è stato ritenuto necessario misurare l'assorbimento di calore sotto l'azione di un campo magnetico alternato dato che l'aumento di temperatura atteso in condizioni simili a quelle utilizzate per CoNPs è stimato essere estremamente basso. Questi campioni sono stati forniti ad ENEA per ulteriori test di attività catalitica.

## 2.2 Nanoparticelle di lega CoNi

Sulla base dei risultati ottenuti sui campioni CoNPs e NiNPs, si è deciso di preparare dei campioni di lega dei due metalli, così da poter unire nello stesso materiale sia l'attività catalitica propria del nichel, sia la capacità di riscaldamento per induzione propria del cobalto. E' stato quindi sintetizzato un materiale nanostrutturato costituito da entrambi i metalli (CoNiNPs) seguendo due strategie sintetiche differenti.

Un primo set di campioni è stato preparato basandosi sulla procedura descritta nel paragrafo 1.1, ovvero mediante riduzione in ambiente acquoso. Ad una soluzione ottenuta solubilizzando 5 mmol di  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e di  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 250 mL di  $\text{H}_2\text{O}$  demineralizzata si aggiunge a filo una soluzione di  $\text{NaBH}_4$ , preparata solubilizzando 4 equivalenti dell'agente riducente in 80 mL di  $\text{H}_2\text{O}$  demineralizzata. La reazione viene lasciata in agitazione a temperatura ambiente e sotto flusso di  $\text{N}_2$  fino a completo sviluppo di gas. Le nanoparticelle così formate vengono sottoposte a lavaggi con acqua demineralizzata, seguendo la procedura descritta precedentemente per evitarne l'ossidazione completa. Anche in questo caso i diffrattogrammi su polveri acquisiti non mostrano la presenza di alcuna fase cristallina nel prodotto. Le immagini TEM sono riportate in Figura 4

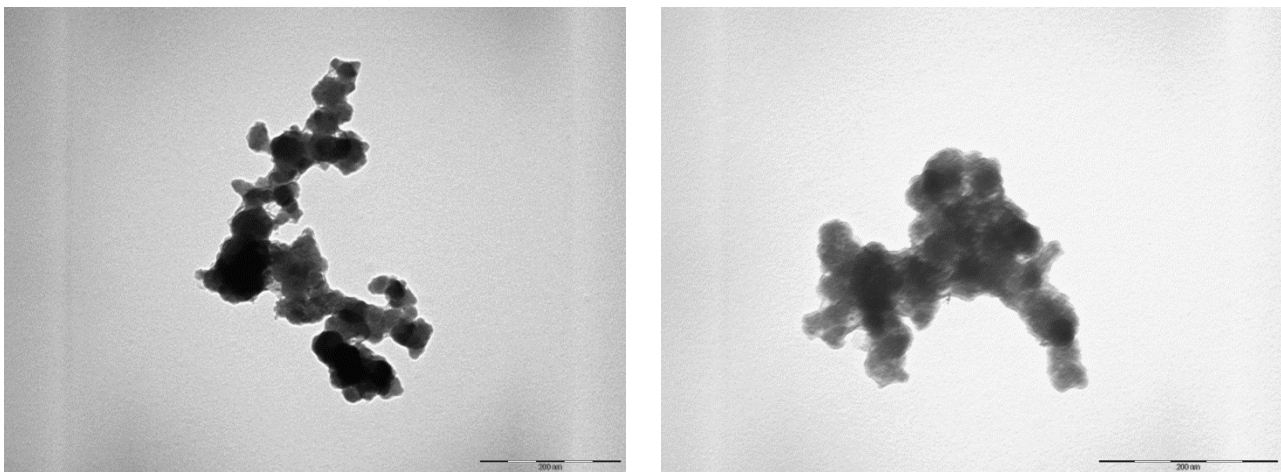
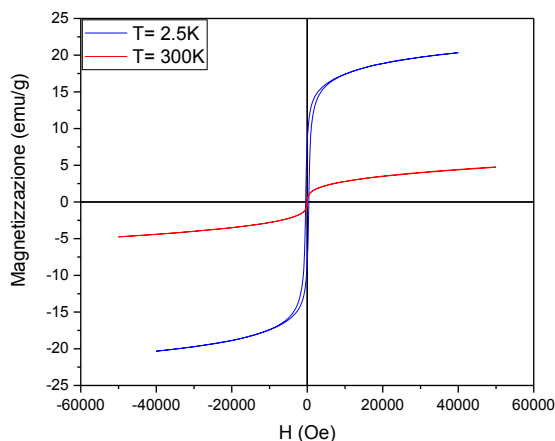


Figura 4: Immagini TEM di CoNiNPs. Le barre corrispondono a 200 nm.

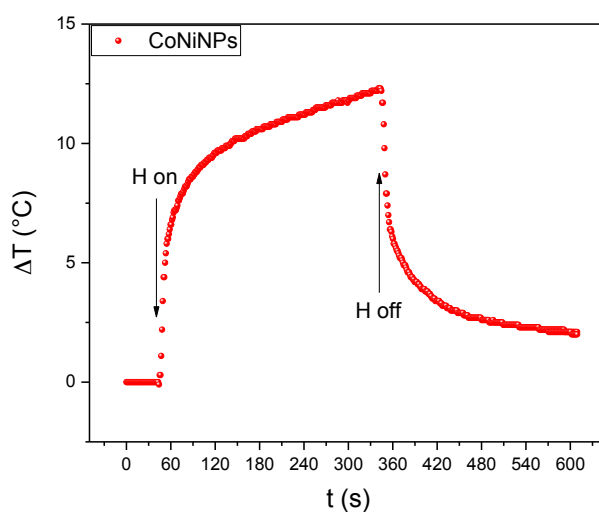
Anche in questo caso, come per le nanoparticelle di cobalto presentate nel paragrafo 1.1, è visibile un elevato grado di aggregazione dovuto alla mancanza di tensioattivo sulla superficie delle nanoparticelle. Inoltre è complesso valutare la natura del campione in termini morfologici ed è difficilmente distinguibile la formazione di un sistema bimetallico da quello di una lega. Anche se, come discusso in precedenza non è possibile elaborare una statistica delle dimensioni, si può comunque osservare che il campione è costituito da particelle nanometriche, con elevato grado di dispersione, in un intervallo di dimensioni intorno ai 50 nm. Le proprietà magnetiche statiche sono state misurate registrando i cicli di isteresi sia a temperatura ambiente, sia a bassa temperatura, così da provare a mettere in evidenza la presenza di altre fasi, non rilevabili mediante PWXRD. In Figura 5 sono mostrati i cicli di isteresi del campione CoNiNPs.



**Figura 5: Cicli di isteresi ad alta (300 K, curva rossa) e bassa (2.5 K, curva blu) temperatura del campione CoNiNPs.**

In entrambi i casi il campione è ben lontano dalla saturazione anche ai campi più alti utilizzati (50 kOe). Il valore di magnetizzazione a 50 kOe è 20.3 e 4.6 emu/g rispettivamente a 2.5 e 300 K, mentre la coercività passa da 420 Oe a bassa temperatura a 0 a temperatura ambiente.

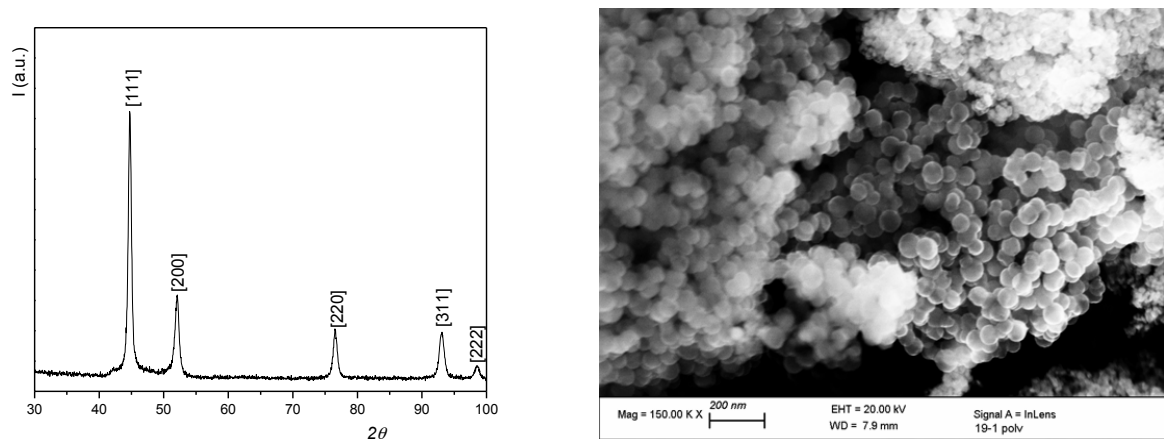
Come per CoNPs, anche questo campione è stato sottoposto a misure di assorbimento termico effettuate con le stesse modalità e operando alla frequenza di 183 kHz con ampiezza di campo di 16.96 kA/m. La curva di riscaldamento in funzione del tempo è mostrata in Figura 6. Nel tempo di applicazione del campo magnetico si registra un aumento di temperatura di ca. 12.5 °C. Tuttavia, dalla curva riportata in Figura 8, si osserva che la pendenza iniziale della curva, dove gli effetti dissipativi possono ancora essere trascurati, è di 1.02 °C s<sup>-1</sup>, che produrrebbe nel caso di un sistema perfettamente isolato, un aumento di ca. 300 °C in 5 minuti di applicazione del campo.



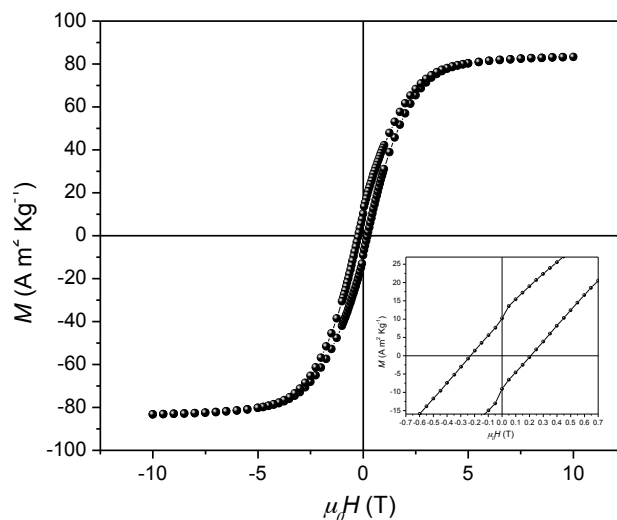
**Figura 6: Variazione di temperatura in funzione del tempo per il campione CoNiNPs (13.04 mg), applicando un campo alternato di frequenza 183 KHz e ampiezza 16.96 kA/m per 300 s**



Nella seconda strategia utilizzata, le NPs di CoNi vengono ottenute con un metodo di meccano chimica; in particolare quantità stechiometricamente equiatomiche di  $\text{CoCl}_2$  e  $\text{NiCl}_2$  vengono macinate in un mulini a palle per 24 ore a 30 rpm con una piccola quantità di alcool etilico assoluto. Dopo questa prima macinazione la miscela dei due sali viene seccata all'aria per eliminare l'alcool etilico in eccesso per 20 ore sotto vuoto. Una volta ottenuta la miscela solida essa viene macinata di nuovo per 12 ore per ottenere una polvere fine. La polvere così ottenuta viene riscaldata per 12 ore a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  sotto  $\text{H}_2$  puro per ottenere le NPs di CoNi equiatomico. La struttura cristallina dei materiali così preparata è stata investigata attraverso la diffrazione a raggi X per polveri (Figura 7-lato sinistro), utilizzando un diffrattometro Seifert XRD 3003TT con geometria teta -teta e radiazione al rame.



**Figura 7: pattern di diffrazione a raggi X (lato sinistro) e immagine FEG-SEM (lato destro)**



**Figure 8: Ciclo di isteresi del campione CoNi misurato a 300 K. Nel riquadro è mostrato l'ingrandimento della regione a campi bassi.**

I riflessi osservati indicano la presenza di una struttura cubica, tipica della lega cobalto nichel. Le dimensioni stimate attraverso l'equazione di Scherrer sono ca. 20 nm. L'analisi microstrutturale (figure 7-lato destro),

effettuata con un microscopio a scansione elettronica (SEM), FEG-SEM LEO 1530 mostra la presenza di aggregati di particelle con dimensione compresa tra i 40 e 70 nm.

Le proprietà magnetiche di nanoparticelle di CoNi preparate con questo metodo sono state valutate a temperatura ambiente mediante misure di magnetizzazione in funzione del campo magnetico applicato utilizzando un magnetometro VSM (MicroSense, Model-10). Il risultato relativo ad un campione rappresentativo è mostrato in figura 8. Il campione presenta valori di magnetizzazione di saturazione di circa 85 emu/g inferiori a quelli del NiCo bulk (112 emu/g). La riduzione della magnetizzazione di saturazione è probabilmente causata dall'ossidazione superficiale e/o di effetti di superficie. D'altra parte, il valore di coercitività a temperatura ambiente è di circa 230 Oe (riquadro in figura 8), dovuto probabilmente alla forte interazione magnetiche interparticella. 1 g di campioni con queste caratteristiche sono stati forniti ad ENEA per i test catalitici.

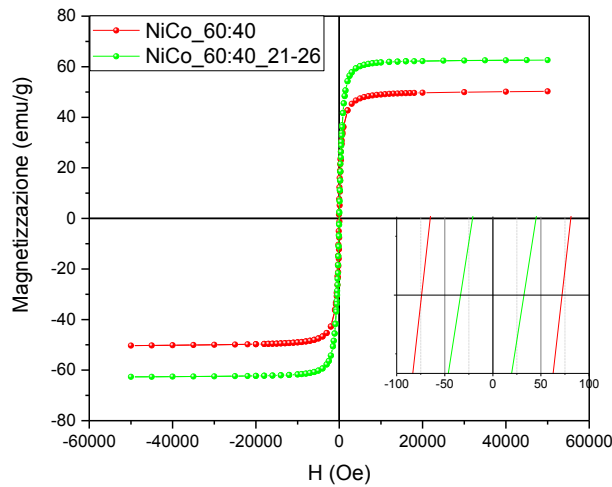
### 2.3 Nanoparticelle di lega CoNi supportate su Allumina porosa

La reazione di *reforming* del metano prevede il raggiungimento di temperature elevate (oltre i 750 °C) che inneschino la catalisi ad opera del nichel. A tali temperature è possibile che si verifichi *annealing* e *sintering* delle nanoparticelle metalliche a base di Co e Ni che potrebbero modificare anche drasticamente l'efficienza energetica del materiale. Un miglioramento significativo potrebbe essere ottenuto supportando le polveri nanostrutturate su matrici inorganiche, quali ad esempio allumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) porosa.

A tal fine è stata avviata l'esplorazione di metodologie sintetiche per la crescita di nanoparticelle metalliche supportate in matrice inerte. I primi tentativi effettuati impregnando un supporto di  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoporosa commerciale (Alfa Aesar) una soluzione 10 mmol di Co<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> hanno portato ad un caricamento non ottimale. Pertanto è stata adottata una strategia alternativa utilizzando una matrice di allumina ad elevata porosità. Una spugna di poliuretano espanso è stata impregnata con una sospensione costituita da 1 g di  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con granulometria inferiore a 100  $\mu$ m in 10 mL di H<sub>2</sub>O demineralizzata. La spugna è stata sottoposta a trattamento termico in stufa a 120 °C per 2 ore, successivamente in muffola a 700 °C per altre 2 ore e infine a 1000 °C per 2 ore, causandone la combustione e quindi la calcinazione dell'allumina. Una volta raffreddata, la struttura di allumina presenta un'elevata porosità, (circa 90 %) con dimensioni micrometriche dei pori. Questo supporto è stato quindi impregnato con una soluzione ottenuta solubilizzando CoCl<sub>2</sub> e NiCl<sub>2</sub> in rapporto 1:1 in H<sub>2</sub>O demineralizzata ed essiccato in stufa a 120 °C. Le particelle metalliche saranno quindi ottenute direttamente *in situ* durante il processo di *reforming* grazie all'azione riducente dell'idrogeno. I sistemi così preparati sono attualmente in fase di studio presso i laboratori di ENEA, al fine di valutarne le capacità catalitiche.

### 2.4 Caratterizzazione magnetica e calorimetrica di campioni microstrutturati

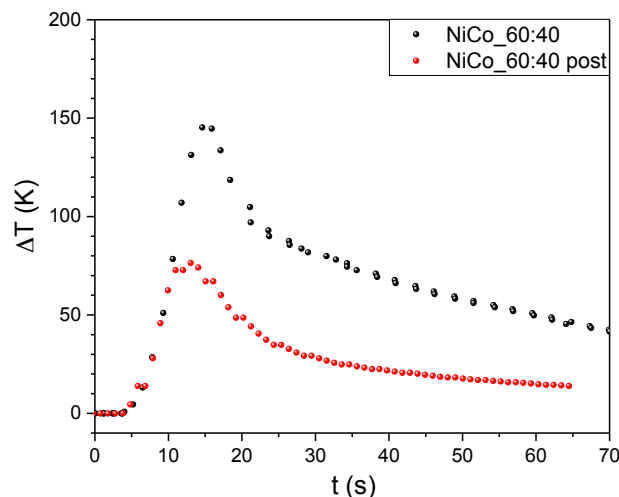
IL DCFU si è inoltre occupato della caratterizzazione magnetica e calorimetrica di alcuni campioni microstrutturati forniti dal gruppo ENEA. In Figura 9 sono mostrate le curve di magnetizzazione in funzione del campo magnetico applicato misurate a temperatura ambiente per i campioni costituiti da una lega nichel - cobalto con proporzioni 60:40 sia prima (NiCo\_60:40) che post (NiCo\_60:40\_21-26) trattamento nel reattore di *reforming*, preparati da ENEA.



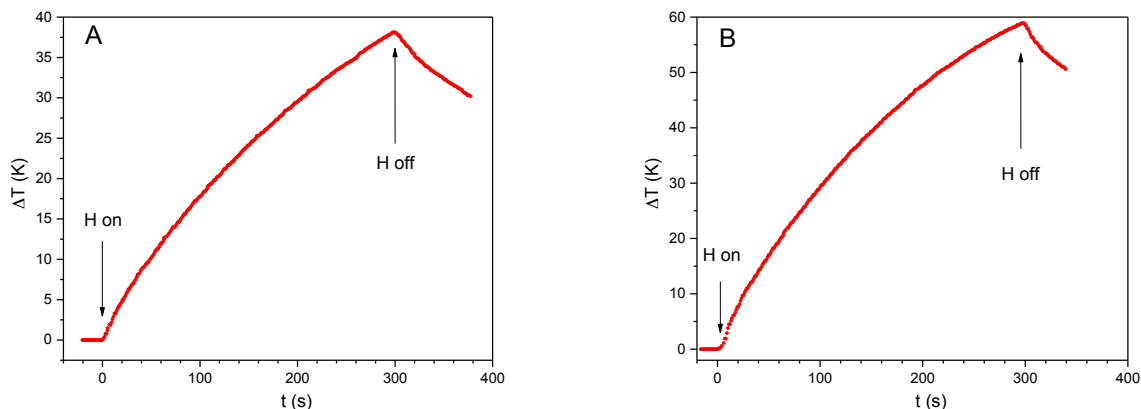
**Figura 9: cicli di isteresi per il campione NiCo 60:40 prima (rosso) e dopo (verde) trattamento nel reattore di reforming; nell'inset è mostrato l'ingrandimento dei cicli a campi bassi.**

I valori di  $M_s$  mostrano un aumento della magnetizzazione di saturazione da 50 a 62 emu/g in seguito al trattamento del campione. Contestualmente, il valore di campo coercitivo si riduce da 75 a 35 Oe. Questo comportamento è in accordo con un aumento della cristallinità e delle dimensioni di grano del sistema. Anche in questo caso però il valore di saturazione è minore di quello atteso per una lega NiCo60:40 (101.1 emu/g) indicando la presenza di una parte di materiale ossidato.

Questi stessi campioni sono stati investigati registrando l'aumento di temperatura in funzione del tempo sotto l'azione di un campo magnetico alternato di frequenza di 183 kHz e ampiezza di 16.96 kA/m. In Figura 10 è riportato l'andamento della temperatura in funzione del tempo per entrambi i campioni misurato su



**Figura 10: aumento di temperatura in funzione del tempo di applicazione del campo alternato; in nero sono riportati i dati acquisiti su una pasticca del peso di 300 mg del campione pre-trattamento, in rosso quelli ottenuti utilizzando 90 mg di polvere del campione post-trattamento.**



**Figura 11: Cinetica di riscaldamento di 30 mg di NiCo<sub>60:40</sub> pre-trattamento immersi in 400 mg di acqua (A) e 23.4 mg di NiCo<sub>60:40</sub> post-trattamento in 400 mg di acqua (B).**

una pasticca di 300 mg per il campione pre-trattamento e 90 mg di polvere nel caso del campione post-trattamento. Il campione NiCo<sub>60:40</sub> pre-trattamento nel reattore di *reforming* presenta una pendenza iniziale della curva di  $19.9\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  mentre quello post-trattamento un valore minore pari a  $10.6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ . In entrambi i casi le pendenze iniziali sono molto elevate.

Per avere una stima quantitativa seppure approssimativa della quantità di calore effettivamente assorbito la misura è stata effettuata immergendo i campioni in una quantità nota di acqua e misurandone l'aumento di temperatura nel tempo (Figure 11a e b). Dalla cinetica di riscaldamento del campione pre-trattamento è stata valutata la quantità di calore ceduto dall'unità di massa di catalizzatore per unità di tempo, che, sia utilizzando la formula di Box-Lucas (vedi report del I anno[2015]), sia valutando più semplicemente la pendenza iniziale è risultata pari a  $14\text{ W/g}$ . Una stima dell'efficienza energetica del processo di assorbimento può essere ottenuta considerando la densità di energia del campo magnetico generata dal solenoide che nelle condizioni operative (frequenza 183 kHz, intensità di corrente 265 A) è pari a  $180\text{ J/m}^3$  che corrisponde ad una potenza fornita di  $3.28\cdot 10^7\text{ W/m}^3$ . Considerando che il volume occupato dalla componente magnetica (ca.  $4\text{ mm}^3$ ) è trascurabile rispetto a quello della spira ( $3.8\cdot 10^5\text{ mm}^3$ ) possiamo assumere, in prima approssimazione, che il campo non sia modificato dalla permeabilità magnetica della lega. In queste condizioni la potenza disponibile nel volume occupato dal campione misurato è pari a  $13\text{ W}$  che corrisponde ad una efficienza del processo di conversione di energia pari a 3.2%. Si deve sottolineare che questo dato si riferisce al solo processo di assorbimento di energia da parte del materiale magnetico e quindi prescinde dalla potenza necessaria per generare un campo di frequenza e ampiezza uguale a quello considerato, che dipende dai parametri caratteristici del set-up sperimentale per generare il campo (geometria della bobina, resistenza e caratteristiche del circuito elettrico). In maniera analoga è stata valutata la quantità di calore assorbita dal campione post-trattamento che è risultata pari a  $48.6\text{ W/g}$ , corrispondente ad un'efficienza del processo di  $11.1\%$ . Come atteso le migliori caratteristiche magnetiche del prodotto post-trattamento portano ad un aumento dell'efficienza termica di un fattore ca. 3.5.

Si deve infine notare che le considerazioni fatte sino ad ora non tengono conto della dipendenza della efficienza di riscaldamento dalla temperatura. L'efficienza di riscaldamento è stata infatti valutata a temperatura ambiente. Tuttavia, le proprietà magnetiche ed elettriche possono essere molto diverse alla temperatura di esercizio ( $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e di conseguenza, come ampiamente discusso nel Report del I anno, anche i contributi alle perdite dovuti alla isteresi magnetica e alle correnti parassite possono variare in maniera significativa. In generale infatti ci si attende una diminuzione delle perdite per isteresi (riduzione dell'area del ciclo) ed un aumento di quelle legate alle correnti parassite (aumento della resistenza), rendendo quindi difficile una previsione *a priori* dell'effetto di un aumento significativo della temperatura.

Una stima della variazione dell'efficienza in funzione della temperatura nell'intervallo accessibile dal setup sperimentale disponibile presso il DCUF (fino a 85°C) suggerisce un possibile miglioramento delle prestazioni del materiale all'aumentare della temperatura. Tale dato dovrà però essere confermato tramite misura diretta dell'efficienza di riscaldamento alla temperatura di esercizio che richiederà una modifica della strumentazione attualmente disponibile.

### 3 Conclusione e prospettive

In conclusione, i risultati ottenuti sono estremamente promettenti soprattutto in considerazione del fatto che i dati qui riportati sono stati ottenuti per campioni parzialmente ossidati. Tuttavia, poiché le condizioni operative richiedono l'inserimento del materiale all'interno di un reattore che lavora in atmosfera riducente e che quindi porterà alla completa riduzione di tutte le specie ossidate è ipotizzabile un forte miglioramento delle proprietà magnetiche e dell'efficienza del processo. La completa riduzione della fase ossidata porterà infatti sia all'aumento del momento magnetico del campione, sia all'aumento delle correnti parassite.

Un ulteriore passo in avanti sarà infine rappresentato dalla sintesi di nanoparticelle sia dei due metalli puri, sia di lega CoNi, supportate in matrici inerti quali allumina mesoporosa. Tale approccio permetterà infatti di ottimizzare l'efficienza di riscaldamento in funzione delle dimensioni delle particelle evitando la sinterizzazione del materiale inorganico. In questo senso sono già stati ottenuti alcuni risultati preliminari che hanno permesso di individuare le migliori condizioni di crescita all'interno della matrice.

A. Caneschi, G. Varvaro, D. Peddis and C. Sangregorio, Titolo "Catalizzatori magnetici per l'efficientamento energetico dei processi produttivi nell'industria chimica", (2015) Report RdS/PAR2015/0XX

### 3 PROFILO SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO DCUF

Il gruppo di lavoro coordinato dal Prof. Andrea Caneschi (Dipartimento di Chimica, Università di Firenze) è composto dal Dott. Claudio Sangregorio (Primo Ricercatore presso ICCOM-CNR), dal Dott. Gaspare Varvaro (Ricercatore presso ISM-CNR), dal Dott. Davide Peddis (Ricercatore Presso ISM CNR), dal Dott. Michele Petrecca (Dipartimento di Chimica, Università di Firenze) e da Martin Albino ((Dipartimento di Chimica, Università di Firenze). Di seguito un breve CV dei componenti principali del gruppo di lavoro:

#### **Andrea Caneschi**

- Professore di Chimica Generale ed Inorganica al Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff" dell'Università di Firenze.
- Direttore del Consorzio INSTM, Consorzio Interuniversitario Nazionale di Scienza e Tecnologia dei Materiali. Membro della direzione del European Institute of Molecular Magnetism, EIMM; del Comitato Direttivo del CRElio e del CRIST (Università di Firenze); Vice-direttore di eCMM. Presidente del comitato tecnico-scientifico del Polo Toscano delle Nanotecnologie e della società consortile GRINT (Gruppo Ricerca Innovazione Nanotecnologie Toscano).
- E' stato membro del collegio docenti dei corsi di dottorato in Scienze Chimiche ed in Scienze e Tecnologia dei Materiali. Tutore di dottorandi di entrambi i curricula e supervisor delle attività di ricerca e specializzazione di oltre 50 tra post-docs, studenti Erasmus, dottorandi (di cui dei Marie Curie Training Site del V e VI FP della EC). E' stato responsabile di oltre 40 contratti di Assegni di Ricerca e di post-doc italiani.
- Partecipante o responsabile in progetti nazionali PRIN, FISR, FIRB e C.N.R. Partecipante a progetti europei RTNs del IV FP "3MD", V FP "Molnanomag" e VI FP "Quemolna". Supervisor di 2 Marie Curie Training Site "MOLMAG" del V e VI FP, Operational Manager del Network of Excellence, VI FP, "MAGMANet". Partecipante a progetti STREP, SSCP, IAPP, LSCP, VII FP e Unit Leader di NANOMAGMA, SSCP FP7. Ha ricevuto un finanziamento privato (1.5 ME) per costruire un sistema di recupero e liquefazione di Elio per 6 dipartimenti del Polo Scientifico di UNIFI.
- Interessi di ricerca: Chimica Inorganica – Ossidi inorganici allo stato solido - Interazioni Magnetiche - Spintronica – Nanomagnetismo – Radicali Organici – Materiali Magnetici Molecolari – Sistemi Magnetici basati su ioni delle Terre Rare – SAM – Molecole organizzate su superfici – Materiali nano strutturati
- Co-autore di oltre 360 articoli pubblicati sulle migliori riviste internazionali, tra questi alcuni classificati come Hot paper e VIP paper. La qualità del suo lavoro e l'interesse della comunità scientifica internazionale per le sue ricerche è testimoniato anche dal suo h-index di assoluta rilevanza internazionale (74) e dalle oltre 20000 citazioni ricevute.
- Ha presentato più di 270 comunicazioni a congressi nazionali ed internazionali.

#### **Claudio Sangregorio**

Claudio Sangregorio (orcid.org/0000-0002-2655-3901) ha ottenuto la Laurea in Chimica presso l'Università degli Studi di Firenze, (110/110 cum laude, Relatore P. Baglioni) e, nel 1998, ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Scienza e Tecnologia di Materiali presso lo stesso ateneo. Dopo una esperienza di post-dottorato presso l'Advanced Material Research Institute (USA) è rientrato in Italia dove attualmente svolge attività di ricerca come primo ricercatore presso l'Istituto di Chimica dei Composti Metallo-Organici del CNR.

L'attività scientifica di C.S. si è rivolta verso la sintesi e caratterizzazione delle proprietà strutturali e fisiche di sistemi magnetici nanostrutturati, sia di natura molecolare (magneti a singola molecola, catene magnetiche, tautomeri di valenza) sia ottenuti per crescita controllata di materiali tradizionali quali ossidi di metalli di transizione, metalli o loro leghe. C.S. è co-autore di più di 180 articoli pubblicati su qualificate riviste internazionali (h-index=44). Il suo lavoro è stato inoltre oggetto di comunicazioni sia orale sia poster in numerosi congressi internazionali (> 150). Ha partecipato, in alcuni casi in qualità di responsabile, a numerosi progetti nazionali (PRIN, FIRB, PRISMA, Fondazioni bancarie) ed internazionali (FP6, FP7 e H2020),

alcuni tuttora in corso, grazie ai quali ha potuto sviluppare numerose collaborazioni con industrie italiane e straniere. Svolge attività di tutore di dottorandi di ricerca e di tesi di laurea e attività di supervisore di post-doc e assegnisti di ricerca. E' membro della giunta direttiva di AIMagn, Associazione Italiana di Magnetismo e del CEME (Centro di Microscopia Elettronica) del CNR. Svolge regolarmente attività di valutatore per riviste internazionali e come esperto indipendente per progetti internazionali.

### **Michele Petrecca**

Michele Petrecca (ORCID ID: [0000-0002-4895-0254](https://orcid.org/0000-0002-4895-0254)) ha conseguito la laurea Specialistica in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche presso l'Università degli Studi di Firenze (110/110, Relatore Prof. S. Menichetti) nel 2012 e nel 2016 il titolo di Dottore di Ricerca in Ingegneria Industriale, sotto la supervisione del Dott. Lopez-Ortega e del Prof. Caneschi, presso lo stesso ateneo. La ricerca di M. Petrecca è incentrata sullo studio di nanostrutture magnetiche per applicazioni industriali. Focalizza soprattutto la sua attenzione sullo studio dei processi per la trasformazione di nanopolveri in strutture massive, utilizzabili come componenti industriali, nelle quali siano preservate le proprietà peculiari della scala nanometrica. L'attività di ricerca si estende, sulla base di collaborazioni sia con industrie (Cabro, Magneti Marelli) sia con enti di ricerca (ENEA, ICCOM-CNR) alla sintesi industriale di nanomateriali, alla caratterizzazione ed ottimizzazione di bobine utilizzate per applicazioni sportive e allo sviluppo di catalizzatori magnetici nanostrutturati per applicazioni in reazioni chimiche ad alta temperatura. Inoltre partecipa al progetto AMPHIBIAN (H2020) nel quale si occupa di studiare sistemi ibridi *core-shell* per lo sviluppo di materiali magnetici senza terre rare, da impiegare nella produzione di magneti permanenti.

### **Martin Albino**

Martin Albino ha ottenuto la Laurea Specialistica in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche nel 2011 presso l'Università degli Studi di Firenze, (110/110 cum laude). Dal 2012 al 2016 è risultato vincitore di due borse di studio e di 2 contratti di ricerca INSTM (National Interuniversity Consortium of Materials Science and Technology), di un contratto di ricerca EIMM scarl (European Institute of Molecular Magnetism s.c.a.r.l.) e di una borsa di ricerca presso l'Università degli Studi di Firenze. Attualmente è al secondo anno di Dottorato di Ricerca in Ingegneria Industriale curriculum Scienza ed Ingegneria di Materiali presso l'Università degli Studi di Firenze. L'attività scientifica di M.A. è rivolta verso:

- Sviluppo di metodologie avanzate di sintesi di nanoparticelle (NP) di oro, leghe di oro e magnetiche a base di ossidi di ferro, e di nanoeterostrutture magnetoplasmoniche *core@shell*.
- Funzionalizzazione di NP con leganti organici semplici e con polimeri bifunzionali mediante tecniche di scambio di legante al fine di renderle stabili in ambiente fisiologico.
- Caratterizzazione strutturale (UV-Visibile, FT-IR, XRPD, XRF, TEM, ICP-AES, CHN, DLS), magnetica ed ipertermica di NP.

M.A. è co-autore di sei articoli pubblicati su qualificate riviste internazionali ed ha partecipato a tre scuole ed un congresso nazionali. Nel 2015 e nel 2017 ha svolto il ruolo di operatore scientifico per il Piano Nazionale Lauree Scientifiche seguendo studenti di Scuola Media Superiore in attività didattiche di laboratorio sul tema nanoparticelle per uso medico. Infine collabora in maniera informale alla supervisione di tesi di laurea magistrale in chimica e di tesi di laurea specialistica in CTF.

### **Gaspere Varvaro**

Gaspere Varvaro (PhD in Scienza dei Materiali 2007, Università "La Sapienza" di Roma, Italia) lavora come ricercatore CNR dal 2010. E' membro del gruppo Materiali Magnetici Nanostrutturati – nM2Lab – (ISM - CNR) e responsabile del laboratorio di deposizione di film sottili dal 2015.

I suoi interessi spaziano dalla fabbricazione alla caratterizzazione delle proprietà magnetiche e di magneto-trasporto di materiali magnetici nanostrutturati quali fasi singole, compositi magnetici e sistemi ibridi multifunzionali (film sottili, multistrati, nanoparticelle) per studi fondamentali e applicazioni (immagazzinamento dell'informazione, energia, sensori, biomedicina). La sua attività di ricerca è testimoniata da circa 45 pubblicazioni su riviste ISI e atti di convegni (Google scholar Citazioni: 400; h-index, 13), 2 capitoli di libro e circa 140 contributi a convegni e workshop nazionali e internazionali. E' co-editore

di un libro intitolato " Ultra-High-Density Magnetic Recording: Storage Materials and Media Designs " (Pan Stanford Publishing, 2015). E 'stato "visiting scientist" in diversi laboratori internazionali (Uni. Augsburg, CONICET, Uni. Delaware, Trinity College di Dublino e CNRS-Lab. Louis Neel) ed è stato coinvolto a diverso titolo in numerosi progetti nazionali ed europei. Egli serve regolarmente come valutatore per riviste internazionali e come valutatore esperto indipendente per progetti internazionali ed è stato membro dei comitati organizzativi, di programma e scientifici di diverse conferenze. Inoltre, è stato coinvolto in attività di insegnamento e didattica per studenti delle scuole superiori, studenti di dottorato, post-laureati e professionisti della ricerca nel campo del magnetismo.

### **Aldo Capobianchi**

Aldo Capobianchi si è Laureato in Chimica nel 1996 presso l'Università "La Sapienza" di Roma. Assunto al CNR l'1 dicembre 1988, Ricercatore dal 21 dicembre 2001 nell'attuale ISM-CNR (Roma).

Attività di ricerca: L'attività di ricerca si è svolta essenzialmente nella sintesi chimica prima di composti metallorganici (ftalocianine) ed il loro processo come sensori chimici ambientali (diversi lavori pubblicati ed un brevetto), in questo campo ha sviluppato le competenze nella deposizione di film sottili di materiali organici. Successivamente si è occupato di sintesi di nanocomposti a base di CNTs (diversi lavori ed un brevetto). Attualmente si occupa della sintesi di Nanoparticelle di leghe metalliche magnetiche per magneti permanenti e Magneto recording. Agisce regolarmente come referee per varie riviste scientifiche internazionali

Incarichi e responsabilità: Responsabile di un laboratorio chimico ISM. Responsabile dell'apparato LB presente attualmente in ISM. Responsabile progetto RSTL dal titolo "Sintesi "in situ" di composti organici ed inorganici semiconduttori in nanotubi di carbonio". Attualmente coinvolto in progetti Europei e nazionali

Esperienze all'estero: E' stato "visiting scientist" Uni. Delaware. STM svolta a Parigi presso la "Pierre and Marie Curie University - Paris 6 (UPMC)"

H index 15, Citazioni 560

### **Davide Peddis**

Davide Peddis si è laureato con lode in Chimica Fisica (2003) e ha conseguito il dottorato di ricerca in Chimica Fisica (2007) presso l'Università di Cagliari. Negli anni 2007-2009 ha lavorato come ricercatore post-dottorato presso ISM - CNR (tutor: Dr. D. Fiorani). Attualmente DP è ricercatore presso ISM-CNR (Roma) e DP ha avuto importanti esperienze internazionali: è stato Senior Scientist presso L'istituto Vinca, Università di Belgrado (Serbia), visiting professor presso l'Università di Le Mans (collaborazione Prof. JM Grenèche), "extended guest lecturer" presso l'Università di Uppsala (collaborazione con il Prof. P. Nordblad e Dr. R. Mathieu) e visiting scholar presso l'Università di Delaware (collaborazione con il Prof. G. Hadjipanayis). E' membro della Società Chimica Italiana (Divisione Chimica Fisica, Divisione Didattica) e della Società Europea di Fisica. DP agisce regolarmente come *referee* per varie riviste scientifiche internazionali (Journal of American Chemical Society, ACS Nano, Chemistry of Materials, Physical Review B, Journal of Physical Chemistry, Journal of Magnetism and Magnetic Materials) e come valutatore indipendente per progetti di ricerca internazionali. L'attività scientifica di DP è focalizzata sulla chimica fisica dei materiali magnetici nanostrutturati (nanoparticelle, film sottili) ed è stata presentata in più di 60 pubblicazioni (Google scholar Citazioni:~ 1600; h-index, 22), 4 capitoli di libri, e più di 100 comunicazioni, anche su invito (> 30 presentate personalmente) a convegni nazionali e internazionali. Infine DP è attualmente responsabile dell'Unità ISM-CNR nel progetto FETPROACT-01-2016 (n. 731976) dal titolo "MAGnetic nanoparticles based liquid Energy materials for Thermoelectric device Applications (MAGENTA) della durata di 4 anni e finanziato con circa 5 milioni di Euro di cui circa 720000 all'unità CNR.