



Ricerca di Sistema elettrico

Studio di nuovi materiali per la catalisi magnetica a induzione

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



STUDIO DI NUOVI MATERIALI PER LA CATALISI MAGNETICA A INDUZIONE

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

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

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

Progetto: Processi e macchinari industriali

Obiettivo: Efficientamento di processi industriali. Studio di catalizzatori magnetici a elevata attività con finalità di efficientamento 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 "Studio di nuovi materiali per la catalisi magnetica a induzione"

Responsabile scientifico ENEA: Dott.ssa Francesca Varsano



Responsabile scientifico Università di Firenze: Prof.ssa Roberta Sessoli



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 SINTESI DI NANOPARTICELLE SUPPORTATE SU MATRICE INERTE.....	5
2.2 SINTESI DI NANOPARTICELLE METALLICHE	8
2.3 SINTESI DI NANO-ETEROSTRUTTURE	14
2.4 CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI A BASE DI CONI, PREPARATI DA ENEA	14
3 CONCLUSIONI.....	21
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	21
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	21
6 PROFILO SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO DCUF	21

Sommario

Le attività svolte dal DCFU sono state rivolte allo sviluppo di nuovi materiali magnetici nano- e microstrutturati da impiegare nella catalisi a induzione magnetica. In particolare la terza annualità è stata focalizzata sulla sintesi di catalizzatori a base di nanoparticelle di Co e Ni supportate su una matrice di allumina ad elevata porosità. Sono state ottimizzate le condizioni per la preparazione di nanocompositi Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ e CoNi/Al₂O₃ ottenuti partendo da diversi precursori (es. formiati, cloruri, carbonati), essendo le prestazioni del catalizzatore strettamente legate al contro-ione del precursore metallico. I campioni più promettenti sono attualmente in fase. Le prestazioni dei campioni più promettenti sono attualmente in fase di valutazione da parte di ENEA.

A completamento di queste attività è stata investigata la preparazione di nanoparticelle di CoFe attraverso un metodo meccanochimico, e sono stati ottenuti risultati molto promettenti con valori di saturazione a temperatura ambiente di $\sim 210 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Queste nanoparticelle potrebbero essere particolarmente promettenti come supporti per un successivo ricoprimento con nichel metallico o per essere inglobate in matrici inerti o cataliticamente attive.

La seconda attività cardine della terza annualità è stata la preparazione di nano-eterostrutture con un nucleo di Co / CoFe ricoperto da uno *shell* di nichel. Si è partiti da un nucleo a stechiometria variabile Co_{1+x}Fe_{2-x}O₄ (x = 0; 0.5, 1, 2) di dimensioni di 10 nm, sul quale è stato cresciuto con un metodo *seed growth* uno *shell* di NiO a spessore variabile (tra 1 e 5 nm). Le nano-eterostrutture così preparate sono state sottoposte ad un processo di riduzione in atmosfera di H₂ alla temperatura di 600° per 3 h. Questi materiali non mostrano proprietà magnetiche promettenti (Ms < 90 Am²/kg) e per questo si è deciso di esplorare la preparazione di altri materiali. Tra le strade preliminarmente investigate sembrano essere particolarmente promettenti la sintesi di nanoparticelle di lega FeNiCo e la crescita di nanoparticelle di cobalto in spugne di Ni metallico con porosità elevata ($\geq 95 \%$).

Infine, una parte dell'attività è stata dedicata allo studio delle proprietà magnetiche e all'analisi delle cinetiche di riscaldamento raccolte da ENEA su campioni massivi CoNi 6 : 4, con particolare attenzione allo studio della variazione con la temperatura dell'efficienza del processo di conversione dell'energia assorbita dal campo fino alla temperatura di esercizio (850 °C) e alla stima dell'efficienza del processo complessivo. Quest'ultima è risultata uguale a 8,7 % a 843 °C per un campo pari a 28,4 kA/m. Questo valore, anche se non particolarmente elevato è comunque molto promettente, soprattutto alla luce del fatto che è stato ottenuto utilizzando un set-up sperimentale non ancora ottimizzato per questo scopo. Un significativo incremento dell'efficienza del processo potrebbe essere realizzato sia agendo sulla geometria della bobina, sia sul suo riempimento con il catalizzatore magnetico.

1 Introduzione

L'attività di ricerca svolta dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze (DCUF) nel progetto ha riguardato lo sviluppo di nuovi materiali magnetici nano- e microstrutturati da impiegare nella catalisi a induzione magnetica, con particolare riferimento al processo di *reforming* del metano. In continuità con quanto fatto nelle due annualità precedenti l'attività di ricerca di DCUF nel terzo anno del progetto si è focalizzata sullo sviluppo di catalizzatori a base di cobalto e nichel metallici supportati su una matrice inerte, capaci di coniugare l'azione catalitica del nichel con il riscaldamento prodotto dal cobalto metallico quando sottoposto all'applicazione di un campo magnetico alternato. Per realizzare questo obiettivo sono state seguite due diverse strategie nel design dei materiali. In un caso sono state preparate particelle metalliche (Ni, Co e lega NiCo) supportate su una matrice di allumina ad elevata porosità (paragrafo 2.1). In questo contesto molti sforzi sono stati mirati all'ottimizzazione della sintesi di nanoparticelle metalliche di Ni, Co e lega FeNiCo e FeCo con l'obiettivo di migliorarne le proprietà magnetiche e quindi l'efficienza ipertermica/catalitica (paragrafo 2.2).

Parallelamente, l'attività è stata focalizzata sul design e sulla realizzazione di nano-eterostrutture bi-magnetiche come nanoparticelle *core-shell* CoFe/Ni e nanocompositi costituiti da nanoparticelle di Co metallico disperse in spugne di Ni ad elevata porosità (paragrafo 2.3). Mentre le particelle *core-shell* hanno mostrato proprietà magnetiche non eccellenti, i nanocompositi Co/Ni, la cui caratterizzazione magnetica approfondita è ancora in corso, sembrano essere particolarmente promettenti per l'applicazione desiderata. Oltre alla preparazione e allo sviluppo dei materiali, durante la terza annualità di lavoro il DCUF si è occupato anche della caratterizzazione magnetica di campioni microstrutturati preparati da ENEA, e dell'analisi delle cinetiche di riscaldamento fino alle temperature di esercizio (paragrafo 2.4).

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi di nanoparticelle supportate su matrice inerte

Gran parte dell'attività di ricerca è stata rivolta alla sintesi di catalizzatori a base di nanoparticelle metalliche di Co e Ni supportate su una matrice inerte. Lo scopo è quello di produrre un sistema che presenti sia la componente magnetica, sia quella catalitica, ma come unità distinte, in maniera tale da ridurre i processi di disattivazione del catalizzatore dettati dalla crescita dei grani e dal conseguente deterioramento delle proprietà magnetiche e catalitiche. Inizialmente è stato necessario individuare e reperire un supporto inerte adeguato allo scopo con una porosità tale da avere un'elevata area superficiale, disponibile per l'interazione del catalizzatore con i gas reagenti, e tale da permettere l'impregnazione con una soluzione del catalizzatore. La scelta è caduta su un supporto costituito da una schiuma a base di allumina, materiale inerte fino a temperature superiori ai 1200 °C, e con porosità elevata, circa 86 % in volume (Goodfellow AL603820; Figura 1).



Figura 1: Immagine del supporto a base di schiuma di allumina con porosità del 86 % in volume.

Successivamente, è stato necessario identificare e reperire una strumentazione che permettesse di tagliare in maniera precisa i supporti di allumina, senza degradare l'elevata porosità. È stato quindi messo a punto un sistema costituito da un trapano ad elevata velocità di rotazione (oltre i 10000 rpm), equipaggiato con una lama a disco diamantata, supportato su un banco di taglio che permettesse di muovere la lama sul piano XY e quindi tagliare l'allumina secondo le dimensioni volute.

Il supporto a base di allumina (400 mg, dimensioni ca. 7 x 7 x 15 mm), è stato sottoposto a prove di impregnazione con soluzioni contenenti ioni di cobalto e nichel. Inizialmente, il caricamento dei catalizzatori è stato effettuato mediante cicli di impregnazione ed evaporazione utilizzando una soluzione 0.2 M di NiCl_2 e CoCl_2 con rapporto 1 : 1. L'aumento di peso del supporto è risultato di circa il 50 % e l'analisi di fluorescenza ai raggi X (XRF) ha mostrato una percentuale del 45 % di Al_2O_3 , del 26 % di nichel e 29 % di cobalto. Tuttavia, la messa in esercizio del catalizzatore, effettuata presso i laboratori di ENEA, ha mostrato come la presenza dei cloruri all'interno del supporto di allumina causasse un significativo peggioramento delle proprietà catalitiche del materiale.

La seguente attività di ricerca si è quindi focalizzata sulla sostituzione del contro-ione del metallo di transizione con un anione organico che potesse essere facilmente eliminato mediante riscaldamento a temperature inferiori a quelle di attivazione del catalizzatore. Tra i vari precursori investigati, i formiati dei metalli di transizione si sono rivelati come i più promettenti. Sono stati preparati due supporti impregnati uno con cobalto formiato (ENEA 8) e uno con nichel formiato (ENEA 9). La preparazione di tali supporti prevede la dispersione di 2 mmol del carbonato del metallo di transizione (CoCO_3 e NiCO_3) in 10 mL di acqua demineralizzata e l'aggiunta di acido formico (HCOOH) goccia a goccia fino a completo sviluppo di gas, così da ottenere una soluzione. I supporti di allumina con dimensioni e pesi controllati sono stati quindi sottoposti a cicli di impregnazione ed essiccamento in stufa a 120 °C. Per quanto riguarda il campione ENEA 8 l'aumento di peso è stato di circa il 60 % rispetto all'allumina iniziale, mentre per ENEA 9 è stato di circa il 50 %.

Poiché i risultati ottenuti su campioni micrometrici di lega CoNi realizzati da ENEA hanno indicato che la composizione ottimale per la catalisi magnetica a induzione del processo considerato corrisponde al rapporto Ni : Co 6 : 4, è stata preparata una serie di campioni (ENEA 11, ENEA 12 ed ENEA 13) impregnando l'allumina con un formiato misto di nichel e cobalto con lo stesso rapporto stechiometrico (6 : 4). Anche in questo caso, partendo da una sospensione mista dei carbonati, è stata preparata una soluzione dei formiati per aggiunta di acido formico. I supporti inerti sono stati sottoposti a cicli di impregnazione ed essiccazione in stufa a 120 °C fino a raggiungere un aumento di peso di circa il 50 % rispetto a quello del supporto tal quale (Figura 2).



Figura 2: Immagine del supporto di allumina macroporosa impregnata con una soluzione di formiato di Ni e formiato di Co 6:4 (campione ENEA 11)

Alla luce delle difficoltà di impregnazione dovute alla scarsa solubilità dei carbonati in acqua e alla mancanza di stabilità nel tempo della soluzione dei formiati, è stata esplorata la possibilità di utilizzare, durante il processo di caricamento dei metalli sul supporto inerte, una soluzione a base dei corrispettivi acetati di cobalto e nichel. Quindi, le quantità stechiometriche di nichel acetato e cobalto acetato idrati in rapporto 6 a 4 sono state solubilizzate in 10 mL di acqua demineralizzata per ottenere una soluzione 1 M. Tale soluzione è stata inizialmente concentrata su piastra e successivamente posta in una beuta caudata collegata ad una pompa da vuoto. Il supporto di allumina è stato inserito all'interno della beuta ed è stato applicato il vuoto. Scaldando leggermente a bagnomaria è stato possibile far evaporare il solvente e impregnare il supporto poroso che è stato successivamente essiccato in stufa a 120 °C (Figura 3). Anche in questo caso l'aumento di peso relativo all'allumina tal quale è stato di circa il 50 %.



Figura 3: Immagine del supporto di allumina macroporosa impregnata con una soluzione di acetato di Ni e di Co 6:4 (campione ENEA 14)

Con la stessa metodologia è stato prodotto un altro campione (ENEA 15) che è stato successivamente sottoposto a trattamento termico, così da determinare la combustione del residuo organico dell'acetato ed ottenere un caricamento con solo i metalli di interesse (Figura 4).

L'efficienza catalitica di questi campioni è attualmente in corso di valutazione presso i laboratori di ENEA.



Figura 4: Immagine del supporto di allumina macroporosa impregnata con una soluzione di acetato di Ni e di Co 6:4 (campione ENEA 15) sottoposto a trattamento termico per eliminare il residuo organico

2.2 Sintesi di nanoparticelle metalliche

L'attività di ricerca di questa terza annualità è stata anche focalizzata sulla sintesi di nanoparticelle metalliche in grado di determinare un aumento di temperatura sufficientemente elevato da permettere la realizzazione della reazione di *dry reforming*, sotto l'azione di un campo magnetico alternato di opportuna frequenza ed ampiezza. A tal fine, l'attenzione è stata rivolta ad un processo di sintesi per decomposizione termica, una tecnica che consente un elevato controllo sulle dimensioni e sulla struttura cristallina dei nanomateriali prodotti. Tale approccio prevede la decomposizione di precursori metallo-organici in solventi altobollenti. Per individuare più facilmente i parametri di sintesi corretti per ottenere il materiale desiderato e per ottimizzarne le proprietà ipertermiche è stato deciso, inizialmente, di preparare la sola componente magnetica e aggiungere quella catalitica (Ni) solo in un secondo momento. Come componente magnetica è stata scelta la lega FeCo poiché possiede la magnetizzazione di saturazione più alta disponibile (273 emu/g per Fe₅₅Co₄₅ [1]) e pertanto dovrebbe avere una capacità di rilascio di calore maggiore rispetto ai metalli puri. Con lo scopo di ottenere nanoparticelle metalliche, è stato messo a punto un sistema di sintesi che prevede la decomposizione dell'oleato misto di ferro(III) e cobalto(II) (precedentemente sintetizzati a partire da acido oleico e dai cloruri dei metalli di transizione), utilizzando docosano ($T_{eb} = 368.7$ °C) come solvente e acido oleico e oleato di sodio come tensioattivi. In questo caso l'ambiente riducente necessario per la formazione della lega metallica è generato dalla decomposizione dell'oleato con formazione di specie riducenti (H₂ e CO). Dopo 5 ore alla temperatura di refluxo, la miscela di reazione viene raffreddata fino a temperatura ambiente e lavata con isopropanolo, esano ed etanolo. Dopo rimozione dei solventi residui mediante evaporazione si ottiene una polvere di colore nero. La struttura cristallina del campione ottenuto è stata determinata mediante Diffrazione di Raggi X su polveri. Il diffrattogramma risultante, mostrato in Figura 5, mostra come gli unici picchi presenti siano quelli relativi alla lega metallica FeCo (JCPDS PDF #481818); il valore delle dimensioni del cristallita, ricavato mediante l'utilizzo dell'equazione di Scherrer,[2] è di circa 20 nm, mentre il rapporto relativo tra i metalli presenti nel nanosistema, ottenuto tramite analisi di fluorescenza ai raggi X, XRF, è 3:7 Fe:Co.

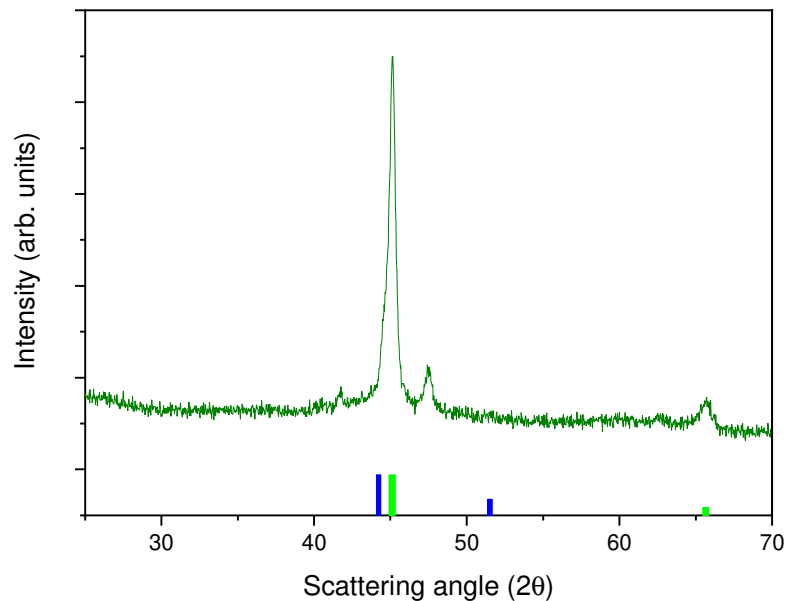


Figura 5: Pattern di diffrazione a raggi X del campione di nanoparticelle costituite da lega FeCo. Il diffrattogramma è stato registrato utilizzando un diffrattometro Bruker D8 Advance e la radiazione Cu K α . Le barre blu rappresentano il pattern di riferimento del Co *fcc*, mentre quelle verdi corrispondono alla lega CoFe.

Il campione ottenuto è stato, inoltre, sottoposto ad una caratterizzazione magnetica standard, valutando la risposta magnetica sia in funzione del campo magnetico applicato, sia della temperatura. Quest'ultima misura è stata effettuata sia dopo processo di raffreddamento del campione in assenza (*Zero Field Cooled*, ZFC) o in presenza (*Field Cooled*, FC) di un campo magnetico esterno paria a 50 Oe, sia valutando la magnetizzazione di saturazione in funzione della temperatura. I cicli di isteresi ottenuti a temperatura ambiente ed a bassa temperatura (5 K) sono riportati in Figura 6, mentre le curve della magnetizzazione in funzione della temperatura vengono mostrate in Fig. 7a e 7b.

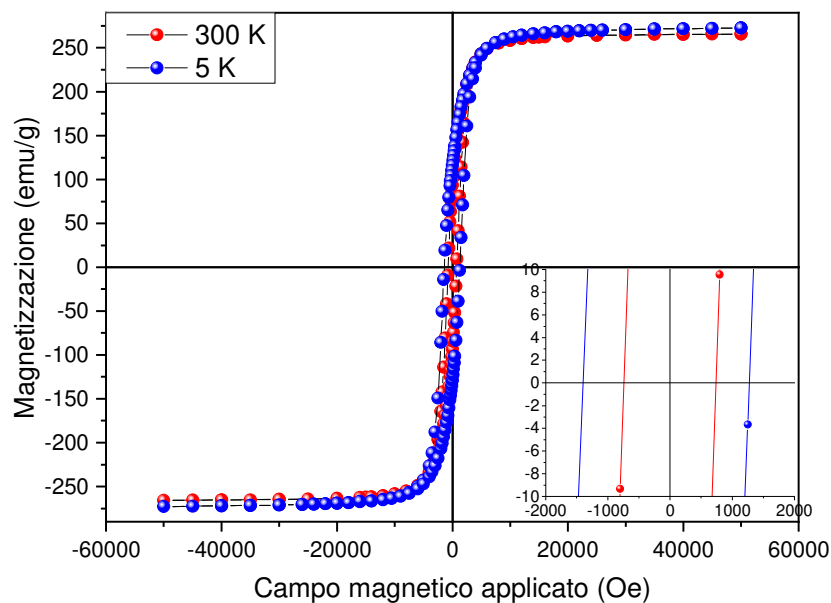


Figura 6: Cicli di isteresi a temperatura ambiente ed a 5 K del campione di nanoparticelle metalliche FeCo.

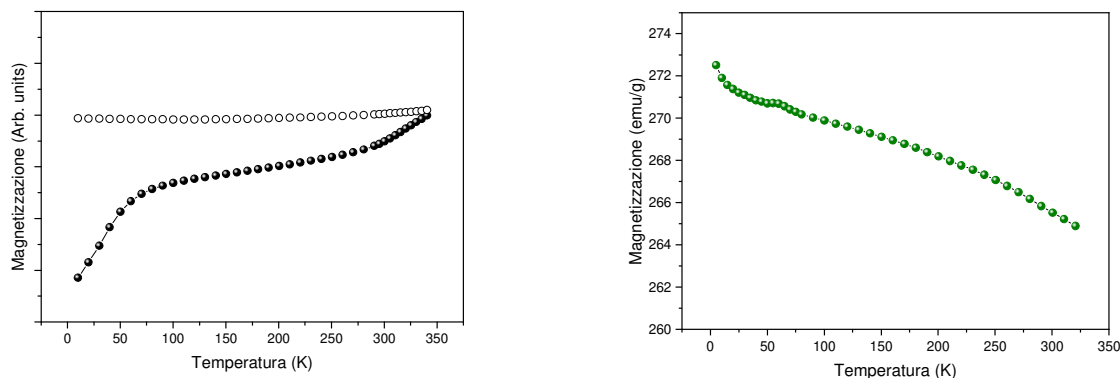


Figura 7: a) Curve ZFC (simboli pieni) e FC (simboli vuoti) misurate con un campo applicato di 50 Oe e b) magnetizzazione di saturazione in funzione della temperatura a 50 kOe.

Dalla Figura 6 è possibile estrapolare il valore della magnetizzazione di saturazione del campione, pari a ~265 emu/g a temperatura ambiente e ~270 emu/g a bassa temperatura. Tale minima variazione, confermata anche dalla curva riportata in Figura 7b, è in accordo con la presenza esclusiva di una fase metallica, con una minima quantità di ossido, non rilevabile nel pattern di diffrazione. La coercitività, ricavata dai cicli di isteresi, è rispettivamente di 730 e 1400 Oe ad alta e bassa temperatura. Inoltre, come è possibile osservare dalla Figura 7a, l'assenza di un massimo nella curva ZFC, almeno fino alla temperatura più alta raggiunta (350 K), comunemente identificato con la temperatura di bloccaggio, è coerente con nanoparticelle di lega con dimensioni di circa 20 nm. Globalmente quindi il campione ha mostrato proprietà magnetiche interessanti. In particolare, la natura metallica delle nanoparticelle e il suo elevatissimo momento magnetico lasciano presagire un'elevata efficienza ipertermica.

Tuttavia, questo materiale ha bassa attività catalitica e una temperatura di ordine troppo bassa per poter essere utilizzato alle temperature di esercizio.

Al fine di superare questi due ostacoli la sintesi è stata ripetuta utilizzando le stesse condizioni di sintesi sopra descritte e come precursore metallo-organico l'oleato misto di Ni(II), Co(II) e Fe(III) in rapporto 0.4 : 0.6 : 2.0 preparato seguendo la stessa procedura adottata per l'oleato misto di Fe e Co. Le nanoparticelle così ottenute (FeNiCo) sono state separate magneticamente e lavate più volte con etanolo, e quindi sono state analizzate mediante microscopia elettronica in trasmissione, XRD e XRF.

Le immagini TEM hanno mostrato che l'introduzione del Ni ha portato alla formazione di nanoparticelle altamente monodisperse, di forma sferica e dimensione media pari a 35 nm (Figura 8).

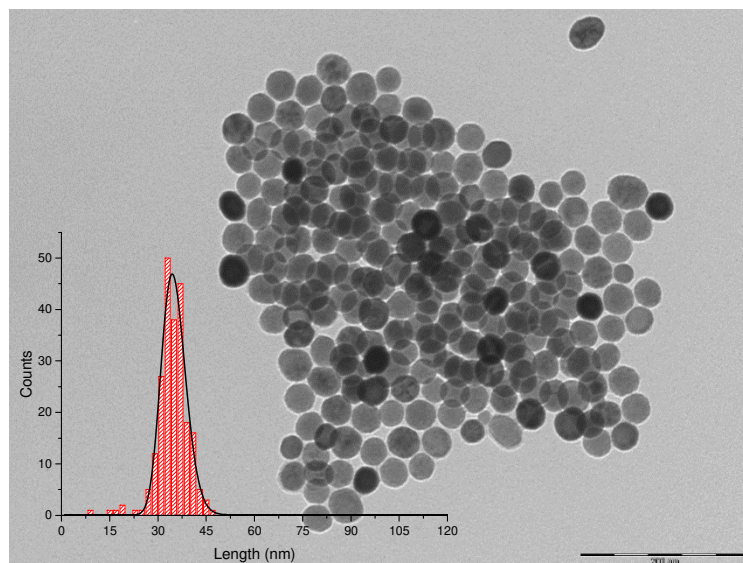


Figura 8: Micrografia TEM delle nanoparticelle depositate su un retino di rame. Nel riquadro è riportata l'analisi statistica delle dimensioni delle nanoparticelle ottenuta su un campione di 700 nanoparticelle.

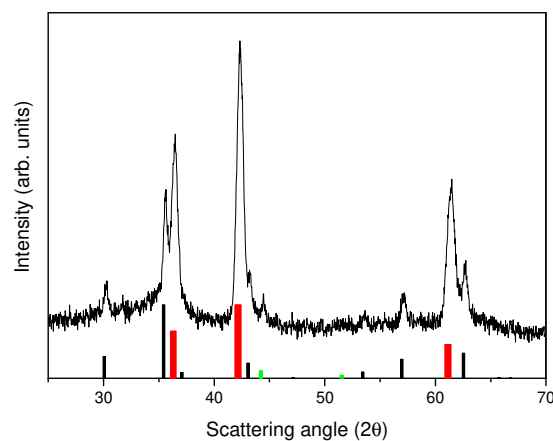


Figura 9: Pattern di diffrazione a raggi X del campione FeNiCo registrato utilizzando la radiazione Cu K α . Le barre nere, rosse e verdi corrispondono rispettivamente al pattern di riferimento della ferrite a spinello (MFe₂O₄ dove M = Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺), del monossido misto (MO) e alla fase metallica.

L'analisi XRF ha confermato che la stechiometria media del campione coincide con quella dei precursori metallici. Tuttavia dal pattern di diffrazione (Figura 9) si è osservato che, a differenza di quanto osservato nel caso precedente, solo una piccola parte dei precursori si è ridotta completamente fino allo stato metallico, mentre le fasi preponderanti sono la ferrite mista con struttura a spinello (Ni_xCo_yFe_{3-x-y}O₄) e il monossido misto metallico (Ni_xCo_yFe₂O_{1-x-y-z}). Il comportamento magnetico del campione ha confermato questa

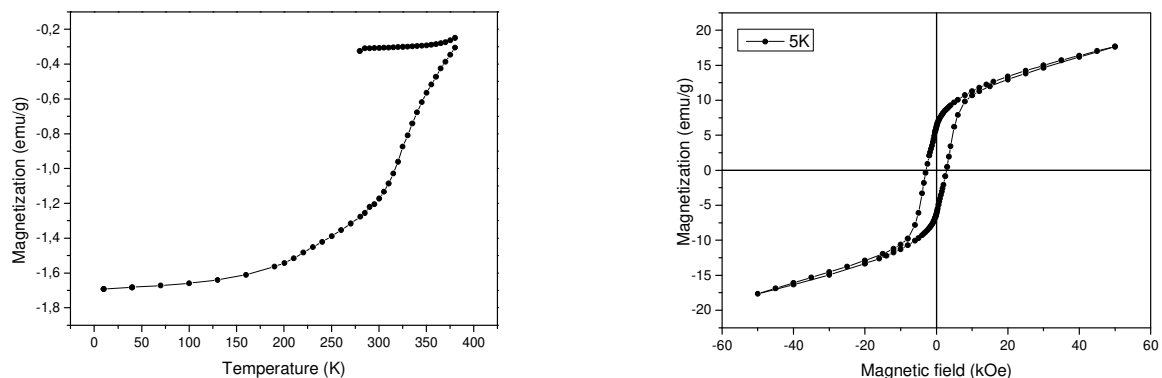


Figura 10: a) Magnetizzazione del campione FeNiCo misurata in funzione della temperatura dopo una procedura ZFC (grafico a sinistra) e in funzione del campo a 5 K (destra).

indicazione. Come mostrato in figura 10, il campione è infatti caratterizzato da assenza di saturazione a 50 kOe, basso valore di magnetizzazione e, dalla presenza nella curva ZFC a ca. 300 K della transizione di ordine antiferromagnetico caratteristica di un monossido metallico divalente con struttura tipo wustite. In particolare, l'elevato valore della temperatura a cui si osserva questa transizione è chiaro indice della formazione di un monossido misto contenente Ni (la Temperatura di ordine di FeO, CoO e NiO sono infatti rispettivamente 205 K, 295 K e 525 K).

Nonostante la mancata formazione della sola fase metallica, la formazione di un ossido misto e le dimensioni omogenee delle nanoparticelle, rendono questo campione estremamente promettente per le applicazioni proposte. Da un lato sarà infatti possibile utilizzare direttamente il campione tal quale riducendolo in atmosfera di idrogeno durante la fase preliminare del processo di *reforming* e dall'altro, agendo opportunamente sui parametri di sintesi sarà possibile aumentare la quantità di fase metallica, analogamente a quanto ottenuto per il campione contenente solo Fe e Co.

Viste le buone prestazioni magnetiche del CoFe nanometrico sono state esplorate altre strategie sintetiche di questo materiale. In particolare è stato ottimizzato un metodo mecano-chimico che garantisce la produzione di elevate quantità di materiale con proprietà controllate. In particolare, quantità stechiometriche di CoCl_2 e FeCl_2 vengono macinate in un mulino 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 °C sotto H_2 puro per ottenere nanoparticelle di CoFe equiatomico. La struttura cristallina dei materiali così preparata è stata investigata in collaborazione con la Dr. P. Imperatori (ISM-CNR) attraverso la diffrazione a raggi X per polveri (Figura 11), utilizzando un diffrattometro Seifert XRD 3003TT con geometria θ - θ e radiazione al rame. I riflessi osservati indicano la presenza di una struttura cubica *bcc*, tipica della lega FeCo. Le dimensioni stimate attraverso l'equazione di Scherrer [2] sono ~25 nm.

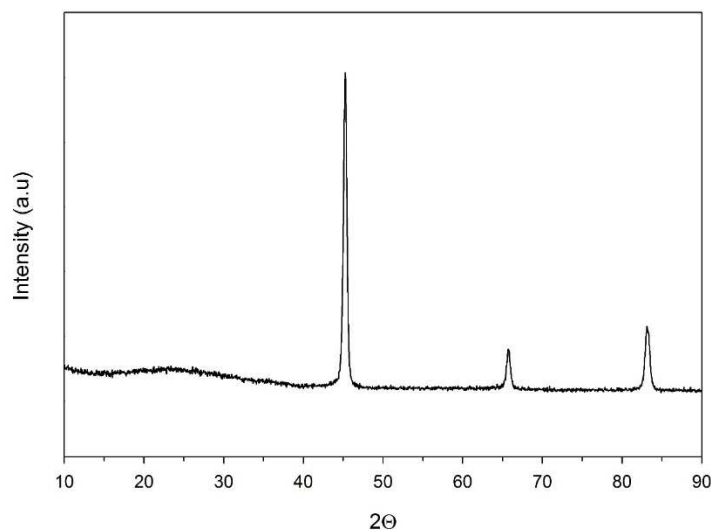


Figura 11. Spettro di diffrazione a raggi X di nanoparticelle di FeCo.

Le proprietà magnetiche sono state valutate a temperatura ambiente mediante misure di magnetizzazione in funzione del campo magnetico applicato utilizzando un magnetometro VSM (MicroSense, Model-10). I risultati relativi ad un campione rappresentativo sono mostrati in figura 12.

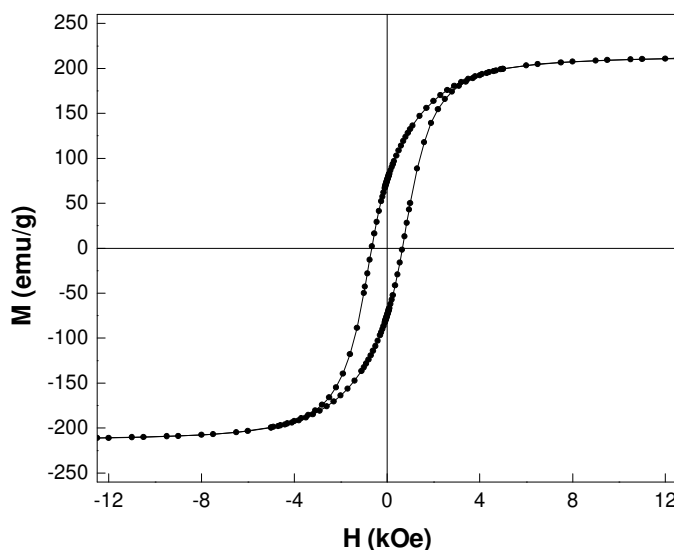


Figura 12. Ciclo di magnetizzazione in funzione del campo magnetico misurato a temperatura ambiente di particelle di FeCo.

I campioni presentano valori di magnetizzazione di saturazione di circa ~ 210 emu/g, leggermente inferiori a quelli del FeCo bulk (~ 240 emu/g). La riduzione della magnetizzazione di saturazione è probabilmente causata dall'ossidazione superficiale e/o da effetti di superficie. D'altra parte, il valore di coercitività a temperatura ambiente è di circa 660 Oe, un valore superiore a quelli riportati in letteratura. Infine, la presenza di una magnetizzazione rimanente diversa da zero ma comunque minore di 0.5 (valore atteso per un sistema ideale di particelle a singolo dominio orientate in maniera casuale), fa supporre che siano presenti sia particelle in uno stato magnetico bloccato, sia particelle di FeCo in uno stato superparamagnetico. Gli elevati valori di magnetizzazione di saturazione e coercitività rendono questo materiale di interesse per la realizzazione di particelle *core/shell* FeCo/Ni da impiegare per la catalisi magnetica nel processo di *reforming*.

2.3 Sintesi di nano-eterostrutture

Parte dell'attività è stata anche dedicata alla preparazione di nano-eterostrutture con un nucleo di Co / CoFe ricoperto da uno strato di nichel. Queste nano-eterostrutture sono state preparate a partire da un nucleo a stechiometria variabile $\text{Co}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0.5, 1, 2$) di dimensioni di 10 nm, ottenuto mediante decomposizione termica in solventi altobollenti. In particolare sono stati utilizzati acetati di cobalto e ferro in rapporti stechiometrici appropriati disciolti con acido oleico in benzilene e sottoposti a decomposizione termica in atmosfera controllata.

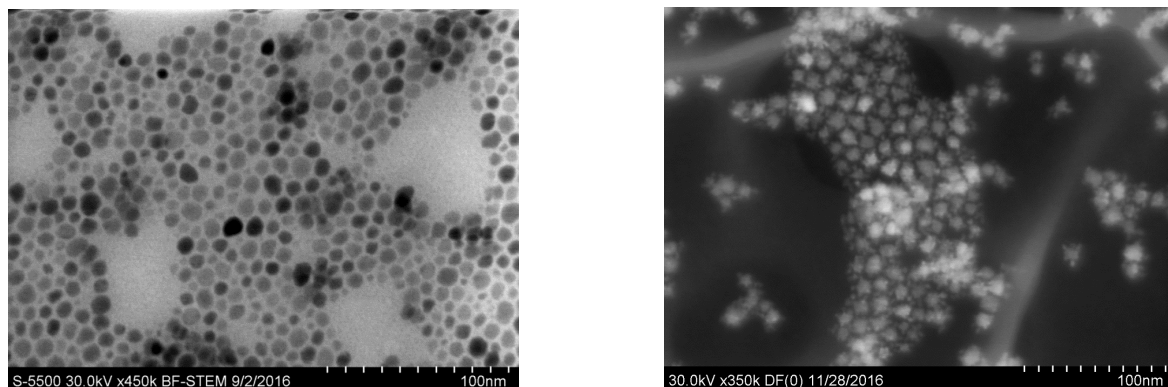


Figura 13: Pannello sinistro: Micrografia TEM di nanoparticelle di CoFe_2O_4 ; pannello destro: micrografia TEM di particelle *core shell* CoFe/Ni.

Il pattern di diffrazione a raggi X ha mostrato la presenza della sola fase con struttura a spinello e l'analisi TEM (figura 13-pannello sinistro) ha confermato la presenza di nanoparticelle sferiche. Sui nuclei di ferrite di cobalto così ottenuti è stato cresciuto mediante un metodo *seed growth* uno strato di NiO a spessore variabile (tra 1 e 5 nm), usando il Nickel (II) acetilacetato come precursore organometallico. In una reazione tipica, 1 mmol di Ni (acac) 2 è stato aggiunto insieme ad una alchilamina (es. oleilamina, tri-n-ottilamina dodecilamina) ad una soluzione contenente i nuclei di CoFe_2O_4 e la miscela è stata agitata magneticamente sotto un flusso di gas argon di elevata purezza a temperatura ambiente per 20 minuti. La miscela è stata ulteriormente riscaldata a 130 °C per 20 minuti, e quindi è stata rapidamente riscaldata alla temperatura progettata (215-285 °C) e mantenuta a tale temperatura per altri 30 minuti. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, le particelle sono state precipitate con etanolo. Le nano-eterostrutture così preparate sono state sottoposte ad un processo di riduzione in atmosfera di H_2 alla temperatura di 600 °C per 3 ore. I raggi X hanno confermato la presenza di CoFe e Ni metallico, mentre l'analisi TEM ha mostrato una morfologia piuttosto irregolare dovuta alla presenza di una shell di Ni non uniforme (figura 13b, lato sinistro). Poiché i materiali così ottenuti hanno mostrato delle proprietà magnetiche non ottimali per l'applicazione desiderate, con magnetizzazione di saturazione inferiore a 90 emu/g, di comune accordo con ENEA è stato deciso, nel tempo rimanente, di concentrare l'attenzione su altre tipologie di campioni. In particolare l'attività è stata focalizzata sul design sulla realizzazione di una nuova classe di nanocompositi nei quali nanoparticelle metalliche di Cobalto sono cresciute all'interno di spugne di Ni metallico (MTI corporation), con porosità elevata, ~ 95 %, 80 -100 pori per pollice quadrato. La sintesi di nanoparticelle di cobalto è stata fatta partendo da precursori di cobalto acetato, essiccati in stufa a ~150 °C. In seguito, il campione è stato trattato in HidroStar a diverse temperature (300 °C; 400 °C; 500 °C) per 1 ora. La caratterizzazione magnetica approfondita di questi materiali è in fase di completamento.

2.4 Caratterizzazione dei campioni a base di CoNi, preparati da ENEA

Infine, parte dell'attività di DCUF è stata dedicata alla caratterizzazione dei campioni ENEA massivi CoNi 6:4.

Preliminarmente sono state raccolte, utilizzando un magnetometro VSM (MicroSense, Model-10), le curve di magnetizzazione in funzione del capo applicato a diverse temperature fino ad un valore massimo di 300 °C consentito dalla strumentazione utilizzata (Figure 14a, 14b, 14c). Le misure indicano una chiara riduzione sia della magnetizzazione di saturazione che della coercitività con l'aumentare della temperatura indicando quindi un deterioramento delle proprietà magnetiche con l'aumento della temperatura di esercizio. Sono state inoltre misurate le proprietà magnetiche dei campioni di CoNi dopo il loro impiego nel processo di *reforming* (figure 15). Le misure indicano una sostanziale invarianza delle proprietà magnetiche (eccetto che per una riduzione della coercitività) suggerendo un possibile impiego del materiale per cicli successivi. Ulteriori test su *n*-cicli sono in programma.

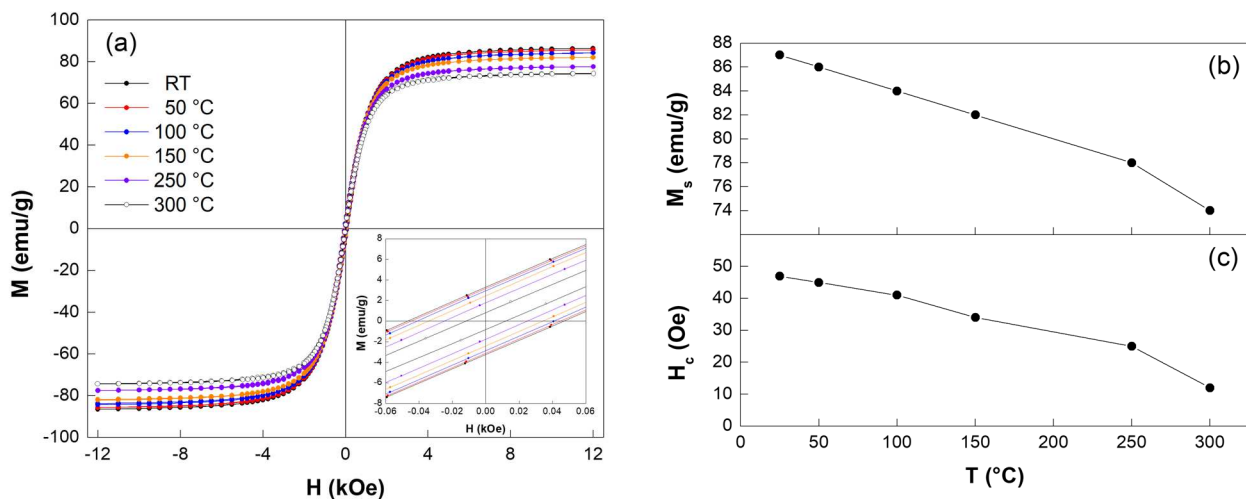


Figura 14. (a) Cicli di magnetizzazione in funzione del campo magnetico del campione di CoNi 6:4 misurati a diversa temperatura. (b,c) Andamento della (b) magnetizzazione di saturazione (M_s) e (c) coercitività (H_c) in funzione della temperatura.

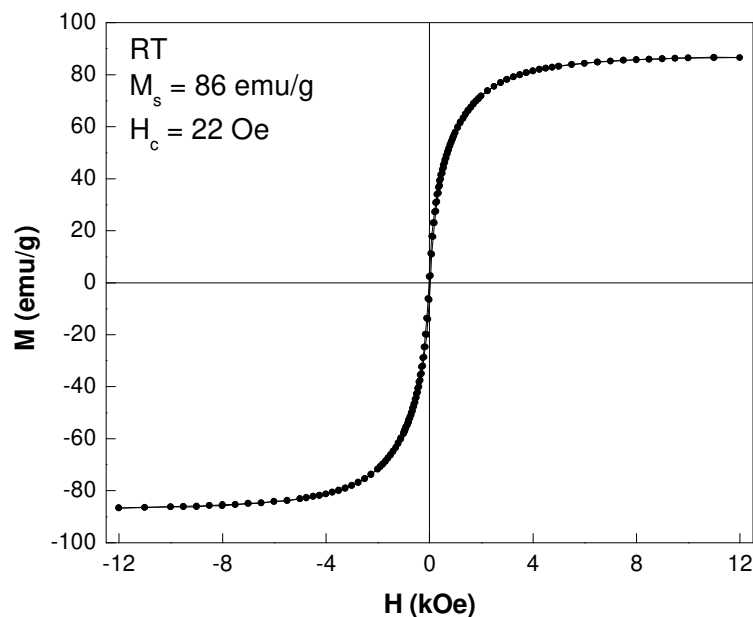


Figura 15. (a) Ciclo di magnetizzazione a temperatura ambiente del campione di CoNi 6:4 dopo impiego nel processo di *reforming*.

Infine, parte dell'attività di DCUF è stata dedicata all'analisi delle cinetiche di riscaldamento raccolte da ENEA sullo stesso campione CoNi 6:4, con particolare attenzione allo studio della variazione con la temperatura dell'efficienza del processo di conversione dell'energia assorbita dal campo (processi isteretici e dissipativi) fino alla temperatura di esercizio (850 °C) e alla stima, seppur approssimata, dell'efficienza del processo complessivo.

In Figura 16 sono mostrate le cinetiche di riscaldamento misurate presso i laboratori di ENEA con campi di ampiezza variabile tra 10,7 e 28,4 kA/m (corrispondenti rispettivamente ad una potenza applicata $P = 65 \text{ W}$ ($B = 13,4 \text{ mT}$) e 497 W ($B = 35,7 \text{ mT}$)).

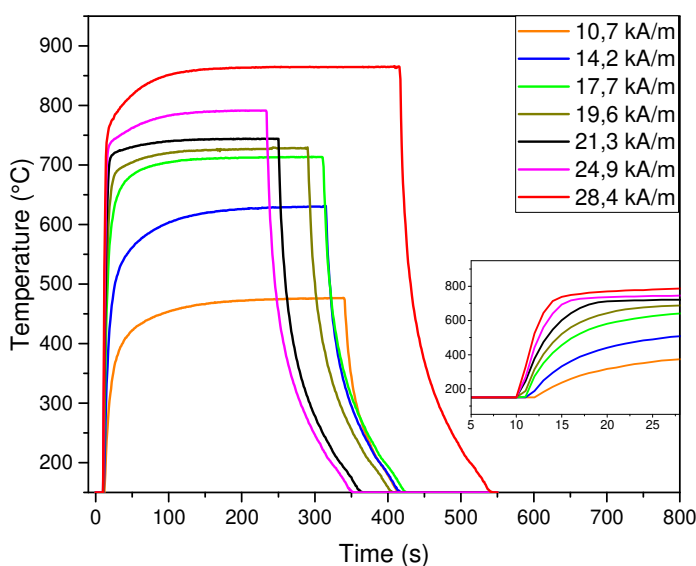


Figura 16: Cinetiche di riscaldamento e raffreddamento del campione Co:Ni 6:4 misurate a frequenza variabile. Nel riquadro è mostrato un dettaglio della risposta iniziale del campione.

Per interpretare i dati è necessario richiamare brevemente i più importanti meccanismi fisici che danno luogo a perdite di energia producendo il riscaldamento del materiale magnetico. L'energia del campo magnetico alternato (AMF) assorbita dal materiale e quindi potenzialmente convertibile in calore dipende in primo luogo dalla frequenza del campo stesso. Per frequenze molto elevate (ordine dei GHz), l'assorbimento avviene infatti principalmente per risonanza ferromagnetica (tipico il caso del riscaldamento di componenti dei telefoni cellulari), mentre per frequenze più basse, dell'ordine delle centinaia di kHz, come in questo caso, sono sostanzialmente tre i meccanismi di interesse: rilassamento della magnetizzazione, isteresi magnetica e generazione di correnti parassite. Il peso relativo di ciascun contributo è dovuto alle caratteristiche intrinseche del materiale, ma anche a caratteristiche estrinseche quali la forma specifica e soprattutto la dimensione. Altri parametri esterni quali l'ampiezza del campo e la temperatura del campione contribuiscono direttamente o indirettamente a selezionare il meccanismo di assorbimento di energia e la sua entità.

Le perdite per rilassamento sono prodotte dal defasamento del momento magnetico durante il processo di rotazione in risposta al campo AFM, dovuto al fatto che il tempo necessario alla magnetizzazione per invertire la sua orientazione (detto "tempo di rilassamento", τ) è confrontabile con il periodo di oscillazione del campo ($1/f$, con f frequenza applicata). Queste perdite si manifestano in nanoparticelle superparamagnetiche e quindi generalmente di piccole dimensioni (indicativamente, 10-100 nm) e sono quindi inesistenti per particelle micrometriche quali quelle che considerate in questo studio.

Le perdite per isteresi sono associate all'irreversibilità magnetica (isteresi) in risposta ad un campo magnetico variabile su un ciclo. Questo meccanismo è attivo su particelle multidominio e a singolo dominio nello stato

bloccato (quando cioè il tempo di rilassamento caratteristico è maggiore del periodo del campo AFM), ovvero per particelle indicativamente più grandi rispetto al caso precedente. La potenza dissipata è proporzionale alla frequenza e all'area del ciclo di isteresi

$$P_{Ass} = \nu A = \mu_0 \nu \oint M(H) dH$$

e quindi fortemente dipendente dalla forma di quest'ultimo, difficilmente valutabile tramite modelli analitici semplici. Particolarmente complesso risulta il calcolo preciso delle perdite nel caso in cui l'ampiezza del campo applicato è inferiore al campo coercitivo, quando cioè si opera sui cicli di isteresi minori. In tale situazione, molto diffusa in campo applicativo, il comportamento magnetico è difficilmente modellizzabile in maniera univoca in quanto dipendente da numerosi fattori il cui controllo non è possibile (molteplicità di forma, difetti, distribuzione di dimensioni, orientazione dei grani, qualità cristallina, effetti di superficie, etc...). In termini più generici, si possono comunque fare delle previsioni di massima basandosi su modelli molto semplificati che permettono di individuare la dipendenza delle perdite dai parametri di maggiore interesse, quali ad esempio le dimensioni o la temperatura. Uno dei modelli più diffusi è un modello empirico sviluppato da Dutz et al. [3] basato sull'assunzione che il principale parametro che descrive le perdite isteretiche è il campo coercitivo. Questa assunzione è sicuramente valida nel caso in cui si operi con cicli di isteresi completi. Il modello ipotizza che per particelle a singolo dominio le perdite siano proporzionali al prodotto di energia, ovvero $4B_r H_c$, dove B_r è la densità di flusso rimanente. Per le particelle multidominio le perdite vengono invece descritte tramite il modello di Rayleigh, che assume che per piccole ampiezze di campo le perdite per ciclo siano proporzionali al cubo del campo e varino linearmente con le dimensioni dei grani. L'andamento delle perdite per isteresi in funzione della dimensione del grano è quindi riconducibile in linea di massima all'andamento del campo coercitivo, che, secondo il modello, cresce all'aumentare delle dimensioni quando queste sono inferiori alla dimensione critica che comporta il passaggio dal regime superparamagnetico ad un regime bloccato. Per dimensioni superiori e quindi per particelle bloccate o multidominio, il campo coercitivo diminuisce in modo monotono, non lineare, con dipendenza più accentuata per particelle a singolo dominio. L'andamento è schematizzato in figura 17:

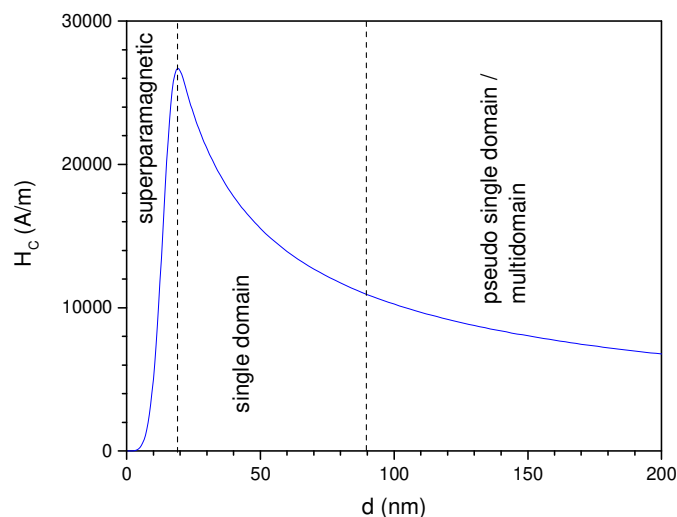


Figura 17 Andamento della coercitività in funzione delle dimensioni dei grani. Le linee tratteggiate delimitano le regioni corrispondenti a diverse strutture magnetiche e a diversi comportamenti.

Per quanto riguarda la dipendenza dalla temperatura, a parità di dimensioni, si ha una diminuzione del campo coercitivo con la temperatura per tutti i regimi (superparamagnetico, bloccato, multidominio), anche se con modalità diverse.

Il terzo meccanismo che dobbiamo prendere in esame è un meccanismo più generale, valido per qualunque materiale conduttore, e riguarda il riscaldamento per effetto Joule, dovuto alle correnti indotte (correnti parassite o di Foucault, I) dal campo magnetico oscillante sul materiale. In tal caso, oltre alle caratteristiche magnetiche (permeabilità magnetica, μ) saranno importanti anche le proprietà elettriche (resistenza, R , e conducibilità, σ). In prima approssimazione, dato che il calore dissipato per effetto Joule è dato da $Q=I^2R$, si può stimare che le perdite per correnti parassite sono proporzionali alla conducibilità del materiale.

In modo molto schematico e trascurando l'effetto "pelle", la potenza assorbita per unità di massa per una particella sferica di diametro D , densità d , e resistività $\rho = 1/\sigma$, può essere espressa tramite la seguente relazione:

$$P_{Ass} = (\pi\mu DfH_0)^2 / 20d\rho$$

In generale, oltre che all'aumentare dei parametri del campo, le perdite sono tanto più alte quanto maggiore sono la permeabilità magnetica e la conducibilità elettrica, e, a parità di queste, quanto maggiori sono le dimensioni del grano. In particolare, per nanoparticelle a singolo dominio le perdite dovute alle correnti parassite sono talmente piccole da poter essere trascurate, mentre diventano il meccanismo di assorbimento dominante quando le particelle raggiungono la taglia micrometrica.

Per stabilire la dipendenza delle perdite per correnti parassite dalla temperatura, si deve tenere in conto la dipendenza della conducibilità elettrica, a cui le perdite sono proporzionali, da questo parametro nei diversi materiali. La resistività aumenta linearmente nei metalli, mentre diminuisce fortemente nei dielettrici e semiconduttori. Pertanto in un metallo quale CoNi le perdite per correnti parassite diminuiranno all'aumentare della temperatura.

La stima dell'efficienza ipertermica di un materiale, altrimenti nota come *Specific Absorption Rate*, SAR, (o *Specific Loss Power*, SLP), definita come la potenza assorbita per unità di massa, sarebbe valutabile in linea di principio come

$$SAR = f \sum a_i P_{Ass(i)}$$

una volta noto il peso relativo, a_i , di ognuno dei meccanismi suddetti. La difficoltà di stabilire con sufficiente precisione tali fattori, unita alle pesanti approssimazioni necessarie per modellizzare i contributi per ciascun processo, rende indispensabile elaborare una metodologia di misura diretta per la valutazione della SAR. Questo è possibile tramite misure calorimetriche, ovvero misurando l'innalzamento della temperatura, ΔT , di un campione sottoposto ad un campo magnetico alternato di geometria opportuna (solenoidale) nell'intervallo di tempo, Δt e conoscendo, o misurando direttamente in modo indipendente il calore specifico di ciascun componente del campione, tipicamente misurato in soluzione (solvente, particelle magnetiche, coating...). Se si escludono scambi di calore tra il sistema in esame e l'ambiente circostante, ovvero se tutta l'energia rilasciata sotto forma di calore si esplica in un aumento della temperatura del sistema (condizioni adiabatiche), la SAR è data dalla seguente espressione:

$$SAR = \frac{\sum_i m_i c_{pi} \Delta T}{m_{Me} \Delta t}$$

dove m_{Me} è la massa del materiale magnetico, m_i è la massa della i -esima componente del campione sottoposto al campo e c_{pi} il suo calore specifico.

Condizioni di misura strettamente adiabatiche sono però difficilmente realizzabili nella maggior parte delle strumentazioni predisposte per questo tipo di misure e il previsto andamento lineare della temperatura è osservabile solo per tempi molto brevi. In condizioni non adiabatiche, infatti, la dissipazione di calore verso l'ambiente circostante cresce con l'aumentare della differenza di temperatura (vedi figura sotto) anche se lo specifico *rate* di crescita dipende dal tipo di meccanismo di dissipazione coinvolto, passando da un *rate* lineare nel caso della conduzione (meccanismo preferenziale per bassi ΔT) ad un *rate* fortemente non lineare ($\sim T^4$) quando il calore è ceduto per irraggiamento (processo preferenziale per alti ΔT).

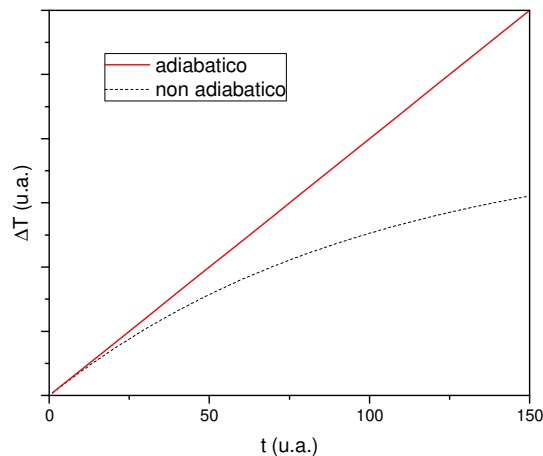


Figura 18. Rappresentazione schematica dell'effetto della dissipazione sulla cinetica di riscaldamento.

Uno dei metodi empirici più usati per determinare la SAR è valutare la pendenza iniziale della curva $T(t)$ ed applicare la formula riportata sopra, noti le masse e i calori specifici dei componenti. Nel caso si voglia avere informazioni sul processo di dissipazione del calore e quindi sulla massima temperatura raggiungibile dal sistema nel suo complesso, il modello di Box-Lucas prende in conto anche le perdite di calore nelle specifiche condizioni non adiabatiche di misura. Tale modello descrive infatti in modo fenomenologico la curva di temperatura $T(t)$ sperimentale, quale quella tipica riportata in figura, e prevede che il valore di temperatura di saturazione (o di equilibrio asintotico), T_s , sia raggiunto tramite un generico *rate* di dissipazione α secondo la legge:

$$\Delta T = T_s [1 - \exp(-\alpha t)]$$

Il *rate* di dissipazione α è difficilmente stimabile *a priori* senza conoscere la geometria e le caratteristiche del sistema scambiatore e le proprietà termiche specifiche del mezzo. In linea di principio, però, può essere valutato sperimentalmente elevando il sistema in esame ad una temperatura nota T_0 e lasciandolo poi rilassare alla temperatura ambiente, supponendo che tale processo avvenga in modo esponenziale secondo la legge $T(t) = T_0 \exp(-\alpha t)$. Dalla derivata $dT(t)/dt = -\alpha T(t)$ è pertanto possibile ricavare informazioni sul parametro α . Mentre per piccole variazioni di temperatura α può essere considerato costante, per grandi incrementi, come nel caso da noi considerato, la sua dipendenza dalla temperatura non può essere più trascurata, in quanto si attivano diversi processi di dissipazione termica. Al fine di ottimizzare le proprietà di riscaldamento di un determinato materiale magnetico e conduttore è quindi necessario determinare l'evoluzione della SAR con la temperatura fino ai valori di interesse.

La stima della SAR in funzione della temperatura è stata effettuata dalla differenza delle derivate delle cinetiche di riscaldamento e raffreddamento misurate alla stessa temperatura. In altre parole, mentre la curva di riscaldamento contiene sia il contributo “attivo” dovuto al campo sia quello “passivo” dovuto allo scambio di calore con l’ambiente, la curva di raffreddamento è dovuta solo a quest’ultimo, ovvero dipende solo da $\alpha(T)$.

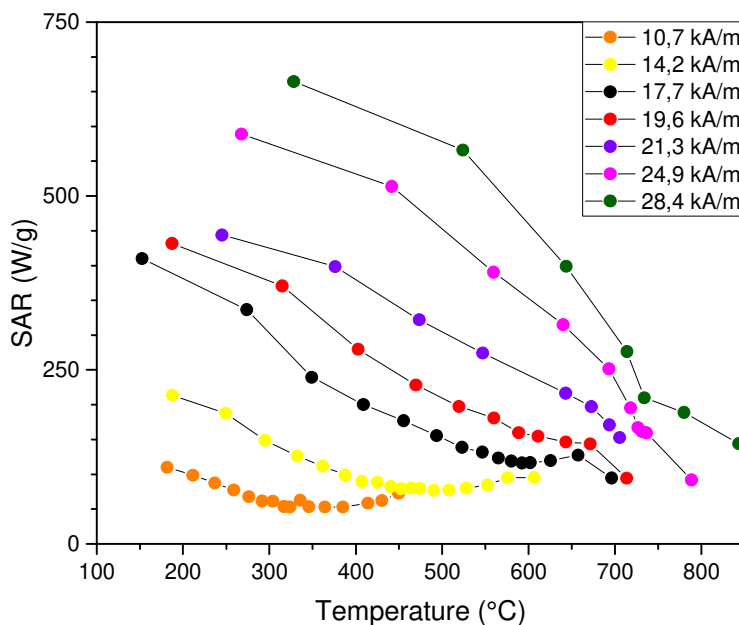


Figura 19. Variazione della SAR, stimata secondo la procedura descritta nel testo dalle curve riportate in figura 16, con la temperatura per diversi valori di campo.

In Figura 19, sono riportati i valori di SAR così ottenuti per diverse ampiezze del campo applicato. Le curve mostrano che a bassa temperatura il meccanismo dominante le perdite è quello isteretico. Come atteso, all’aumentare della temperatura le perdite diminuiscono; tuttavia, si osserva un chiaro cambio di regime nel decadimento della SAR con la temperatura, cambio che avviene a temperature tanto maggiori quanto più grande è il valore del campo applicato. Sebbene il comportamento osservato presenti alcuni aspetti ancora da chiarire, come ad esempio il leggero aumento della SAR nell’intervallo di temperature intermedie (400 – 700 °C) osservabile soprattutto nelle curve registrate con le ampiezze di campo più basse, i dati suggeriscono che alle temperature di esercizio della reazione di *dry reforming*, il principale meccanismo responsabile delle perdite è la formazione di correnti parassite. Tale conclusione è in accordo con il fatto che la temperatura di ordine magnetico della lega (Temperatura di Curie, T_C) è molto vicina a quella di esercizio (850 °C; $T_C = 1131$ °C per il Co e 358 °C per il Ni). Per ottenere un miglioramento delle prestazioni ipertermiche del catalizzatore sarà quindi preferibile agire sui parametri che massimizzano il contributo dissipativo

Infine, dai valori di SAR alla temperatura di esercizio è possibile ottenere una stima approssimata dell’efficienza del processo. Se si considerano i valori di potenza assorbita alle temperature più vicine a quella di esercizio, ovvero 144,1 W/g a 843 °C per un campo pari a 28,4 kA/m e 91,9 W/g °C a 788 °C per $H_0 = 24,9$ kA/m l’efficienza totale del processo di conversione di energia risulta rispettivamente uguale all’ 8,7 % e 7,2 %. Questi valori, anche se non particolarmente elevati possono essere considerati comunque promettenti, soprattutto alla luce del fatto che sono stati ottenuti utilizzando un set-up sperimentale non ancora ottimizzato per questo scopo e che pertanto potrebbero essere significativamente incrementati sia agendo sulla geometria della bobina, sia sul suo riempimento con il catalizzatore magnetico.

3 Conclusioni

In conclusione, sono stati ottenuti risultati molto promettenti nello sviluppo di materiali a base di nanoparticelle metalliche (Ni, Co e CoNi) su supporto di allumina microporosa. In particolare, materiali con questa morfologia sembrano ideali per le applicazioni catalitiche in reazioni ad alta temperatura, perché la matrice di allumina evita il *sintering* delle nanoparticelle magnetiche. Tuttavia, significativi passi avanti possono essere fatti nella sintesi delle nanoparticelle magnetiche, migliorandone le caratteristiche morfo-strutturali del materiale, al fine di ottenere un miglioramento delle proprietà magnetiche, con un aumento ulteriore della magnetizzazione di saturazione e quindi della loro efficienza ipertermica e catalitica. Da questo punto vista le nanoparticelle di CoFe preparate con le strategie sintetiche adottate sono particolarmente interessanti per essere utilizzate sia come supporti per un successivo ricoprimento con nichel metallico, sia come elementi riscaldanti inglobate in matrici inerti (allumina) o cataliticamente attive (spugne di Nichel ad elevata porosità).

Uno sforzo maggiore deve essere invece fatto nello sviluppo delle nano-eterostrutture magnetiche. Se i materiali con morfologia *core-shell* mostrano proprietà magnetiche non ottimali i nanocompositi costituiti da nanoparticelle metalliche disperse in matrici ad alta porosità di Ni metallico sembrano essere altamente promettenti. Infatti la matrice metallica oltre a fungere da elemento catalitico, permette di osservare le proprietà morfo-strutturali del materiale anche ad alta temperatura, evitando il *sintering* delle nanoparticelle. Infine, sono degni di nota valori di efficienza totale del processo di conversione di energia per i campioni massivi CoNi 6:4 soprattutto perché sensibili miglioramenti possono essere ottenuti tramite l'ottimizzazione del design del set-up sperimentale e della geometria del catalizzatore.

4 Riferimenti bibliografici

1. F.J.Yang, J.Yao, J.J.Min, J.H.Li, X.Q.Chen "Synthesis of high saturation magnetization FeCo nanoparticles by polyol reduction method " Chem. Phys. Lett. 648 (2016) 143-146
2. P. Scherrer, "Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays", Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 191 (1918) 98 – 100.
3. R. Hergt, S. Dutz, M. Röder, "Effects of size distribution on hysteresis losses of magnetic nanoparticles for hyperthermia" J. Phys. Condens. Matter. 20 (2008) 385214.

5 Abbreviazioni ed acronimi

AFM	campo magnetico alternato
FC	Field cooled
NP	Nanoparticelle
SAR	Specific Absorption Rate
TEM	Transmission Electron Microscopy
XRD	X-Ray Diffraction
XRF	X-Ray Fluorescence
ZFC	Zero field cooled

6 Profilo scientifico del gruppo di lavoro DCUF

Il gruppo di lavoro coordinato dalla Prof. Roberta Sessoli (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. Aldo Capobianchi (Ricercatore presso ISM CNR), dalla Dott.ssa Claudia Innocenti (Post-doc, Dipartimento di Chimica, Università di Firenze), dal Dott. Michele Petrecca (Post-doc, Dipartimento di Chimica, Università di Firenze) e da Martin Albino, il dottorando con le ali, (Dipartimento di Chimica, Università di Firenze). Di seguito un breve CV dei componenti principali del gruppo di lavoro:

Roberta Sessoli

Roberta Sessoli developed her career at the University of Florence where she is full professor since 2012. She played a key part in the original discovery of single-molecule magnets (SMM), a broad class of molecular materials in which non-interacting molecules exhibit magnetic memory (hysteresis and coercive field) and quantum effects. This seminal discovery opened up an entirely new field for scientists, towards nanotechnologies. Her current interests include the interplay between magnetism and chirality, magnetic molecules on surfaces to form hybrid interfaces for spintronics, and molecules with highly coherent spin dynamics for quantum information.

Roberta Sessoli has co-authored 344 publications in peer-reviewed international journals, h-index: 87, n. citations (without self-citations) > 33,300, one book "Molecular Nanomagnets" published by Oxford University Press, and several book chapters.

For her scientific achievements she has been selected as a member of the Science and Technology Advisory Council of the President of the European Commission and she received prestigious prizes such as the Distinguished Woman in Chemistry award from IUPAC (2015), the Lecoq de Boisbaudran award from the European Rare Earths Society (2015), and the Agilent Technologies Europhysics prize (2002). In 2010 she has been awarded with an ERC Advanced Grant.

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 200 articoli pubblicati su qualificate riviste internazionali (h-index=50). 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. È 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.

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 80 pubblicazioni (Google scholar Citazioni:~ 2000; h-index, 27), 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.

Michele Petrecca

M.P. (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. P. 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 (Vicor, 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.

Claudia Innocenti

Claudia Innocenti graduated in 1992 at the University of Florence with a thesis on multifractal characterization of Rayleigh-Benard turbulent convection. She spent several years in France at the Institut Non-Linear de Nice (1993-94) and at the Laboratoire des Ecoulements Geophysiques et Industriels of Grenoble (1994-97), in the frame of Human Capital and Mobility European Program. She obtained the PhD Degree from the University of Grenoble in 1997 discussing a thesis on turbulent mixing in fluids. From 1997 to 2004, she held a post-doctoral position at the University of Florence and Istituto Nazionale per la Fisica della Materia, where she was involved in research on laser propagation through atmospheric turbulence at small scales. Since 2004, she has been working on nanostructured magnetic materials for biomedical applications and for energy storage at the Department of Chemistry of the University of Florence in the Laboratory of Molecular Magnetism. She is coauthor of more than 100 publications on national and international journals.

Gaspare Varvaro

Gaspare 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