



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo sostenibile



Ministero della Transizione Ecologica



Ricerca di Sistema elettrico

Materiali compositi magnetici a elevata porosità per la Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA)

M. Bellusci, F. Varsano, A. La Barbera, A. Masi

Report RdS/PTR2020/075

MATERIALI COMPOSITI MAGNETICI A ELEVATA POROSITÀ PER LA MAGNETIC INDUCTION SWING ADSORPTION (MISA)

Mariangela Bellusci, Francesca Varsano, Aurelio La Barbera, Andrea Masi
(ENEA)

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico (oggi Ministero della Transizione Ecologica) - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: N. 1 - Tecnologie

Progetto: 1.6 - Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali

Work package: 3 - Sviluppo di tecniche e soluzioni impiantistiche per l'efficientamento di processi industriali ad alta e bassa temperatura

Linea di attività: LA 3.2 – Design di materiali compositi magnetici ad elevata porosità per la Magnetic Induction Swing Adsorption (MISA)

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti

Responsabile del Work package (LA3.1-3.7, LA3.18-3.28): Miriam Benedetti

Si ringraziano Barbieri Giuseppe, De Angelis Ugo, De Santis Giuseppe, Pentimalli Marzia, Pilloni Luciano, Serra Emanuele, per il loro contributo al progetto

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 SVILUPPO DEI MATERIALI COMPOSITI PER L'IMPLEMENTAZIONE DELLA MAGNETIC INDUCTION SWING ADSORPTION NEI PROCESSI DI SEPARAZIONE DI MISCELE GASSOSE CO ₂ /N ₂	7
2.1 SINTESI HKUST-1 VIA HIGH ENERGY BALL MILLING HEBM.....	7
2.1.1 <i>Isoterme di adsorbimento di CO₂ e N₂</i>	13
2.2 SINTESI DELLA COMPONENTE MAGNETICA	15
2.2.1 <i>Ferrite di magnesio</i>	15
2.2.2 <i>Magnetite (ferrite di ferro)</i>	16
2.3 SVILUPPO DEL MATERIALE COMPOSITO MAGNETICO HKUST-1 Fe ₃ O ₄	21
2.3.1 <i>Sintesi del composito HKUST-1 con Fe₃O₄ "tal quale" (MFCTQ)</i>	21
2.3.2 <i>Isoterme di adsorbimento di CO₂ e N₂</i>	25
2.3.3 <i>Sintesi del composito HKUST-1 con Fe₃O₄ 400°C (MFC400)</i>	25
2.3.4 <i>Isoterme di adsorbimento di CO₂ e N₂</i>	28
2.3.5 <i>Sintesi del composito HKUST-1 Fe₃O₄ UNIFI (MFCUNIFI)</i>	28
2.4 SINTESI MIL-100 (Fe)	31
2.4.1 <i>Sintesi idrotermale</i>	31
2.4.2 <i>Sintesi in microonde</i>	32
2.4.3 <i>Sintesi per via meccanochimica</i>	32
2.4.4 <i>Caratterizzazione MIL(100) Fe</i>	33
2.4.5 <i>Isoterme di adsorbimento di CO₂ e N₂</i>	36
2.5 CARATTERIZZAZIONE MATERIALI SINTETIZZATI DA UNIROMA1.....	39
3 MISURE DI ADSORBIMENTO DELLA CO ₂ IN FLUSSO E RIGENERAZIONE DEI MATERIALI COMPOSITI MEDIANTE INDUZIONE	44
3.1 APPARATO SPERIMENTALE	44
3.2 ADSORBIMENTO IN FLUSSO: MISURE DI BREAKTHROUGH	46
3.3 RIGENERAZIONE DEL LETTO SORBENTE	48
3.3.1 <i>Riscaldamento del letto sorbente mediante induzione</i>	49
3.3.2 <i>Effetto del campo magnetico sulla rigenerazione del letto sorbente: il composito MFC400</i>	53
3.3.3 <i>Alcune considerazioni sull'ottimizzazione del processo di rigenerazione</i>	55
4 CONCLUSIONI.....	57
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	57

Sommario

La *Magnetic Induction Swing Adsorption-MISA*, è un processo di separazione per adsorbimento e si configura come una risposta adeguata alla necessità di riduzione dei consumi energetici associati alle separazioni industriali in quanto, com'è noto, l'induzione, tra i vari processi di riscaldamento, è di gran lunga il processo più efficace in termini di trasferimento di energia.

L'attività ha come obiettivo lo sviluppo di nuovi sistemi porosi, a base di *networks* metallorganici e particelle magnetiche, responsivi a uno stimolo elettromagnetico da utilizzare ai fini dell'efficientamento energetico di processi separativi di impatto nell'industria chimica ed energetica ovvero la separazione di miscele gassose CO₂/N₂. I processi di separazione e abbattimento della CO₂ attualmente utilizzati in ambito industriale determinano un aumento del 25-50% del fabbisogno energetico di una centrale elettrica, questo può impattare in modo sostanziale sulla bolletta energetica di tutti i processi produttivi che richiedono una decarbonizzazione. E' in questo ambito che si propone di rendere energeticamente più efficiente il processo di rigenerazione dei letti mediante lo sviluppo di materiali sorbenti in grado di rilasciare le molecole catturate sotto lo stimolo di un campo elettromagnetico alternato.

Nella seconda annualità, al fine di sviluppare metodi di sintesi a più basso costo, il MOF HKUST-1 è stato prodotto mediante meccanochimica. Il processo sviluppato ha permesso di produrre un materiale con proprietà simili a quelle ottenute, nel primo anno, mediante tecnica in riflusso riducendo i tempi di reazione (da 6 ore a 30 minuti) e le quantità di solvente. Il materiale è stato caratterizzato nelle sue proprietà chimico-fisiche, morfologiche e funzionali mediante misure di adsorbimento di CO₂ e N₂. ENEA ha sintetizzato anche un altro dei MOF selezionati il MIL-100(Fe) che, rispetto al sistema HKUST-1, è caratterizzato da una migliore stabilità in acqua ma minore capacità di carico e selettività per la CO₂. Avendo come obiettivo principale la dimostrazione dell'applicabilità della MISA alla separazione di miscele CO₂/N₂, il MOF HKUST-1, date le migliori proprietà separative, è stato candidato allo sviluppo del composito magnetico.

In feedback con il partner UNIFI è stato selezionato il materiale magnetico da utilizzare per lo sviluppo del composito: nanoparticelle di magnetite (Fe₃O₄) aventi diametro di circa 20 nm. ENEA ha prodotto nanoparticelle di Fe₃O₄ mediante un processo meccanochimico semplice ed economico. Le proprietà magnetiche, caratterizzate da UNIFI, sono state migliorate mediante un successivo trattamento termico del materiale. Le polveri tal quali e quelle trattate termicamente sono state utilizzate per la sintesi meccanochimica del composito con il MOF HKUST-1. La sintesi è stata effettuata utilizzando le nanoparticelle come nuclei di crescita del MOF mediante attivazione meccanica.

E' stato sintetizzato un composito a base HKUST-1 utilizzando anche nanoparticelle di Fe₃O₄ fornite da UNIFI ed è stata iniziata la caratterizzazione dei campioni HKUST-1 modificati prodotti da UNIROMA1.

I risultati ottenuti, ci hanno permesso di dimostrare la fattibilità della tecnologia MISA applicata alla separazione di miscele CO₂/N₂ con i materiali da noi prodotti. A opportuni campi magnetici applicati si induce un completo rilascio della CO₂ adsorbita, il rilascio risulta molto più rapido rispetto a quando determinato mediante riscaldamento tradizionale.

L'attività sperimentale della successiva annualità, in collaborazione con UNIROMA 1 e UNIFI che si occuperanno rispettivamente della componente organica e della componente magnetica del materiale, sarà orientata al miglioramento della stabilità in acqua, delle proprietà funzionali e di riscaldamento del materiale prodotto.

1 Introduzione

L'attività descritta mira all'implementazione della tecnologia MISA (Magnetic Induction Swing Adsorption) nell'ambito della separazione di miscele gassose CO_2/N_2 mediante l'utilizzo di Metal-Organic-Frameworks (MOF) e Magnetic Framework Composites (MFCs), ossia di materiali compositi costituiti da MOF e nanoparticelle magnetiche. La MISA è un processo di separazione per adsorbimento in cui il materiale sorbente viene rigenerato mediante un gradiente di temperatura. Si configura pertanto come un processo di TSA (Temperature Swing Adsorption) in cui il processo di riscaldamento non avviene in maniera convenzionale riscaldando il letto sorbente dall'esterno e/o mediante un flusso di gas caldo, ma mediante induzione elettromagnetica. Le nanoparticelle magnetiche all'interno del materiale composito agiscono come mediatori di energia dissipando localmente calore quando immersi in un campo magnetico esterno.

In letteratura sono presenti pochi lavori sulla tecnologia MISA i cui risultati sono molto promettenti [1, 2, 3]. In particolare, in questi lavori, basandosi sui risultati ottenuti in sperimentazioni preliminari scala laboratorio, sono state misurate efficienze di rigenerazione dei letti (desorbimento) del 100% ed efficienze di conversione di energia pari a circa il 60% (trasferimento di energia dall'induttore al materiale) utilizzando 1g di materiale. Per applicazioni pratiche, per le quali è previsto l'utilizzo di quantità molto più elevate di materiali (kilogrammi) sono aspettate efficienze di conversione di energia maggiori del 60% in quanto si ha un migliore accoppiamento della componente magnetica con il campo applicato. Migliori efficienze di conversione riducono le quantità di elettricità richieste dal processo MISA. [1, 2]

Al tempo stesso, da quanto riportato, emerge la necessità di future ricerche volte allo sviluppo di nuovi compositi porosi magnetici che mostrino energie di rigenerazione inferiori, migliore stabilità al ciclaggio e la cui produzione dovrebbe essere conveniente ed efficiente dal punto di vista energetico e ambientale.

Durante il primo anno di attività, sulla base dei dati riportati in letteratura, sono stati individuati alcuni MOF aventi selettività adeguate per una loro applicazione alla separazione di miscele CO_2/N_2 da post-combustione. E' stata data preferenza a questo processo separativo, rispetto all'altro ipotizzato come di interesse (cattura del metano a basse concentrazioni), in quanto la rigenerazione dei letti sorbenti utilizzati nella cattura della CO_2 in ambito industriale, può divenire la principale fonte di consumo di energia di processo e impattare in modo sostanziale sulla bolletta energetica di tutti i processi produttivi che richiedono una decarbonizzazione.

Nel report 2019 è presente una tabella riassuntiva contenente vari materiali la cui capacità sorbente per molecole di anidride carbonica e selettività rispetto alla miscela CO_2/N_2 sono stati il parametro guida nella selezione. Inoltre, è stata avviata l'attività sperimentale per lo sviluppo di uno dei MOF per i quali è riportata un'elevata capacità di carico e selettività per la CO_2 in miscela CO_2/N_2 da postcombustione: il HKUST-1. Date le promettenti *performances* separative di questo MOF si è deciso di utilizzarlo per la dimostrazione dell'applicabilità della MISA alla separazione di miscele CO_2/N_2 e parallelamente è stata avviata con il partner UNIROMA1 una strategia di funzionalizzazione per migliorarne la stabilità in acqua. Il miglioramento della stabilità in acqua permetterebbe di utilizzare il materiale senza dover effettuare un ricoprimento con sostanze idrofobiche che potrebbero comportare una diminuzione della porosità [4] o una separazione dell'acqua dalla miscela di post-combustione che aumenterebbe i costi del processo di separazione. Il materiale sintetizzato mediante un metodo in riflusso ha mostrato proprietà strutturali e morfologiche molto simili a un materiale di riferimento commerciale. L'acquisizione della capacità di sintesi dei materiali è fondamentale ai fini del loro sviluppo sotto forma di compositi magnetici, avendo in prima istanza escluso il ricorso a tecniche di miscelazione di tipo meccanico (*blending*) per la realizzazione dei compositi. Operazioni di *blending* di materiali a densità molto diverse ($0.35\text{g}/\text{cm}^3$ e $5\text{g}/\text{cm}^3$) sono infatti destinate a produrre materiali scarsamente omogenei. Poiché il vantaggio principale della MISA quale tecnologia ad elevata efficienza è principalmente legato alla trasmissione di energia a livello locale mediante dissipazione da parte del materiale magnetico, è fondamentale la realizzazione di materiali compositi in cui le nanoparticelle magnetiche sono omogeneamente distribuite. Per realizzare ciò sono state messe in campo metodologie sintetiche atte a far crescere il materiale sorbente direttamente sulle nanoparticelle funzionalizzando queste

ultime, come apparirà chiaro nei paragrafi successivi. Al fine di sviluppare metodi di produzione a più basso costo possibile, l'attività di sintesi del MOF HKUST-1 è proseguita anche nella seconda annualità investigando un metodo meccanochimico che è risultato molto vantaggioso.

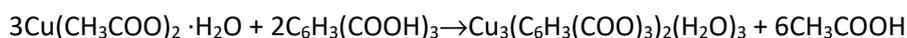
In questo report sono descritte le attività di sintesi del MOF HKUST-1 e di suoi compositi con nanoparticelle di magnetite sia ottenute da ENEA per via meccanochimica presso i nostri laboratori sia preparate da UNIFI per via liquida. E' inoltre riportata la sperimentazione relativa a un altro MOF individuato durante la prima annualità: il Mil-100(Fe). Quest'ultimo è caratterizzato da una migliore stabilità in acqua ma da una minore capacità di carico e selettività per la CO₂ e potrebbe essere un materiale alternativo al MOF HKUST-1 qualora non si riuscissero a migliorare le sue problematiche inerenti alla presenza di acqua conservando comunque buone *performances* separative. I materiali sintetizzati sono stati caratterizzati nella loro composizione di fase cristallina, nella stabilità termica e nelle proprietà morfologiche (microscopia elettronica e misure di assorbimento di azoto a 77K per la determinazione dell'area superficiale e distribuzione della porosità). Inoltre, sulla base di misure di isoterme di adsorbimento di azoto ed anidride carbonica sono state misurate le capacità di carico e sono state calcolate le selettività. I materiali sorbenti sviluppati sono stati testati anche in condizione di flusso attraverso misure di *breakthrough*. Per i compositi magnetici sono state analizzate le capacità di riscaldamento quando sottoposti a un campo elettromagnetico. Nel report sono riportati anche alcuni risultati sulla caratterizzazione termica e morfologica dei campioni di HKUST-1 modificati dal partner progettuale (UNIROMA1) per migliorarne la stabilità in acqua.

2 Sviluppo dei materiali compositi per l'implementazione della Magnetic Induction Swing Adsorption nei processi di separazione di miscele gassose CO₂ /N₂

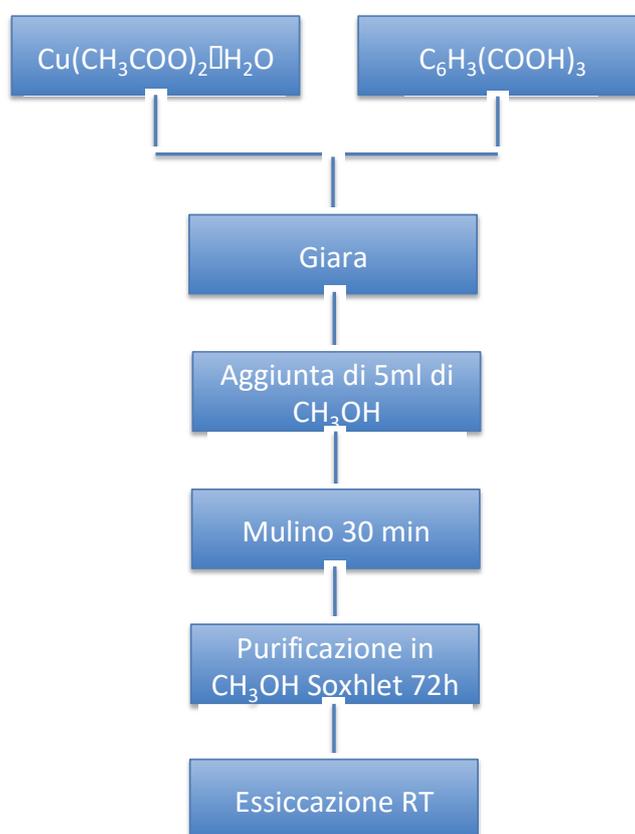
2.1 Sintesi HKUST-1 via High Energy Ball Milling HEBM

Il MOF Cu₃(C₆H₃(COO)₃)₂(H₂O)₃ comunemente riportato come HKUST-1 o CuBTC è un solido poroso la cui struttura cristallina e le cui proprietà di adsorbimento selettivo della CO₂ sono ampiamente descritte nel report [2019] insieme al processo di sintesi chimica a refluxo messo a punto per una prima preparativa del materiale. Qui di seguito riportiamo la sintesi e la caratterizzazione chimico-fisica del materiale preparato mediante la metodologia meccanochimica, che come anticipato, è una tecnica di sintesi a basso impatto ambientale in quanto permette di lavorare con quantità di solvente estremamente ridotte rispetto a i metodi sintetici convenzionali. Una trattazione più approfondita di questa metodologia è consultabile nel report 2019.

Nello schema 1 è riportato lo schema del processo di sintesi del HKUST-1 per via meccanochimica (HKUST-1 BM) mediante la seguente reazione:



Schema 1. Diagramma di flusso della sintesi meccanochimica del HKUST-1 BM

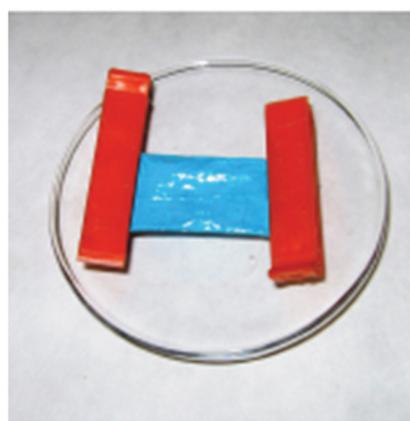


Per la sintesi mecanochimica tipicamente 1.12g di acetato di rame idrato (Copper(II) acetate monohydrate p.a. $\geq 99\%$ Sigma Aldrich) e 0.82g di acido 1-3-5 benzene tri-carbossilico (Acido trimesico p.a. $>90\%$ Sigma Aldrich) sono stati trasferiti in una giara rivestita di teflon con volume utile di 40ml insieme a 19.1g di biglie di ossido di zirconio dal diametro di 10mm. Dopo l'aggiunta di 5ml di metanolo la giara è stata messa in agitazione per 30 minuti tramite un mulino Spex Mixer/Mill modello 8000. Questo tipo di mulino è stato utilizzato per la sintesi di tutti i materiali ottenuti per via mecanochimica descritte di seguito. Il metanolo agisce da sistema liquido per ottenere un *Liquid Assited Grinding* (LAG). La metodologia LAG rispetto alla mecanochimica tradizionale "solvent free" ha il vantaggio di migliorare la reattività delle polveri reagenti e diminuire l'aggregazione delle particelle prodotte. Successivamente alla macinazione il prodotto è stato recuperato come pasta blu, e dopo essere stato portato a secco in aria a temperatura ambiente la polvere è stata purificata in metanolo in un estrattore a ricadere di tipo soxhlet per 72 ore. Per il processo è stata calcolata una resa dell'80%. In Figura 1 sono riportate alcune immagini relative alle varie fasi del processo di sintesi. Il processo di purificazione è necessario per liberare la porosità del MOF sintetizzato da eventuali residui di reattivi.

Il materiale è stato caratterizzato mediante diffrazione di Raggi X utilizzando un diffrattometro 120° (Italstructure) avente come sorgente Fe K α 1, analisi termica (termobilancia PerkinElmer Pyris Diamond), microscopia elettronica (LEO 130 HRSEM [LEO Electron Microscopy, Oberkochen, Germany]), misure di adsorbimento di N $_2$ a 77K (AutosorbiQ Instrument). Gli strumenti indicati sono stati utilizzati per la caratterizzazione di tutti i materiali sviluppati e descritti di seguito.



(a)



(b)

Figura 1. Immagini della polvere di HKUST-1 sintetizzata mediante via mecanochimica. In (a) è visibile la polvere di HKUST-1 durante il suo recupero dalla giara e ancora bagnata di solvente. In (b) la polvere è inserita all'interno di una membrana di dialisi per essere purificata.

In Figura 2 è riportato lo spettro di diffrazione di raggi X sul materiale sintetizzato insieme a un pattern simulato a partire dalla struttura reticolare [5]. La struttura del materiale prodotto corrisponde a quella attesa. Non sono presenti fasi secondarie e le piccole variazioni in termini di intensità relativa sono imputabili a un diverso contenuto d'acqua.

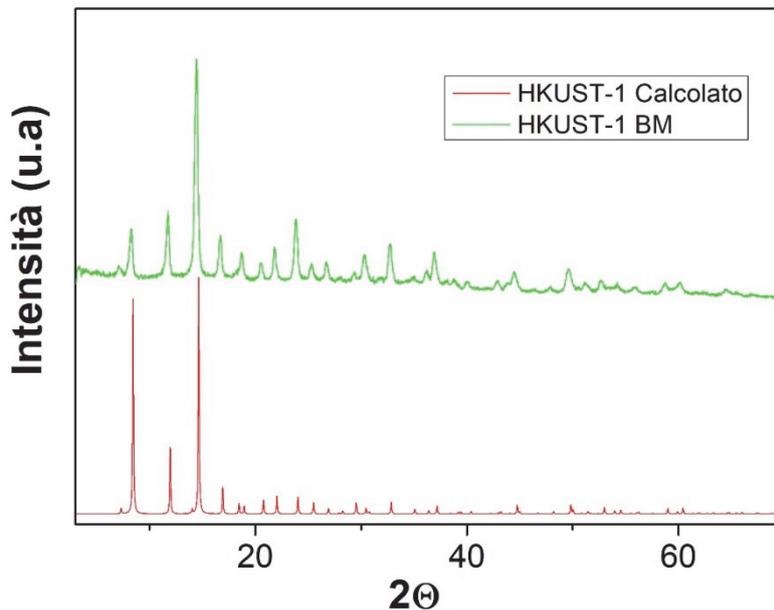


Figura 2. Pattern XRD del HKUST-1 ottenuto per via mecanochemica messo a confronto con il pattern simulato

Sulla polvere è stata eseguita un'analisi termogravimetrica volta a determinare sia la stabilità termica del materiale, e quindi la temperatura massima utilizzabile per la rigenerazione del sorbente, sia l'effettiva stechiometria del composto sintetizzato.

L'analisi riportata in Figura 3 è stata effettuata sotto flusso di Ar (50cc/min). Dall'immagine si evidenzia una prima perdita in peso attribuibile all'allontanamento di acqua e solventi, fino a $\sim 200^{\circ}\text{C}$, ed una seconda perdita di peso dovuta alla decomposizione del reticolo organico del MOF osservabile a partire dai 300°C . Alla temperatura di 600°C si introduce in camera aria e si rimane in isoterma fino a stabilità di peso al fine di bruciare completamente la parte organica. Il prodotto finale ottenuto (come evidenziato da analisi XRD qui non riportata) è costituito da ossido di Cu (II). Le perdite in peso sperimentali sono in accordo con le perdite teoriche attese per la struttura $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{COO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

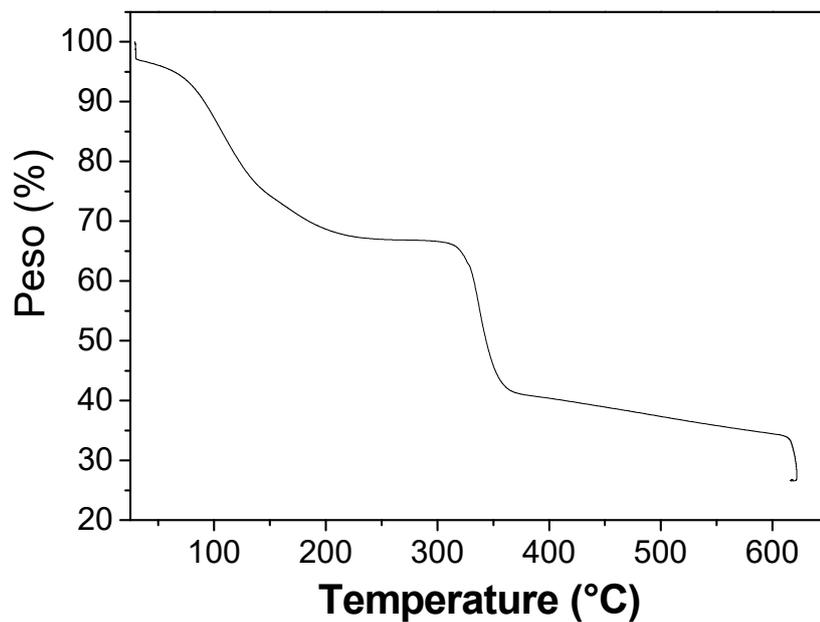


Figura 3. Termogramma del materiale HKUST-1 sintetizzato per via mecano-chimica

La microscopia elettronica a scansione evidenzia l'ottenimento di un materiale composto da aggregati di forma irregolare, con una superficie altamente discontinua che mostra evidenti difettosità. L'immagine SEM è riportata in Figura 4.

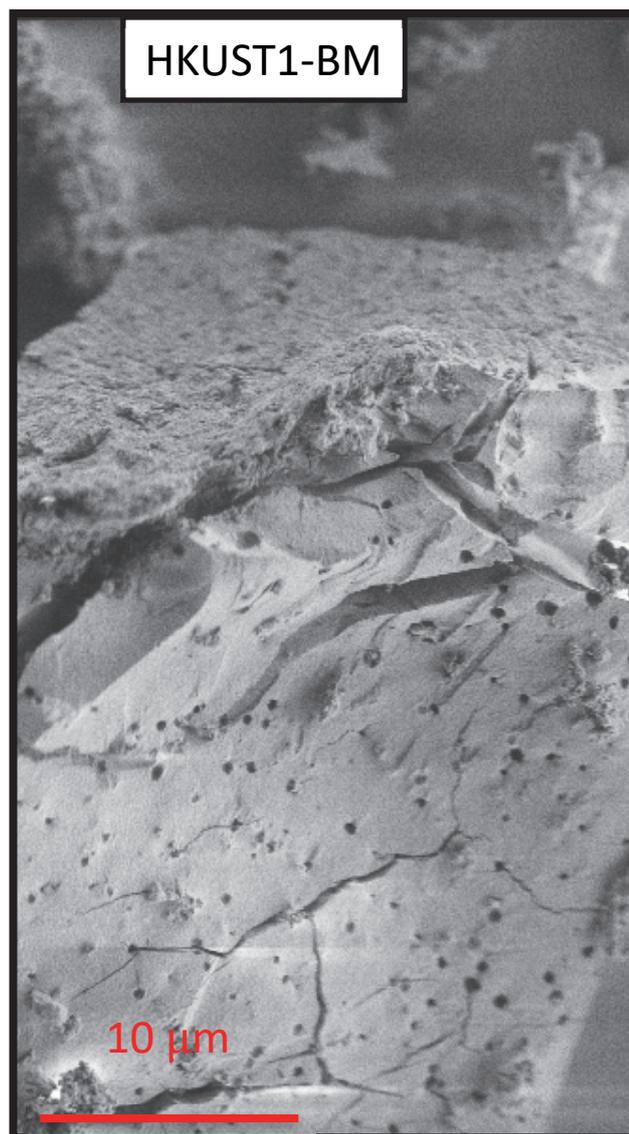


Figura 4. Micrografia SEM del MOF HKUST-1 sintetizzato per via mecanochimica

La proprietà più importante del materiale che è un indice del buon esito del processo di sintesi sviluppato è l'area specifica superficiale. Una superficie specifica più vicina possibile a quella teorica (circa 2200 m²/g) [6] è indice di una buona strutturazione del materiale.

Una descrizione dettagliata della tecnica adottata per la misura della superficie specifica dei MOF sviluppati e dell'analisi delle porosità è riportata in Report2019 Appendice: Materiali porosi e loro caratterizzazione mediante adsorbimento di N₂

In Figura 5 è riportata l'isoterma di adsorbimento del MOF HKUST-1 BM in N₂ a 77 K. Il materiale mostra un'isoterma di tipo 1. L' isoterma riportata nell'inserto in scala logaritmica permette di osservare un doppio *uptake* a bassa pressione, ascrivibile alla presenza di microporosità dalle diverse dimensioni. Ricordiamo che per microporosità si intende la presenza di pori aventi una larghezza minore di 2nm. Il risultato è in accordo con la letteratura, dove si riporta per questo sistema una struttura porosa che consiste in canali di sezione quadrata di circa 0.9 nm di diametro e tasche tetraedriche di circa 0.5 nm, connesse ai suddetti canali mediante finestre triangolari di circa 0.35nm di diametro [7].

L'area BET calcolata secondo il criterio di valutazione sviluppato per i materiali microporosi riportato in [8, 9] risulta pari a 1800 m²/g. Risultato ragguardevole che conferma come la metodologia di sintesi meccanochimica utilizzata sia adeguata all'ottenimento del materiale scelto. Tale valore è infatti vicino al valore calcolato per la struttura del HKUST-1 (circa 2200m²/g) e al prodotto commerciale C300 (circa 2000m²/g), superiore ai valori generalmente riportati in letteratura per tale MOF (report 2019). Una dettagliata descrizione del prodotto commerciale BASF C300 da noi utilizzato per lo sviluppo dei metodi analitici è riportata nel report della precedente annualità.

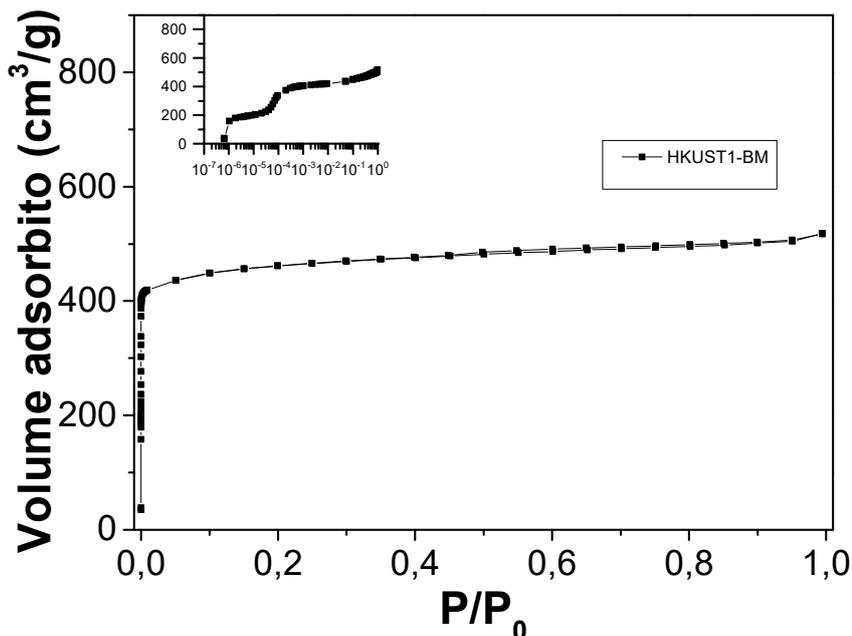


Figura 5. Isotherma di adsorbimento di N₂ a 77K su HKUST-1 sintetizzato via *ball milling*. Nell'inserto l'isoterma è riportata in scala logaritmica al fine di evidenziare l'*uptake* di gas a bassa pressione.

L'analisi della porosità è stata effettuata mediante il software Quantachrome NovaWin simulando mediante *Non-Local Density Functional Theory (NLDFT)* la curva di adsorbimento e applicando un modello di calcolo per strutture carboniose con pori a fessura [10]

La curva di porosità ottenuta mostrata in Figura 6, e la sua derivata (che restituisce la distribuzione spaziale della porosità) suggerisce la presenza di micropori con due dimensioni caratteristiche, in accordo con la struttura cristallina teorica del materiale. Le curve non segnalano la presenza significativa di mesoporosità, come suggerito dall'assenza di isteresi evidente nella curva di adsorbimento.

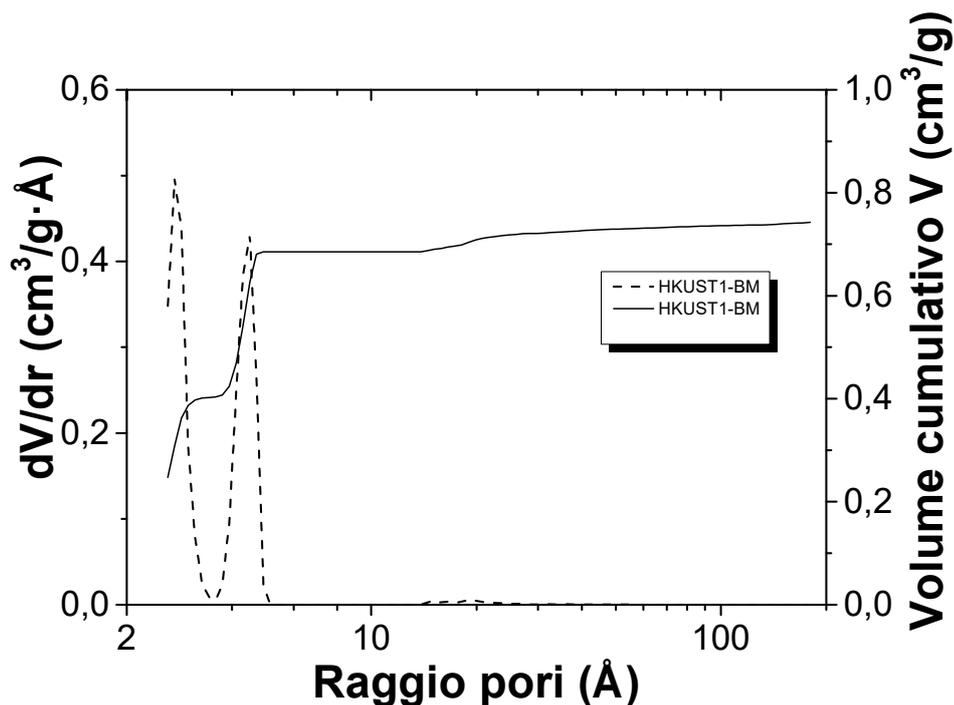


Figura 6. Distribuzione dei pori del sistema HKUST-1 sintetizzato. I due picchi evidenziano la presenza di due principali porosità

2.1.1 Isotherme di adsorbimento di CO₂ e N₂

Una volta appurato che il materiale sintetizzato per via mecanochimica mostra caratteristiche idonee quali una singola fase cristallina e area superficiale ben sviluppata, è stato eseguito uno studio sperimentale per verificare che il materiale sia effettivamente in grado di separare azoto e anidride carbonica. Sono quindi state misurate le isoterme di adsorbimento di CO₂ e N₂ a diverse temperature e sulla base dei dati ottenuti è stata calcolata la selettività.

Per tutti i materiali sintetizzati le isoterme di adsorbimento di CO₂ e N₂ sono state misurate utilizzando un analizzatore Nova 2200 Quantachrome a diverse temperature (273K, 298K e 323K). La temperatura del campione è stata controllata mediante un bagno termostato collegato a un termostato a circolazione. Prima delle misure il campione è stato trattato sotto vuoto a 473K *overnight* al fine di liberare i pori del materiale da solvente residuo e gas atmosferici adsorbiti.

In Figura 7 sono riportate le isoterme di adsorbimento di CO₂ e N₂ relative al MOF HKUST-1BM misurate a tre diverse temperature.

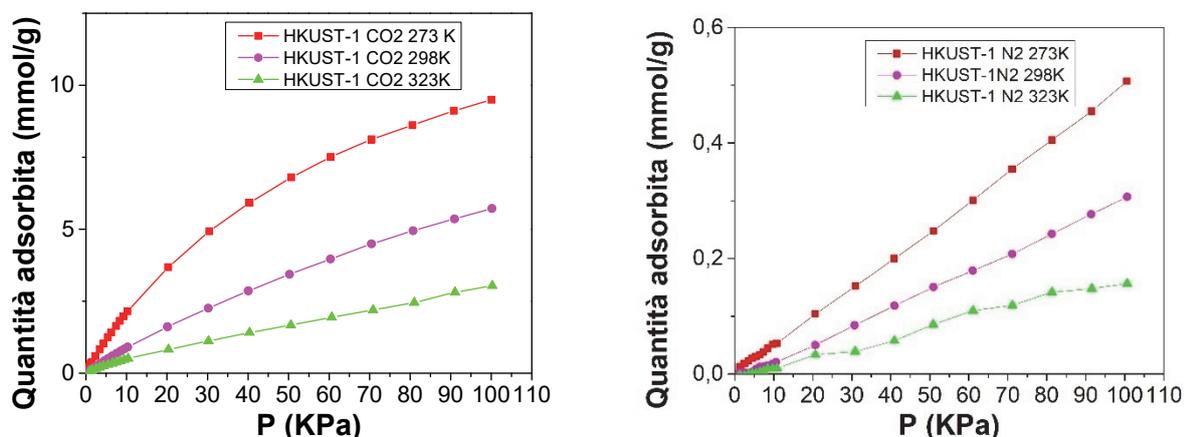


Figura 7. Isotherme di adsorbimento di CO₂ e N₂ a tre diverse temperature per il MOF HKUST-1 ottenuto mediante sintesi mecanochimica.

La quantità di anidride carbonica e di azoto adsorbite sul materiale crescono al crescere della pressione. Nel *range* di pressione considerato le isoterme non raggiungono il plateau e mostrano una forte dipendenza della quantità di CO₂ adsorbita con la pressione. Essendo il processo di adsorbimento esotermico, la quantità di gas adsorbita diminuisce all’aumentare della temperatura.

Le isoterme di adsorbimento di N₂ confermano una bassa affinità dell’azoto per il MOF HKUST-1. La selettività di adsorbimento è stata calcolata utilizzando la seguente equazione:

$$S = \frac{q_1/q_2}{p_1/p_2} \tag{1}$$

dove S è il fattore di selettività, q_i rappresenta la quantità del componente i adsorbito, e p_i la pressione parziale del componente i. Tale fattore non tiene conto della competizione delle molecole di gas per i siti di adsorbimento sulla superficie dei pori poiché deriva dalle isoterme di adsorbimento dei singoli componenti e quindi non rappresenta la selettività che potrebbe risultare da una miscela di gas. Tuttavia, fornisce un ottimo valore di partenza per un confronto delle *performances* di diversi materiali (vedi report 2019).

Nel caso specifico la selettività è stata calcolata considerando la composizione tipica in CO₂ e N₂ di un gas post-combustione che contiene 15-16% di CO₂ e 73-77% di N₂. Pertanto il calcolo è stato effettuato dalle quantità di gas di azoto e anidride carbonica adsorbite alle pressioni P_{N2} e P_{CO2} pari a 0,75 e 0,15 bar rispettivamente. I valori di selettività risultano pari a 39, 28 e 26 rispettivamente alle temperature di 273K, 298K e 323K.

Le quantità di CO₂ adsorbite dal MOF sintetizzato sono in accordo a quanto riportato in letteratura. La selettività da noi ottenuta risulta più bassa del valore riportato in letteratura per il sistema HKUST-1 [11] (101 a 293K P=1 bar) e più alta del valore ottenuto da Bahamon et al.(17 a 318K) [12], da Jia et al in [13] (25 a 273K P=1 bar) e da Altintas et al in [14] (22 a 298K e P=1 bar).

La sintesi mecanochimica ha permesso di ottenere un materiale con proprietà strutturali, morfologiche e funzionali con buona corrispondenza rispetto a quanto atteso. Rispetto ai metodi di sintesi in fase liquida (vedi risultati Report prima annualità) il metodo mecanochimico ha permesso di ridurre la quantità di solvente utilizzato (da 42 ml a 5ml), la temperatura del processo di sintesi (da 110°C a RT), il tempo di reazione (da 6 h a 30min), e infine ha permesso di eliminare un processo di separazione (centrifugazione).

Questo rende il processo più sostenibile da un punto di vista economico e quindi tale metodo è stato selezionato per il successivo sviluppo dei compositi magnetici.

2.2 Sintesi della componente magnetica

In collaborazione con il partner progettuale UNIFI è stato selezionato il materiale magnetico da utilizzare per lo sviluppo dei compositi. Le motivazioni della scelta sono discusse nel report prodotto da UNIFI. Presso i nostri laboratori sono state sintetizzate nanoparticelle di ferrite di magnesio ($MgFe_2O_4$) e di ferro (Fe_3O_4).

2.2.1 Ferrite di magnesio

Le nanoparticelle di $MgFe_2O_4$ sono state sintetizzate tramite tecnica solvotermale. Sono stati utilizzati come reagenti: magnesio nitrato esaidrato ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 99% Sigma Aldrich), nitrato ferrico nonaidrato ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 98% RiedelDehaen), etilen glicole anidro ($HOCH_2CH_2OH$ 99,8% Sigma Aldrich), acetato di sodio (CH_3COONa 99.5% Carlo Erba).

In particolare, 1 mmol di $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 2 mmol di $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ sono stati dissolti in 30 mL di etilen glicole. Dopo agitazione magnetica sono state aggiunte 15 mmol di CH_3COONa (in eccesso rispetto al valore stechiometrico) e infine l'intera soluzione è stata trasferita all'interno di un'autoclave in acciaio inossidabile, rivestita in teflon (reattore Parr). L'autoclave è stata riscaldata a 190 °C per 10 ore. Il precipitato finale è stato lavato tre volte con acqua deionizzata e tre volte con alcol etilico e messo ad asciugare a 70 °C per 12 ore.

Di seguito (Figura 8) è riportato il profilo XRD del materiale ottenuto. I picchi corrispondono a quelli attesi per la ferrite di Magnesio (scheda n. 36-398). Il rapporto Fe/Mg è stato determinato mediante analisi elementare utilizzando uno spettrometro Perkin-Elmer Optima 2000 DV ICP-OES (USA) e come aspettato è risultato pari a 2. Il materiale è stato caratterizzato da UNIFI nelle sue proprietà morfologiche e magnetiche.

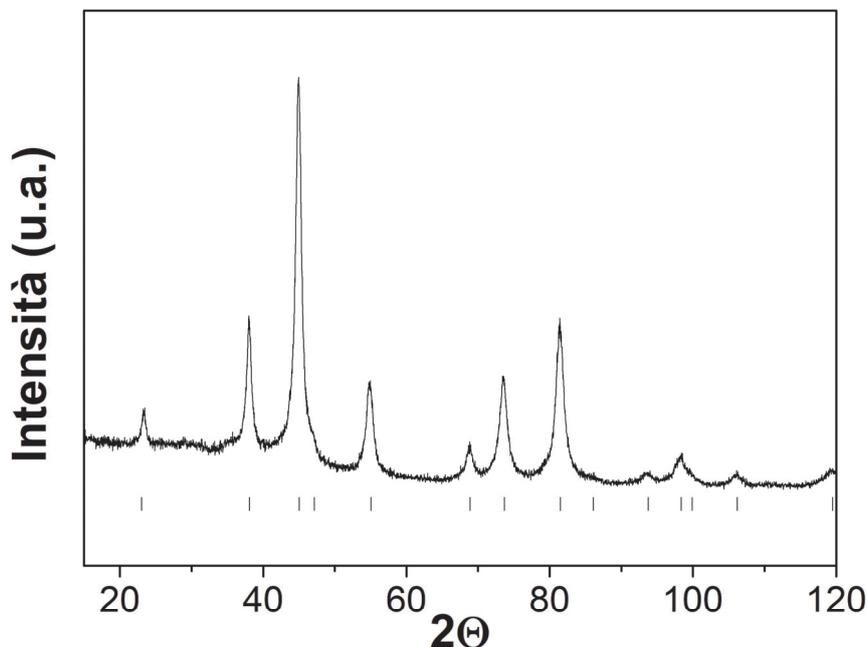


Figura 8. Profilo XRD del materiale $MgFe_2O_4$ ottenuto mediante sintesi solvotermale. Per confronto sono riportate le posizioni dei picchi aspettati per la $MgFe_2O_4$ secondo la scheda PCPDF n. 36-398 (I)

Per questo tipo di nanoparticelle è stato fatto anche un tentativo di sintesi mediante meccanochimica che non ha prodotto il materiale desiderato.

La sintesi meccanochimica è stata effettuata in mulino utilizzando una giara in acciaio inox rivestita in teflon e biglie di zirconia aventi 8 mm di diametro. Come reagenti sono stati utilizzati il cloruro di magnesio esaidrato ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 99% Sigma Aldrich), il cloruro ferrico esaidrato ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 97 % Sigma Aldrich), idrossido di sodio (NaOH in forma di "pellets", 97% Sigma Aldrich), in rapporto molare 1:2:8. A questi è stato aggiunto NaCl (100% del peso totale), con funzione di agente disperdente, al fine di limitare la crescita del reticolo cristallino della ferrite. In questo modo si favorisce la formazione di particelle di dimensioni ridotte.

In una prima fase si pone a macinare per 5 minuti l'idrossido di sodio (rapporto peso soda/peso biglie 1:10). Nella giara contenente la soda macinata, viene aggiunto $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, precedentemente pesato e triturato in mortaio, seguito da $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, NaCl e ulteriori biglie, al fine di ottenere un rapporto finale peso polvere : peso biglie 1 a 5. Dopo un quarto d'ora di macinazione, la giara è stata riaperta e sono stati aggiunti 5 mL di acqua distillata per evitare una compattazione del materiale sul fondo della giara che renderebbe inefficace l'attivazione meccanochimica. Dopo 1h si ha la formazione di un materiale di colore marrone e di consistenza fangosa.

A fine reazione il materiale viene prelevato dalla giara e sottoposto a 5 lavaggi in H_2O separandolo mediante centrifuga a 5000 rpm per 10 minuti. Alla fine del processo si essicca il prodotto mediante riscaldamento in stufa a $70^\circ C$ sotto vuoto per una notte. Di seguito riportiamo il pattern XRD del materiale ottenuto messo a confronto con la scheda della $MgFe_2O_4$. Il materiale mostra picchi molto larghi non coincidenti con quelli aspettati per la $MgFe_2O_4$ attribuibili alla presenza di idrossidi misti dei metalli di partenza che non evolvono verso l'ossido neanche aumentando i tempi di reazione.

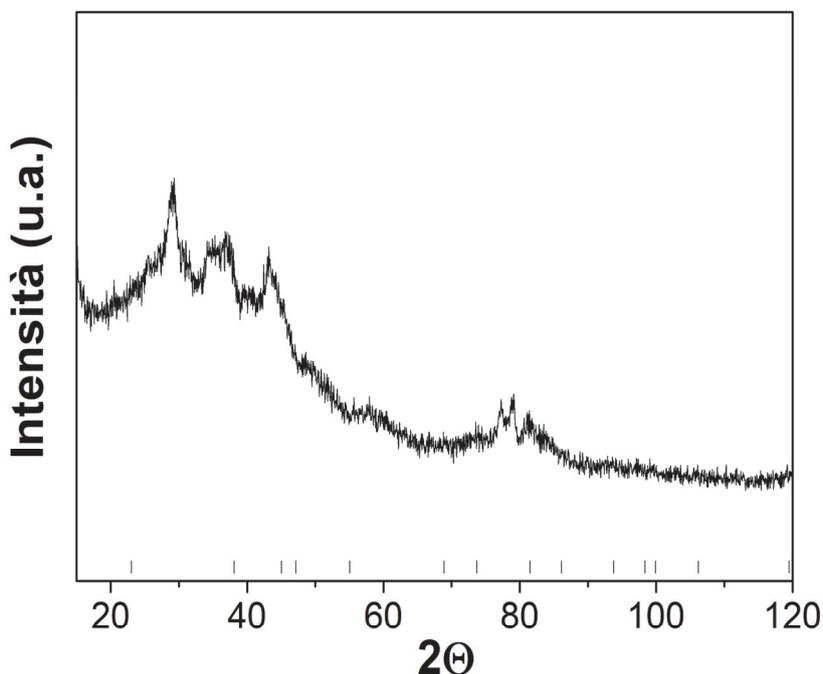


Figura 9. Profilo di diffrazione XRD del campione ottenuto dalla sintesi di $MgFe_2O_4$ mediante processo meccanochimico.

2.2.2 Magnetite (ferrite di ferro)

La sintesi della magnetite (Fe_3O_4) è stata effettuata tramite il metodo meccanochimico di ball-milling. La giara in cui tale sintesi è stata effettuata è in acciaio inox rivestita internamente da teflon. Sono state utilizzate biglie in zirconia da 10 mm. I reagenti utilizzati sono il cloruro ferrico esaidrato ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97 % Sigma Aldrich), il cloruro ferroso tetraidrato ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99% Sigma Aldrich), idrossido di sodio (NaOH in forma di "pellets", 97% Sigma Aldrich), in rapporto molare 2:1:8. In particolare sono stati pesati 2.535 g di $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.932 g di $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 1.50 g di NaOH (in leggero eccesso, per compensare la parziale idratazione/carbonatazione del reagente).

Come visto precedentemente per la sintesi di MgFe_2O_4 , ai reattivi viene aggiunto anche NaCl (100% del peso totale) con funzione di agente disperdente.

Di seguito è riportata la reazione chimica di sintesi della magnetite:



Per quanto riguarda l'aspetto pratico, la sintesi prevede una prima fase in cui si pone a macinare per 5 minuti l'idrossido di sodio in presenza di biglie con un rapporto in peso 1 a 10, peso soda:peso biglie, sotto atmosfera d'argon. A questo punto, nella giara contenente la soda macinata, viene aggiunto $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, precedentemente triturato in mortaio, seguito da $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaCl e ulteriori biglie, al fine di ottenere un rapporto finale peso polvere:peso biglie 1 a 5, saturando il tutto con argon. La macinazione, della durata di 1h, porta alla formazione di un materiale di colore grigio-nero e consistenza pastosa (Figura 10).



Figura 10. Immagini della magnetite prodotta prima della purificazione.

La purificazione risulta essere necessaria per l'eliminazione del cloruro di sodio e reattivi residui presenti nel prodotto finale. A seguito della sintesi il materiale viene prelevato dalla giara e sottoposto a 5 lavaggi in H_2O , da cui viene ogni volta separato mediante centrifuga a 5000 rpm per 10 minuti. Alla fine del processo si essicca il prodotto mediante riscaldamento in stufa a 70°C sotto vuoto per una notte.

Il prodotto recuperato in seguito alla macinazione e ai successivi lavaggi in acqua, appare costituito da scaglie di colore nero brillante e suscettibile all'azione di un magnete esterno (Figura 11).



Figura 11. Polvere recuperata dopo 1h di macinazione e successiva purificazione ed essiccazione.

In Figura 12 è riportato il profilo di diffrazione a raggi x della polvere sintetizzata. È possibile notare come la struttura si presenti estremamente cristallina, con picchi ben definiti compatibili con la struttura a spinello della Fe_3O_4 anche se non si può escludere la presenza di parziale ossidazione, molto comune in particelle così piccole (vedi report UNIFI). Dallo spettro di diffrazione, mediante l'applicazione dell'equazione di Scherrer [15], sono state determinate le dimensioni approssimative dei cristalliti pari a ~ 8 nm.

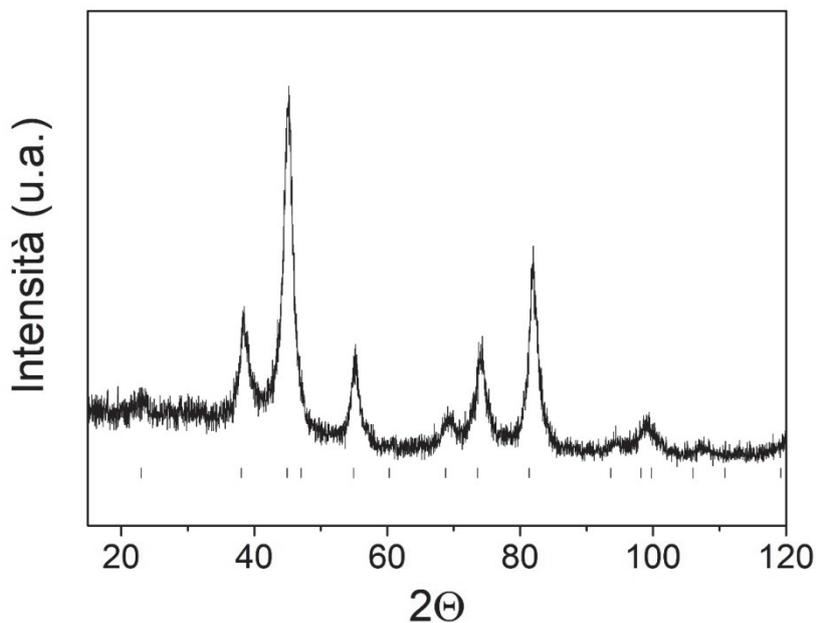


Figura 12. Spettro di diffrazione ai raggi X del materiale sintetizzato confrontato con la scheda PCPDF n 19629 della magnetite.

Il campione così sintetizzato, e indicato come magnetite “tal quale”, ha mostrato un’area specifica superficiale BET pari a 118 m²/g. Da tale valore mediante l’equazione 2

$$D = \frac{6}{S \times \rho} \tag{2}$$

Dove D è il diametro della particella approssimata ad una forma sferica, S è l’area specifica superficiale e ρ è la densità del materiale, si ottiene un valore delle dimensioni medie delle particelle (D_{BET}) pari a ~ 9.8 nm, molto vicino a quello determinato precedentemente mediante l’equazione di Scherrer. Poiché

dimensione delle particelle (D_{BET}) e dimensione del cristallita (D_{XRD}) coincidono, si può considerare che il materiale sviluppato sia una magnetite costituita da **nanoparticelle a singolo dominio cristallino**.

In Figura 13 è riportato il termogramma della magnetite. Come si può osservare la perdita in peso è molto limitata (~ 6%) ed è attribuibile al contenuto di acqua ancora presente nel campione. In particolare sono ben visibili due perdite: la prima, che si protrae velocemente fino a 150 °C relativa all'acqua adsorbita superficialmente; la seconda, che si manifesta dopo una fase in cui il peso ha una variabilità bassa ("plateau") e che parte da ~ 250°C, è invece imputabile all'acqua legata sui siti insaturi metallici e all'acqua intrappolata.

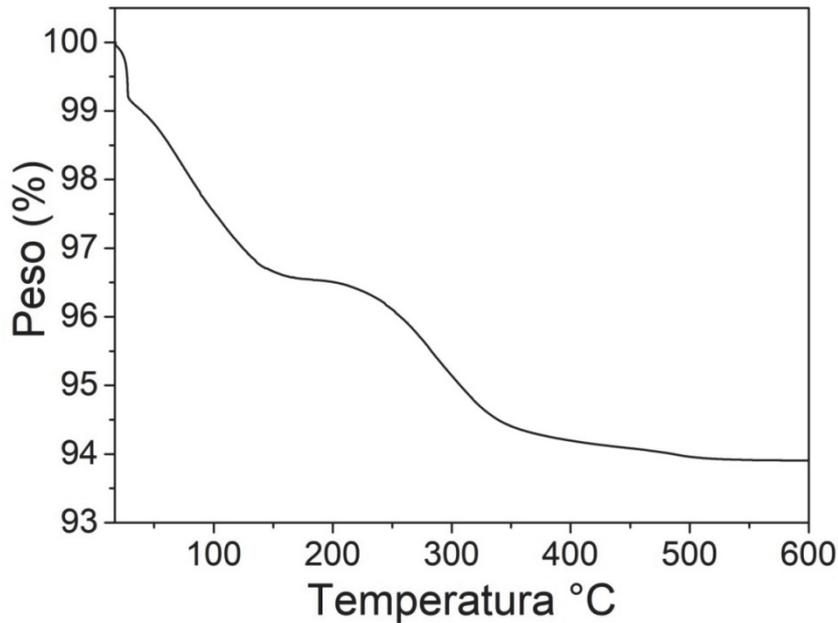


Figura 13. Grafico TGA/DTA della polvere di magnetite sintetizzata.

E' noto [16, 17, 18, 19] che le proprietà dissipative delle nanoparticelle magnetiche sono influenzate da molteplici parametri tra cui la loro dimensione, il grado di cristallinità e la morfologia. Sulla base delle indicazioni fornite da UNIFI si e' ritenuto di provare ad ottenere anche un materiale con dimensioni delle particelle più grandi del prodotto "tal quale". Sulla base del termogramma, il prodotto ottenuto dopo milling è stato trattato a 400°C per 10 min in flusso di Elio. Si presume che a seguito della perdita dell'acqua legata le particelle coalescano. Il materiale ottenuto è stato caratterizzato e confrontato con la magnetite "tal quale".

In Figura 14 è riportato il profilo XRD della magnetite trattata a 400°C. Il pattern mostra dei picchi coincidenti con quelli aspettati per la magnetite (scheda PCPDF n 19629) ma più stretti rispetto a quelli del campione "tal quale", indice di una maggiore dimensione dei cristalliti. Il materiale ha una dimensione del cristallita pari a circa 20nm, un'area specifica BET di 61.7 m²/g e un diametro BET (D_{BET}) delle particelle pari a 20nm.

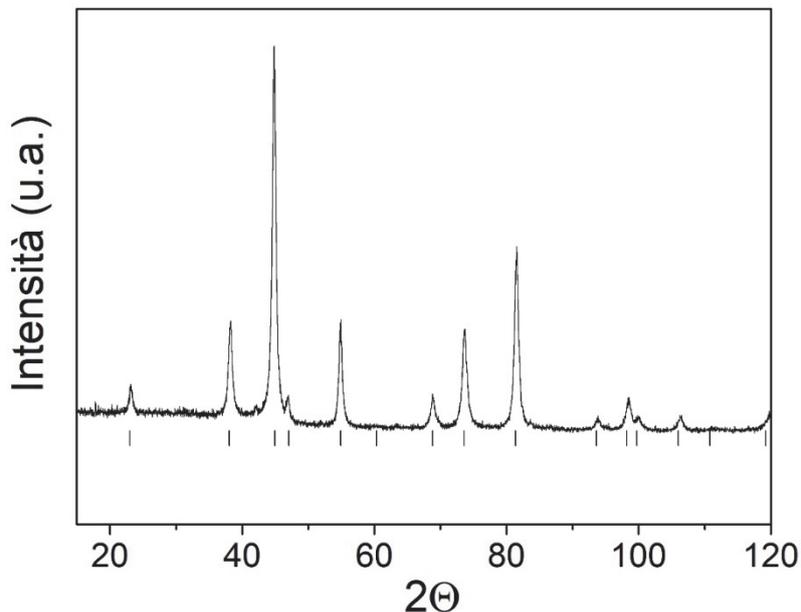


Figura 14. Profilo di diffrazione della magnetite trattata termicamente a 400°C.

In Figura 15 sono mostrate le immagini al microscopio elettronico del campione di Fe₃O₄, sintetizzato per *via ball-milling*: “tal quale” (a) e trattato a 400°C (b).

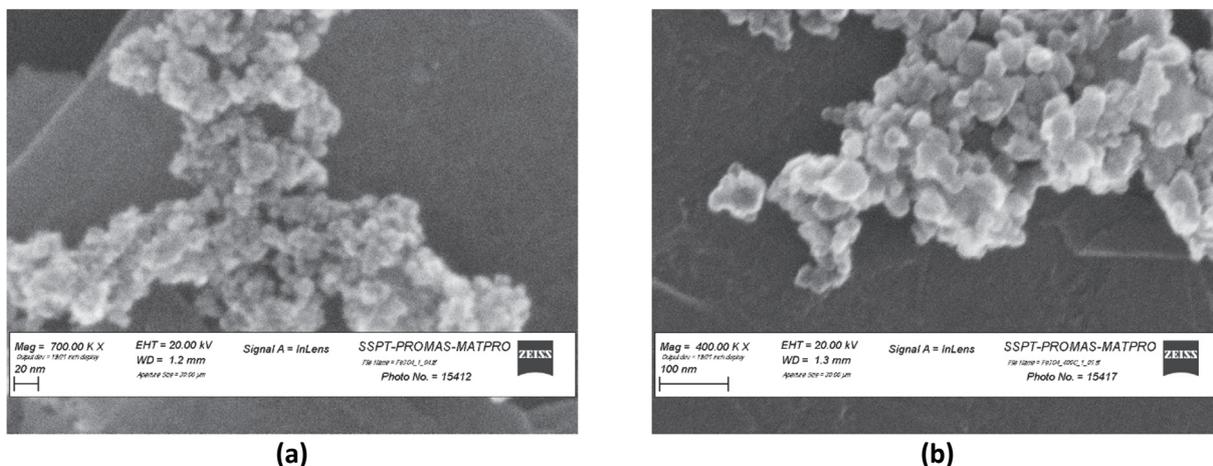


Figura 15. Micrografia SEM delle nanoparticelle “talquali” (a) e trattate a 400°C (b).

Come è possibile osservare dalle immagini, le particelle presentano una forma irregolare con una struttura estremamente cristallina e dimensioni paragonabili a quelle ottenute precedentemente dall’analisi BET e dalla diffrazione a raggi X, ovvero circa 7-8 nm e 20-50 nm rispettivamente per i campioni “tal quale” e trattato a 400°C.

Il partner UNIFI si è occupato della caratterizzazione magnetica di tali materiali e i risultati sono riportati nel report della loro attività.

Poiché per le nanoparticelle di Fe₃O₄ sono aspettate migliori proprietà magnetiche rispetto a MgFe₂O₄ e dato che per ottenere tale materiale è richiesto un processo di sintesi di maggiore complessità, per lo sviluppo dei compositi con il MOF si è deciso di utilizzare le nanoparticelle di Fe₃O₄.

2.3 Sviluppo del materiale composito magnetico HKUST-1 Fe_3O_4

Il materiale composito è stato sintetizzato anch'esso mediante *ball milling* con modalità simili a quelle viste in precedenza per i singoli componenti. E' stata sperimentata anche una sintesi solvotermale in fase liquida ma è stata abbandonata in quanto troppo onerosa in termini di tempo. Lo sviluppo del MOF sul materiale magnetico per via idrotermale ha richiesto 48h di reazione.

Operativamente il processo mecanochimico sviluppato consta di due fasi di macinazione; la prima vede il *milling* della magnetite in presenza del solo acido trimesico e 0,5 ml di metanolo per 10 minuti, allo scopo di favorire una funzionalizzazione superficiale di Fe_3O_4 .

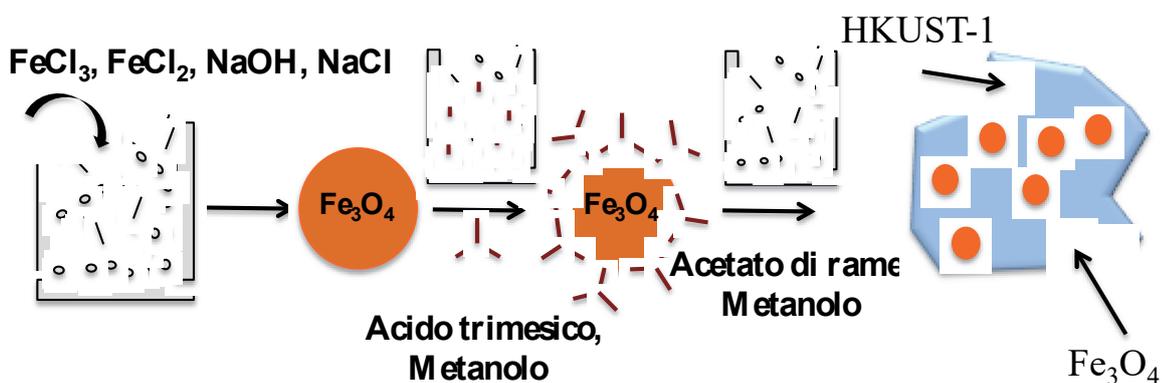
Nella seconda fase, si introduce l'acetato di rame precedentemente pesato con aggiunta di 4,5 ml di metanolo (*Liquid Assisted Grinding*), allo scopo di effettuare la vera e propria sintesi del HKUST-1 sulle nanoparticelle. Questa seconda fase di *milling* ha la durata di 30 min.

Entrambe le macinazioni vengono condotte sotto atmosfera d'argon, con 6 biglie in zirconia da 10 mm di diametro.

La scelta di effettuare una fase di funzionalizzazione delle nanoparticelle, strategia sviluppata in collaborazione con UNIROMA1 e UNIFI, è legata all'idea di indirizzare la crescita della struttura cristallina del MOF sulla superficie delle particelle di magnetite, sfruttando il principio per cui la nucleazione di strutture cristalline tende a verificarsi preferenzialmente su eventuali particelle presenti nel sistema, che fungono da "germi di cristallizzazione".

Il prodotto finale, viene lasciato seccare in aria tutta la notte, per procedere l'indomani alla purificazione secondo la modalità messa a punto per il MOF HKUST-1. Nello schema 2 è riportata una descrizione grafica del processo di sintesi utilizzato.

Schema 2. Descrizione del processo di sintesi dei materiali compositi



2.3.1 Sintesi del composito HKUST-1 con Fe_3O_4 "tal quale" (MFCTQ)

I reagenti utilizzati sono la magnetite Fe_3O_4 , sintetizzata come esposto precedentemente, acido trimesico (H_3BTC , 95% Sigma Aldrich) e acetato di rame (p.a. $\geq 99\%$ Sigma Aldrich) nei rapporti utilizzati per la sintesi del HKUST-1 messa a punto precedentemente. In particolare si pesano 0.260 g di Fe_3O_4 , 0.78 g di H_3BTC , 1.1 g di acetato di rame monoidrato. Tali rapporti sono stati calcolati per produrre un composito contenente circa il 20wt% di magnetite in condizioni disidratate. I pesi sono stati calcolati considerando il grado di purezza dei reattivi.

Il pattern di diffrazione del prodotto ottenuto (Figura 16) mostra i picchi caratteristici del MOF HKUST-1 e della magnetite quali uniche fasi presenti nel materiale.

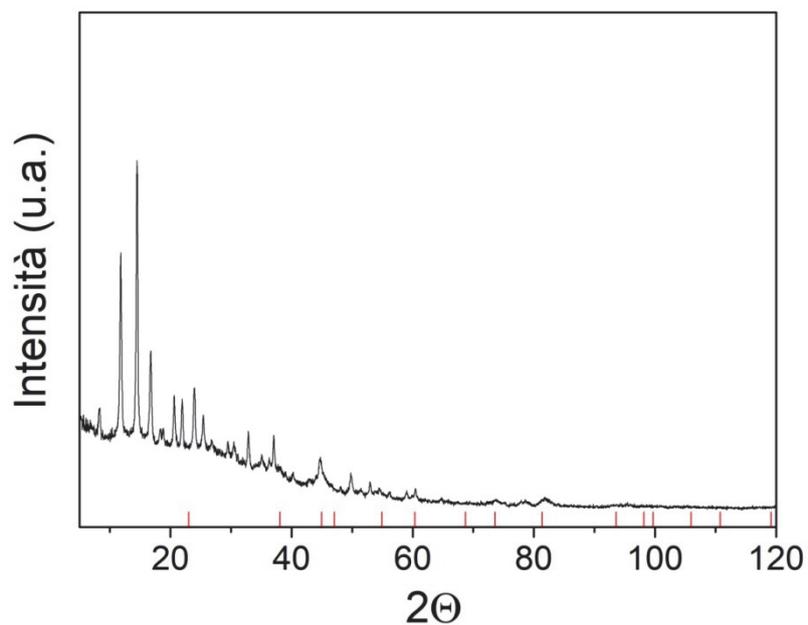


Figura 16. Pattern XRD del composito HKUST-1 Fe_3O_4 MFCTQ. Per confronto sono riportate le posizioni dei picchi aspettati per la Fe_3O_4 (|)

In Figura 17 è riportato il risultato dell'analisi termogravimetrica dal quale si evince che il materiale risulta stabile fino a circa 300°C.

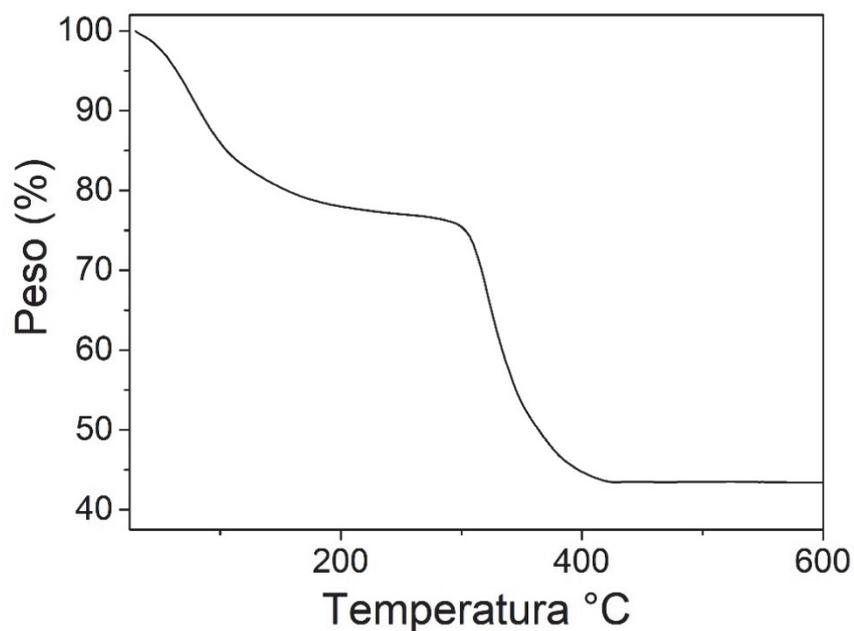


Figura 17. Analisi termica del materiale HKUST-1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Tq}$ (MFCTQ).

Il materiale mostra un comportamento termico simile al HKUST-1 con una prima perdita in peso fino a circa 200°C attribuibile al rilascio di acqua e una successiva perdita nell'intervallo di temperature 300-400°C dovuta alla degradazione della componente organica del materiale. Analogamente al MOF il materiale composito risulta termicamente stabile fino a circa 300°C temperatura molto al di sopra della temperatura prevista per il suo utilizzo (max 150°C).

La perdita osservata nell'intervallo di temperature 300-600°C è compatibile con un contenuto di magnetite nel materiale composito disidratato vicino a quello aspettato (17% in peso di magnetite).

Dalle misure di adsorbimento di azoto a 77K è stato calcolato un valore di area specifica superficiale pari a circa 830m²/g. L'isoterma di adsorbimento è di tipo 1+4 tipica di campioni caratterizzati dalla presenza di microporosità e mesoporosità. L'*uptake* di azoto a bassa pressione è caratterizzato dallo stesso andamento di quello misurato per il MOF a conferma della bimodalità della microporosità. La pendenza più elevata a regimi di pressione intermedi suggerisce una non trascurabile estensione di una superficie "non microporosa", in accordo con la presenza dell'isteresi che indica mesoporosità. Questo è in accordo anche con il più basso valore dell'area specifica superficiale che è probabilmente dovuta all'introduzione di difettosità nella componente organica da parte delle nanoparticelle. L'analisi della distribuzione della porosità, mostra infatti la distribuzione bimodale dei micropori tipica del MOF HKUST-1 e una distribuzione di mesoporosità relativamente *broad* che può essere ascritto a fenomeni non ordinati (disordine strutturale del MOF, aggregazione delle particelle).

Di seguito sono riportate le figure relative all'isoterma e alla distribuzione dei pori. Le scale dei grafici dei compositi sono state mantenute uguali a quelle del HKUST-1 per evidenziare in modo immediato le variazioni conseguenti alla formazione dei compositi.

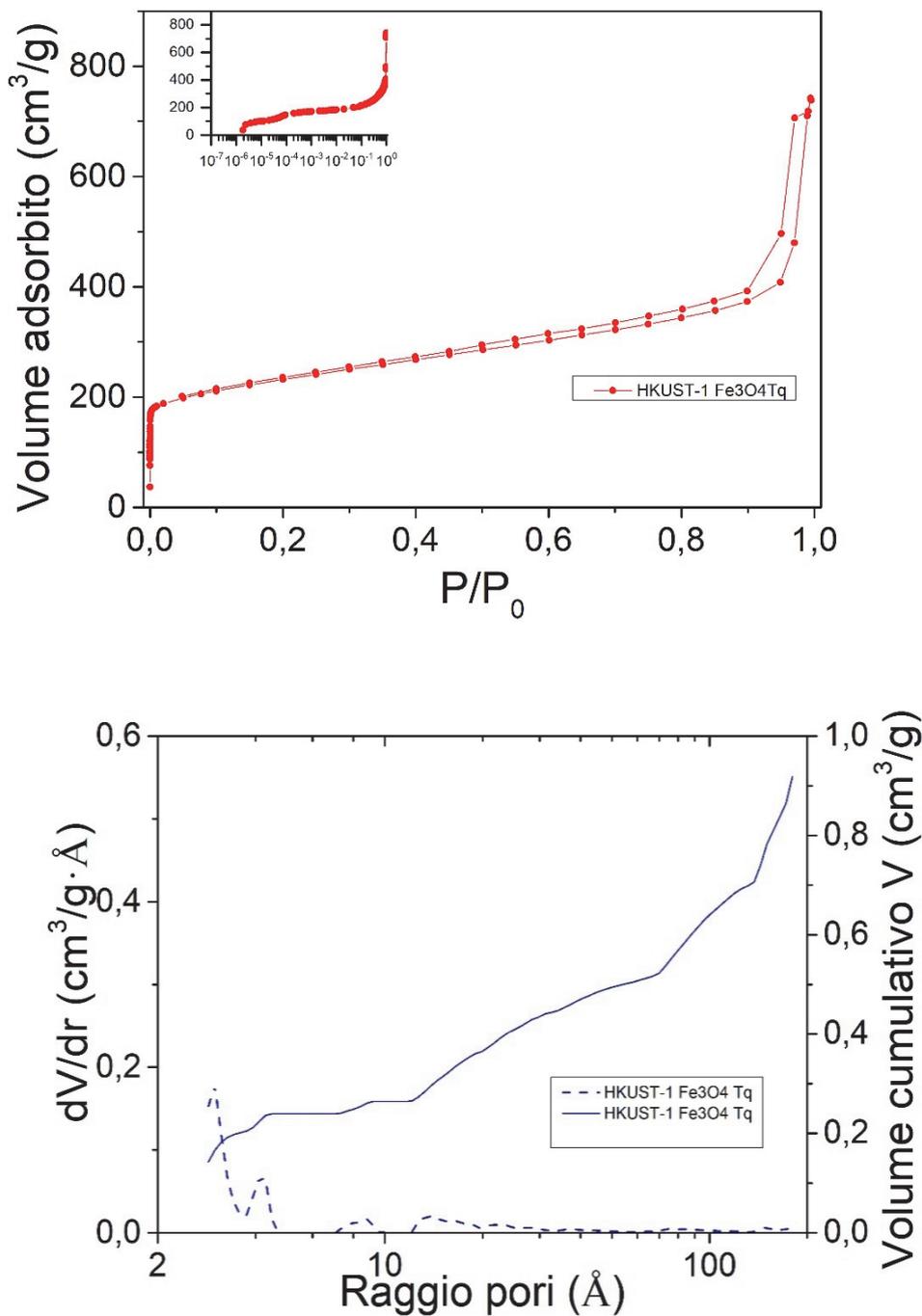


Figura 18. Isotherma in N₂ a 77K (sopra) e distribuzione dei pori (sotto) relativi al composito HKUST-1 Fe₃O₄ MFC₂Q.

Il materiale è stato spedito al partner UNIFI per la caratterizzazione magnetica, per la determinazione della SAR (*Specific Absorption Rate*) e per la determinazione delle proprietà morfologiche mediante analisi TEM (*Transmission Electron Microscopy*). Anticipiamo che queste ultime mostrano un materiale omogeneo in cui le nanoparticelle sono ben disperse nella matrice organica, un'indicazione che la strategia di sintesi via *ball milling* esemplificata nello Schema 2 è risultata efficace. I risultati completi e la relativa discussione sono riportati nel report del partner.

2.3.2 Isotherme di adsorbimento di CO₂ e N₂

Il materiale composito è stato caratterizzato nella sua capacità di adsorbimento di CO₂ e N₂ a varie temperature al fine di verificarne capacità adsorbente e selettività.

Di seguito sono riportate le quantità adsorbite di CO₂ e N₂ per il composito HKUST-1-Fe₃O₄(MFCTQ)

Il materiale mostra una selettività di 28, 19 e 15 alle temperature rispettivamente di 273, 298 e 323K. Le selettività sono più basse rispetto a quelle misurate per HKUST-1, suggerendo che la decrescita di aria superficiale osservata nelle isoterme di adsorbimento in N₂ a 77K sia dovuta a un minor ordine strutturale della componente organica presente nel materiale composito. È facile ipotizzare che tale disordine influenzi in maggior modo l'adsorbimento di CO₂, che tende a essere favorito nelle porosità più piccole, rispetto all'adsorbimento dell'azoto, caratterizzato da interazioni meno specifiche a temperatura ambiente e probabilmente quindi meno legato alla strutturazione della porosità in presenza delle nanoparticelle.

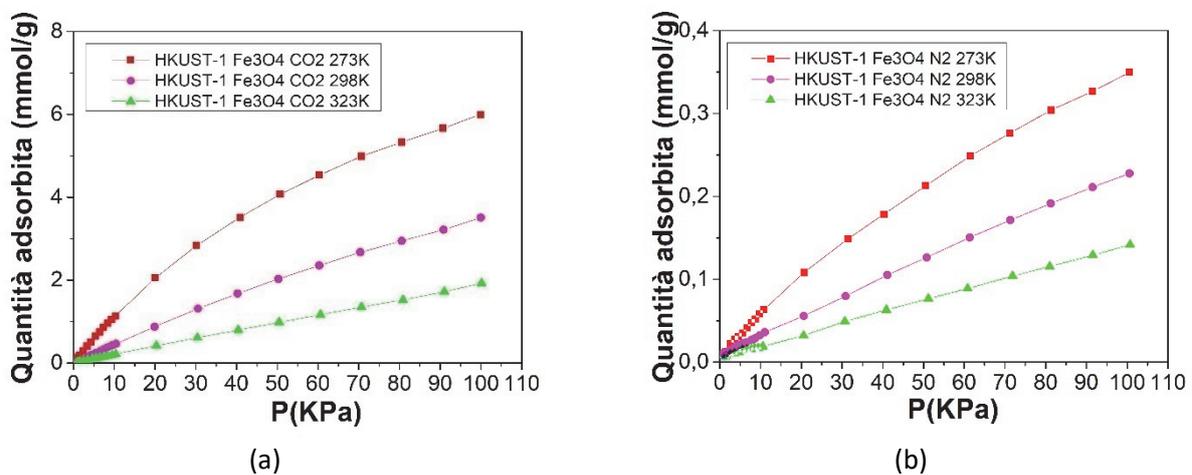


Figura 19.Quantità di CO₂(a) e N₂(b)adsorbiti a tre diverse temperature. Dalle isoterme di adsorbimento sono state calcolate le selettività come indicato nel testo.

2.3.3 Sintesi del composito HKUST-1 con Fe₃O₄ 400°C (MFC400)

Il composito preparato con le nanoparticelle di Fe₃O₄ trattate a 400°C (HKUST-1 Fe₃O₄ 400°C) è stato sviluppato utilizzando le procedure di sintesi e purificazione precedentemente descritte per il composito HKUST-1 Fe₃O₄Tq.

Di seguito è riportata la caratterizzazione chimico-fisica. Il profilo di diffrazione XRD, riportato in Figura 20 evidenzia i picchi del MOF HKUST-1 e delle nanoparticelle di magnetite.

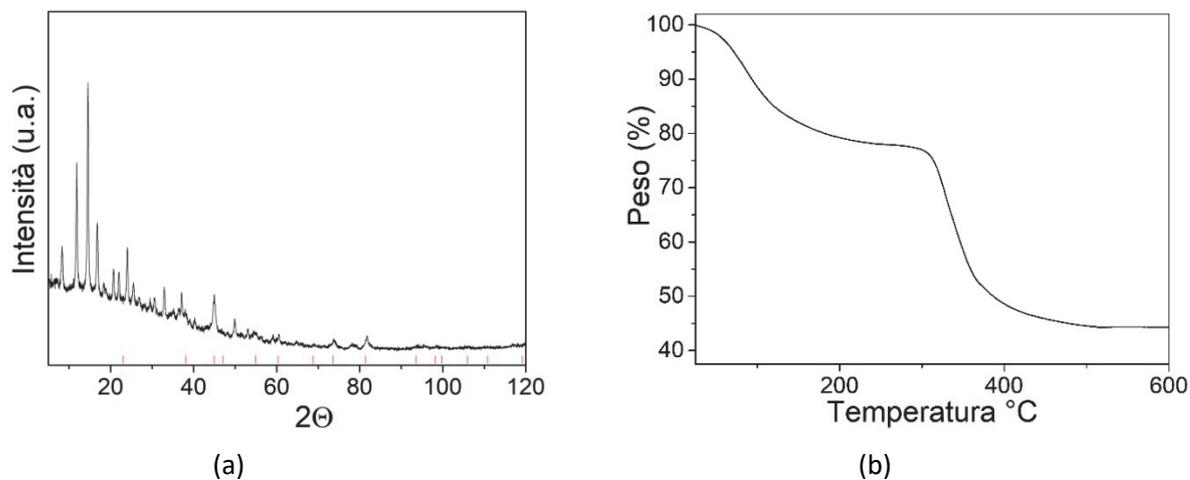


Figura 20. (a) Pattern XRD del composito HKUST-1 Fe_3O_4 400°C . Per confronto sono riportate le posizioni dei picchi aspettati per la magnetite (Fe_3O_4). In (b) il profilo termico.

Il comportamento termico (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**b) è simile al composito HKUST-1 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Tq}$ e il contenuto di organico considerando il materiale disidratato è in linea con la presenza di circa il 17wt% in peso di nanoparticelle.

L'area specifica superficiale ottenuta dall'isoterma di adsorbimento di N_2 a 77K (riportata in Figura 21) risulta pari a $870 \text{ m}^2/\text{g}$. La porosità è simile a quella del campione HKUST-1 Fe_3O_4 Tq (MFCTQ).

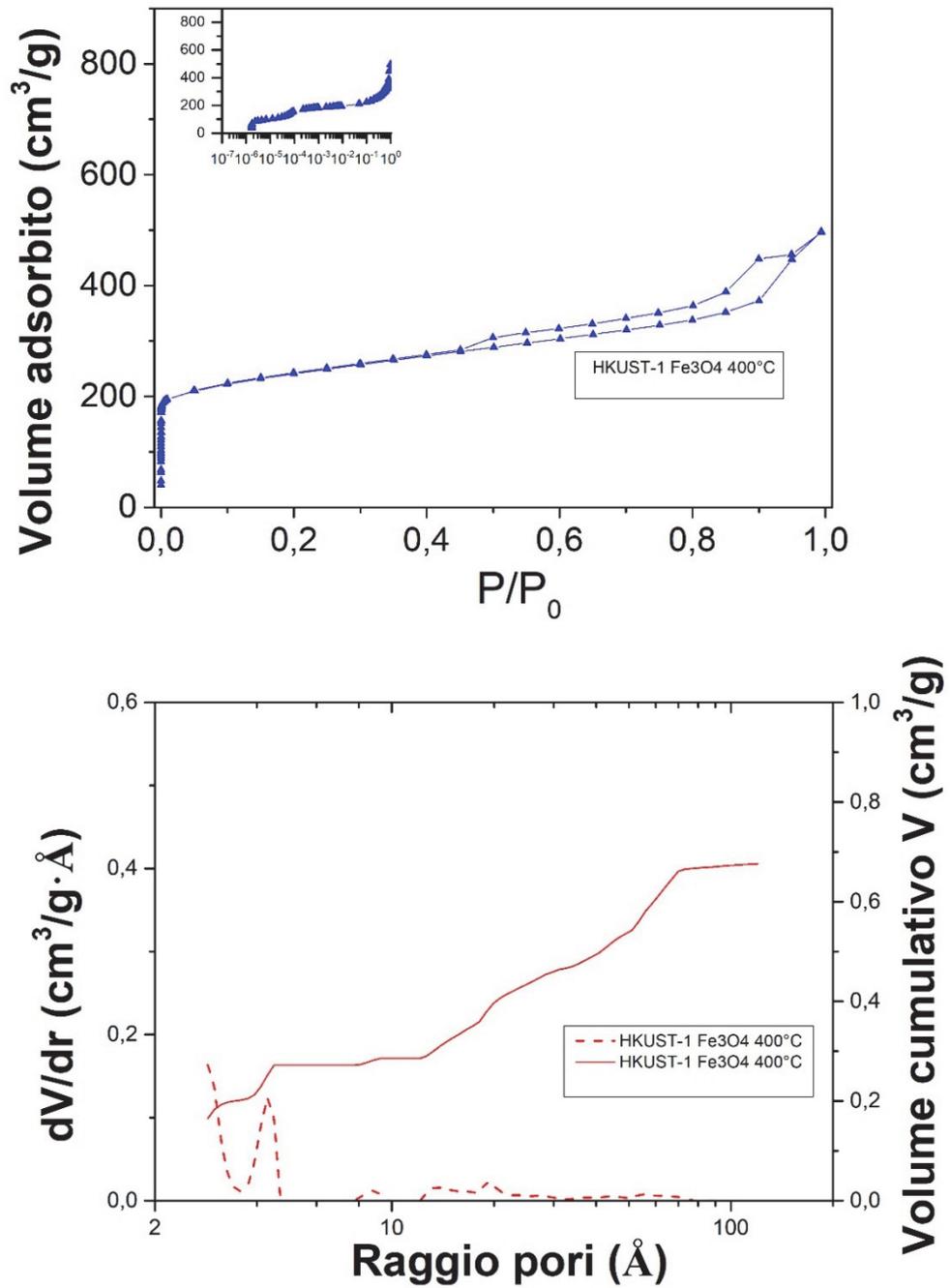


Figura 21. Isotherma di adsorbimento di N₂ a 77K del campione HKUST-1 Fe₃O₄ 400°C e distribuzione dei pori.

2.3.4 Isotherme di adsorbimento di CO₂ e N₂

In Figura 22 sono riportate le isoterme di adsorbimento di CO₂ e N₂. Le selettività calcolate da tali isoterme risultano pari a 24, 14 e 12 rispettivamente alle temperature di 273, 298 e 323 K. I valori ottenuti sono simili a quelli ottenuti per il composito MFC TQ in accordo con il fatto che i due materiali hanno proprietà chimiche e morfologiche simili.

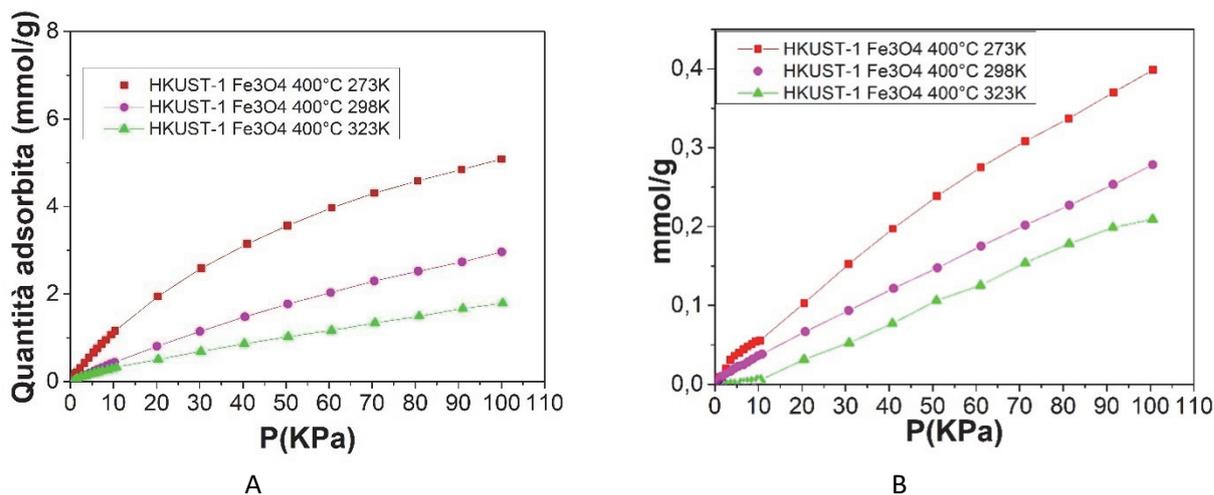


Figura 22. Quantità di CO₂(a) e N₂(b) adsorbite alle diverse temperature.

2.3.5 Sintesi del composito HKUST-1 Fe₃O₄ UNIFI (MFCUNIFI)

Il processo mecanochimico ci ha permesso di ottenere in modo facile e sostenibile nanoparticelle magnetiche utilizzabili per testare la tecnologia MISA applicata alla separazione di miscele CO₂/N₂. Tuttavia tale tecnica non permette un fine controllo della dimensione e morfologia delle nanoparticelle prodotte e poiché le proprietà magnetiche dipendono fortemente da tali parametri si è chiesto al partner UNIFI di sviluppare metodi e materiali con uno stretto controllo di dimensione e forma. UNIFI ha prodotto nanoparticelle funzionalizzate con acido trimesico che ci ha fornito per lo sviluppo del composito con il MOF. Il tipo di funzionalizzazione è stato scelto in collaborazione con ENEA e UNIROMA1 in base alle esigenze sperimentali relative ai processi applicati allo sviluppo dei compositi.

Le metodologie di sintesi sviluppate per la produzione dei compositi con le nanoparticelle magnetiche ottenute mediante sintesi mecanochimica sono state utilizzate anche per la preparazione di un composito HKUST-1 e nanoparticelle fornite dal partner di progetto UNIFI. L'approccio sperimentale utilizzato è analogo a quello descritto precedentemente.

Il materiale composito ottenuto HKUST-1 Fe₃O₄ UNIFI è stato qualificato in ENEA mediante analisi di diffrazione XRD, analisi termica e misure di adsorbimento di N₂ a 77K. E' stato quindi inviato al partner UNIFI per la caratterizzazione TEM, la caratterizzazione magnetica e per la determinazione della SAR. I risultati sono riportati nel report di UNIFI.

Lo spettro di diffrazione XRD (Figura 23) del materiale composito sintetizzato evidenzia i picchi caratteristici della componente organica (HKUST-1) e della magnetite che rispetto ai compositi descritti in precedenza mostra un profilo più stretto.

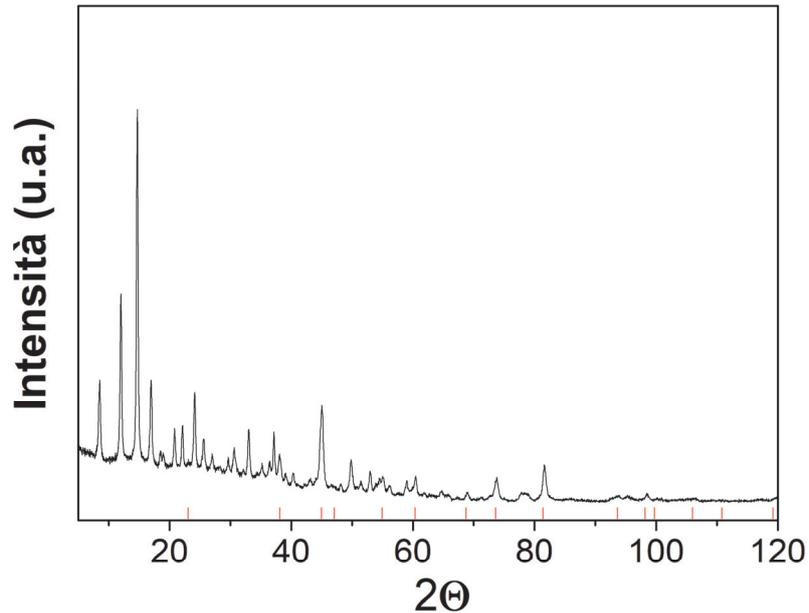


Figura 23. Diffratogramma a raggi X del composito HKUST-1 Fe₃O₄UNIFI.

Come aspettato la stabilità termica è analoga a quella ottenuta per i compositi sviluppati con la magnetite sintetizzata per via mecanochimica. Anche in questo caso le perdite in peso sono in accordo con la composizione del materiale che in forma disidratata contiene circa il 17% in peso di Fe₃O₄. Il termogramma è riportato in Figura 24.

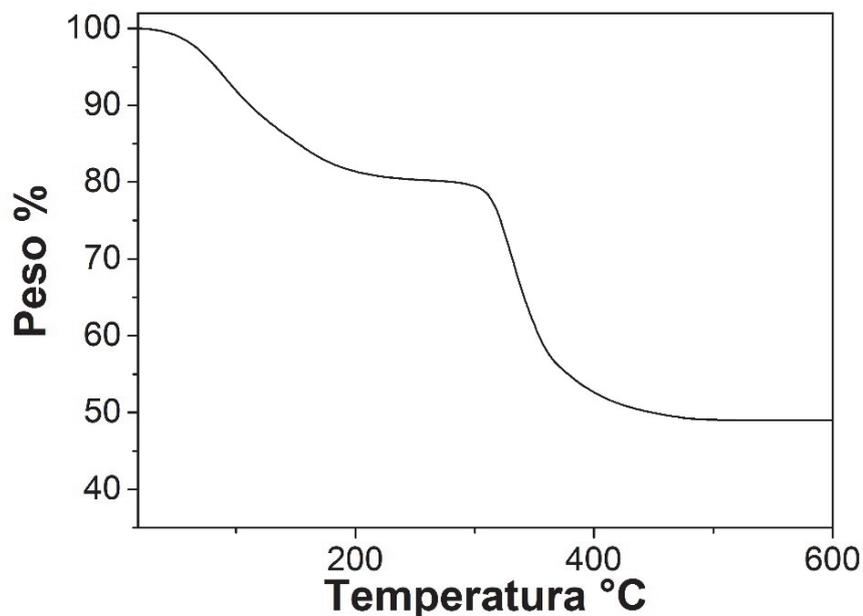


Figura 24. Analisi termogravimetrica del materiale composito HKUST-1 Fe₃O₄ UNIFI

Le misure di adsorbimento di N₂ a 77K non mostrano significative differenze rispetto agli altri compositi. Dall'isoterma di adsorbimento è stata calcolata un'area specifica superficiale pari a 960 m²/g.

In figura 25 sono riportate l'isoterma di adsorbimento N₂ a 77K e la distribuzione dei pori.

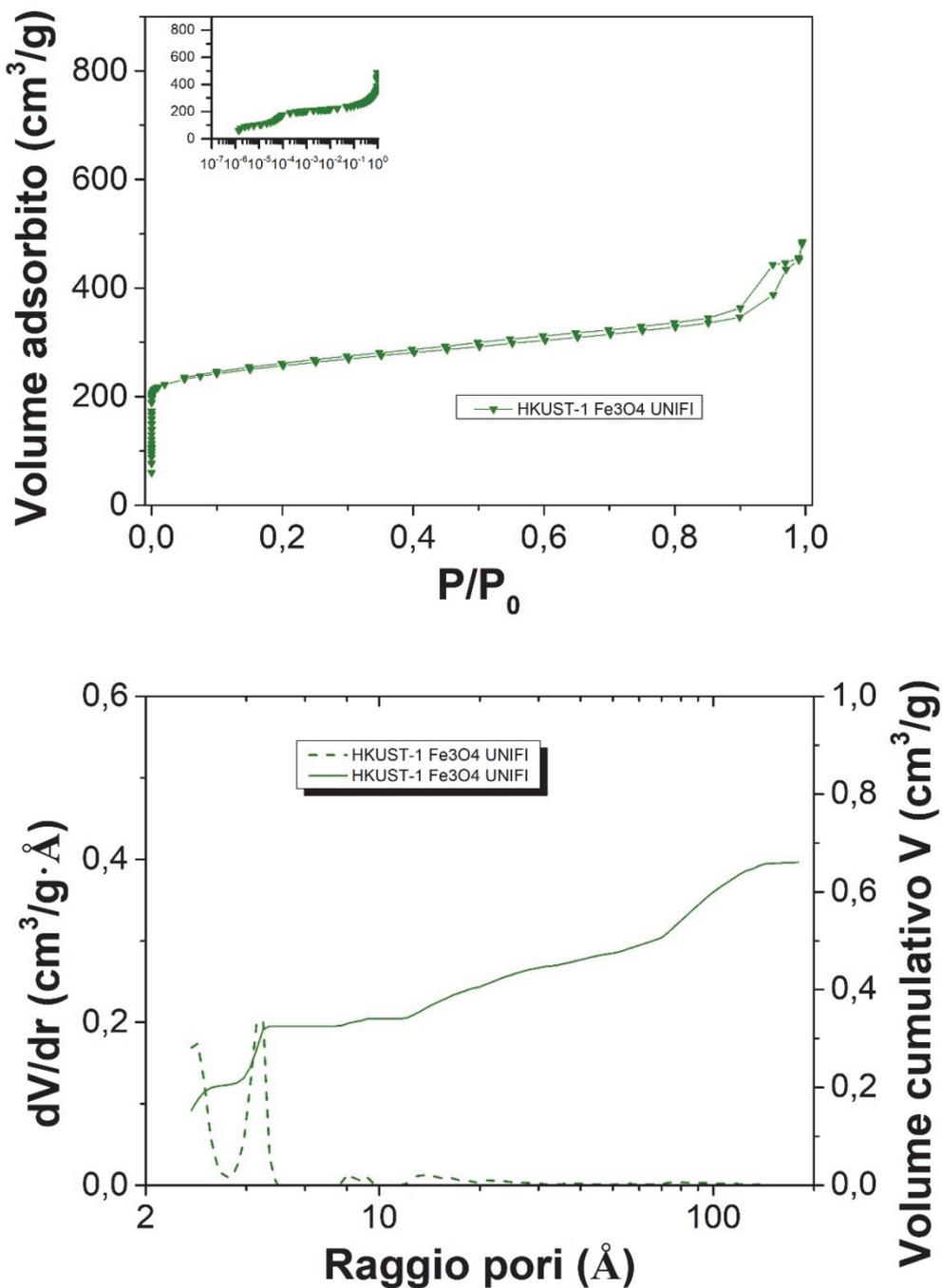


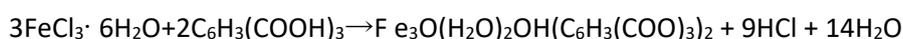
Figura 25. Isotherma di adsorbimento di N₂ a 77K del campione HKUST-1 Fe₃O₄ UNIFI (sopra) e distribuzione dei pori (sotto).

2.4 Sintesi MIL-100 (Fe)

Sulla base dei materiali selezionati durante la prima annualità è stato sintetizzato anche un altro materiale il MIL 100 (Fe) denominato Fe-BTC. Sulla base dei dati riportati in letteratura questo materiale ha una più bassa selettività CO₂/N₂ rispetto al MOF HKUST-1 ma è caratterizzato da una maggiore stabilità in acqua. E' stato pertanto sviluppato come materiale da utilizzare in alternativa al MOF HKUST-1 modificato qualora la sperimentazione del partner UNIROMA1 non dovesse portare a miglioramenti della stabilità in acqua di tale MOF.

Il MIL 100 (Fe) è un MOF a base Fe³⁺ e acido trimesico. La descrizione dettagliata del materiale è riportata nel report della prima annualità.

Per la preparazione di questo MOF sono state sperimentate tre diverse tipologie di sintesi: idrotermale, in microonde e per via mecanochimica mediante la seguente reazione:



2.4.1 Sintesi idrotermale

Nella sintesi per via idrotermale è stata utilizzata un' autoclave Parr (Figura 26). Sono stati miscelati circa 1g di cloruro di ferro esaidrato (FeCl₃·6H₂O, 97% Sigma Aldrich) e 0.52g di acido tricarbossilico (H₃BTC, 95% Sigma Aldrich) in 18 ml di acqua. La soluzione è stata agitata per 20 minuti e successivamente l'autoclave sigillata è stata portata a 130°C e mantenuta a tale temperatura per 72h. Successivamente l'autoclave è stata fatta raffreddare lentamente a temperatura ambiente e il precipitato è stato recuperato dalla soluzione come polvere arancione. Dopo essere stato portato a secco in aria a temperatura ambiente il prodotto è stato purificato in etanolo in un estrattore a ricadere di tipo soxhlet per 24 ore e successivamente lavato e centrifugato in etanolo. Il materiale è stato denominato Fe-BTC idro.



Figura 26. Reattore utilizzato per la sintesi idrotermale

2.4.2 Sintesi in microonde.

La sintesi in microonde è stata effettuata in un Monowave 400 Anton Paar con telecamera integrata e misurazione della temperatura interna mediante un termometro con sonda a rubino. Per la sintesi 1.622 g di $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97% Sigma Aldrich), e 0.840 g di H_3BTC (95% Sigma Aldrich) sono stati pesati in una vial di vetro. Ai reagenti sono stati aggiunti 5 ml di etanolo e 5 ml di acqua. La soluzione è stata portata a 150°C e mantenuta a tale temperatura per 30 minuti. Il materiale è stato recuperato mediante separazione in centrifuga, essiccato in aria a temperatura ambiente, purificato in soxhlet per 24 h in etanolo, lavato e centrifugato in etanolo per 3 volte. Infine è stato seccato in aria a temperatura ambiente. Il materiale è stato denominato Fe-BTC MW.



Figura 27. Reattore a microonde e prodotto post-sintesi.

2.4.3 Sintesi per via meccanochimica

La sintesi del MIL-100(Fe), è stata effettuata anche mediante un metodo meccanochimico. I reagenti utilizzati sono: cloruro ferrico esaidrato ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97% Sigma Aldrich), acido trimesico (H_3BTC , 95% Sigma Aldrich), in rapporto molare 3:2. Più nel dettaglio vengono pesati 1.622 g di $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0.840 g di H_3BTC ; tali quantità vengono poste nella giara insieme ad 1 ml di acqua ed 1 ml di etanolo. L'acqua e l'etanolo (EtOH assoluto, 99.9% WWR CHEMICALS) agiscono da sistemi liquidi per ottenere un *Liquid Assisted Grinding* (LAG). La sintesi viene effettuata in presenza di biglie in zirconia da 5 mm, in rapporto 5:1 peso biglie:peso polvere, protratta per 1h sotto atmosfera d'argon. Un'immagine della giara e delle biglie è riportata in Figura 28. Il materiale è stato denominato Fe-BTC BM.

Il prodotto della sintesi, di colore giallo e consistenza pastosa, viene lasciato a seccare per una notte ed il giorno successivo è sottoposto a purificazione utilizzando gli stessi metodi descritti per la sintesi idrotermale e in microonde. Il prodotto viene lasciato essiccare in aria a temperatura ambiente e recuperato.



Figura 28. Prodotto della reazione dopo 1h di milling.

2.4.4 Caratterizzazione MIL(100) Fe

In Figura 29 sono riportati gli spettri di diffrazione XRD dei materiali ottenuti con le diverse metodologie di sintesi. Rispetto al profilo calcolato (denominato nel grafico Mil-100 Fe) i campioni mostrano picchi più larghi indice di una minore cristallinità dei materiali. Il MOF preparato mediante sintesi idrotermale mostra una maggior cristallinità come è possibile vedere dalla presenza di picchi più stretti e meglio definiti. I materiali preparati mediante sintesi assistita da microonde e mediante meccanochimica hanno un pattern molto simile tra loro. In tutti e tre gli spettri non sono presenti picchi ascrivibili ad altre fasi.

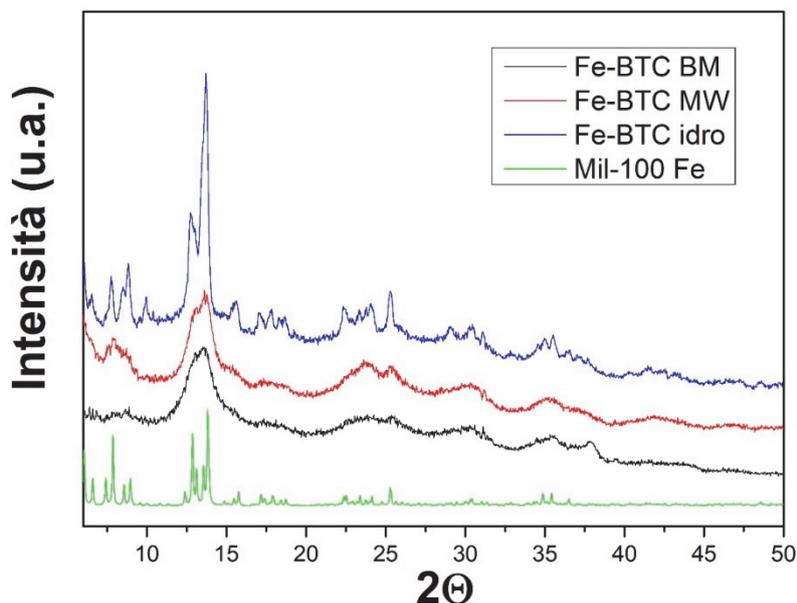


Figura 29. Diffrattogrammi XRD dei materiali ottenuti mediante le diverse metodologie di sintesi utilizzate.

Le misure di adsorbimento di N_2 a 77K hanno permesso di calcolare l'area specifica BET dei materiali che è risultata pari a $1400 \text{ m}^2/\text{g}$, $250 \text{ m}^2/\text{g}$ e $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ rispettivamente per il campione Fe-BTC idro, Fe-BTC MW e Fe-BTC BM. Il valore di area superficiale estremamente basso misurato per il campione MW è probabilmente dovuto al processo di purificazione che non è stato efficace ed andrebbe ottimizzato.

Dati i tempi decisamente minori richiesti dalla sintesi meccanochimica rispetto alla idrotermale (1h invece di 72h) si è deciso, in prima analisi, di approfondire lo studio sul materiale ottenuto mediante tale tecnica,

nonostante l'area superficiale BET sia inferiore. In Figura 30 viene riportato il termogramma del campione Fe-BTC BM. La curva mostra una prima fase di perdita in peso molto accentuata fino a 180°C; questa prima e repentina perdita, è associabile all'acqua fisisorbita superficialmente nel campione. A questa segue una seconda fase di perdita meno intensa della prima e che si protrae fino a 300°C; essa però si manifesta con un andamento della curva meno ripido rispetto alla prima fase. Tale perdita è associata all'allontanamento dell'acqua legata ai siti cationici insaturi del campione (acqua chemisorbita). Dai 300°C in poi inizia la pirolisi della porzione organica del campione. A T=600°C lo *switch* da argon ad aria, consente la completa combustione della frazione organica, con ottenimento di ematite (Fe_2O_3), prodotto identificato mediante analisi ai raggi X, qui non riportata.

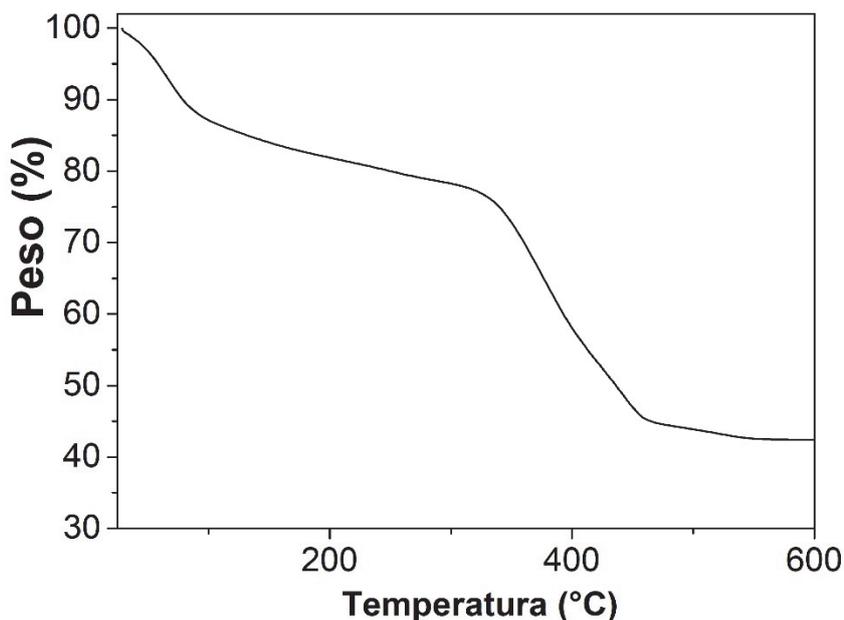


Figura 30. Analisi termo gravimetrica del campione Fe-BTC BM.

Di seguito viene riportata l'isoterma di adsorbimento di N_2 a 77K e l'analisi dei pori del materiale Fe-BTC BM. L'isoterma di adsorbimento di azoto a 77K, mostra il classico andamento dell'isoterma di I tipo, secondo la classificazione IUPAC (vedi Figura 31).

L'andamento della curva mostra come a bassi valori di P/P_0 vi sia un aumento repentino delle moli di gas adsorbite, indice del riempimento dei micropori; dopo il ginocchio si osserva una sensibile diminuzione della pendenza della curva ("plateau"), prova che il materiale non sta più adsorbendo o comunque che il fenomeno di adsorbimento risulta molto limitato.

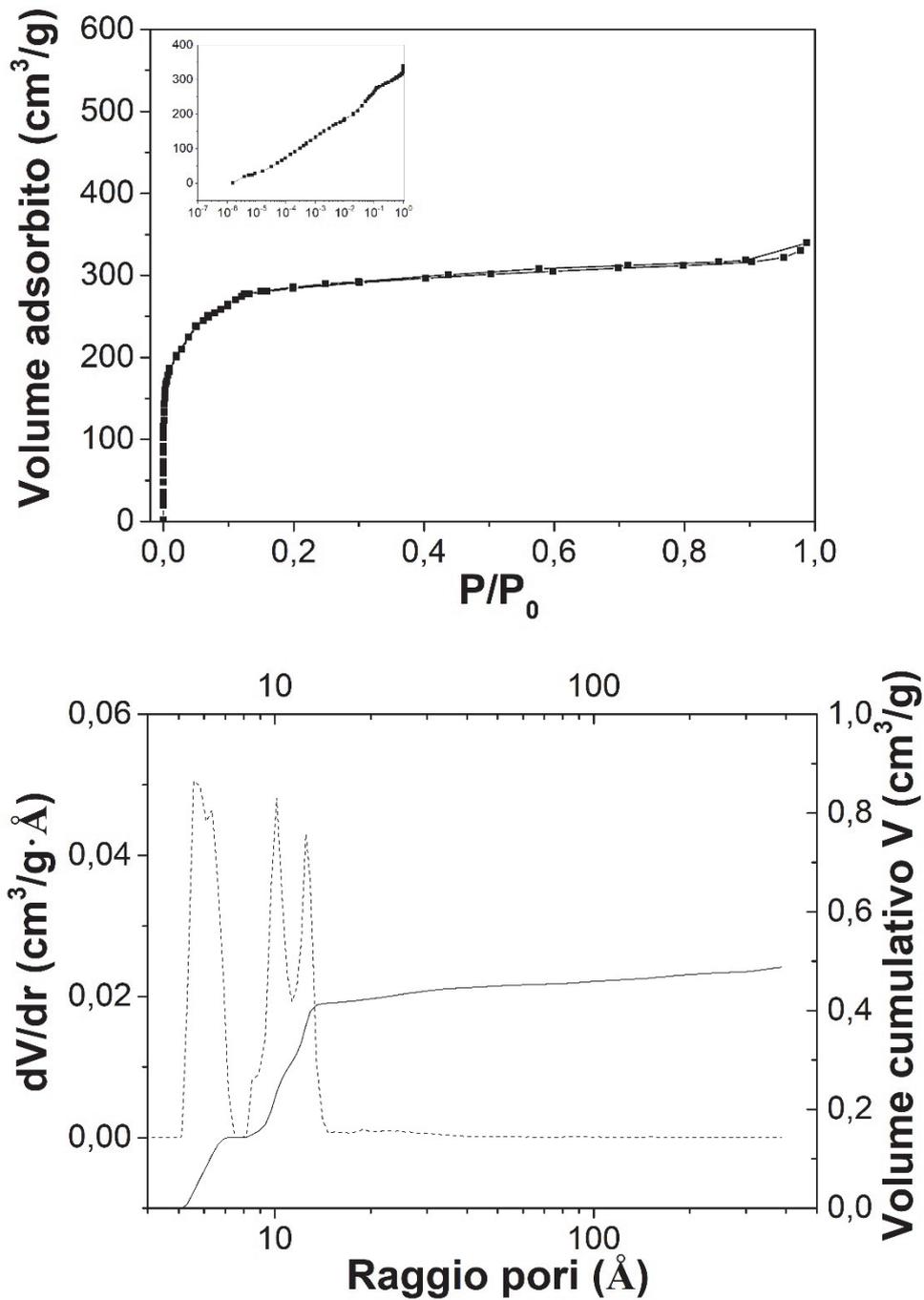


Figura 31. Isotherma di adsorbimento di N₂ a 77K del MOF Fe-BTC BM (sopra) e distribuzione dei pori(sotto).

Dalla figura si può osservare come vi sono tre tipi di porosità in accordo con quanto aspettato dalla struttura del materiale[20].

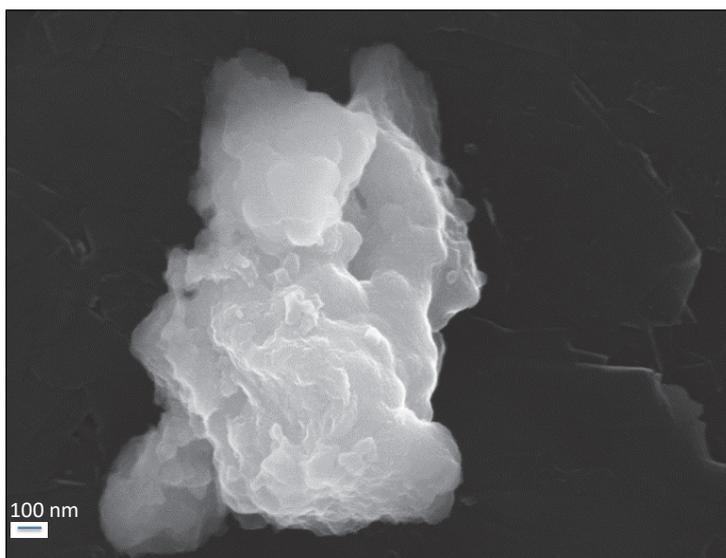


Figura 32. Immagine al SEM del campione Fe-BTC BM

Dal punto di vista morfologico, come si può vedere dalla Figura 32, il materiale si presenta con una morfologia abbastanza definita, sebbene sia molto probabile che sia costituito da un aggregato di particelle più piccole.

2.4.5 Isotherme di adsorbimento di CO₂ e N₂

Sul materiale Fe-BTC BM sono state effettuate misure di adsorbimento di CO₂ e N₂ a diverse temperature e dalle isoterme è stata calcolata la selettività CO₂/N₂ a diverse temperature.

Come aspettato la capacità di adsorbimento di CO₂ del materiale sono più basse rispetto al MOF HKUST-1.

La selettività, calcolata con la metodologia precedentemente esposta, risulta pari a 21, 12 e 9,4 rispettivamente a 273K, 298K e 323K. Le quantità adsorbite e la selettività ottenuta sono in accordo con i dati di letteratura(vedi report 2019).

In Figura 33 sono riportate le isoterme di adsorbimento di CO₂ e N₂ alle diverse temperature.

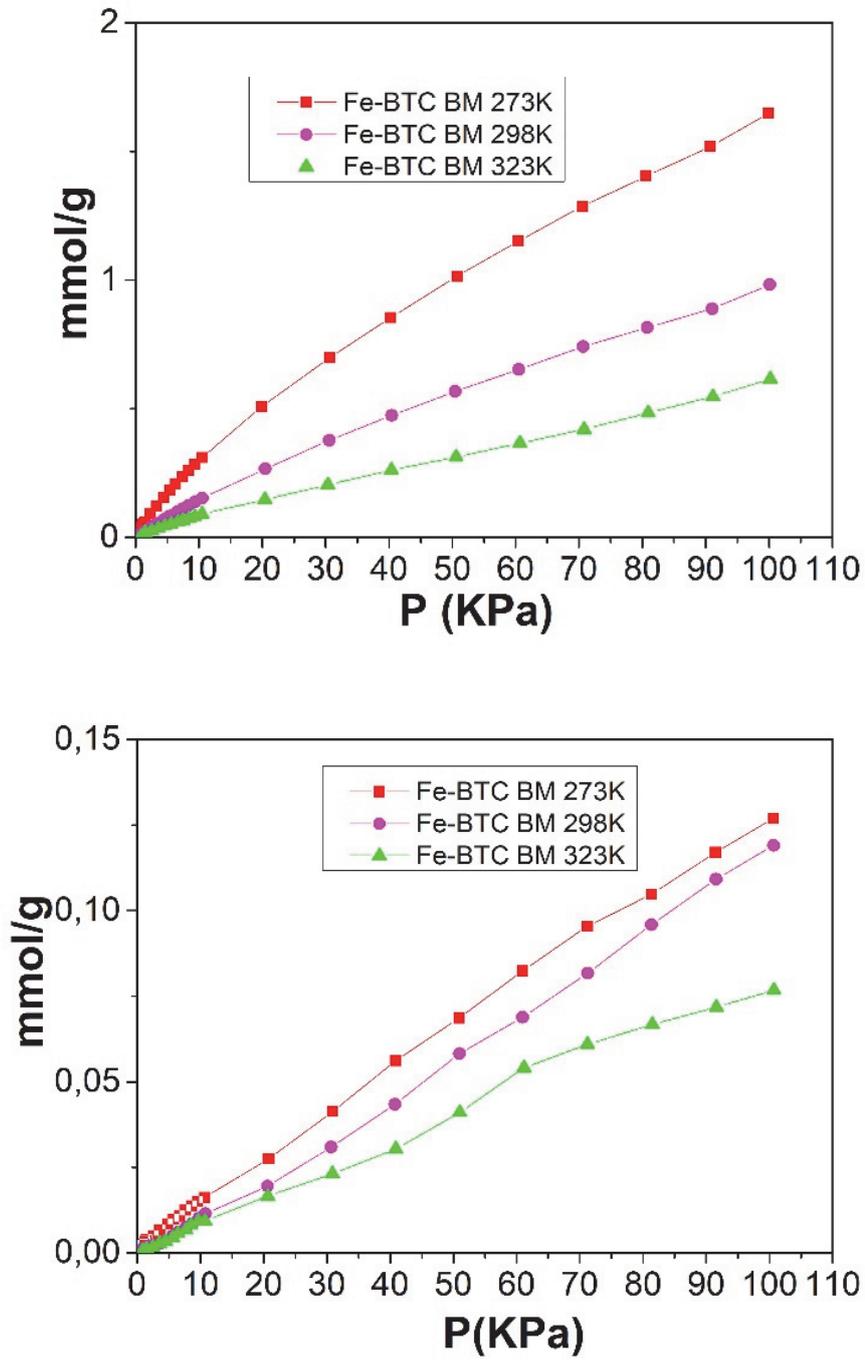


Figura 33. Isotherme di adsorbimento di CO₂ (sopra) e N₂ (sotto) alle diverse temperature.

Di seguito è riportata una tabella riassuntiva delle proprietà di adsorbimento dei MOF e dei composti preparati.

Tabella 1. Proprietà dei MOF e composti magnetici (MFC) sintetizzati

Campione	Area Specifica BET (m ² /g)	Capacità di Adsorbimento CO ₂ P=0.15 (cm ³ /g)	Capacità di Adsorbimento N ₂ P=0.75 (cm ³ /g)	Selettività	Temperatura (K)
HKUST-S (2019)	1900±60	ND	ND	ND	ND
HKUST-1BM	1800±90	65,7	8,5	39	273
		28,6	5	28	298
		15	2,9	26	323
HKUST-1 Fe₃O₄ (MFCTQ)	830±40	35,9	6,5	28	273
		15,3	4	19	298
		7	2,4	15	323
HKUST-1 Fe₃O₄ 400 (MFC400)	870±40	34,7	7,1	24	273
		13,9	4,8	14	298
		9	3,7	12	323
HKUST-1 Fe₃O₄ UNIFI (MFCUNIFI)	960±50	ND	ND	ND	ND
Fe-BTC idro	1400±70	ND	ND	ND	ND
Fe-BTC MW	250±10	ND	ND	ND	ND
Fe-BTC BM	1100±50	9,4	2,2	21	273
		4,7	1,9	12	298
		2,7	1,4	9,4	323

Come si evince dalla tabella i materiali selezionati sulla base dello studio della prima annualità sono stati prodotti sperimentando diverse tecniche di sintesi. Questo ha permesso di individuare il processo più conveniente per l'ottenimento di materiali aventi proprietà adeguate allo scopo applicativo. I processi mecanochimici sviluppati hanno permesso di produrre i materiali con le aspettate proprietà funzionali in tempi brevi, a bassa temperatura, con minime quantità di solvente risultando molto promettenti per un futuro scale-up.

2.5 Caratterizzazione materiali sintetizzati da UNIROMA1.

Alcuni campioni sintetizzati da UNIROMA1 sono stati inviati ad ENEA per essere caratterizzati e messi a confronto con i materiali autoprodotti. Si tratta di MOF derivati da HKUST-1 le cui modifiche rispetto al modello iniziale sono state ideate per migliorarne la stabilità in presenza di acqua. La descrizione dettagliata dei materiali selezionati e il rationale dietro le modifiche proposte è riportata nel report di UNIROMA1 insieme alla metodologia di sintesi. Qui di seguito vengono elencate le composizioni:

1. Sintesi 0: HKUST-1 contenente al posto del linker acido trimesico il 20% in moli di un linker funzionalizzato ovvero l'acido 5-amminoisoftalico (AIA). In Figura 34 è riportata la struttura chimica dei due *linker*.

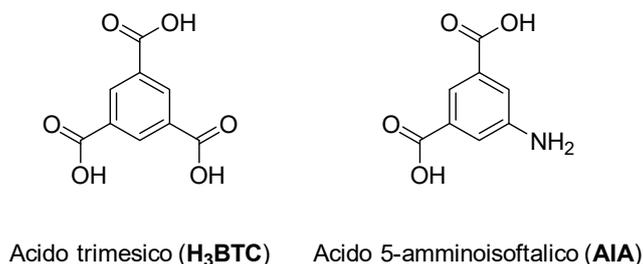


Figura 34. Struttura chimica dell'acido trimesico (H₃BTC) e acido 5-amminoisoftalico (AIA).

2. Sintesi 10: materiale avente la stessa composizione del materiale Sintesi 0 ottenuto in diverse condizioni di sintesi volte a diminuire l'impatto ambientale dei solventi utilizzati.

3. UniSaM-1: HKUST-1 contenente al posto del *linker* acido trimesico il 20% in moli di un *linker* AIA funzionalizzato ovvero acido 5-(prop-2-in-1-ilammino)isoftalico la cui struttura è descritta in Figura 35.

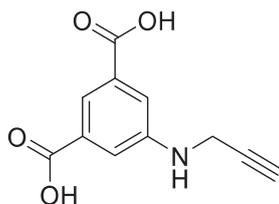


Figura 35. Struttura dell'acido 5-(prop-2-in-1-ilammino)isoftalico.

I materiali forniti da Uniroma1 sono stati sottoposti ad analisi termica per verificare che mantengano le proprietà termiche adeguate al loro utilizzo nell'applicazione proposta. Di seguito sono riportati i relativi termogrammi.

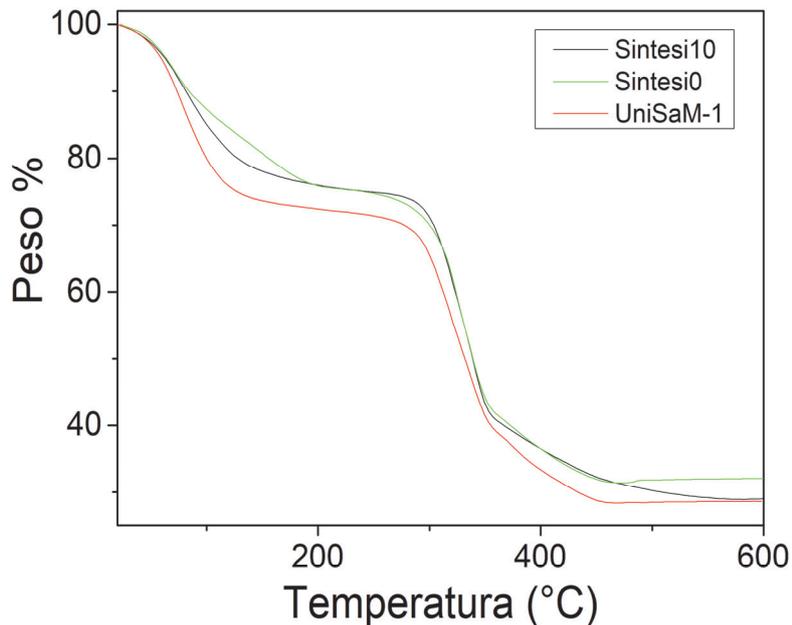
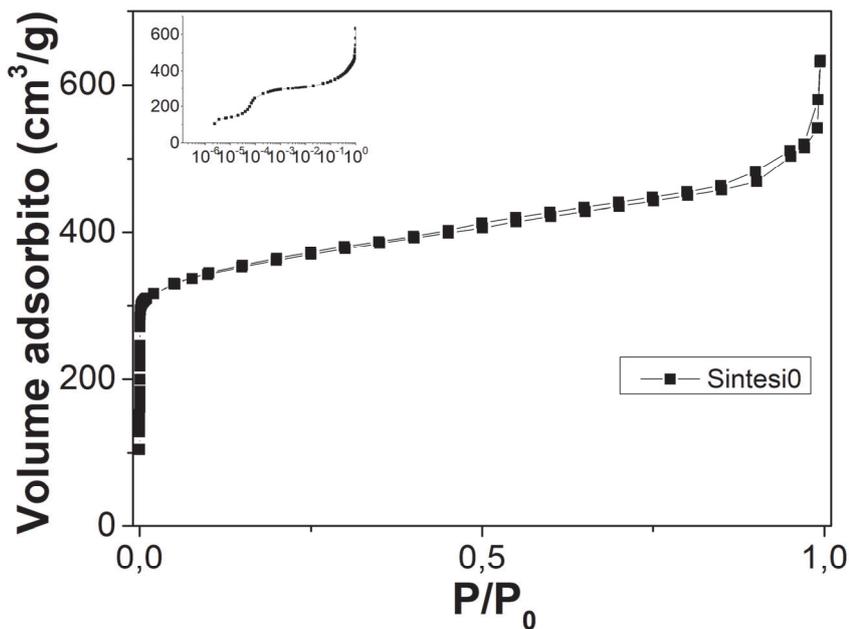


Figura 36. Analisi termica sui campioni di HKUST-1 funzionalizzati prodotti da UNIROMA1.

Dai termogrammi si può vedere come i campioni conservano la stabilità del HKUST-1 non evidenziando degradazione del reticolo fino a circa 280°C. Anche in questo caso il rilascio di acqua e solventi residui di reazione è completo intorno ai 200°C.

Su tali materiali è stata effettuata anche la determinazione dell'area specifica superficiale BET calcolata dalle isoterme di adsorbimento riportate a titolo di esempio per i campioni Sintesi0 e UniSaM-1.



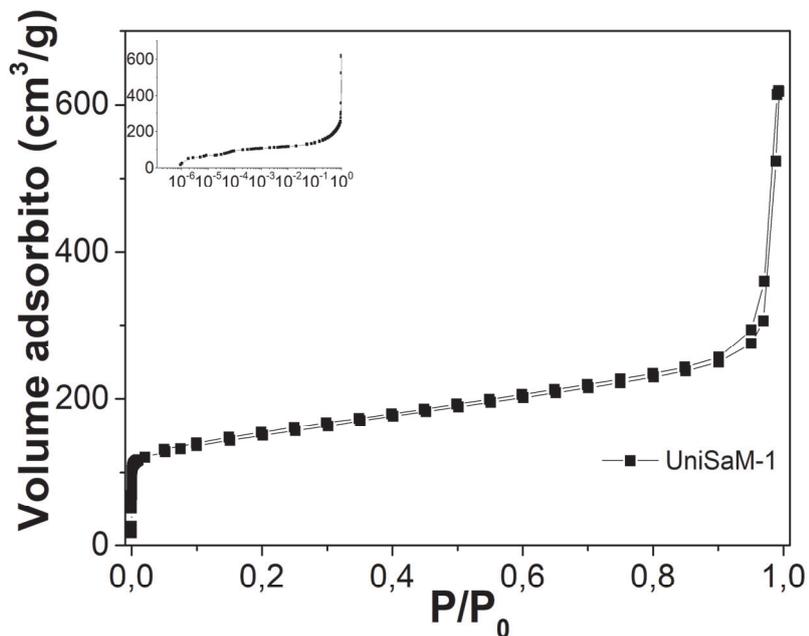


Figura 37. Isotherme di adsorbimento di N₂ a 77K per i campioni Sintesi 0 e UniSaM-1.

I valori di area specifica superficiale BET per i campioni analizzati sono riportati in Tabella 2. I materiali funzionalizzati mostrano una diminuzione dell'area specifica superficiale rispetto ai valori aspettati per il MOF HKUST-1. Ciò è dovuto alle difettosità reticolari che si vengono a creare in seguito alla sostituzione parziale con AIA del *linker* organico e ancor di più all'utilizzo del *linker* funzionalizzato.

Tabella 2. Superficie specifica misurata con metodologia BET dei campioni prodotti da Uniroma1

Campione	Area BET (m ² /g)
Sintesi 0	1360
Sintesi 10	725
UniSaM-1	535

Sui campioni ritenuti più interessanti dal punto di vista delle loro proprietà chimico-fisiche è stata effettuata anche un'analisi della porosità. Di seguito sono riportate le distribuzioni dei pori calcolate mediante metodo DFT.

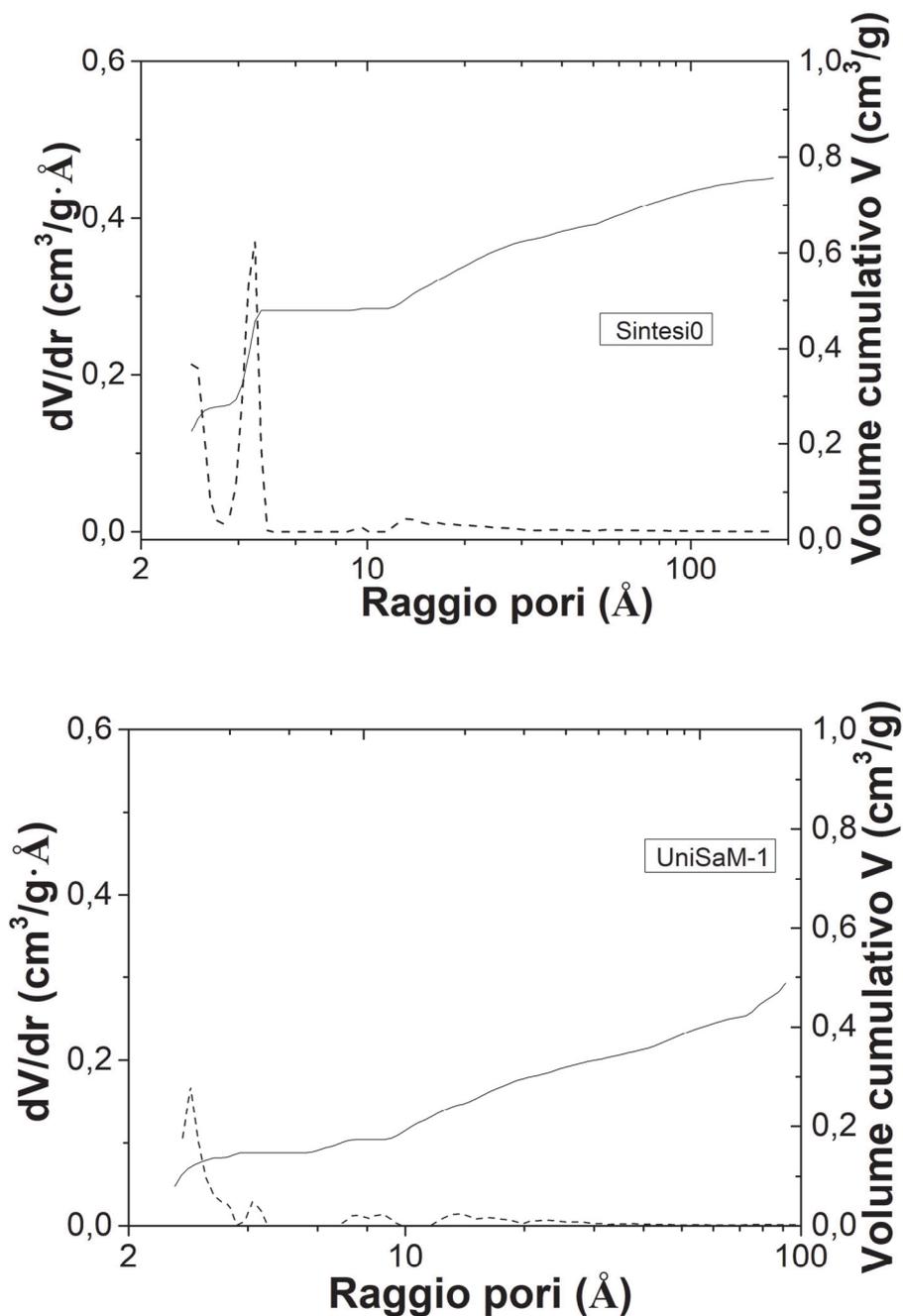


Figura 38. Distribuzione dei pori relativa ai campioni Sintesi0 e UniSaM-1

Dal punto di vista della distribuzione delle porosità il campione Sintesi0 non mostra sostanziali differenze rispetto al MOF HKUST-1. Il campione UniSaM-1 mostra invece un profilo di distribuzione che è indice di un materiale con diversa strutturazione rispetto al MOF HKUST-1. In particolare, le misure sembrano indicare come la regolarità della struttura sia perturbata in particolare per quanto riguarda i canali microporosi (picco di porosità a circa 0.4 nm di raggio), suggerendo che l'introduzione di un linker sostituito possa interferire con la struttura cristallina locale inibendo la permeazione del gas adsorbente.

I risultati sono condivisi con i partner di UNIROMA1 che in feedback apportano le necessarie modifiche per ottenere i materiali più adeguati alla realizzazione dei compositi.

I campioni più promettenti in termini di area specifica superficiale e proprietà strutturali saranno sottoposti alle prove funzionali di adsorbimento di CO₂ e N₂.

L'attività di caratterizzazione è ancora in corso per altri materiali forniti.

3 Misure di adsorbimento della CO₂ in flusso e rigenerazione dei materiali compositi mediante induzione

Generalmente in letteratura vengono riportati i valori di capacità di adsorbimento della CO₂ all'equilibrio per i diversi materiali sorbenti. Questi dati sono indispensabili per la selezione dei materiali più idonei e promettenti allo scopo e sono stati utilizzati (report 2019) nello scegliere i MOF HKUST-1 e Mil100 (Fe) quale materiale sorbente per la separazione della CO₂ in miscele post combustione.

In questo lavoro sperimentale i materiali sorbenti sono stati testati anche in in condizione di flusso attraverso misure di breakthrough utilizzando l'apparato sperimentale e la procedura descritti qui di seguito. Le prove di desorbimento sono state effettuate riscaldando il materiale composito mediante induzione (MISA) e mediante riscaldamento esterno (TSA).

3.1 Apparato sperimentale

Le curve di *breakthrough* per i materiali preparati sono state effettuate all'interno di un reattore a letto fisso in forma di tubo a U in vetro (vedi Figura 39). Il medesimo reattore è stato utilizzato sia per gli esperimenti con desorbimento in forno sia per gli esperimenti con desorbimento mediante induzione al fine di favorire un confronto il più possibile accurato tra le due metodologie di riscaldamento.

Inizialmente sono state eseguite delle prove caricando il materiale in forma di polvere all'interno del tubo (Figura 39a). Il letto sorbente è costituito da circa 250mg di materiale composito in forma di polvere impaccata all'interno di un tubo di pyrex (diametro interno 4mm) per una lunghezza di circa 40mm. Successivamente si è preferito utilizzare il materiale impaccato in forma di granuli, dimensioni 0.5-1mm, per ridurre le perdite di carico utilizzando un tubo con diametro 10mm (Figura 39b). In questo modo è stato possibile anche caricare nel reattore una maggior quantità (0.5g) di materiale attivo. Il materiale è adagiato su di un fritto, anch'esso in quarzo, posizionato nel ramo del reattore avente diametro interno di 1cm. L'utilizzo del secondo porta campioni permette anche di riscaldare convenzionalmente il campione utilizzando la fornace in dotazione allo strumento, cosa che non è possibile con l'altro porta campioni in quanto il materiale fuoriesce dall'area riscaldata.



Figura 39. Immagine dei reattori in vetro utilizzati per le misure di adsorbimento/desorbimento in flusso caricati con polvere di materiale composito magnetico (MFC) (a) o granuli (b). Il materiale è adagiato su di un fritto in vetro.

I reattori sono posizionati all'interno dello strumento Autochem2920-Micromeritics mediante il quale è possibile inviare miscele di gas (He-CO_2) a flussi controllati e registrare la concentrazione della miscela in uscita dal reattore. Qui vengono eseguiti sia il *degas* dei materiali compositi prima del loro utilizzo che lo studio dei processi di adsorbimento/desorbimento. Per riscaldare i materiali compositi mediante induzione magnetica lo strumento è stato modificato smontando il forno e sostituendo alcune componenti interne in metallo con componenti in teflon appositamente costruite allo scopo. Per riscaldare i campioni mediante induzione è stato utilizzato il forno AMBRELL EasyHeat 2.4. Questo è ideato in modo da avere l'unità di lavoro (spira induttrice) separata dall'alimentatore. In questo modo è stato possibile collocare agilmente la spira intorno al reattore, come è possibile vedere in Figura 40. Il *set-up* sperimentale comprende in questo caso anche un sensore di temperatura a fibra ottica con intervallo di misura -40°C - 250°C (Opsens Solutionsensore Tf) immerso nel letto ed utilizzato per la lettura delle temperature raggiunte sulla superficie del campione riscaldato.

In Figura 40. è possibile vedere l'induttore collocato concentricamente intorno al reattore in quarzo all'interno del quale è posto il letto fisso di materiale sorbente. Il flusso di gas entra nel reattore dal ramo destro del tubo, dove è visibile anche un componente dello strumento TPR realizzato appositamente in teflon per effettuare queste misure.



Figura 40. Induttore posizionato intorno al reattore in vetro contenente il letto di materiale attivo ed il sensore di temperatura.

Dal punto di vista della limitazione dei costi è importante che la generazione di calore sia indotta in condizioni di campo magnetico e frequenze moderate. L'induttore utilizzato in questa sperimentazione è costituito da otto spire per un'altezza di 4.5 cm e lavora ad una frequenza di 190KHz. In Figura 41 è riportata la risposta caratteristica della spira. La potenza necessaria alla generazione del campo magnetico sarà considerata "conveniente" (e quindi utile ai fini dello sviluppo di un sistema ad elevata efficienza energetica) nel tratto lineare della curva, ossia quando il consumo di potenza varia linearmente con l'ampiezza del campo magnetico generato.

La definizione di un apparato sperimentale efficiente energeticamente non può essere fatta a priori giacché l'efficacia del trasferimento di energia è imprescindibile dalle caratteristiche del materiale utilizzato, ossia di come esso interagisce con il campo magnetico generato dall'induttore. Durante questa sperimentazione abbiamo sviluppato materiali molto performanti ed altri meno, è comunque da tenere in mente che nel bilancio finale bisognerà mirare ad un'ottimizzazione complessiva del sistema materiale/induttore.

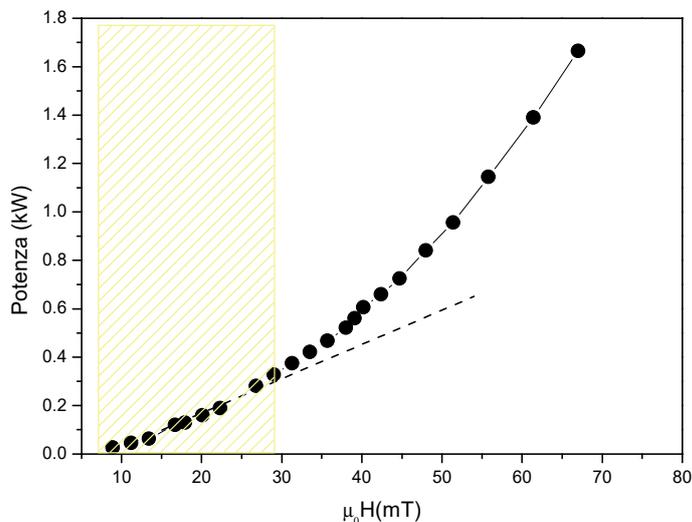


Figura 41. Caratterizzazione dell’induttore utilizzato in questa campagna sperimentale (mostrato nella figura precedente). In figura è evidenziato l’intervallo di utilizzo efficiente della spira, ossia l’intervallo in cui la relazione fra ampiezza di campo magnetico generato e potenza consumata per la generazione è lineare.

3.2 Adsorbimento in flusso: misure di breakthrough

Gli esperimenti di breakthrough costituiscono una modalità relativamente semplice di valutare sperimentalmente la prestazione dei materiali selezionati nelle separazioni di miscele di gas. In una configurazione tipica la miscela di gas viene fatta fluire attraverso un campione e si misura in tempo reale la composizione del flusso di gas in uscita, solitamente mediante gascromatografia o spettrometria di massa. Nel *set-up* utilizzato per questi esperimenti, si è deciso di sfruttare allo scopo un detector a termoconduttività preventivamente tarato. Per ottimizzare la risposta del detector gli esperimenti sono stati eseguiti su di una miscela He/CO₂ in quanto la diversa conducibilità termica di questi gas permette di avere una misura della quantità di CO₂ adsorbita e desorbita molto accurata.

Quando si invia la miscela sul letto sorbente, prima che il letto del materiale si saturi con gas adsorbito, la composizione a valle sarà costituita solo da Elio puro a causa della sua affinità per la superficie della struttura praticamente nulla. Quando il letto sarà saturo di CO₂ la composizione della miscela in uscita va, più o meno lentamente, a corrispondere con quella della miscela in ingresso. La velocità con cui si satura il letto sorbente dipende dalla quantità di sorbente utilizzato nel reattore, dal flusso totale del gas, dalla concentrazione di CO₂ in miscela e dalla temperatura alla quale è tenuto il letto.

Il campione dopo degas in elio a 180°C viene attraversato da una miscela di gas He/CO₂ il cui flusso totale viene mantenuto a 50ml/min. Le misure sono state eseguite con pressione parziale di CO₂ al 16%, al 30% e al 50%. La CO₂ in miscela viene adsorbita dal letto sorbente fino a saturazione di quest’ultimo.

In Figura 42 riportiamo le misure di *breakthrough* effettuate sul materiale composito MFC400 effettuate alla temperatura di 35°C. Le curve sono state normalizzate rispetto alla concentrazione in ingresso di anidride carbonica per permettere un confronto.

Figura 42. Curva di *breakthrough* per il campione MFC400 a tre diverse concentrazioni di CO₂ nel flusso. C₀=16%,30% e 50%vol.; flusso totale in ingresso =3NI h⁻¹.T=28°C. Peso della polvere~0.5g.

La curva "*baseline*" è necessaria per tener conto del volume morto del reattore, cioè del tempo che il gas impiega ad arrivare al detector. Dal grafico qui riportato è evidente come all'aumentare della concentrazione di CO₂ nel gas il letto è saturato più velocemente. Analogo comportamento è stato osservato con il campione MFCTQ. Per entrambi i composti la quantità di anidride carbonica adsorbita è in linea con i dati misurati nelle isoterme, tenendo conto della temperatura differente dell'esperimento in flusso.

Sottraendo alle curve il valore della baseline è possibile ottenere la curva di adsorbimento riportata nel grafico seguente per la concentrazione di CO₂ in miscela pari al 16%.

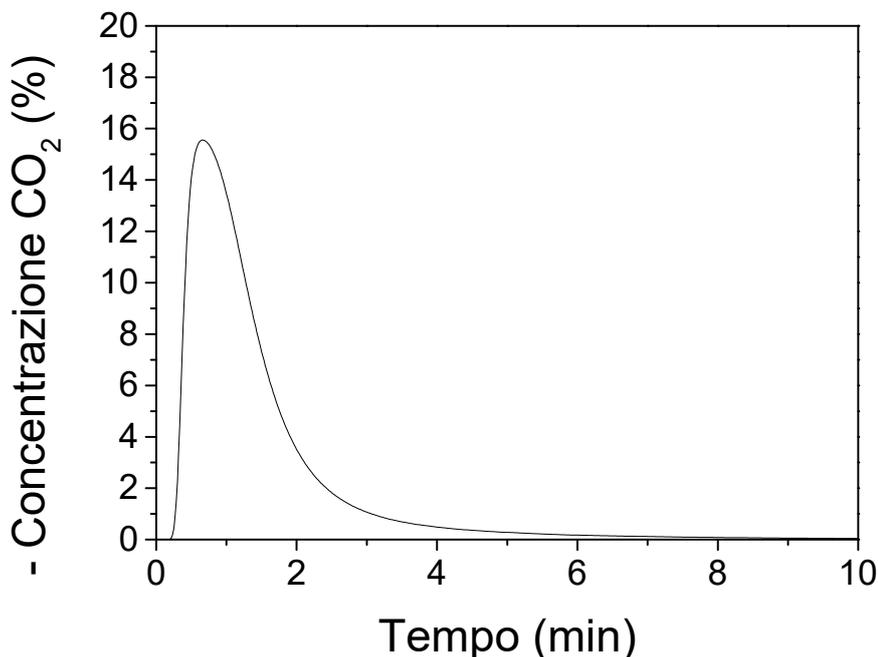


Figura 43. Curva di adsorbimento differenziale calcolata a partire dalla misura di *breakthrough* per il campione MFC400. Concentrazione della CO₂ in miscela 16%.

Nelle condizioni sperimentali indicate gran parte dell'adsorbimento (95%) si esaurisce nei primi tre minuti circa ma arriva a completezza intorno ai 10-15minuti. E' probabile che per il rimanente tempo il fattore limitante sia la diffusione della CO₂ nella porosità piu' interna.

3.3 Rigenerazione del letto sorbente

In qualsiasi processo di separazione per adsorbimento, il materiale sorbente deve essere rigenerato dopo ogni ciclo di adsorbimento. La rigenerazione di un solido adsorbente è tipicamente realizzata mediante *Temperature Swing Adsorption* (TSA), *Pressure Swing Adsorption* (PSA), *Vacuum Swing Adsorption* (VSA) o una combinazione di questi processi.

Come è noto la *Temperature Swing Adsorption* (TSA), così come praticata, presenta diversi svantaggi. Ad esempio, nei processi TSA riscaldati direttamente, un fluido caldo viene tipicamente fatto fluire attraverso il letto di adsorbimento per aumentare la temperatura dell'adsorbente. Maggiore è l'aumento di temperatura, più fluido è necessario. Le impurità desorbite finiscono così per essere disperse in un grande volume di fluido riscaldante e la grande quantità di calore che viene utilizzata per aumentare la temperatura dell'adsorbente spesso non è recuperabile. Infine, la rigenerazione occasionale e graduale dà luogo a variazioni di concentrazione e flusso nelle apparecchiature a valle che possono essere difficili da gestire in un impianto di processo altrimenti stazionario. Nei sistemi TSA a riscaldamento indiretto, il calore può essere fornito con uno scambiatore di calore evitando la diluizione del prodotto con un gas di spurgo riscaldato. Tuttavia, la gestione del calore e la natura ciclica dei processi TSA riscaldati indirettamente presentano spesso difficoltà. La tecnologia MISA si propone di superare alcuni di questi svantaggi fornendo, grazie a "nano riscaldatori" immersi nel materiale sorbente, calore direttamente nel luogo in cui è necessario e innescando un rapido rilascio delle molecole di gas adsorbite.

3.3.1 Riscaldamento del letto sorbente mediante induzione

Tutti i materiali compositi hanno mostrato capacità di adsorbimento confrontabile, ad indicare che a parità di quantità di materiale magnetico non si osserva un'influenza apprezzabile sulla capacità sorbente del composito, indipendente quindi dalle dimensioni e dispersioni delle nanoparticelle. Il MOF sintetizzato per *ball milling* cresce inglobando il materiale magnetico preservando una buona capacità di adsorbire la CO₂ nelle condizioni sperimentali di processo.

Al contrario, il processo di desorbimento del materiale è fortemente influenzato dalle proprietà magnetiche delle nanoparticelle le quali rispondono in modo molto diverso allo stimolo del campo magnetico esterno.

Una delle caratterizzazioni funzionali di grande interesse ai fini del possibile utilizzo dei materiali sviluppati nella tecnologia MISA è la misura dell'abilità che hanno nel dissipare energia quando immersi nel campo magnetico. Il parametro di interesse viene definito SAR (Specific Adsorption Rate) o SPL (Specific Power Loss) ed indica quanta energia viene assorbita o dissipata nel tempo dal materiale nelle condizioni di campo nelle quali viene eseguita la misura (intensità e frequenza). Queste misure sono state eseguite presso i laboratori UNIFI ed il risultato è consultabile nel loro report. Un'idea della capacità dissipativa ci è fornita in alternativa da misure di temperatura registrate in funzione del campo. Riportiamo la misura della temperatura misurata nel letto sorbente riscaldando in flusso di He i materiali compositi mediante induzione. Come è possibile vedere in Figura 44 il materiale composito cresciuto sulla magnetite "tal quale" e' quello che dissipa peggio l'energia associata al campo magnetico. La temperatura misurata in funzione del campo magnetico applicato cresce molto debolmente a spese di un notevole consumo di energia (siamo fuori dalla curva di linearità campo/potenza dell'induttore riportata in Figura 41). Il composito realizzato con la magnetite ottenuta dopo calcinazione a 400°C mostra un deciso miglioramento delle sue proprietà di dissipazione. A 24.5mT (campo generato da una corrente di 110A nel solenoide) la temperatura raggiunta dal materiale è di 93°C contrariamente ai 70°C misurati per il composito MFCTQ. Inoltre è possibile vedere come sfruttando meglio il campo magnetico generato, grazie ad un riempimento maggiore del volume del solenoide, a parità di campo si misurano temperature superiori anche di 50°C. Questo aspetto non e' ancora stato studiato in dettaglio ma le prove sperimentali preliminari riportate lasciano presagire che ci siano notevoli margini di miglioramento legati ad un'ottimizzazione del caricamento del materiale nel reattore. L'utilizzo di un reattore di dimensioni maggiore, in via di sviluppo nella realizzazione di un dispositivo scala banco promette di migliorare l'efficienza di dissipazione, sia grazie ad un più completo adsorbimento da parte del materiale magnetico dell'energia generata, sia perché andranno a diminuire le perdite di calore grazie ad una minore dispersione. Il materiale sviluppato utilizzando la magnetite prodotta da UNIFI mostra proprietà di riscaldamento ancora migliori come visibile nella figura seguente.

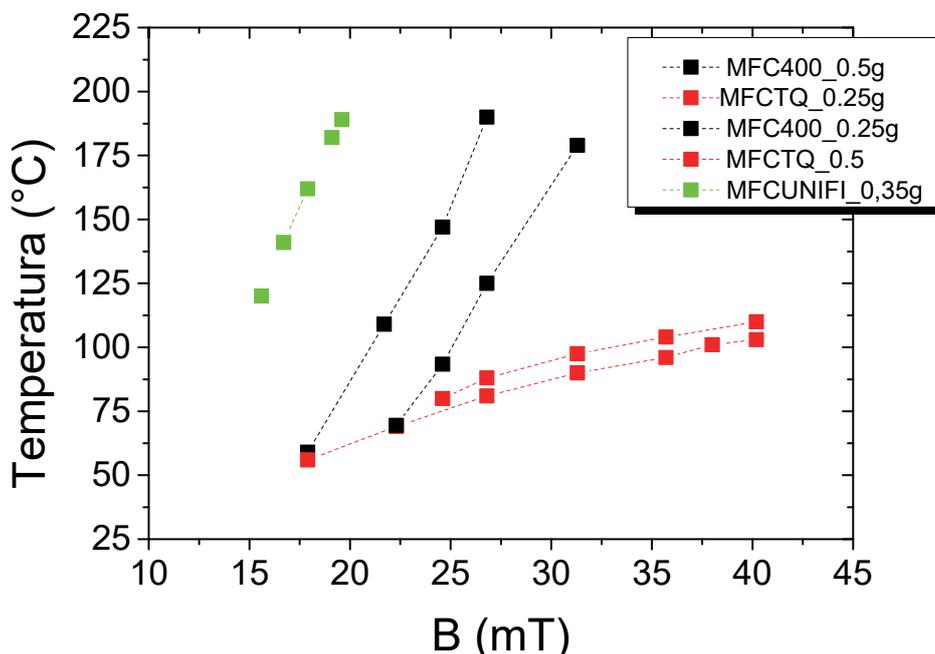


Figura 44. Andamento della temperatura misurata sul letto sorbente costituito dai tre diversi materiali composti in funzione della densità di flusso magnetico applicato. Flusso di gas He 50ml/min.

Qui di seguito riportiamo dei cicli consecutivi di adsorbimento/desorbimento in funzione della temperatura del letto sorbente ed un esperimento esemplificativo dei vantaggi potenziali dell’applicazione della tecnologia MISA alla rigenerazione dei letti sorbenti.

Il letto sorbente è formato da polvere di composito MFC400. L’esperimento consiste in una misura di *breakthrough* seguita da due cicli di adsorbimento/desorbimento alla concentrazione fissa di CO₂ (15%). In questa prova si è voluto verificare la rigenerabilità del materiale e quindi la possibilità di eseguire dei cicli consecutivi.

La misura eseguita su di un letto costituito da polvere prevede i seguenti *step*:

1. La polvere del composito di HKUST-1 e magnetite 400 viene degassata a 180°C in Elio per 8 ore per eliminare il solvente residuo dal processo di sintesi e l’umidità adsorbita sulla superficie del MOF. Tale passaggio è eseguito su tutti i materiali una sola volta, nel momento del loro primo utilizzo e non è necessario ripeterla ulteriormente.
2. Al tempo *t* viene inviato al reattore un flusso di 50ml/min con CO₂ in concentrazione al 15% fino a saturazione completa del letto sorbente (*misura di breakthrough*). La temperatura di adsorbimento non è controllata, è quella ambientale ed è misurata.
3. L’induttore viene alimentato per 6 minuti con corrente di 110A (~25mT), campo magnetico necessario al raggiungimento di 150°C con questo tipo di materiale.
4. Interruzione dell’alimentazione e raffreddamento naturale del letto, circa 15 minuti. Durante questa fase il materiale adsorbe nuovamente anidride carbonica.
5. Ripetizione degli *step* 3 e 4.

Figura 45. Curva di *breakthrough* seguita da due cicli di desorbimento/adsorbimento. Flusso totale 50ml/min. In rosso la temperatura registrata all'interno del letto sorbente.

Osservando la Figura 45 si può notare come durante la misura di *breakthrough*, quando il letto sorbente è istantaneamente esposto alla miscela con CO₂ al 15%, la temperatura del letto sorbente aumenta naturalmente, essendo la reazione di adsorbimento un processo esotermico. Quando viene fornita potenza all'induttore la polvere di composito raggiunge rapidamente i 150°C. Durante il riscaldamento del composito magnetico l'anidride carbonica adsorbita nella fase di *breakthrough* desorbe (nel grafico visibile come picco verso l'alto) e la sua concentrazione nella miscela in uscita dal reattore cresce. Una volta spento il campo magnetico il letto si raffredda naturalmente e l'anidride carbonica sempre presente nella miscela inviata al reattore viene adsorbita dal letto sorbente (picco rivolto verso il basso). L'integrale dei picchi fornisce la quantità di CO₂ adsorbita e desorbita pari a circa 15 cc/g materiale.

Il processo è completamente reversibile, mantenendo fissa la concentrazione di gas nella miscela il campione adsorbe e rilascia la CO₂ in funzione della temperatura del letto.

Utilizzando lo stesso materiale la tecnologia MISA è messa a confronto con un riscaldamento tradizionale. L'esperimento prevede che a seguito dell'adsorbimento in *breakthrough*, il letto sorbente sia sottoposto a riscaldamento fino al raggiungimento della temperatura di 150°C e si attenda il tempo necessario al desorbimento completo della CO₂ adsorbita. La temperatura del letto viene costantemente monitorata mediante sensore ottico immerso all'interno della polvere.

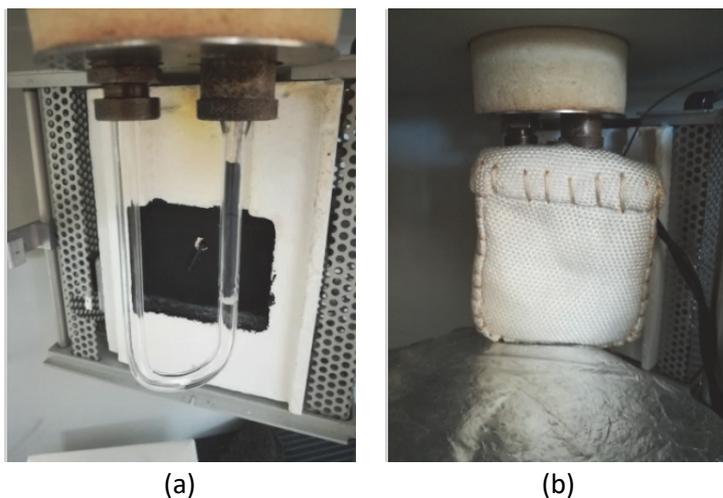


Figura 46. Immagine del letto sorbente. (a) La polvere di composto posizionata all'interno di un tubo a U. (b) Per scaldare il letto in modo convenzionale viene utilizzato un sacchetto scaldante. La temperatura è misurata mediante due termocoppie, una fibra ottica immersa nel letto sorbente e una termocoppia esterna al reattore.

Nella Figura 47 sono riportati i profili di temperatura e di concentrazione della CO₂ registrati durante il processo di rigenerazione MISA (rosso) e TSA con riscaldamento dall'esterno (nero). Per quest'ultima riportiamo sia la temperatura misurata all'esterno del reattore (misurata con una termocoppia inserita nel sacchetto scaldante) che quella misurata all'interno del letto catalitico.

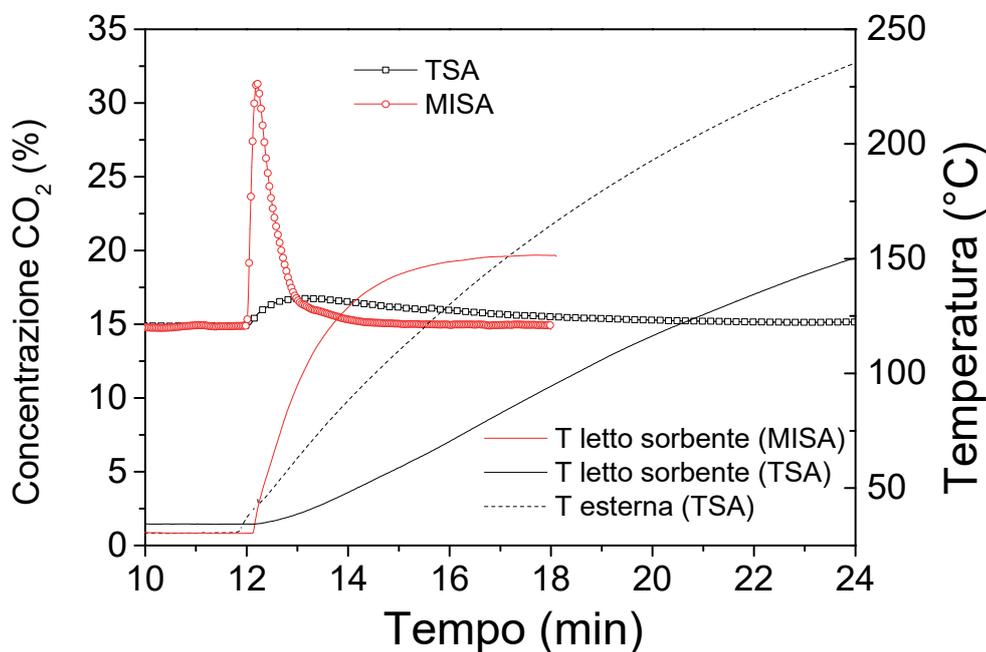


Figura 47. Rigenerazione del letto sorbente mediante tecnologia MISA e mediante riscaldamento tradizionale dall'esterno.

A parità di anidride carbonica adsorbita la rigenerazione mediante MISA è completa in 5 minuti con il 90% della CO₂ recuperata già dopo 2 minuti. Il processo di rigenerazione tradizionale, limitato dal trasferimento di calore dalla sorgente al materiale, ben evidenziato dalle due temperature misurate, dura circa 10 minuti. E' inoltre chiaro che la notevole differenza di temperatura (circa 100°) fra mezzo riscaldante e letto sorbente sia fonte di notevoli sprechi di energia.

3.3.2 Effetto del campo magnetico sulla rigenerazione del letto sorbente: il composito MFC400

I materiali compositi preparati sono stati caratterizzati, in aggiunta alla capacità di adsorbimento in flusso mediante misure di breakthrough, per quanto concerne la rigenerabilità, in particolare in funzione del campo magnetico applicato.

In Figura 48 sono riportate le curve di desorbimento a diversi campi magnetici misurate per il campione sviluppato MFC400. In legenda sono indicate le temperature finali raggiunte dal campione nelle condizioni sperimentali utilizzate. Nel grafico (b) sono riportati i profili di temperatura, misurati all'interno del letto sorbente, in funzione del tempo, che mostrano la velocità con cui il campione viene scaldato mediante induzione magnetica. I desorbimenti sono stati eseguiti mantenendo costante il flusso di gas, sono quindi dei desorbimenti contro la pressione parziale di CO₂ al 16%.

(a)

(b)

Figura 48: (a) Curve di desorbimento dell'anidride carbonica in funzione del campo magnetico applicato. I picchi sono riportati come aumento della concentrazione di anidride carbonica nel flusso durante l'applicazione del campo magnetico. In (b) i corrispondenti profili di temperatura del letto sorbente in funzione del campo applicato. Flusso totale 50ml/min. Peso del campione ~0.5g.

Dall'osservazione dei grafici è evidente come la velocità con cui il gas desorbe e la quantità desorbita dipendono dal campo magnetico applicato. Per meglio evidenziare la capacità e la velocità di rigenerazione alcune delle curve di Figura 48a sono riportate nella loro forma integrale nel grafico seguente.

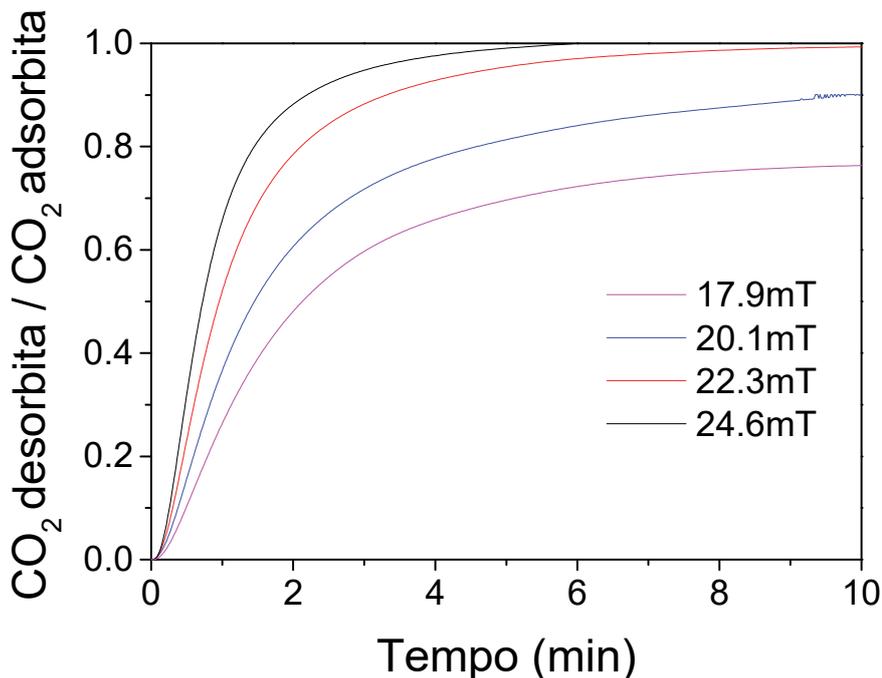


Figura 49. Velocità di rigenerazione del letto sorbente a diversi campi magnetici applicati.

La Figura 49 mostra che per alcuni valori di campo magnetico applicato il materiale non è completamente rigenerabile in quanto le temperature raggiunte non sono sufficienti a liberare del tutto il letto sorbente dal gas adsorbito durante la misura di *breakthrough*. Al tempo stesso è chiaro che maggiore è il campo magnetico applicato più veloce sarà il riscaldamento del materiale e quindi la velocità di desorbimento.

L'integrale delle curve riportate in Figura 48a fornisce la quantità di CO₂ desorbita dal campione nelle condizioni sperimentali di temperatura e pressione parziale di CO₂. Qui di seguito riportiamo tali valori per il campione MFC400. E' interessante notare come il campione sia interamente rigenerabile solo oltre una certa temperatura, in queste condizioni sperimentali circa 130°C. Alla temperatura di 110°C la percentuale di CO₂ desorbita è del 94.5% mentre a 90°C del 90%.

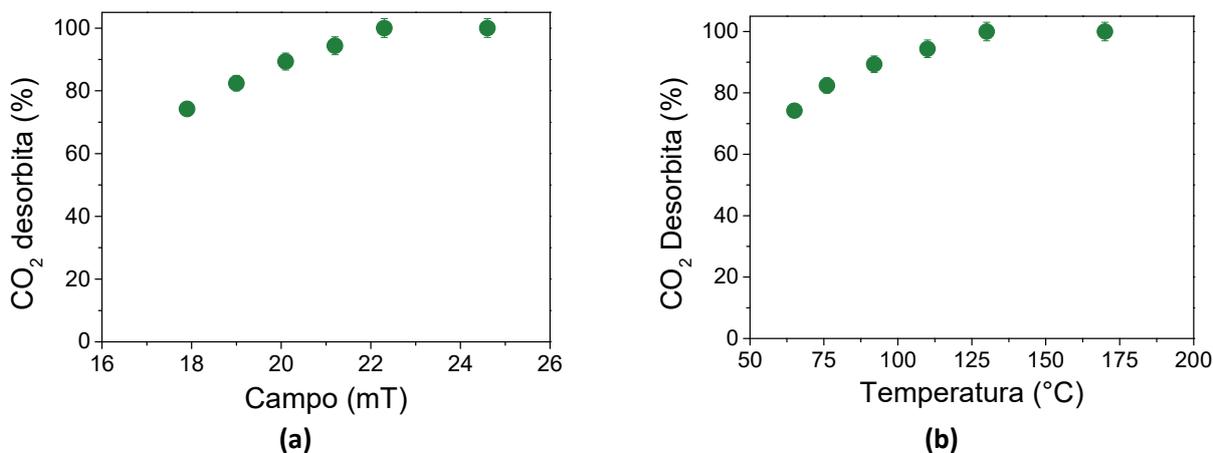


Figura 50. (a) Quantità di CO₂ desorbita dopo gli esperimenti di breakthrough (T_{ads}=28°C) in funzione del campo magnetico applicato. (b) Quantità di CO₂ desorbita in funzione della temperatura raggiunta dal letto sorbente quando riscaldato mediante induzione.

3.3.3 Alcune considerazioni sull'ottimizzazione del processo di rigenerazione

Come visto nel precedente paragrafo, il materiale composito sviluppato contiene una quantità di nanoparticelle magnetiche sufficiente a far desorbire la CO₂ accumulata durante le misure di breakthrough. In particolare il materiale composito è stato sintetizzato utilizzando tre differenti tipi di magnetite, due sviluppate in ENEA utilizzando il processo sostenibile del ball-milling in assenza di solvente ed una fornita dall'Università di Firenze. I materiali magnetici (sia le nanoparticelle di magnetite che i compositi con il MOF) sono stati caratterizzati nelle loro proprietà fisiche all'Università di Firenze, ed una trattazione completa è riportata nel rapporto UNIFI.

La figura seguente mostra la rigenerabilità dei materiali compositi preparati in funzione del campo magnetico.

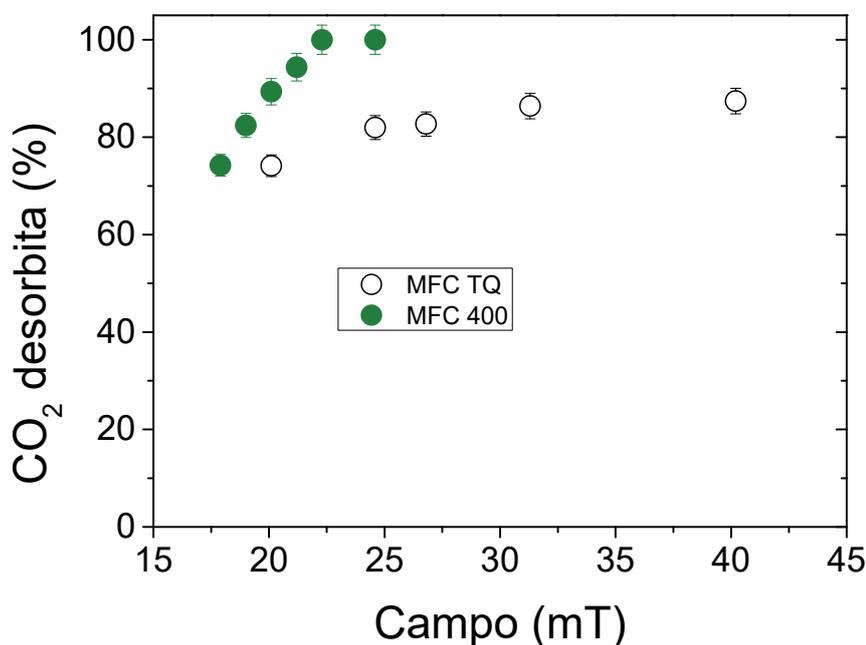


Figura 51. Desorbimento della CO₂ in condizioni di flusso in funzione del campo magnetico applicato.

Il composito realizzato con magnetite TQ nelle condizioni sperimentali riportate non è rigenerabile al 100% nonostante siano stati applicati campi magnetici elevati, pertanto non si configura come particolarmente promettente. Il composito realizzato utilizzando la magnetite trattata a 400°C al contrario è rigenerabile al 100%. La differenza più significativa fra i due compositi è nell'energia necessaria a desorbire la CO₂ accumulata, decisamente minore nel caso del composito MFC400. Questo risultato era prevedibile sulla base delle misure sperimentali di riscaldamento riportate in Figura 44.

Nella figura successiva gli stessi dati di desorbimento sono riportati in funzione della temperatura raggiunta dal materiale. Questa figura è una conferma del fatto che la capacità sorbente del MOF non è particolarmente influenzata dal tipo di magnetite che andiamo a caricare nel materiale e che il processo di desorbimento segue un andamento simile in funzione della temperatura per i due compositi preparati. Da un punto di vista di efficienza di processo però il comportamento dei materiali sviluppati è differente: il composito preparato con la magnetite tal quale è decisamente meno promettente per la minore abilità della magnetite sintetizzata di dissipare energia. Sulla base dei dati riportati in Figura 44 ci si aspetta che il materiale composito preparato utilizzando la magnetite sintetizzata da UNIFI sia ancora più promettente. Le capacità sorbente ed il comportamento in flusso per questo composito saranno riportate nel report previsto nella prossima annualità.

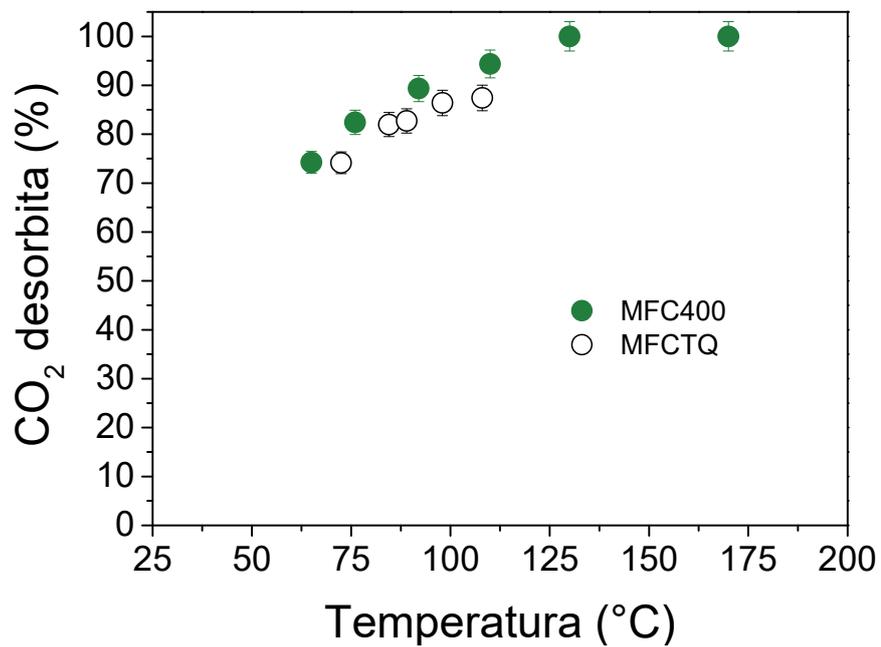


Figura 52. Quantità di CO₂ desorbita dai materiali compositi in condizioni di flusso in funzione della temperatura raggiunta nel letto sorbente.

4 Conclusioni

Durante l'annualità è stata proseguita l'attività di sintesi di uno dei materiali selezionati, nel corso del primo anno di attività, come più promettenti per l'applicazione proposta il MOF HKUST-1. Al fine di trovare un metodo di sintesi sostenibile dal punto di vista economico, è stato sperimentato un innovativo processo meccanochimico che ha dato ottimi risultati in termini di semplicità del metodo e qualità del materiale prodotto. Il materiale è stato caratterizzato nelle proprietà chimico-fisiche e funzionali ed è stato candidato insieme alla metodologia di sintesi allo sviluppo di compositi magnetici con nanoparticelle di Fe_3O_4 anch'esse ottenute mediante processo meccanochimico. I compositi ottenuti hanno permesso di dimostrare la fattibilità della tecnologia MISA. Il processo meccanochimico sviluppato è stato utilizzato anche per lo sviluppo di compositi con nanoparticelle di Fe_3O_4 ottenute con metodi di sintesi per via liquida dal partner progettuale UNIFI. Il materiale preparato, che dato il miglior controllo morfologico delle nanoparticelle, potrebbe garantire un miglioramento delle proprietà del composito, è in fase di caratterizzazione funzionale.

Diverse metodologie di sintesi sono state sperimentate anche per ottenere un altro MOF selezionato durante la prima annualità: il MOF Fe-BTC. Questo MOF mostra minori capacità di adsorbimento di CO_2 e minore selettività CO_2/N_2 rispetto al MOF HKUST-1 ma migliore stabilità in acqua. Pertanto potrebbe essere un materiale alternativo ai MOF HKUST-1 funzionalizzati prodotti da UNIROMA1 e che ENEA sta caratterizzando nelle proprietà termiche e morfologiche.

I risultati ottenuti permetteranno di sviluppare un materiale composito ottimizzato da utilizzare per una valutazione dell'efficienza della tecnologia proposta. Tale valutazione verrà eseguita sulla base della capacità di accumulo del materiale sviluppato nei confronti del gas da separare e dell'energia necessaria alla sua rigenerazione. Verrà inoltre valutata l'efficienza di conversione dell'energia. L'implementazione del materiale in un dispositivo dimostratore scala banco permetterà di esaminare le problematiche tipiche dello scale-up di dispositivi prestando particolare attenzione alle variazioni di campo applicato associate al riempimento dell'induttore e i carichi termici ottenuti.

5 Riferimenti bibliografici

- 1 M. M. Sadiq, H. Li, A. J. Hill, P. Falcaro, M. R. Hill, K. Suzuki, "Magnetic Induction Swing Adsorption: An Energy Efficient Route to Porous Adsorbent Regeneration", *Chemistry of Materials* 28 (2016), 6219-6226.
- 2 H. Li, M. R. Hill, "Low-Energy CO_2 Release from Metal-Organic Frameworks Triggered by External Stimuli", *Accounts of Chemical Research* 50 (2017), 778-786.
- 3 M. M. Sadiq, K. Konstas, P. Falcaro, A. J. Hill, K. Suzuki, M. R. Hill, "Engineered Porous Nanocomposites That Deliver Remarkably Low Carbon Capture Energy Costs", *Cell Reports Physical Science* 1 (2020), 100070.
- 4 X. Qian, F. Sun, J. Sun, H. Wu, F. Xiao, X. Wua, G. Zhu, "Imparting surface hydrophobicity", *Nanoscale* 9 (2017), 2003-2008
- 5 K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, "Improved synthesis, stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ", *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2004), 81-88
- 6 Z. Wang, L. Ge, M. Li, R. Lin, H. Wang, Z. Zhu, "Oriented growth of copper-based MOF for acetylene storage", *Chemical Engineering Journal* 357 (2019), 320-327
- 7 A. Vishnyakov, P.I. Ravikovitch, A. V. Neimark, M. Bülow, Q.M. Wang, "Nanopore Structure and Sorption Properties of Cu-BTC Metal-Organic Framework", *Nano Lett.* 3 (2003), 713-718.
- 8 K. S Walton, R. Q Snurr. "Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks", *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007), 8552-6.
- 9 E. Youn-Sang Bae, O. Yazaydin, R. Q. Snurr. "Evaluation of the BET method for determining surface areas of MOFs and zeolites that contain ultra-micropores", *Langmuir*, 26, 8 (2010), 5475-83.

-
- 10 N. A. Seaton, J. Walton, N. Quirke, "A new method for the determination of the pore-size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements", *Carbon*, 27 (1989), 853–861 .
 - 11 K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T-H Bae, J. R. Lon " Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks" *Chem. rev.* 112 (2012), 724-781.
 - 12 S. Ye, X. Jiang, L-W. Ruan, B. Liu, Y-M. Wang, J-F. Zhu, L-G. Qiu, "Post-combustion CO₂ capture with the HKUST-1 and MIL-101(Cr) metal–organicframeworks: Adsorption, separation and regeneration investigations", *Microporous and Mesoporous Materials*" 179 (2013) 191-197.
 - 13 J. Jia, Y. Wang, Y. Feng, G. Hu, J. Lin, Y. Huang, Y. Zhang, Z. Liu, C. Tang, C. Yu, "Hierarchically Porous Boron Nitride/HKUST-1 Hybrid Materials: Synthesis, CO₂ Adsorption Capacity, and CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ Selectivity", *Ind. Eng. Chem. Res.* 60, (2021) 2463–2471.
 - 14 C. Altintas, G. Avci, H. Daglar, A. Nematı, V. Azar, S. Velioglu, I. Erucar, S. Keskin "Database for CO₂ Separation Performances of MOFs Based on Computational Materials Screening", *Appl. Mater. Interfaces*, 10 (2018) 17257–17268.
 - 15 A. L. Patterson "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination" *Phys. Rev.* 56 (1939) 978.
 - 16 C. Scarfiello, M. Bellusci, L. Pilloni, D. Pietrogiacomı, A. La Barbera, F. Varsano, "Supported catalysts for induction-heated steam reforming of methane" *Int. J. Hydrogen Energy* (2021), 134-145.
 - 17 Z. Shaterabadi, G. Nabiyouni M. Soleymani, "Physics responsible for heating efficiency and self-controlled temperature rise of magnetic nanoparticles in magnetic hyperthermia therapy", *Prog. Biophys. Mol. B.* 133 (2018) 9-19.
 - 18 S. Tong, C. A. Quinto, L. Zhang, P. Mohindra and G. Bao, "Size-Dependent Heating of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles", *ACS Nano* 11 (2017) 6808-16.
 - 19 B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, L.-M. Lacroix, M. Gougeon, M. Respaud, "Optimal Size of Nanoparticles for magnetic Hypertermia: a combined theoretical and experimental study", *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011), 4573-4581.
 - 20 P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre, D-Y. Hong, Y-K. Seo, J-S. Chang, J-M Greneche, I. Margiolaki, G. Férey, "Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores", *Chem. Commun.* 27 (2007) 2820–2822.

6. Abbreviazioni ed acronimi

MOF: Metal Organic Framework
MFC: Magnetic Framework Composite
H3BTC: acido trimesico
AIA: acido 5-(prop-2-in-1-ilammino)isofalico
LAG: Liquid Assisted Grinding