



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



MINISTERO DELLA TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo e caratterizzazione di nanocompositi magnetici ibridi per la separazione di miscele gassose

R. Sessoli, A. Omelianchik, S. Slimani, A. Talone, M. Petrecca, M.
Ferraroni, L. Sorace, F. Totti, M. Albino, C. Innocenti, A. Gabbani, D.
Peddis, C. Sangregorio



Report RdS/PTR2019/076

SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DI NANOCOMPOSITI MAGNETICI IBRIDI PER LA SEPARAZIONE DI MISCELE GASSOSE

R. Sessoli, A. Omelianchik, S. Slimani, A. Talone, M. Petrecca, M. Ferraroni, L. Sorace, F. Totti, M. Albino, C. Innocenti, A. Gabbani, D. Peddis, C. Sangregorio
(UNIFI)

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 3.4 – Design, sviluppo e caratterizzazione chimico fisica del componente magnetico

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

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

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo e caratterizzazione di nanocompositi magnetici ibridi per la separazione di miscele gassose"

Responsabile scientifico ENEA: Francesca Varsano

Responsabile scientifico: Prof. Roberta Sessoli



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PRODUZIONE DI CALORE PER IPERTERMIA MAGNETICA	5
2.1 PARTICELLE A MONO-DOMINIO MAGNETICO.....	5
2.2 PRINCIPI FISICI DELLA DISSIPAZIONE DI CALORE PER L'AZIONE DI UN CAMPO MAGNETICO ALTERNATO.....	7
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
3.1 PROGETTAZIONE DI OSSIDI A SPINELLO	8
3.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DELLE NANOPARTICELLE DI MAGNETITE	11
3.3 CARATTERIZZAZIONE DEL NANOCOMPOSITO IBRIDO MOF-NANOPARTICELLE MAGNETICHE	18
3.4 <i>MAGHEMITE DROGATA CON MG: RISULTATI PRELIMINARI</i>	21
4 CONCLUSIONI	25
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	26
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	28
7 PROFILO SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO DCUF	28

Sommario

L'attività svolta da DCUF è stata focalizzata sulla progettazione e realizzazione di nanostrutture magnetiche da incorporare in matrici a base di *Metal Organic Framework* (MOF). Dopo un'attenta indagine bibliografica e tenendo conto delle indicazioni fornite da ENEA si è deciso di focalizzare l'attenzione su nanoparticelle a base di ossidi di metalli di transizione con struttura a spinello. Su questa base è stata approfondita l'indagine bibliografica individuando una serie di ferriti con stechiometria adatta ad ottimizzare l'anisotropia magnetica e soprattutto la magnetizzazione di saturazione, M_s , che sono i parametri chiave nella generazione di calore per ipertermia magnetica. Alla fase di progettazione del materiale è seguita un'attività sperimentale volta ad esplorare alcune ferriti preparate con diversi metodi di sintesi. Inizialmente sono state preparate con il metodo dei polioli nanoparticelle di ferrite di ~ 5 nm con diversa stechiometria (γ - Fe_2O_3 , CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Su questi materiali è stato ottenuto un buon controllo della anisotropia magnetica e buoni valori di M_s a 5 K per i campioni CoFe_2O_4 e $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (~ 90 emu/g). Tuttavia a 300 K, si osserva un decremento consistente della M_s (~ 60 emu/g) che insieme alla piccole dimensioni delle particelle ha portato a valori di SAR non ottimali. In seguito è stato preparato un campione di magnetite (Fe_3O_4 _UNIFI) utilizzando il metodo di decomposizione termica, con dimensioni di ~ 25 nm. Il campione Fe_3O_4 _UNIFI è stato funzionalizzato con acido trimesico per facilitarne il successivo inglobamento nel MOF, e ha mostrato valori di M_s a 300 K superiori a 80 emu/g con valori di SAR molto promettenti (27 W/g in toluene e 187 W/g in acqua). Nello sviluppo della componente magnetica, DCUF ha supportato anche l'attività di ENEA procedendo alla caratterizzazione morfo-strutturale e magnetica di un campione di Fe_3O_4 che ha mostrato una saturazione intorno a 45 emu/g. Lo stesso campione è stato trattato a 400 °C (Fe_3O_4 -400) mostrando un incremento di M_s fino a ~ 65 emu/g. I tre campioni (Fe_3O_4 _UNIFI, Fe_3O_4 e Fe_3O_4 -400) sono stati inglobati da ENEA nel MOF a base di Cu^{2+} (HKUST-1) con una percentuale del 13% w/w circa. DCUF si è focalizzata sulla caratterizzazione morfo-strutturale e magnetica dei tre nanocompositi. Come atteso, per l'elevato valore di M_s il nanocomposito HKUST-1- Fe_3O_4 _UNIFI ha mostrato la SAR più elevata (5.6 W/g) e una migliore capacità di rilasciare calore. Infine attraverso un metodo sol-gel di autocombustione è stata preparata una maghemite drogata con Mg (tra 5 e il 10 % w/w). E' stato osservato un andamento non-monotonico della M_s a 300 K ed il campione con il 7.5 % di Magnesio ha mostrato valori di M_s a 300 K di 55 emu/g, rendendo questa composizione potenzialmente utile per ulteriori sviluppi. Su questa linea DCUF ha supportato ENEA nella caratterizzazione morfostrutturale e magnetica di un campione di MgFe_2O_4 che ha mostrato una M_s a 300 K intorno ai 60 emu/g. Anche in questo caso il campione è potenzialmente interessante per gli sviluppi del progetto.

1 Introduzione

L'attività di ricerca svolta dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze (DCUF) ha riguardato la messa a punto di nanostrutture magnetiche da incorporare in matrici a base di Metal Organic Framework (MOF) capaci di assorbire CO₂ e rilasciarla in seguito a un aumento di temperatura del materiale. La funzione delle nanoparticelle magnetiche è quella di generare tale aumento di temperatura in risposta all'applicazione di un campo magnetico alternato a radiofrequenza (ipertermia magnetica) in modo da favorire il rilascio del gas con un sistema a basso impatto ambientale ed alto efficientamento energetico.

A tale scopo è risultato fondamentale ottimizzare le caratteristiche morfologico-strutturali e magnetiche delle nanoparticelle al fine di massimizzare il meccanismo di trasferimento di calore. In primo luogo è stata fatta una ricerca bibliografica per individuare le caratteristiche del materiale idonee. Sulla base di queste informazioni, sono state quindi preparate nanoparticelle di magnetite sintetizzate attraverso metodologie diverse al fine di valutare la strategia sintetica migliore per ottenere le proprietà desiderate. Come materiale sono state scelte nanoparticelle a base di ossidi di metalli di transizione quali ferriti con struttura a spinello con una composizione chimica opportunamente ingegnerizzata (MeFe₂O₄; Me: Fe²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺). È noto infatti che questa classe di materiali offre un'ampia variabilità delle proprietà fisiche, ottenuta mediante parziale o totale sostituzione del catione divalente con altri metalli di transizione, senza alterarne la struttura cristallina. È possibile inoltre modulare le proprietà magnetiche controllando le dimensioni delle nanoparticelle in fase di sintesi. Infine, questa tipologia di nanomateriali può essere ottenuta in quantità utili per le applicazioni industriali con tecniche semplici, economiche e a basso impatto ambientale.

2 Produzione di calore per ipertermia magnetica

2.1 Particelle a mono-dominio magnetico

La minimizzazione dell'energia fornisce una base per predire la direzione degli eventi nell'universo. Questo è il motivo per cui un ferromagnete, al fine di minimizzare la sua energia, si organizza dividendosi in un certo numero di piccole regioni, con dimensioni e forma differenti, chiamati domini magnetici, i.e. regioni uniformemente magnetizzate con momento magnetico atomico orientato nella stessa direzione [1]. Quando le dimensioni dei costituenti un materiale diventano inferiori a quelle delle pareti di dominio, da un punto di vista energetico, una struttura a multidominio non è più vantaggiosa e si ha la formazione di particelle a monodominio magnetico. Il diametro critico (d_c) al di sotto del quale si ha la formazione di particelle monodominio dipende dalle caratteristiche magnetiche del materiale:

$$d_c \approx \frac{18\sqrt{AK_a}}{\mu_0 M_s^2} \quad (2.1)$$

dove A è l'*exchange stiffness*, K_a la costante di anisotropia e M_s la magnetizzazione di saturazione [2,3].

Dalle considerazioni sopra riportate appare chiaro che la riduzione in dimensione dei costituenti un materiale induce forti variazioni nella proprietà magnetiche del materiale stesso [4]. Ad esempio il passaggio dalla struttura multidominio a quella monodominio magnetico induce un aumento del campo coercitivo. Il valore di H_c cresce al diminuire delle dimensioni sino a raggiungere un valore massimo. In questo intervallo di dimensioni l'inversione della magnetizzazione avviene attraverso fenomeni di rotazione incoerente degli spin. Dopo aver raggiunto il valore massimo, a seguito del passaggio a fenomeni di inversione di magnetizzazione per rotazione coerente degli spin, un'ulteriore diminuzione di dimensioni induce una diminuzione di campo coercitivo a causa di fenomeni di demagnetizzazione termica. Quindi, il campo coercitivo diventa nullo quando il diametro diventa inferiore ad un valore specifico, a causa di fenomeni di

rilassamento magnetico (superparamagnetismo). Una nanoparticella a monodominio magnetico¹ (NMM) può essere considerata come "super-spin" con un momento magnetico, previsto nell'intervallo $10^3 - 10^5 \mu_B$ [1]. In particolare il momento magnetico di una particella può essere espresso dalla relazione:

$$\mu_p = M_s V_p \quad (2.2)$$

dove V_p è il volume della particella e M_s è la magnetizzazione di saturazione del materiale. Le NMM sono caratterizzate da instabilità termica della magnetizzazione che per particelle sferiche, quindi con anisotropia magnetica uniassiale, e magneticamente isolate è dovuta all'oscillazione di μ_p tra due direzioni di facile magnetizzazione separate da una barriera di energia di anisotropia (E_a). E_a è direttamente proporzionale al volume della particella e alla costante di anisotropia ($E_a \propto K_a V_p$).

Il modello più semplice che permette una descrizione fisica di questo fenomeno per una particella ellissoidale definisce l'energia della particella stessa come:

$$E_a = K_a V_p \sin^2 \vartheta \quad (2.3)$$

dove ϑ è l'angolo tra μ_p e l'asse facile e E_a è stata precedentemente definito. Il momento della particella dovrà quindi superare la barriera energetica E_a per passare da un minimo di energia all'altro e questa oscillazione sarà favorita da un aumento di temperatura. Infatti quando l'energia termica $k_B T$ è confrontabile a E_a , μ_p comincia ad avere una probabilità non nulla di fluttuare tra le due direzioni di facile magnetizzazione: questo fenomeno è chiamato *rilassamento superparamagnetico*. Al di sotto di una certa temperatura, T_B (temperatura di bloccaggio), il momento magnetico della particella si trova quindi in uno dei due minimi e la particella mostra le proprietà quasi-statiche, analoghe a quelle del materiale massivo.

A temperature tali da garantire una rapida oscillazione del momento ($E_a/k_B T > 2$) il tempo di rilassamento superparamagnetico è descritto dalla relazione:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{K_a V_p}{k_B T} \right) \quad (2.4)$$

L'osservazione della dinamica di rilassamento della magnetizzazione in sistemi di questo tipo è fortemente dipendente dal tempo caratteristico della tecnica di misura (τ_m) che si sta utilizzando. Se $\tau \ll \tau_m$ il rilassamento durante l'esperimento sarà così veloce che si osserverà solo una media nel tempo della magnetizzazione: le particelle si troveranno quindi in uno stato superparamagnetico, e il valore del campo coercitivo e della rimanenza saranno uguali a zero. Macroscopicamente il sistema si comporterà in modo simile ad un paramagnete, ma essendo i momenti in gioco molto elevati rispetto a quelli atomici, il fenomeno è chiamato superparamagnetismo. Se invece $\tau \gg \tau_m$ il rilassamento è talmente lento che si osserveranno solo proprietà quasi-statiche; in questo caso ci si trova in uno stato così detto "bloccato" e il comportamento magnetico sarà analogo a quello dei materiali massivi. Usando questo quadro di riferimento è possibile definire in modo più preciso la temperatura di bloccaggio, T_b come la temperatura alla quale $\tau = \tau_m$ al disotto della quale è possibile osservare il sistema nello stato bloccato.

¹ Una particella a monodominio magnetico può essere definita come una particella che si trova in uno stato di magnetizzazione uniforme in qualsiasi campo[36], [37]

2.2 Principi fisici della dissipazione di calore per l'azione di un campo magnetico alternato

Le particelle magnetiche quando sono sottoposte all'azione di un campo magnetico alternato possono dar luogo a effetti di riscaldamento anche molto elevati, legati a perdite dovute al processo di inversione del momento magnetico o, nel caso di grani più grandi, alla formazione di correnti indotte. Sebbene ancora in fase esplorativa, la possibilità di utilizzare la potenza dissipata da un materiale magnetico per diverse applicazioni tra cui il rilascio controllato di molecole, rappresenta la base per lo sviluppo di nuove tecnologie in grado di ridurre sia il costo energetico che l'impatto ambientale di numerosi processi di interesse industriale. Infatti, l'uso del riscaldamento magneticamente indotto potrebbe risultare vantaggioso rispetto alle tecniche attualmente in uso per diversi motivi. In primo luogo, il calore è prodotto direttamente laddove è necessario poiché vengono create delle sorgenti di calore localizzate la cui temperatura può eccedere anche largamente quella del mezzo di reazione. Ulteriori vantaggi sono rappresentati dalla maggiore velocità con cui avviene il rilascio e da un maggior controllo sulla temperatura del processo che può essere ottenuto semplicemente variando la potenza dell'induttore. Quando un materiale magnetico viene sottoposto all'azione di un campo magnetico alternato (AMF) questo può convertire parte dell'energia del campo in calore mediante tre diversi meccanismi la cui importanza relativa dipende, per ogni dato materiale, dalle sue dimensioni: perdite per rilassamento; perdite per isteresi; perdite per generazione di correnti parassite (o di Foucault). Si deve però sottolineare che, seppure convenzionalmente in letteratura si usa distinguere le perdite per rilassamento da quelle per isteresi, in realtà corrispondono a due diverse descrizioni dello stesso fenomeno fisico, essendo entrambe legate all'assorbimento di energia per irreversibilità magnetica. Questo progetto prevede l'uso di nanoparticelle magnetiche a singolo dominio, per le quali il meccanismo di rilassamento è predominante. Pertanto nel seguito sarà discusso esclusivamente questo meccanismo. Le perdite per rilassamento sono dovute al defasamento del momento magnetico durante il processo di rotazione in risposta al campo magnetico oscillante ad una determinata frequenza ν . In prima approssimazione questo processo di dissipazione può essere descritto dal modello della risposta lineare, [2] basata sull'assunzione che la variazione della magnetizzazione dipende linearmente dalle oscillazioni del campo magnetico alternato:

$$M(t) = \chi \cdot H(t) = \chi \cdot R_e H_0 e^{i2\pi\nu t} = H_0 (\chi' \cos 2\pi\nu t + \chi'' \sin 2\pi\nu t) \quad (2.5)$$

dove χ' e χ'' rappresentano rispettivamente le componenti in fase e fuori fase della suscettività magnetica complessa, $\chi(\nu) = \chi' - i\chi''$. Il criterio di validità di questa assunzione è che la barriera di anisotropia magnetica e le oscillazioni di campo siano piccole rispetto all'energia termica, ovvero $K_a V_p \ll k_B T$ e $\mu_p H_0 \ll k_B T$ dove K_a è la densità di anisotropia magnetica, V_p il volume della particella e μ_p il suo momento magnetico. Pertanto la validità di questo modello è limitata al caso di campi non troppo alti (50-100 kA/m (600-1200 Oe) a seconda del materiale considerato) e alte temperature. Quando queste condizioni sono soddisfatte la potenza assorbita per ciclo per unità di massa può essere valutata tramite la seguente espressione:

$$P_{Ass} = \mu_0 \pi \chi_0 H_0^2 \chi'' = \mu_0 \pi \chi_0 H_0^2 \frac{2\pi f \tau_{eff}}{1 + (2\pi f \tau_{eff})^2} \quad (2.6)$$

dove $\chi_0 = \mu_0 M_s^2 V_p / k_B T$ è la suscettività iniziale del materiale e τ_{eff} è il tempo necessario al momento magnetico della nanoparticella per invertire la propria orientazione. Nel caso di nanoparticelle non libere di ruotare il rilassamento avviene tramite il superamento della barriera di anisotropia ed è descritto dal tempo di rilassamento di Néel, τ_N , (equazione 2.4). Tuttavia, nel caso di particelle non supportate, cioè libere di muoversi, è necessario considerare anche la possibilità che l'inversione del momento magnetico avvenga tramite la rotazione meccanica di tutta la nanoparticella magnetica nel fluido in cui è sospesa (perdite per

rilassamento Browniano). La predominanza dell'uno o dell'altro meccanismo dipenderà dall'ambiente in cui si trovano le nanoparticelle (viscosità e temperatura), dalle caratteristiche magnetiche intrinseche del materiale (magnetizzazione di saturazione, M_S e anisotropia magnetica, K_a) e, soprattutto dalle dimensioni delle particelle. In generale una volta fissati tutti gli altri parametri, per piccole dimensioni sarà favorito il meccanismo di Néel mentre per grandi dimensioni sarà favorito il meccanismo di Brown.

L'efficienza ipertermica di un materiale viene comunemente espressa in termini di *Specific Absorption Rate*, SAR, (anche indicato come *Specific Loss Power*, SLP), definita come la potenza assorbita per unità di massa,

$SAR = \nu P_{Ass}$. L'equazione 2.6 consente quindi di stimare direttamente l'efficienza ipertermica di un sistema di nanoparticelle monodisperse. È importante sottolineare che la SAR aumenta linearmente con la frequenza del campo.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

3.1 Progettazione di ossidi a spinello

La necessità dello sviluppo controllato di calore in sistemi ibridi nanostrutturati a base di MOF, oltre ad un'elevata efficienza ipertermica del materiale magnetico impone la stabilità dello stesso in funzione della temperatura, nei confronti dei gas adsorbiti e del supporto metallorganico del quale è fondamentale preservare la natura porosa. A tal fine, la ricerca si è indirizzata verso sistemi magnetici a base di ossidi di metalli di transizione quali ferriti con struttura a spinello drogata con ioni divalenti opportunamente scelti ($MeFe_2O_4$; $Me = Fe^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}$). La struttura cristallina di questi materiali mostra un arrangiamento degli atomi di ossigeno in un reticolo cubico a facce centrate (CFC) con 32 atomi di ossigeno per ciascuna cella elementare. I cationi metallici bivalenti e trivalenti vanno a posizionarsi nei siti interstiziali presenti che sono a simmetria tetraedrica (denominati siti *A*) e ottaedrica (denominati siti *B*). Ciascuna cella elementare contiene 64 siti tetraedrici e 32 siti ottaedrici. In uno spinello definito "normale" i cationi divalenti sono posizionati solo in siti tetraedrici, mentre i cationi trivalenti occupano i siti ottaedrici. Il risultato è che i siti *A* sono occupati per un ottavo del totale, mentre quelli *B* sono occupati per la metà. Strutture con differente distribuzione cationica tra i due tipi di cavità sono chiamate spinelli "inversi", la cui struttura cristallina viene descritta usando un parametro chiamato grado di inversione (γ), che rappresenta la percentuale di cationi divalenti che occupa i siti ottaedrici [3], [4]. L'ordine magnetico di questa classe di composti è governato dalle interazioni di superscambio² esistenti tra cationi metallici. In particolare esistono delle interazioni di superscambio tra i cationi che si trovano nei siti *A* (J_{AA}) e tra quelli che occupano i siti *B* (J_{BB}). Queste interazioni inducono un ordine ferromagnetico nei due sottoreticoli. Le interazioni di superscambio sono presenti anche tra cationi metallici posizionati nei siti *A* e *B* (J_{AB}) ed essendo $J_{AB} \gg J_{AA}, J_{BB}$ il risultato è un accoppiamento antiferromagnetico tra i due sottoreticoli [3]. La differenza tra i contributi di magnetizzazione dei due sottoreticoli produce quindi un contributo netto di magnetizzazione, e per questo motivo si parla di ferrimagnetismo.

Attraverso il controllo della distribuzione cationica su spinelli a stechiometria fissa o l'opportuna ingegnerizzazione chimica delle ferriti è possibile controllare le proprietà magnetiche del materiale [5], [6]. In particolare l'attenzione è stata focalizzata sull'ottimizzazione della magnetizzazione di saturazione negli spinelli, poiché come discusso nella [sezione 2.2](#) questo è un parametro fondamentale per applicazioni

² In generale tra due centri magnetici posso essere definite due tipi di interazioni di scambio, lo scambio *diretto* e quello *indiretto*. Lo scambio diretto avviene tra centri magnetici vicini abbastanza da avere una forte sovrapposizione delle loro funzioni d'onda, mentre lo scambio indiretto si osserva quando i momenti magnetici sono sufficientemente lontani da non osservare sovrapposizione delle funzioni d'onda. Lo scambio indiretto può anche essere mediato da uno ione non magnetico che si trova tra gli ioni magnetici (ad esempio, atomi di ossigeno in ossidi), e in questo caso si parla di *super-scambio*[38].

ipertermiche. Una ferrite di cobalto con struttura completamente inversa ($\gamma=1$) ha tutti gli ioni divalenti posizionati nei siti *B* mentre gli ioni Fe^{3+} sono distribuiti in eguale misura tra i siti *A* e *B*. Considerando i momenti ionici riportati in letteratura[3], [7] e considerando il solo contributo di spin, a questa struttura cristallina corrisponde un momento $\mu_{UF} = 3 \mu_B$. In una ferrite di cobalto con struttura a spinello diretto ($\gamma=0$) tutti gli ioni Co^{2+} saranno posizionati nei siti *A* e tutti gli ioni Fe^{3+} nei siti *B*, con un momento risultante di $7 \mu_B$. E' possibile correlare il valore di μ_{UF} e di γ attraverso la relazione: [8]:

$$\mu_{UF} = \left(\frac{0.25 \cdot 7 - \gamma}{0.25}\right) \mu_B \quad (3.5)$$

Da questo risultato è chiaro che la variazione del grado di inversione rappresenta uno strumento per modificare sensibilmente la magnetizzazione di saturazione. Tuttavia, il controllo fine di γ , specialmente in ferriti nanostrutturate, è un argomento su cui è ancora necessario sviluppare attività di ricerca di base. Per esempio, per la ferrite di cobalto si ottengono con facilità nanoparticelle con un grado di inversione nell'intervallo 0.5- 0.95-[8]-[13], quindi con M_s compresa nell'intervallo $90\text{-}110 \text{ A m}^2 \text{ Kg}^{-1}$, mentre sembra più complesso arrivare a valori di gradi di inversione < 0.5 ,[14] che aprirebbero la strada a materiali con valori di M_s molto elevati.

Nell'ottimizzazione del grado di inversione, per incrementare la magnetizzazione di saturazione è stata esplorata la possibilità di produrre ferriti a stechiometria complessa. In particolare, sulla base dell'esperienza precedentemente maturata,[15,16] è stato studiato il drogaggio delle ferriti con lo ione Zn^{2+} , che nonostante abbia un momento magnetico ionico nullo ha una forte tendenza a posizionarsi sui siti interstiziali a simmetria tetraedrica. Il drogaggio con lo Zn^{2+} rappresenta quindi una strategia per modificare il grado di inversione. In particolare il drogaggio con Zn^{2+} di ferriti di cobalto e ferriti manganese sembrano essere promettente.[15] I composti presi in esame possono essere definiti dalla formula $\text{Zn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{Me}=\text{Co}^{2+}$, Mn^{2+}). Il grado di inversione, così come definito in precedenza, non è più sufficiente per descrivere univocamente le ferriti a stechiometria complessa e può essere definito un nuovo parametro, β , che rappresenta la frazione di ioni Fe^{3+} contenuti nei siti ottaedrici. Fissando il parametro β è stata simulata la dipendenza di μ_{UF} dalla quantità di zinco. Nelle **Figura 3.1a** e **3.1b** è riportata la dipendenza della magnetizzazione di saturazione dal contenuto in zinco per $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (**Figura 3.1a**) e $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (**Figura 3.1b**).[16]

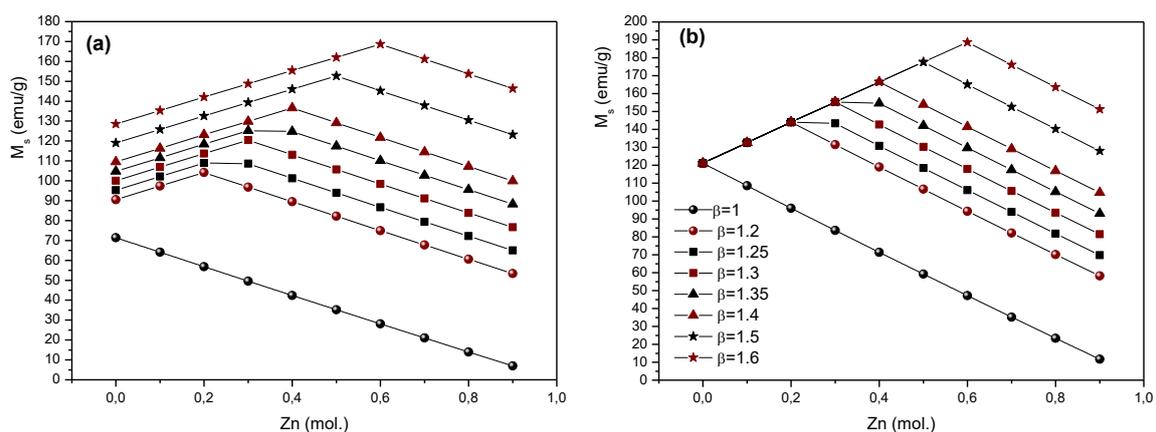


Figura 3.1: Dipendenza della magnetizzazione di saturazione dal contenuto in zinco per i composti $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a) e $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b).

Da quasi calcoli risulta evidente che le composizioni $Zn_{0.6}Co_{0.4}Fe_2O_4$ (a) e $Zn_{0.6}Mn_{0.4}Fe_2O_4$ (b) sono quelle con una magnetizzazione di saturazione più elevata, con valori sensibilmente più alti nel caso della ferrite di manganese. I risultati contenuti in questo paragrafo hanno lo scopo di fornire una piattaforma utile alla progettazione di ferriti a spinello con elevati valori di magnetizzazione di saturazione, attraverso il controllo del grado di inversione e del drogaggio con ioni non magnetici.

All'interno di questo quadro di riferimento, lo studio di progettazione è stato focalizzato sull'individuazione in letteratura di NMM di ferrite cubica, anche a stechiometria complessa, con dimensioni inferiori a d_c . In **tabella 3.1** ne sono riportati alcuni esempi.

Tabella 3.1 Sistemi di nanoparticelle magnetiche individuati per lo sviluppo e caratterizzazione di nanocompositi magnetici ibridi per la separazione di miscele gassose

Materiale	Dimensioni (nm)	Agente cappante	SAR (W/g)	ILP* (nHm ² /Kg)	Solubilità	Riferimento bibliografico
Fe ₃ O ₄	15 20	Acido poliacrilico	60 100	1.95 3.26	Acquosa	Cobianchi et al.[17]
Fe ₃ O ₄	19	Acido 2,3-dimercaptosuccinico	110	4.16	Acquosa	Brero et al. [18]
Co _{0.4} Fe _{2.6} O ₄	12	Acido Oleico	108	2.04	Organico	Borri et al.[19]
Co _{0.6} Fe _{2.4} O ₄	8	Acido Oleico	28	1.08	Organico	Fantechi et al.[20]
Co _{0.6} Zn _{0.05} Fe _{2.4} O ₄	8	Acido Oleico	36	1.37	Organico	Albino et al.[19]
Co _{0.5} Zn _{0.05} Fe _{2.5} O ₄	9		74	2.08		
Fe ₃ O ₄	96	Polietilenglicole	44	1.66	Acquosa	Otero-Lorenzo et al.[22]
Mn _{0.3} Fe _{2.4} O ₄	110		27	0.88		
Mn _{0.6} Fe _{2.4} O ₄	65		52	0.98		
Fe ₃ O ₄	18	Carboidrati	61	0.82	Acquosa	Lartigue et al[23]
	35		76	1.03		
Mg _{0.13} -γFe ₂ O ₃	7	Polietilenglicole	188	14	Acquosa	Jung-tak Jang[22]

*ILP = SAR/f*H²

Al fine di ottimizzare il trasferimento di calore in nanoparticelle di magnetite alcune proprietà morfologiche e strutturali, quali la forma e la cristallinità delle particelle, rivestono un ruolo cruciale essendo fondamentali nel determinarne le proprietà magnetiche e la capacità di rilasciare calore in seguito all'applicazione di un campo magnetico alternato. A tale scopo, un approccio di sintesi basato sulla chimica colloidale e sulla decomposizione termica di acetilacetoni di ferro risulta particolarmente promettente in quanto, grazie all'uso di solventi organici altobollenti, permette di raggiungere temperature di sintesi elevate che garantiscono un'ottima cristallinità del materiale. Tuttavia, al fine di valutare anche l'effetto del metodo di sintesi, sono state studiate anche strategie sintetiche alternative basate sul metodo dei polioli [25] e sul metodo sol-gel di autocombustione.[26], [27] Tale tecniche offrono anche il vantaggio di essere più facilmente scalabili alla produzione su larga scala, e, soprattutto per quanto riguarda il secondo approccio, garantiscono un minor impatto ambientale ed una maggiore sostenibilità economica. L'uso di magnetite o del suo analogo ossidato, maghemite è particolarmente appetibile anche in virtù della loro stabilità chimica. In aggiunta, il drogaggio di maghemite /magnetite con Mg, Co, e Zn è stato esplorato per accrescere la piattaforma di nanomateriali magnetici sulla quale costruire il design del nanocomposito.

Per quanto riguarda la forma e le dimensioni ottimali delle nanoparticelle per il rilascio di calore tramite ipertermia magnetica, l'analisi approfondita della letteratura presente sull'argomento ha permesso di identificare come dimensione ottimale quella di circa 25 nm e come forma ottimale quella ottaedrica.

Tuttavia, sono stati effettuati anche tentativi con particelle sferiche di dimensioni più piccole (elevato rapporto superficie/volume).

Come molecola idonea per ottimizzare la compatibilità delle nanoparticelle di magnetite con il MOF di Cu^{2+} preparato da ENEA, è stato individuato, sulla base delle indicazioni fornite da ENEA e UNIRoma-1, l'acido trimesico. L'indagine di letteratura svolta in questa prima fase del progetto è stata sfruttata poi nella seconda parte del progetto per la scelta dell'approccio sintetico idoneo per l'applicazione desiderata.

Per quanto riguarda le ferriti miste, considerazioni di potenziale tossicità e criticità di approvvigionamento hanno fatto pendere la scelta verso ossidi di ferro drogati con Mg.

3.2 Sintesi e caratterizzazione delle nanoparticelle di Magnetite

Facendo fede a quanto riportato in fase progettuale sono stati preparati con il metodo dei polioli campioni di nanoparticelle di ferriti a spinello con stechiometria complessa. In una tipica sintesi nitrati di ioni metallici (Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) vengono disciolti in una miscela di acqua e di trietilenglicol (v/v: 1:100) in un pallone a fondo rotondo. La soluzione viene riscaldata fino a raggiungere il punto di ebollizione e mantenuta a riflusso per circa 2h. Il tutto viene poi lasciato raffreddare a temperatura ambiente. Con l'ausilio di un magnete si procede quindi alla separazione del precipitato che viene lavato con soluzioni alcoliche.

Tabella 3.2 Dimensioni medie dei cristalliti ottenute da XRD (D_{XRD}); diametro medio (D_{TEM}) ottenuto dall'analisi statistica delle immagini TEM, campo coercitivo a 5 K (H_c), magnetizzazione di saturazione a 5 K (M_s 5K) e 300 K (M_s 300 K).

Sample	$\langle D_{\text{XRD}} \rangle$ (nm)	$\langle D_{\text{TEM}} \rangle$ (nm)	H_c (Oe)	M_s 5 K (emu/g)	M_s 300 K (emu/g)
FO	5.7(6)	5,1(5)	300(20)	77(3)	62(3)
CFO	4.9(5)	4,6(4)	9400(300)	90(4)	55(4)
CZFO	5.2(5)	5,0(1)	4000(150)	82(2)	49(4)

Utilizzando questo approccio sintetico sono state investigate diverse stechiometrie. A titolo esemplificativo verranno brevemente descritti tre campioni rappresentativi, di composizione $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (FO), CoFe_2O_4 (CFO) e $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (CZFO). Le caratteristiche morfologiche e le proprietà strutturali di questi tre campioni sono riportate in **Tabella 3.2**.

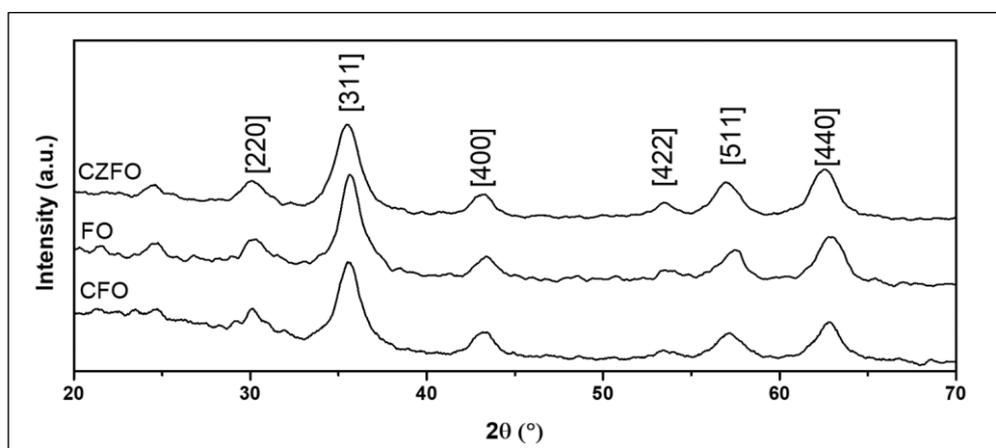


Figura 3.2: Pattern di diffrazione a raggi X per i campioni $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (FO), CoFe_2O_4 (CFO), $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (CZFO) preparati con il metodo dei polioli.

I pattern di diffrazione a raggi X (**Figura 3.2**) sono stati realizzati con diffrattometro Philips X'Pert operante in condizioni θ - θ ed equipaggiato con una radiazione al Rame. I diffrattogrammi mostrano per tutti i campioni solo la fase cubica della ferrite a spinello corrispondente alla *card* JCPDS 96-54-0974. Come atteso, per il campione CZFO si osserva un piccolo spostamento dei riflessi verso bassi angoli, confermando l'ingresso dello ione Zn^{2+} nel reticolo cristallino[15]. L'analisi del riflesso [400] ha mostrato dimensioni di cristalliti comparabili, all'interno del errore sperimentale, per tutti i campioni (**tabella 3.2**).

L'analisi morfologica dei campioni è stata effettuata con un microscopio elettronico in trasmissione Philips a 200 kV ed equipaggiato con un sorgente a LaB_6 .

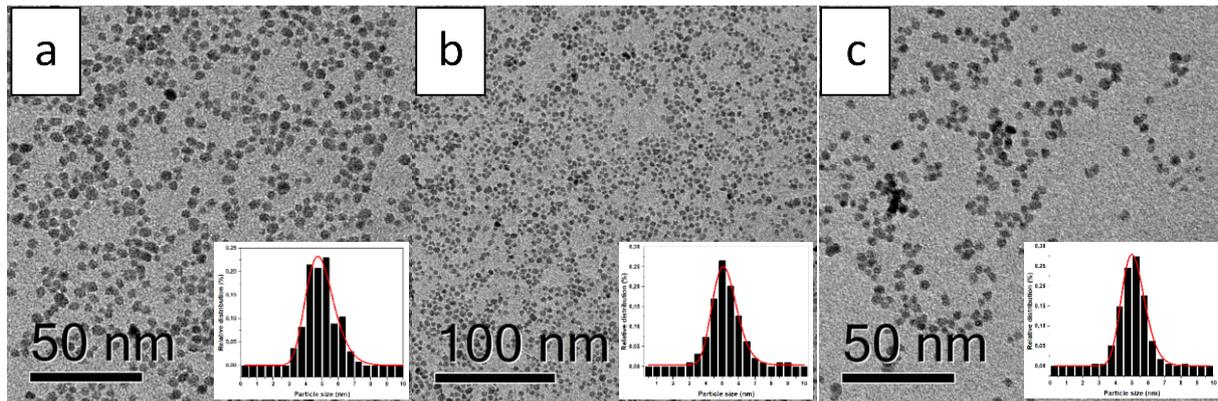


Figura 3.3: Immagini TEM, e relative distribuzioni in dimensioni, per i campioni γ - Fe_2O_3 (FO, a), $CoFe_2O_4$ (CFO, b), $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (CZFO, c) preparati con il metodo dei polioli.

Le immagini TEM delle polveri (**Figura 3.3**) mostrano particelle sferiche con distribuzione (riquadri in **Figura 3.3**) che mostrano un andamento log normale. Le dimensioni medie (~5 nm) estratte dalle immagini TEM sono comparabili con quelle ottenute dalla diffrazione a raggi X, suggerendo una buona cristallinità delle particelle.

Le curve di magnetizzazione registrate a 5 K (**Figure 3.4a**) mostrano l'attesa diminuzione di campo coercitivo, conseguente alla sostituzione del Co con zinco e ferro (tabella 3.2).[28] I campioni CFO e CZFO mostrano anche un aumento della magnetizzazione di saturazione che risulta promettente per le applicazioni ipertermiche. Le curve di magnetizzazione registrate a temperatura ambiente (**Figura 3.4b**) mostrano che tutti i campioni si trovano nello stato superparamagnetico ($M_r=0$; $H_c=0$), mostrando però un diminuzione consistente della saturazione specialmente per il campione CZFO, che può essere attribuito alla diminuzione della temperatura critica, T_C , dovuta alla presenza dello ione Zn^{2+} nel reticolo dello spinello [15].

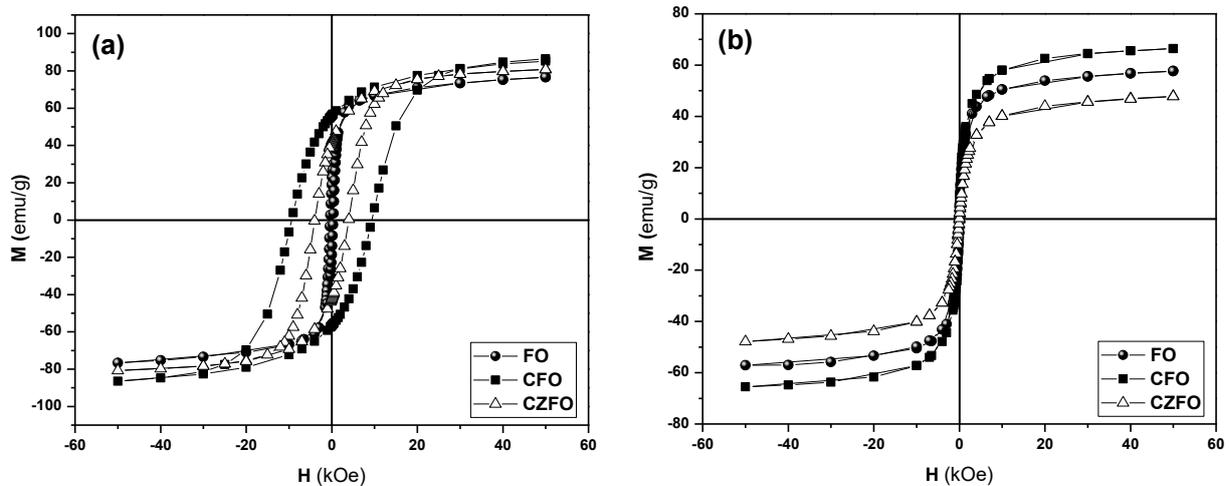


Figure 3.4: Curve di magnetizzazione registrate a 5 K (a) e 300 K (b) per i campioni γ -Fe₂O₃ (FO, cerchi pieni), CoFe₂O₄ (CFO, quadrati pieni), Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ (CZFO, triangoli vuoti).

I campioni sono stati sottoposti a misure ipertermiche (dati non riportati), senza però dare risultati incoraggianti in termini di aumento di temperatura, probabilmente a causa delle dimensioni troppo piccole delle particelle. La prosecuzione di questo filone di attività si concentrerà quindi sulla produzione di campioni con dimensioni più grandi.

Sulla base delle indicazioni fornite dall'indagine preliminare svolta, e seguendo le linee progettuali stabilite la ricerca svolta da DCUF è proseguita sulla sintesi di nanoparticelle di magnetite di dimensioni variabile tra 10 e 30 nm da inglobare nella matrice metallorganica e nella caratterizzazione delle loro proprietà chimico-fisiche.

Il primo batch di nanoparticelle considerato è stato sintetizzato da ENEA (campione Fe₃O₄). Successivamente è stato effettuato un trattamento termico a 400°C al fine di aumentare la cristallinità delle nanoparticelle e, conseguentemente, l'ordine magnetico (campione Fe₃O₄-400°C). La caratterizzazione morfologico-strutturale e magnetica delle nanoparticelle di magnetite sintetizzate da ENEA, prima e dopo il trattamento termico, è stata effettuata presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze utilizzando un microscopio elettronico a trasmissione (TEM), Philips CM12, equipaggiato con un filamento al tungsteno, operante a 100 kV e un diffrattometro a raggi X per polveri (XRD) Bruker D8 Advance operante in modalità θ - θ con una sorgente di raggi X al rame. Le immagini TEM, mostrate in **Figura 3.5a** e **3.5b**, rivelano una forma irregolare delle nanoparticelle, con un aumento delle loro dimensioni medie in seguito al trattamento termico, da ca. 5-7 nm a 15-50 nm (la forte aggregazione delle nanoparticelle non consente un'analisi statistica accurata). L'analisi condotta mediante XRD (**Figura 3.5c**) mette in evidenza una migliore cristallinità del campione trattato termicamente, da imputarsi all'aumento del dominio cristallino coerente presente nel campione. Dall'analisi Sherrer si è infatti osservato che le dimensioni medie del cristallita passano da ~7.2 nm per Fe₃O₄ a ~25.6 nm per Fe₃O₄-400°C. In entrambi i casi i campioni hanno mostrato un diffrattogramma compatibile con quello della struttura a spinello della ferrite. Inoltre si può osservare che il parametro reticolare aumenta da $a = 8.3433(5)$ Å per Fe₃O₄ a $a = 8.3711(3)$ Å per Fe₃O₄-400°C indicando che, mentre il campione trattato termicamente è prevalentemente costituito da magnetite (il parametro reticolare per la magnetite massiva è $a = 8.396$ Å), quello non trattato è parzialmente ossidato (il suo parametro è più vicino a quello della maghemite massiva, γ -Fe₂O₃, 8.34-8.35 Å). Tale differenza è dovuta alla lenta e progressiva ossidazione che caratterizza la magnetite quando esposta all'aria, un fenomeno che diventa particolarmente rilevante per dimensioni inferiori ai 15 nm[29].

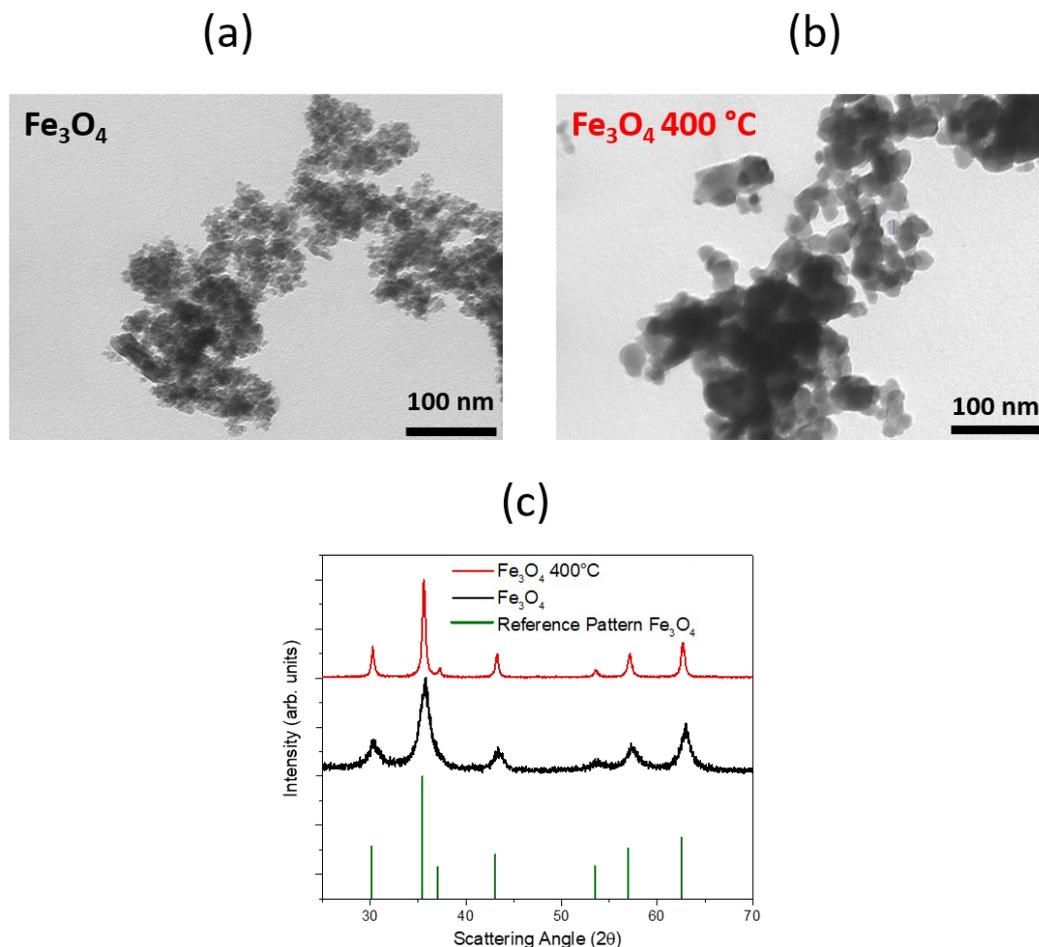


Figura 3.5: Immagini TEM rappresentative del campione di Fe₃O₄ sintetizzato da ENEA, prima (a) e dopo (b) il trattamento termico, e pattern di diffrazione corrispondenti (c) confrontati con il pattern di riferimento della magnetite (PDF 19-0629), barre verdi.

Un secondo batch di nanoparticelle di magnetite è stato sintetizzato presso il Dipartimento di Chimica dell'Università degli studi di Firenze (campione Fe₃O₄-UNIFI), mettendo a punto un approccio di sintesi colloidale basato sulla decomposizione termica di acetilacetato di ferro (Fe(acac)₃), in benzilere in presenza di tensioattivi (acido oleico, OA e oleilamina, OAM). Dato che le nanoparticelle sintetizzate hanno un ricoprimento idrofobico (acido oleico), è stato necessario modificare la superficie per facilitare la loro incorporazione nei *Metal Organic Framework* (MOF) a base di rame utilizzati nel progetto (HKUST-1). La funzionalizzazione è stata effettuata tramite scambio di legante con acido trimesico (TMA). Per la sintesi del campione sono stati disciolti Fe(acac)₃ (2.83 g, 8 mmol), OAM (6.42 g, 24 mmol) e OA (6.8 g, 24 mmol) in benzilere (60 mL) tramite agitazione magnetica sotto flusso di azoto in un pallone a tre colli da 250 mL per 15 minuti. La miscela di reazione è stata scaldata a 15 °C/min fino a raggiungere la temperatura di riflusso (~ 290 °C) e mantenuta a questa temperatura per 90 minuti in atmosfera di azoto e vigorosa agitazione. La miscela marrone scura è stata poi raffreddata a temperatura ambiente ed è stato aggiunto etanolo (60 mL). Il prodotto finale (Fe₃O₄-UNIFI) è stato separato magneticamente con un magnete permanente, lavato più volte con etanolo e infine disperso in toluene. Per effettuare lo scambio di legante, 500 mg di Fe₃O₄-UNIFI sono stati dispersi in 90 mL di CHCl₃, ed è stata aggiunta una soluzione di TMA (600 mg) in dimetilsolfossido (DMSO, 18 mL). La miscela è stata sonicata per 1 ora ed infine incubata per 12 ore a temperatura ambiente

sotto agitazione. Il precipitato è stato separato magneticamente con un magnete permanente, lavato prima con DMSO e poi con etanolo ed infine essiccato sotto flusso di azoto.

La diffrazione di raggi X su polveri ha confermato la presenza della fase cristallina della magnetite, escludendo la presenza di fasi secondarie (**Figura 3.6a**). Il parametro di cella è risultato $a = 8.3834(2)$ Å. L'analisi Sherrer del diffrattogramma ha evidenziato la dimensione media del cristallita di 33.2 nm. L'indagine morfologica tramite microscopia TEM ha mostrato particelle di forma ottaedrica con diametro medio di 28.4 ± 6.5 nm (**Figura 3.6b**). Quest'ultimo è in buon accordo con il diametro medio del cristallita, indice che le nanoparticelle sono monocristalline.

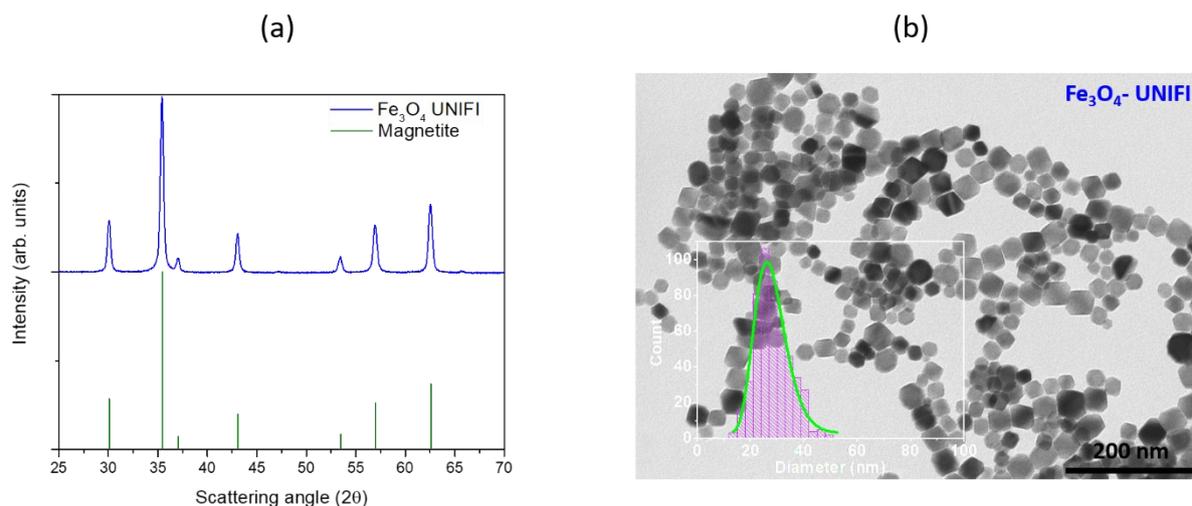


Figura 3.6: Analisi strutturale e morfologica delle nanoparticelle di magnetite sintetizzate per decomposizione termica (Fe_3O_4 -UNIFI): (a) diffrattogramma del campione confrontato con il pattern di riferimento della magnetite (PDF 19-0629); (b) immagine TEM, con relativa distribuzione di dimensioni.

Le nanoparticelle sintetizzate nell'ambito del progetto, sono state poi caratterizzate tramite magnetometria SQUID, utilizzando un magnetometro MPMS Quantum Design al fine di evidenziare le differenze nel comportamento magnetico per individuare le proprietà ottimali per l'applicazione desiderata. Le curve di magnetizzazione a temperatura ambiente (**Figura 3.7**) hanno evidenziato la presenza di una coercitività e una magnetizzazione di saturazione diversa per i vari campioni ottenuti con approcci sintetici diversi. Le nanoparticelle di magnetite sintetizzate per decomposizione termica hanno una magnetizzazione di saturazione di ~ 80 emu/g e campo coercitivo $H_c=25$ Oe. Le proprietà magnetiche rimangono pressoché inalterate a seguito della funzionalizzazione con acido trimesico. Pertanto nel seguito, se non diversamente specificato, i risultati sono riferiti al campione funzionalizzato con questo legante. Per quanto riguarda i campioni preparati da ENEA, è stato osservato un campo coercitivo $H_c=130$ Oe nel campione trattato termicamente a 400°C , mentre le particelle prima del trattamento termico non mostrano irreversibilità magnetica a temperatura ambiente. Il trattamento produce anche una variazione della magnetizzazione di saturazione che aumenta da 54.2 a 71.6 emu/g. Le variazioni delle proprietà magnetiche osservate sono attribuibili all'aumento delle dimensioni e della cristallinità delle nanoparticelle a seguito del trattamento termico. È interessante sottolineare che le particelle preparate mediante decomposizione termica presentano magnetizzazione di saturazione maggiore rispetto alle altre, a conferma dell'elevato ordine strutturale e magnetico che caratterizza i nanomateriali preparati mediante questa tecnica.

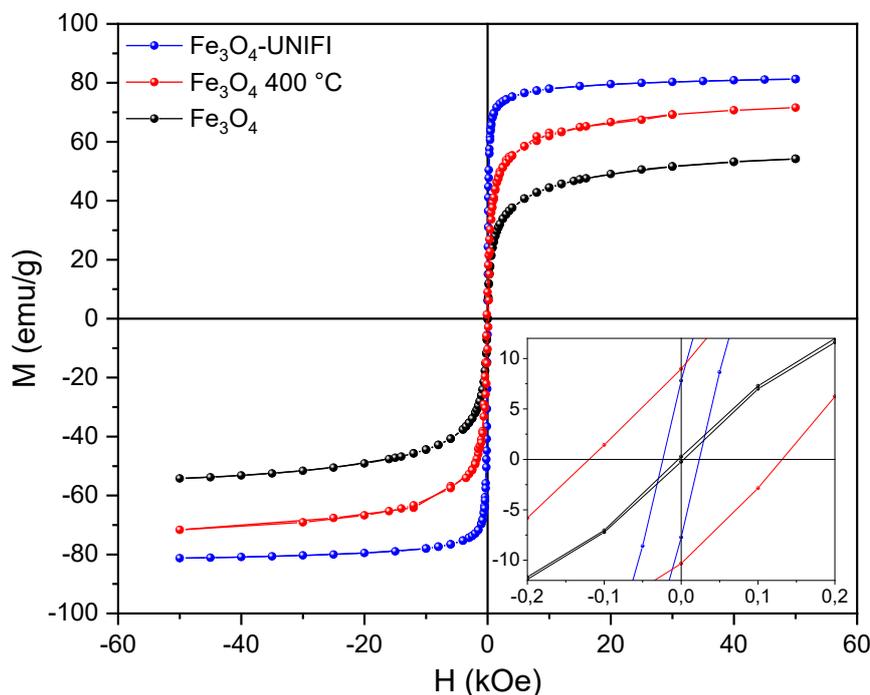


Figura 3.7: Curve di magnetizzazione a temperatura ambiente (300 K) per i diversi campioni. L'ingrandimento della regione a bassi campi nel riquadro evidenzia il diverso campo coercitivo dei campioni.

Al fine di valutare l'efficacia dei nanomateriali considerati per l'applicazione proposta ne è stata valutata la capacità di produrre calore sotto l'azione di un campo magnetico alternato. A tal fine è stato utilizzato un setup messo a punto precedentemente nel Laboratorio di Magnetismo Molecolare (LaMM) dell'Università di Firenze che utilizza un generatore di campo alternato con frequenze modulabili fino a 450 kHz e campi fino a ~ 230 Oe (~ 18 kA/m), comparabili con quelli dello strumento disponibile presso i laboratori di ENEA. In dettaglio, la misura delle capacità di conversione dell'energia del campo in calore viene effettuata rilevando mediante un termometro a fibra ottica, la variazione di temperatura in funzione del tempo di applicazione del campo (1 acquisizione al secondo). La fibra ottica è stata inserita nel campione in polvere di massa nota o in una sua sospensione in acqua ed il tutto è stato poi introdotto all'interno delle spire che generano il campo, in una apposita camicia isolante. Il valore della SAR (Specific Absorption Rate) è stato stimato in base alla pendenza iniziale della curva $T(t)$ mediante la formula:

$$\text{SAR} = (m_s c_{ps} + m_{NP} c_{PNP}) / m_{NP} \cdot \Delta T / \Delta t,$$

dove m_x e c_{px} sono la massa e il calore specifico del solvente ($x=s$) e delle nanoparticelle ($x=NP$). Le misure di ipertermia sul campione Fe_3O_4 -UNIFI, funzionalizzato con acido trimesico e disperso in acqua, riportate in **Figura 3.8**, hanno mostrato una SAR di 187 W/g. Per avere un confronto più rappresentativo con i risultati ottenuti utilizzando l'apparato sperimentale di ENEA, sono state effettuate misure di ipertermia sulle nanoparticelle in polvere (2 mg) aggiungendo 100 μL di toluene al fine di garantire un adeguato contatto termico con la sonda di temperatura. In questo caso, dove le particelle costituiscono un corpo di fondo e non sono disperse nel solvente, è stata osservata una SAR di circa 27 W/g. La differenza di SAR osservata nei due casi è da attribuire alle diverse condizioni in cui viene misurato il campione. Nel primo caso, infatti, le nanoparticelle essendo in dispersione acquosa, sono libere di muoversi e, in linea di principio, possono assorbire energia dal campo alternato e rilasciarla sotto forma di calore nel mezzo tramite rilassamento di Brown. Inoltre, le particelle possono allinearsi in super-strutture, tipicamente catene, che sono notoriamente

molto più efficienti nel trasferimento di calore rispetto alle particelle singole [30]. Nel caso del campione in polvere, le particelle sono fortemente interagenti tra loro e quindi tali meccanismi sono inibiti. Le misure di ipertermia svolte con le stesse modalità sui campioni preparati da ENEA, riportate in **Figura 3.9**, hanno mostrato un'efficienza di rilascio di calore maggiore per il campione non trattato termicamente (SAR = 36.7 W/g per Fe_3O_4 e SAR = 4.5 W/g per $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}400^\circ\text{C}$). Questo risultato, apparentemente in contrasto con quanto ottenuto nelle misure effettuate con il dispositivo di ENEA, verrà discusso più dettagliatamente nel paragrafo successivo. C'è da tenere presente che il campione Fe_3O_4 è costituito da particelle molto piccole che nella configurazione di misura (3.38 mg in 100 μL di toluene) non formano un vero e proprio corpo di fondo, ma tendono a rimanere in sospensione. Per quanto detto in precedenza, questa condizione favorisce la mobilità delle particelle aumentando il valore di SAR.

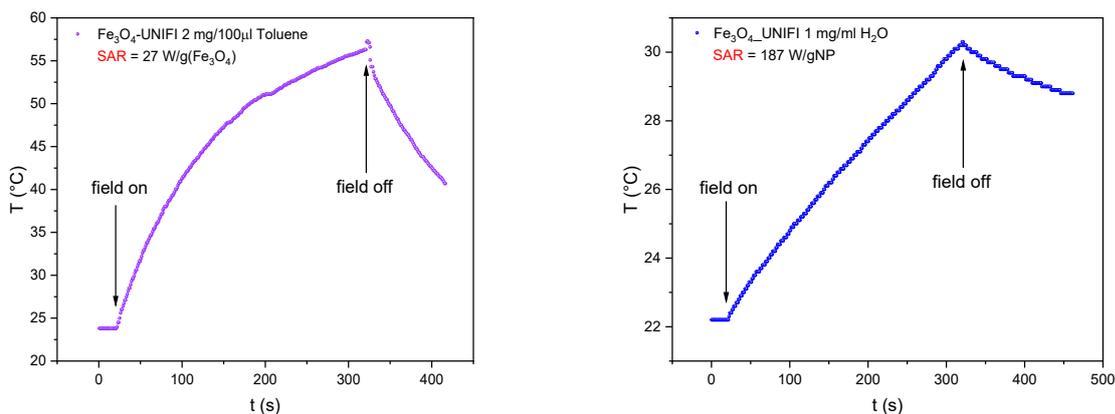


Figura 3.8: Misure di ipertermia, $T(t)$, sul campione sintetizzato per decomposizione termica, effettuate su 2 mg di nanoparticelle immerse in 100 μL di toluene (sinistra). A destra, è riportata la curva $T(t)$ effettuata sulla dispersione in acqua (1 mg/mL) del campione.

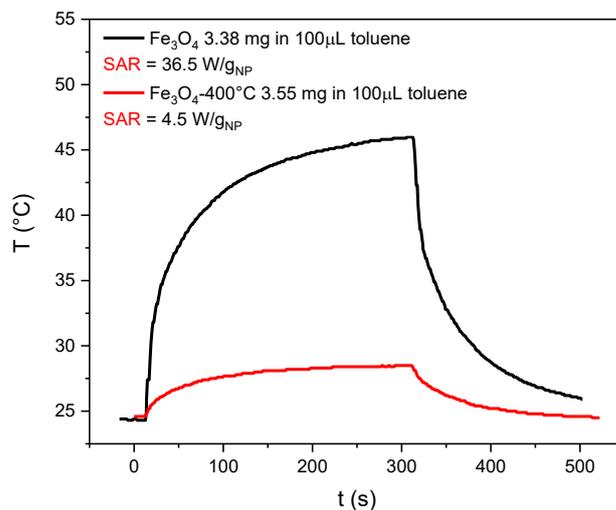


Figura 3.9: Misure di ipertermia sui campioni di magnetite sintetizzati da ENEA prima e dopo il trattamento termico a 400°C , effettuate sulle nanoparticelle in polvere (3.38 mg per Fe_3O_4 e 3.55 mg per $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}400^\circ\text{C}$) in 100 μL di toluene.

3.3 Caratterizzazione del nanocomposito ibrido MOF-Nanoparticelle magnetiche

Le nanoparticelle di magnetite sintetizzate sono state inglobate in nanocompositi contenenti MOF (HKUST-1) a base di ioni Cu^{2+} . Lo scopo è quello di realizzare un nanocomposito in cui è presente un MOF in grado di adsorbire CO_2 gassosa e rilasciarla in seguito a un aumento di temperatura opportuno. La componente magnetica permette di trasferire calore al MOF in seguito all'applicazione di un campo magnetico alternato, generando così il rilascio del gas adsorbito in modo controllato.

Le immagini TEM (**Figura 3.10**) hanno confermato la presenza di nanoparticelle di magnetite, ben distribuite nel MOF per i tre campioni studiati. Inoltre, il processo di inglobamento non sembra aver alterato le caratteristiche morfologiche delle nanoparticelle.

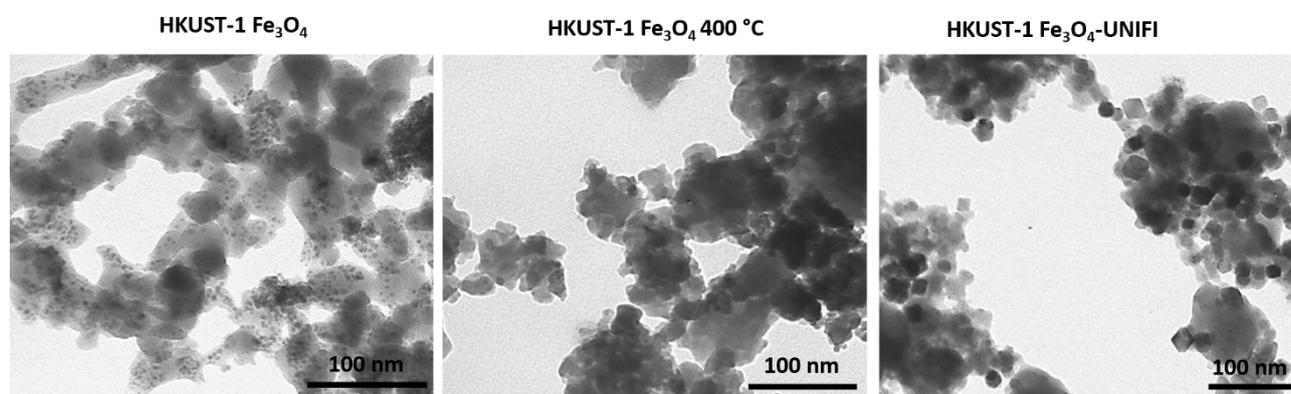


Figura 3.10: Immagini TEM dei nanocompositi magnetite-MOF ottenuti utilizzando le nanoparticelle di magnetite sintetizzate presso ENEA (Fe_3O_4 e Fe_3O_4 400°C) e presso l'Università di Firenze (Fe_3O_4 -UNIFI).

Le curve di magnetizzazione a 300 K registrate sul nanocomposito (**Figura 3.11**) hanno confermato la presenza di un campo coercitivo comparabile a quello osservato per le nanoparticelle tal quali. La magnetizzazione di saturazione, approssimata con il valore $M@5T$, più elevata è stata ottenuta per il nanocomposito contenente le nanoparticelle sintetizzate tramite decomposizione termica. La composizione metallica dei nanocompositi è stata determinata con analisi elementare mediante *Inductive Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy* (ICP-AES) effettuata utilizzando uno spettrometro Varian 720-ES, che ha mostrato la presenza di un rapporto Cu/Fe di circa 2 per tutti i nanocompositi preparati (**Tabella 3.3**). Il contributo paramagnetico del Cu^{2+} presente nel MOF, stimato a partire dalla sua suscettività magnetica per un spin $S = \frac{1}{2}$ ed assumendo $g = 2,17$ come spesso osservato in questo genere di composti [30] contribuisce alla magnetizzazione di saturazione in modo trascurabile, con un contributo inferiore al 3 %. I valori di magnetizzazione di saturazione dei nanocompositi scalati per la quantità di fase magnetica contenuta stimata dall'analisi ICP, si accordano molto bene con quelli ottenuti precedentemente sulle polveri non inglobate (**Figura 3.7**). Allo stesso modo non si osservano sostanziali variazioni dei valori di campo coercitivo dopo l'inserimento delle nanoparticelle nella matrice metallo-organica.

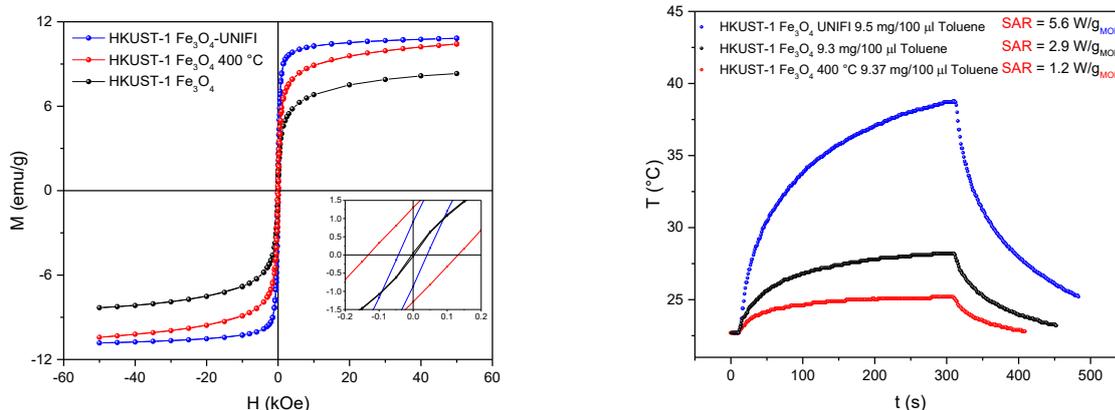


Figura 3.11: A sinistra, le curve di magnetizzazione a 300 K per i nanocompositi MOF-nanoparticella. Nel riquadro si mostra il dettaglio a campi bassi per mettere in evidenza campo coercitivo e rimanenza. I dati sono normalizzati al peso totale del nanocomposito misurato. A destra, le misure di ipertermia effettuate disperdendo 9.5 mg di nanocomposito in 100 μL di toluene.

Tabella 3.3.: Composizione metallica del nanocomposito, ottenuta da analisi ICP-AES, e principali proprietà magnetiche e calorimetriche.

	Cu % w/w	Fe % w/w	Fe_3O_4 % w/w	M @ 50 kOe (emu/g)	H_c (Oe)	SAR (W/g)
HKUST-1-Fe_3O_4-UNIFI	19.0	9.30	12.9	10.8	40	5.6
HKUST-1-Fe_3O_4 ENEA	19.6	9.34	12.9	10.4	0	2.9
HKUST-1-Fe_3O_4 ENEA 400°C	20.1	9.90	13.7	8.3	130	1.2

Al fine di determinare l'efficienza nel rilascio di calore a seguito dell'applicazione di un campo magnetico alternato, sono state effettuate misure di ipertermia magnetica per i MOF preparati con i tre campioni di magnetite sintetizzati presso ENEA e presso l'Università di Firenze. Le misure sono state effettuate sulle polveri di nanocomposito, utilizzando 100 μL di toluene per garantire il contatto termico con la sonda di temperatura. Il campo applicato è di ~ 230 Oe (~ 18 kA/m) e la frequenza di 183 kHz.

Le migliori prestazioni in termini di trasferimento di calore si ottengono con le nanoparticelle di magnetite sintetizzate per decomposizione termica, come testimoniato dal maggior valore di SAR (5.6 W/g_{MOF}), e dalla maggiore temperatura raggiunta (prossima a 40°C). Questo può essere spiegato con la loro maggiore cristallinità e con il momento magnetico più elevato. Per quanto riguarda i nanocompositi contenenti le nanoparticelle preparate da ENEA, il campione non trattato termicamente risulta più efficiente nel rilasciare calore (2.9 W/g_{MOF} contro 1.2 W/g_{MOF}), in accordo con i dati osservati per le nanoparticelle tal quali. Per questi ultimi campioni, le temperature raggiunte sono nettamente inferiori al campione Fe_3O_4 -UNIFI.

Per avere informazioni sul comportamento magnetico con campi applicati comparabili con quelli utilizzati nelle misure di ipertermia magnetica, sono state effettuate tramite magnetometria SQUID dei cicli di isteresi fino a un campo applicato di 200 Oe (16 kA/m). A tale campo si ottengono dei cosiddetti "cicli minori", caratterizzati dal fatto che il campione non arriva a saturazione, e la magnetizzazione massima del campione, così come la sua eventuale rimanenza e coercitività, dipendono dalla suscettività magnetica. È importante notare che queste misure sono effettuate con un campo magnetico statico, per cui un ciclo completo si effettua in circa 20 minuti. Avendo a che fare con nanosistemi il cui comportamento magnetico dipende da quanto il tempo di rilassamento proprio del sistema è confrontabile con il tempo caratteristico della misura, i cicli da noi misurati non sono direttamente confrontabili con i cicli prodotti durante le misure ipertermiche, per cui un singolo ciclo viene effettuato in ca. 5 μsec (183 kHz). In linea teorica, misurando un sistema superparamagnetico come i nostri per un tempo inferiore al suo tempo caratteristico (alte frequenze) si osserva un ritardo nella risposta del momento rispetto al campo, aumentando la rimanenza e rendendo

pertanto maggiore l'apertura del ciclo di isteresi. È inoltre da tenere presente che un aumento della temperatura tende a diminuire il tempo di rilassamento del sistema e a cambiarne la suscettività iniziale. Nonostante non sia possibile con la nostra strumentazione una misura diretta dell'effettiva apertura del ciclo durante l'applicazione del campo ad alta frequenza tipico delle misure ipertermiche, l'acquisizione dei cicli minori a 200 Oe ci permette di stabilire le principali caratteristiche magnetiche statiche del sistema in condizioni di lavoro. Il momento effettivo e l'eventuale coercitività e rimanenza costituiscono infatti un valido punto di partenza per interpretare qualitativamente i risultati ottenuti e spiegare le differenze tra i vari campioni.

Le temperature raggiunte tramite induzione magnetica sono fortemente dipendenti dalla quantità di materiale magnetico utilizzato. Utilizzare una quantità maggiore di nanoparticelle magnetiche può quindi essere necessario per l'applicazione desiderata, in modo da rilasciare maggior calore e liberare maggiore quantità di CO₂ dai MOF. Oltre a misurare i cicli minori a 200 Oe, risulta quindi importante verificarne l'evoluzione con la temperatura, per verificare l'eventuale variazione delle proprietà magnetiche con il riscaldamento.

Le curve di isteresi, misurate a diverse temperature tra +200 e -200 Oe, sono riportate in Figura 3.12 a-c.

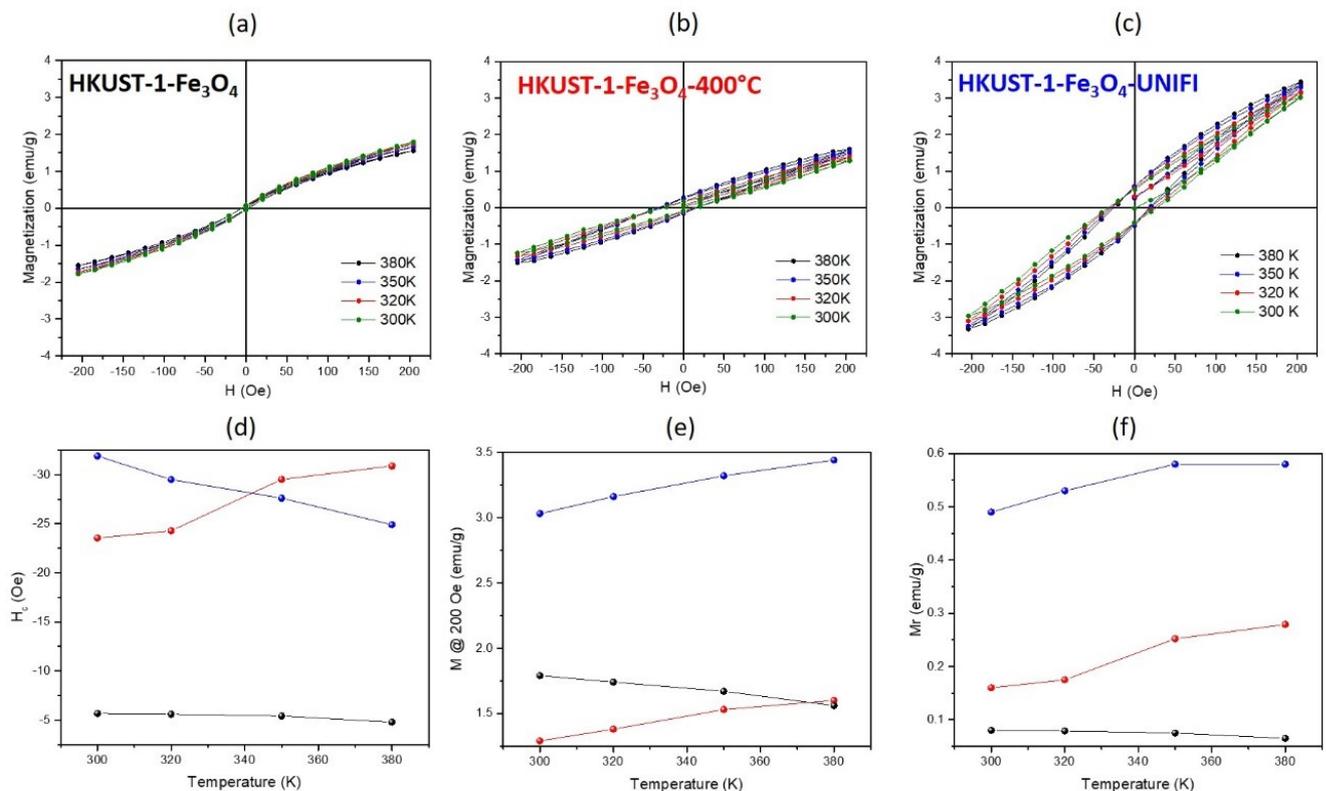


Figura 3.12: Curve di isteresi tra +200 e -200 Oe per i tre nanocompositi ottenute a 300, 320, 350 e 380 K (a-c); Andamento del campo coercitivo (d), della magnetizzazione a 200 Oe (e) e della magnetizzazione rimanente (f) per i tre campioni, HKUST-1-Fe₃O₄, nero, HKUST-1-Fe₃O₄-400°C, rosso, HKUST-1-Fe₃O₄-UNIFI, blu.

Il campione sintetizzato presso l'Università di Firenze presenta la massima apertura dell'isteresi e il maggior momento magnetico, in accordo con la maggior efficienza nel rilascio di calore osservata dalle misure ipertermiche. I campioni contenenti la magnetite preparata da ENEA mostrano una magnetizzazione comparabile, ma diversa coercitività a seconda del trattamento termico effettuato post-sintesi. È interessante notare la variazione delle proprietà magnetiche con la temperatura. In particolare, per il campione HKUST-1-Fe₃O₄, che presenta coercitività e rimanenza trascurabili, si ha una diminuzione della suscettività con l'aumento di temperatura, con conseguente calo della magnetizzazione massima (M @ 200 Oe). Al contrario, per il campione HKUST-1-Fe₃O₄-400°C si osserva un aumento di quest'ultima, insieme ad un aumento di coercitività e rimanenza. Ciò indica un'alterazione delle proprietà magnetiche all'aumentare della temperatura per il campione non trattato termicamente tale da indurre una diminuzione dell'efficienza

di rilascio di calore a più alte temperature. Questo viene confermato dalle misure di rilascio di calore effettuate presso ENEA sui nanocompositi, dove il campione HKUST-1-Fe₃O₄-400°C risulta più efficiente nel rilasciare calore rispetto a HKUST-1-Fe₃O₄. In queste misure infatti viene utilizzata una quantità maggiore di campione (500 mg invece di 10 mg), con un conseguente aumento della temperatura raggiunta dal sistema, che in alcuni casi supera i 100°C. Ciò provoca un diverso comportamento rispetto alle misure effettuate presso l'Università di Firenze, dove per motivi strumentali e per la minore quantità di nanocomposito utilizzato le temperature raggiunte sono nettamente inferiori (25-40°C). Anche per quanto riguarda le misure di ipertermia effettuate da ENEA, la efficienza maggiore di trasferimento di calore viene osservata per il campione preparato presso l'Università di Firenze, che permette di raggiungere temperature più elevate con campi applicati più bassi. Questo è particolarmente vantaggioso in termini di efficienza del processo.

3.4 *Maghemite drogata con Mg: risultati preliminari*

In studi recenti gli spinelli di ferro con diverso contenuto di magnesio hanno mostrato comportamenti interessanti, anche se ancora non completamente compresi, per l'ipertermia magnetica[24], [31], [32] ed in particolare per il rilascio di molecole.

In questo contesto, presso i laboratori dell'Università di Firenze è stata effettuata la caratterizzazione morfologico-strutturale di un campione di magnesio ferrite (MgFe₂O₄) preparato da ENEA. Le misure di diffrazione di raggi X (**Figura 3.13c**) hanno mostrato la formazione della struttura cristallina a spinello inverso caratteristica delle ferriti, con assenza di altre fasi cristalline, con parametro reticolare $a = 8.3834(4)$ Å e diametro medio del cristallita di circa 11 nm. Le immagini TEM (**Figure 3.13a e 3.13b**) mostrano la presenza di nanoparticelle di dimensioni inferiori a 10 nm aggregate a formare strutture sferiche di dimensioni variabili, fino a circa 300 nm.

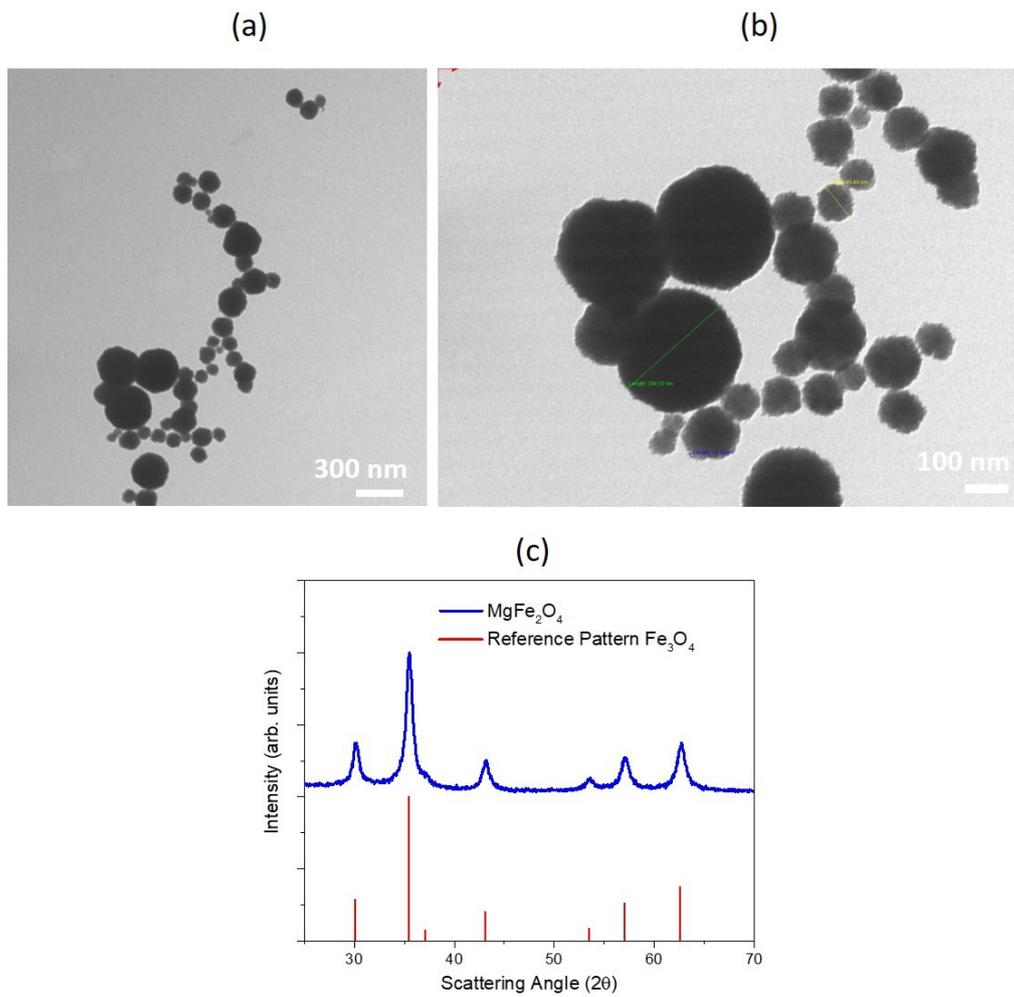


Figura 3.13: Analisi strutturale e morfologica delle nanoparticelle di MgFe₂O₄ sintetizzate da ENEA: (a) e (b) immagini TEM a differente ingrandimento; (c) diffrattogramma del campione confrontato con il pattern di riferimento della magnetite (PDF 19-0629).

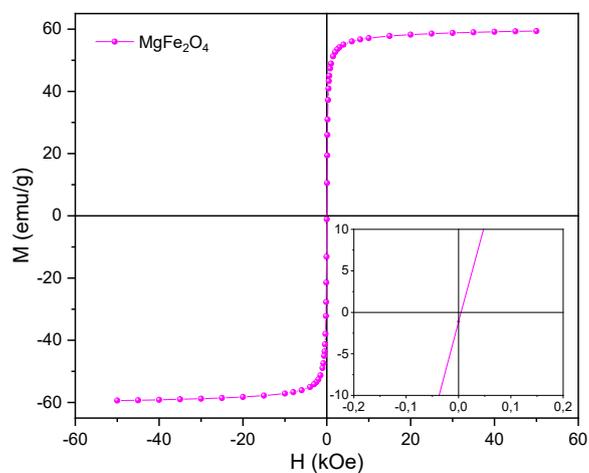


Figura 3.14: Curva di magnetizzazione a temperatura ambiente (300 K) per il campione MgFe₂O₄. Acquisita partendo da 50 kOe T. L'ingrandimento della regione a bassi campi nel riquadro evidenzia l'assenza di irreversibilità magnetica.

La curva di magnetizzazione a temperatura ambiente mette in evidenza le caratteristiche *soft* del materiale, che manifesta una elevata suscettività, saturazione a campi relativamente bassi e una magnetizzazione di saturazione molto più elevata rispetto a quella osservata nel corrispondente materiale massivo (27 emu/g [33]). Questo comportamento non è in linea con quello atteso per nanoparticelle di magnesio ferrite stechiometrica e sarà pertanto oggetto di studio più approfondito nel prossimo anno di attività.

Oltre allo studio della $MgFe_2O_4$, sono stati fatti alcuni tentativi preliminari anche nella preparazione di nanoparticelle di maghemite contenute piccoli drogaggi di Mg. [24], [31], [32] I campioni sono stati preparati attraverso il metodo sol-gel di autocombustione che, oltre a vantaggi quali semplicità e facile scalabilità, consente di ottenere nanoparticelle con un elevato grado di cristallinità. [27], [34], [35] In una tipica sintesi viene preparata una soluzione acquosa di acido citrico (AC) e nitrati di Ferro e Magnesio ($MeNO_3$) con un rapporto molare AC:Me 1:1. La soluzione, che si presenta di colore arancio-marrone, ha un pH < 1 e viene portata a pH = 7 aggiungendo NH_4OH al 30 %. Utilizzando una piastra scaldante la soluzione, mantenuta sempre sotto continua agitazione, viene fatta evaporare (temperatura della soluzione tra 80°C e 90°C) e si osserva un aumento di viscosità che, in circa 90 minuti, porta alla formazione di un gel. Il gel viene poi inserito in un forno preriscaldato a 300 °C per circa 10 minuti, innescando una reazione di autocombustione senza fiamma che porta alla formazione di una polvere magnetica. Campioni di maghemite con diverse quantità di magnesio ($Mg-\gamma Fe_2O_3$) e una ferrite di magnesio stechiometrica ($MgFe_2O_4$) per confronto sono state preparate regolando opportunamente i rapporti tra i nitrati metallici (Tabella 3.4).

Tabella 3.4: Dimensioni del cristallita ottenute da XRD e proprietà magnetiche a temperatura ambiente dei campioni $Mg-\gamma Fe_2O_3$ preparati per autocombustione.

Campione	Composizione nominale	$\langle D \rangle_{XRD}$ (nm)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)
MgFe5	$Mg_{0.105}-\gamma Fe_2O_3$	20 (3)	44 (2)	200(10)
MgFe7.5	$Mg_{0.162}-\gamma Fe_2O_3$	22 (3)	55 (3)	183 (10)
MgFe10	$Mg_{0.222}-\gamma Fe_2O_3$	17 (2)	35 (2)	196 (10)
MgFe100	$MgFe_2O_4$	23 (2)	25 (1)	160(9)

I diffrattogrammi XRD (Figura 3.15) mostrano la presenza di una unica fase con struttura a spinello per tutti i campioni. Una stima approssimativa delle dimensioni è stata ottenuta applicando l'equazione di Scherrer al riflesso (400) e i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.4. Non si osservano variazioni apprezzabili delle dimensioni in funzione del contenuto di magnesio.

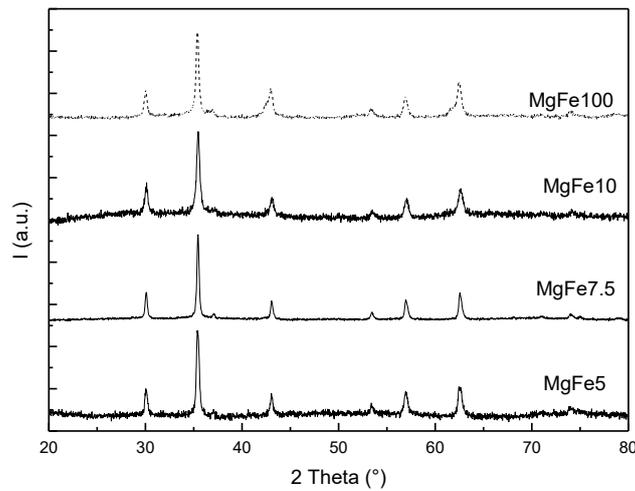


Figura 3.15: pattern di diffrazione a raggi X per i campioni con diverso contenuto di magnesio

Le curve di magnetizzazione a temperatura ambiente (Figura 3.16) suggeriscono la presenza di una frazione non trascurabile di nanoparticelle nello stato bloccato con un campo coercitivo sostanzialmente indipendente dalla quantità di Mg con l'eccezione del campione MgFe_2O_4 che mostra un valore inferiore.

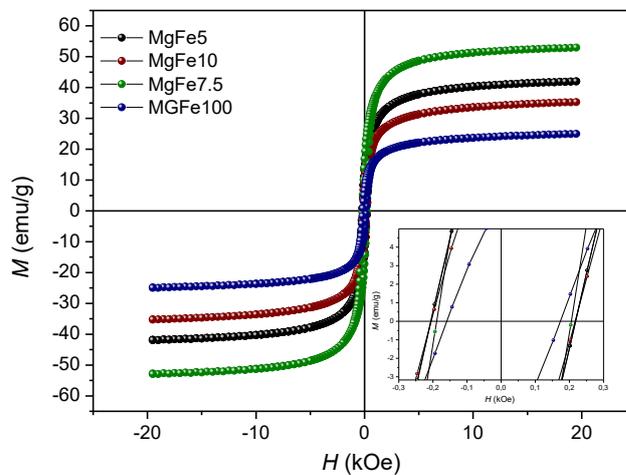


Figura 3.16 : Curve di isteresi registrate a 300 K per campioni di maghemite con diverso contenuto di Mg.

Molto più interessante è l'andamento della magnetizzazione di saturazione (Figura 3.17) che mostra un andamento non monotono con un valore massimo di ca. 55 emu/g per il campione $\text{MgFe}_7.5$.

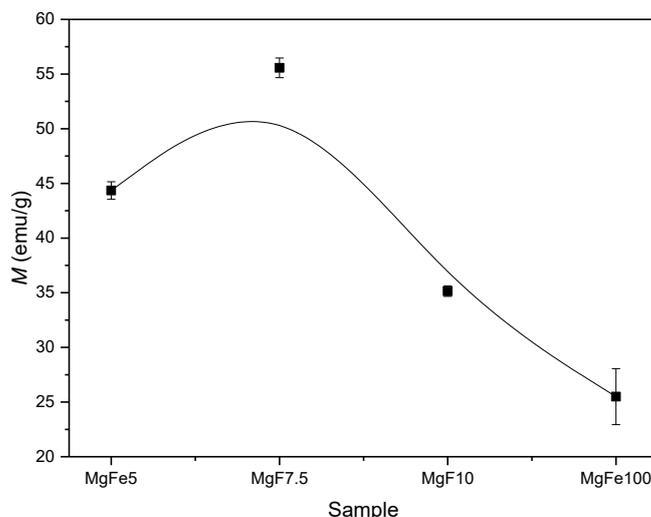


Figura 3.17 : Andamento della magnetizzazione di saturazione 300 K in funzione del dopaggio di Mg. La linea continua è una guida per gli occhi.

È in corso uno studio della struttura magnetica di questi campioni tramite spettroscopia Mössbauer sotto alto campo magnetico per la comprensione della struttura magnetica dei materiali sintetizzati. Questo consentirà l'ottimizzazione delle proprietà magnetiche di questa classe di materiali.

4 Conclusioni

L'indagine bibliografica iniziale ha messo in evidenza come le nanoparticelle di ossidi spinello a stechiometria complessa rappresentino una piattaforma ideale da cui partire per il design di nanomateriali magnetici con proprietà ottimizzate per il rilascio di calore sotto l'azione di un campo magnetico alternato nelle condizioni sperimentali definite nel progetto. I risultati sperimentali ottenuti nella seconda annualità hanno messo in evidenza come le nanoparticelle di magnetite con dimensioni intorno ai 25 nm, preparate per decomposizione termica di precursori metallo-organici, siano il sistema che garantisce le migliori prestazioni ipertermiche quando inglobato nei MOF (HKUST-1-Fe₃O₄-UNIFI; SAR = 5.6 W/g di Fe₃O₄). Questi dati sono stati confermati sia dalle misure di ipertermia condotte presso DCUF sia dalle misure di rilascio di gas fatte da ENEA. Anche i due nanocompositi a base di nanoparticelle di magnetite preparate da ENEA (HKUST-1-Fe₃O₄ ENEA; HKUST-1-Fe₃O₄ ENEA 400°C), hanno valori di SAR interessanti.

Lo studio delle prestazioni ipertermiche dei tre nanocompositi condotto parallelamente con l'apparato sperimentale di DCUF e di ENEA ha permesso di effettuare interessanti considerazioni generali per lo sviluppo di nanomateriali magnetici per il rilascio di molecole sotto l'applicazione di un campo magnetico alternato. Nel sistema di misura di DCUF, ideale per lo studio fondamentale delle particelle, le misure vengono eseguite su piccole quantità di campione (~ 10 mg) che inducono modesti aumenti di temperatura di tutto il sistema (tipicamente 25 °C- 40 °C). Presso ENEA, l'apparato di misura è costruito specificamente per esperimenti sul rilascio di molecole, e prevede l'utilizzo di maggiore quantità di campione (~ 500 mg). L'utilizzo di una quantità più elevata di materiale induce un aumento rilevante della temperatura di tutto il sistema che si aggira intorno ai 100 °C. In questa ottica, sono state eseguite sui tre nanocompositi misure magnetometriche in funzione della temperatura (tra 300 K e 380 K) con campi applicati comparabili con quelli utilizzati nelle misure di ipertermia magnetica. Questo ha messo in evidenza come le proprietà magnetiche delle nanoparticelle vengano modificate al crescere della temperatura ed ha permesso di interpretare la variazione dell'efficienza di rilascio di calore osservata tra i vari i campioni. Ad esempio, il campione HKUST-1-Fe₃O₄-400°C che mostrava una SAR più bassa rispetto a HKUST-1-Fe₃O₄ nelle misure eseguite presso DCUF, ha mostrato invece prestazioni migliori nel rilascio di molecole utilizzando il sistema di ENEA, dove si possono

raggiungere temperature più elevate. Questo risultato mette in evidenza come, nella scelta del miglior materiale per l'applicazione considerata, non siano importanti solo le proprietà intrinseche del materiale a temperatura ambiente, ma anche come queste proprietà dipendano dalla temperatura.

Infine, i risultati dell'indagine morfo-strutturale e magnetica mostrano che il drogaggio di ossidi a spinello con quantità controllate di Magnesio rappresenta un'interessante prospettiva per il controllo delle proprietà magnetiche. Nell'attività sperimentale preliminare, infatti, sono state ottenute nanoparticelle di $MgFe_2O_4$ e di maghemite drogata con Mg che mostrano M_s a 300 K rispettivamente di ~ 60 emu/g e ~ 55 emu/g.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] S. Bedanta and W. Kleemann, "Supermagnetism," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42 (2009), p. 013001.
- [2] R. E. E. Rosensweig, "Heating magnetic fluid with alternating magnetic field," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 252 (2002), pp. 370–374.
- [3] A. R. West, "Solid State Chemistry and its applications," (1984). New York.
- [4] D. Peddis, "Magnetic Properties of Spinel Ferrite Nanoparticles : Influence of the Magnetic Structure," in *Magnetic Nanoparticle Assemblies*, vol. 7 (2014), K. N. Trohidou, Ed. Pan Stanford Publishing, Singapore, pp. 978–981.
- [5] L. Suber and D. Peddis, "Approaches to Synthesis and Characterization of Spherical and Anisometric Metal Oxide Magnetic Nanomaterials," in *Nanomaterials for life science*, Wiley. vol. 4 (2010), C. S. S. R. Kumar, Ed. Wiley, Weinheim, p. 431475.
- [6] C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang, "Chemical Control of Superparamagnetic Properties of Magnesium and Cobalt Spinel Ferrite Nanoparticles through Atomic Level Magnetic Couplings," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122 (2000), pp. 6263–6267.
- [7] J. M. D. Coey, "Magnetism and Magnetic Materials," (2010). .
- [8] G. Concas, G. Spano, C. Cannas, a. Musinu, D. Peddis, and G. Piccaluga, "Inversion degree and saturation magnetization of different nanocrystalline cobalt ferrites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321 (2009), pp. 1893–1897.
- [9] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, and A. H. Morrish, "Mossbauer Study of Several Ferrimagnetic Spinel," *Phys. Rev.*, vol. 187 (1969), pp. 747–757.
- [10] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, and A. H. Morrish, "Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel $CoFe_2O_4$," *J. Appl. Phys.*, vol. 39 (1968), pp. 1204–1205.
- [11] C. Cannas *et al.*, "Magnetic properties of cobalt ferrite-silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique.," *J. Chem. Phys.*, vol. 125 (2006), p. 164714.
- [12] D. Peddis *et al.*, "Spin-Canting and Magnetic Anisotropy in Ultrasmall $CoFe_2O_4$ Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112 (2008), pp. 8507–8513.
- [13] D. Peddis *et al.*, "Cationic distribution and spin canting in $CoFe_2O_4$ nanoparticles," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23 (2011), p. 426004.
- [14] D. Peddis, C. Cannas, G. Piccaluga, E. Agostinelli, and D. Fiorani, "Spin-glass-like freezing and enhanced magnetization in ultra-small $CoFe_2O_4$ nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 21 (2010), p. 125705.
- [15] V. Mameli *et al.*, "Studying the effect of Zn-substitution on the magnetic and hyperthermic properties of cobalt ferrite nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 8 (2016), pp. 10124–10137.
- [16] A. Caneschi, G. Varvaro, D. Peddis, and C. Sangregorio, "Individuazione delle proprietà magnetiche e design dei materiali per applicazioni catalitiche ad elevata efficienza. Report RdS/PAR2015/060," 2015.
- [17] M. Cobianchi *et al.*, "Experimental determination of the frequency and field dependence of Specific Loss Power in Magnetic Fluid Hyperthermia," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 444 (2017), pp. 154–160.
- [18] F. Brero *et al.*, "Hadron therapy, magnetic nanoparticles and hyperthermia: A promising combined tool for pancreatic cancer treatment," *Nanomaterials*, vol. 10 (2020), pp. 1–17.
- [19] C. Borri *et al.*, "A bionic shuttle carrying multi-modular particles and holding tumor-tropic features,"

- Mater. Sci. Eng. C*, vol. 117 (2020), p. 111338.
- [20] E. Fantechi, C. Innocenti, M. Albino, E. Lottini, and C. Sangregorio, "Influence of cobalt doping on the hyperthermic efficiency of magnetite nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 380 (2015), pp. 365–371.
- [21] M. Albino *et al.*, "Role of Zn²⁺ Substitution on the Magnetic, Hyperthermic, and Relaxometric Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123 (2019), pp. 6148–6157.
- [22] R. Otero-Lorenzo, E. Fantechi, C. Sangregorio, and V. Salgueiriño, "Solvothermally Driven Mn Doping and Clustering of Iron Oxide Nanoparticles for Heat Delivery Applications," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 22 (2016), pp. 6666–6675.
- [23] L. Lartigue *et al.*, "Water-Dispersible Sugar-Coated Iron Oxide Nanoparticles. An Evaluation of their Relaxometric and Magnetic Hyperthermia Properties," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133 (2012), pp. 10459–10472.
- [24] J. Jang *et al.*, "Giant Magnetic Heat Induction of Magnesium-Doped γ -Fe₂O₃ Superparamagnetic Nanoparticles for Completely Killing Tumors," *Advanced Mater.*, vol. 1704362 (2018), pp. 1–8.
- [25] F. Fievet *et al.*, "The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47 (2018), pp. 5187–5233.
- [26] D. Peddis *et al.*, "Magnetic properties of cobalt ferrite – silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique," *J. Chem. Phys.*, vol. 164714 (2006).
- [27] C. Cannas, A. Musinu, D. Peddis, and G. Piccaluga, "Synthesis and Characterization of CoFe₂O₄ Nanoparticles Dispersed in a Silica Matrix by a Sol-Gel Autocombustion Method," *Chem. Mater.*, vol. 18 (2006), pp. 3835–3842.
- [28] G. Muscas *et al.*, "Evolution of the magnetic structure with chemical composition in spinel iron oxide nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 7 (2015), pp. 13576–13585.
- [29] G. Campo *et al.*, "Magneto-optical probe for investigation of multiphase Fe oxide nanosystems," *Chem. Mater.*, vol. 27 (2015), pp. 466–473.
- [30] E. Alphandéry, I. Chebbi, F. Guyot, and M. Durand-Dubief, "Use of bacterial magnetosomes in the magnetic hyperthermia treatment of tumours: a review," *Int. J. Hyperthermia*, vol. 29 (2013), pp. 801–9.
- [31] V. Kusigerski *et al.*, "Magnetic properties and heating efficacy of magnesium doped magnetite nanoparticles obtained by co-precipitation method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 475 (2019), pp. 470–478.
- [32] S. Manjura Hoque *et al.*, "Exchange-spring mechanism of soft and hard ferrite nanocomposites," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48 (2013), pp. 2871–2877.
- [33] A. R. West, "Solid state chemistry and its applications by A. R. West," (2014).
- [34] C. Cannas, A. Musinu, D. Peddis, and Piccaluga.G., "New synthesis of ferrite – silica nanocomposites by a sol – gel auto-combustion," *J. Nanoparticles Res.*, vol. 6 (2004), pp. 223–232.
- [35] C. Cannas, A. Falqui, A. Musinu, D. Peddis, G. Piccaluga, and Piccaluga.G., "CoFe₂O₄ nanocrystalline powders prepared by citrate-gel methods: Synthesis, structure and magnetic properties," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 8 (2006), pp. 255–267.
- [36] C. P. Bean and J. D. Livingston, "Superparamagnetism," *J. Appl. Phys.*, vol. 30 (1959), pp. S120–S129.
- [37] J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc, "Advanced In Chemical Physics," in *Advanced In Chemical Physics*, vol. XCVIII (1997), Wiley, pp. 283–494.
- [38] S. Blundell, "Magnetism In condensed Matter," (2003).

6 Abbreviazioni ed acronimi

H : campo magnetico

μ_0 : permeabilità magnetica del vuoto ($4\pi \times 10^{-7}$ H/m)

μ : permeabilità magnetica del mezzo

μ_r : permeabilità magnetica relativa del mezzo ($\mu_r = \mu / \mu_0$)

B : Induzione Magnetica

m : momento magnetico

V : Volume

χ : suscettibilità magnetica

χ' : componente in fase della suscettività magnetica

χ'' : componente fuori fase della suscettività magnetica

h : costante di Planck ($= 6.625 \times 10^{-34}$ J *s)

\hbar = costante di Planck ridotta (1.054×10^{-34} J *s)

k_B = costante di Boltzmann (1.38×10^{-23} J k^{-1})

μ_B : Magnetone di Bohr

M_s : Magnetizzazione di saturazione

M_r : Magnetizzazione Rimante

M_r/M_s : Magnetizzazione rimanente ridotta

K_a : costante di anisotropia magnetica

μ_p : momento magnetico di singola particella

V_p : volume di singola particella

T_B : temperatura di bloccaggio superparamagnetico

τ : tempo di rilassamento superparamagnetico

τ_m : tempo di misura

F_m : Forza traslazionale che agisce su una particella

7 Profilo scientifico del gruppo di lavoro DCUF

Il gruppo di lavoro coordinato dalla Prof. Roberta Sessoli (Prof. Ordinario, Dipartimento di Chimica, Università di Firenze) è composto dal Dott. Claudio Sangregorio (Dirigente di Ricerca, ICCOM-CNR), dal Prof. Davide Peddis (Prof. Associato, Dipartimento di Chimica, Università di Genova), dalla Dott.ssa Claudia Innocenti (Post-doc, Dip. Chimica, Univ. Firenze), dal Dott. Michele Petrecca (Post-doc, Dipartimento di Chimica, Univ. Firenze), dal Dott. Martin Albino, (Post-doc, Dipartimento di Chimica, Univ. di Firenze), dal Dott. Alessio Gabbani (post-doc ICCOM-CNR), dal Prof. Lorenzo Sorace (Prof. Associato, Dipartimento di Chimica, Università di Firenze), dal Prof. Federico Totti (Prof. Associato, Dipartimento di Chimica, Università di Firenze), dalla Prof. Marta Ferraroni (ricercatore, Dipartimento di Chimica, Università di Firenze), da Sawssen Slimani, (dottoranda, Dipartimento di Chimica, Università di Genova), da Alexander Omelyanchik (dottorando, Imanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia) e da Alessandro Talone (Dottorando, Università di Roma tre). Di seguito sono riportati i CV dei componenti principali del gruppo di lavoro:

Roberta Sessoli

La carriera di Roberta Sessoli si è sviluppata presso l'Università degli Studi di Firenze dove è professore ordinario dal 2012. Ha svolto un ruolo chiave nella scoperta originale di magneti a singola molecola (SMM), un'ampia classe di materiali molecolari in cui le molecole non interagenti mostrano memoria magnetica (isteresi e campo coercitivo) ed effetti quantistici. Questa fondamentale scoperta ha aperto un campo completamente nuovo per gli scienziati, verso le nanotecnologie. I suoi attuali interessi includono l'interazione tra magnetismo e chiralità, molecole magnetiche sulle superfici per formare interfacce ibride per la spintronica e molecole con dinamica di spin altamente coerente per l'informazione quantistica.

Roberta Sessoli è co-autrice di 361 pubblicazioni su riviste internazionali peer-reviewed, h-index: 94, n. citazioni (senza autocitazioni) > 33.300, un libro "Molecular Nanomagnets" pubblicato da Oxford University Press e diversi capitoli di libri.

Per i suoi risultati scientifici è stata selezionata come membro del Consiglio consultivo scientifico e tecnologico del Presidente della Commissione Europea e ha ricevuto prestigiosi premi come il premio Distinguished Woman in Chemistry da IUPAC (2015), il premio Lecoq de Boisbaudran dalla European Rare Earths Society (2015) e il premio Agilent Technologies Europhysics (2002). Nel 2010 è stata premiata con un ERC Advanced Grant.

Claudio Sangregorio

C.S. (orcid.org/0000-0002-2655-3901) ha ottenuto la Laurea in Chimica presso l'Università degli Studi di Firenze, dove nel 1998 ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Scienza e Tecnologia di Materiali. Dopo una esperienza di post-dottorato presso l'Advanced Material Research Institute (USA) è rientrato in Italia dove attualmente svolge attività di ricerca come dirigente di ricerca presso ICCOM-CNR. L'attività scientifica di C.S. si è rivolta verso la sintesi e caratterizzazione delle proprietà strutturali e fisiche di sistemi magnetici nanostrutturati, sia di natura molecolare (magneti a singola molecola, catene magnetiche, tautomeri di valenza) sia a base di ossidi di metalli di transizione, metalli o loro leghe. C.S. è co-autore di ca 230 articoli pubblicati su qualificate riviste internazionali (h-index=63, n. citazioni senza autocitazioni > 11.000). Il suo lavoro è stato inoltre oggetto di comunicazioni sia orale sia poster in numerosi congressi internazionali (> 150). Ha partecipato, in alcuni casi in qualità di responsabile, a numerosi progetti nazionali (PRIN, FIRB, PRISMA, Fondazioni bancarie) ed internazionali (FP6, FP7 e H2020), alcuni tuttora in corso, grazie ai quali ha potuto sviluppare numerose collaborazioni con industrie italiane e straniere. Svolge attività di tutore di dottorandi di ricerca e di tesi di laurea e attività di supervisore di post-doc e assegnisti di ricerca.

Davide Peddis

Davide Peddis si è laureato con lode in Chimica Fisica (2003) e ha conseguito il dottorato di ricerca in Chimica Fisica (2007) presso l'Università di Cagliari. Negli anni 2007-2009 ha lavorato come ricercatore post-dottorato presso ISM - CNR (tutor: Dr. D. Fiorani). Attualmente DP è professore associato presso l'Università di Genova e ricercatore associato con incarico di ricerca presso CNR-ISM (Roma). DP ha avuto importanti esperienze internazionali: è stato Senior Scientist presso l'Istituto Vinca, Università di Belgrado (Serbia), visiting professor presso l'Università di Le Mans (collaborazione Prof. JM Grenèche), "extended guest lecturer" presso l'Università di Uppsala (collaborazione con il Prof. P. Nordblad e Dr. R. Mathieu) e visiting scholar presso l'Università di Delaware (collaborazione con il Prof. G. Hadjipanayis). E' membro della Società Chimica Italiana (Divisione Chimica Fisica, Divisione Didattica) e della Società Europea di Fisica. DP agisce regolarmente come *referee* per varie riviste scientifiche internazionali (Journal of American Chemical Society, ACS Nano, Chemistry of Materials, Physical Review B, Journal of Physical Chemistry, Journal of Magnetism and Magnetic Materials) e come valutatore indipendente per progetti di ricerca internazionali. L'attività scientifica di DP è focalizzata sulla chimica fisica dei materiali magnetici nanostrutturati (nanoparticelle, film sottili) ed è stata presentata in più di 130 pubblicazioni (scopus: citazioni:~ 2200; h-index, 27), 6 capitoli di libri, e più di 250 comunicazioni, anche su invito (> 70 presentate personalmente) a convegni nazionali e internazionali. Infine DP è attualmente responsabile dell'Unità CNR-ISM nel progetto FETPROACT-01-2016 (n. 731976) dal titolo "MAGnetic nanoparticles based liquid Energy materials for Thermoelectric device Applications (MAGENTA) della durata di 4 anni e finanziato con circa ~5 milioni di Euro di cui ~730 Keuro all'unità CNR.